

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

**Со Вин Мьинт**

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

по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и  
высокоэнергетических веществ

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Виталий Николаевич Клушин - научный руководитель

**Москва – 2017**

## Содержание

№	Название раздела	Стр.
1	2	3
	Введение	7
Гл. 1	Литературный обзор	15
1.1	Наиболее общие сведения об активных углях, их значении и объеме производства	15
1.2	Сырье для производства активных углей и основные приемы его активирования	17
1.3	Пористая структура, типы и виды активных углей	19
1.4	Методы оценки характера пористой структуры и качества активных углей	24
1.5	Способы организации процессов углеадсорбционной обработки парогазовых и жидких сред	32
1.6	Приемы восстановления активности насыщенных целевыми компонентами и отработанных активных углей	33
1.7	Производство активных углей на древесной основе	36
1.7.1	Технология активных углей на базе плотных отходов пищевых и кормовых производств	37
1.7.2	Технология активных углей на базе скорлупы орехов кокоса	45
1.8	Ресурсы растительных материалов республики Союз Мьянма и отходов их переработки как потенциального сырья для производства адсорбентов	52
1.8.1	Кокосовая пальма – важнейшее дерево стран тропического пояса	53
1.8.2	Кокосы – орехи кокосовой пальмы	53
1.8.3	Характеристика целевых продуктов переработки скорлупы кокосовых орехов на активные угли	55

1	2	3
1.9	Выводы и задачи исследования	61
Гл. 2	Объекты и методы исследования	63
2.1	Объекты исследования	63
2.1.1	Скорлупа кокосовых орехов	63
2.1.2	Продукты пиролиза скорлупы кокосовых орехов	66
2.1.3	Продукты активации водяным паром карбонизата скорлупы кокосовых орехов	66
2.1.4	Модели ПВС и ПСВ как объекты оценки сопоставительной эффективности их углеадсорбционной обработки	66
2.2	Экспериментальные установки и методики	68
2.2.1	Подготовка скорлупы кокосовых орехов к термографическим исследованиям и термической переработке	68
2.2.2	Карбонизация скорлупы кокосовых орехов	68
2.2.3	Активация карбонизата водяным паром	70
2.2.4	Термографические исследования	72
2.2.5	Контакт и разделение фаз при изучении выщелачивания в воде активного угля, полученного из скорлупы кокосовых орехов	73
2.2.6	Изучение кинетики и равновесия в системах «активный уголь-ПСВ» и «активный уголь-ПВС»	73
2.3	Аналитические методики	75
2.3.1	Определение содержания влаги	75
2.3.2	Определение насыпной плотности	76
2.3.3	Определение суммарного объема пор	77
2.3.4	Определение прочности при истирании	78
2.3.5	Определение сорбционной активности по йоду	78
2.3.6	Определение сорбционной активности по красителю	80

	метиленовому голубому	
1	2	3
2.3.7	Определение зольности	81
2.3.8	Оценка пористой структуры	82
2.3.9	Газохроматографическое определение общего и органического углерода (ООУ) в сточной воде	83
2.3.10	Определение сухого и прокаленного остатков	86
2.4	Особенности оценки результатов выполненных определений и их достоверность	86
Гл. 3.	Обоснование рациональных условий осуществления ключевых стадий переработки СКО на активные угли	88
3.1	Термографическое исследование скорлупы кокосовых орехов	88
3.2	Установление рациональных условий пиролиза скорлупы кокосовых орехов	93
3.2.1	Влияние скорости подъема температуры	94
3.2.2	Влияние длительности воздействия температуры	94
3.2.3	Влияние уровня температуры	95
3.3	Термографическое исследование карбонизата скорлупы кокосовых орехов	100
3.4	Обоснование рациональных условий процесса активации карбонизата водяным паром	102
3.4.1	Влияние расхода водяного пара	103
3.4.2	Влияние длительности воздействия температуры	103
3.4.3	Влияние уровня температуры	105
3.4.4	Влияние скорости подъема температуры	106
3.4.5	Примерный материальный баланс процесса активации	108
3.5	Термографическое исследование активного угля, полученного из СКО	109

1	2	3
Гл. 4	Исследование характеристик и свойств целевых и побочных продуктов разрабатываемой технологии	113
4.1	Целевые продукты	113
4.1.1	Состав карбонизата и активного угля на базе СКО	113
	Карбонизат	113
	Активный уголь	116
4.1.2	Пористая структура целевых продуктов термической переработки СКО	119
4.1.3	Оценка выщелачивания активного угля в дистиллированной воде, его зольности и ионообменной способности	126
4.2	Эксплуатационные свойства активного угля	127
4.2.1	Очистка сточных вод с территории коксохимического производства	128
4.2.2	Кинетика и равновесие адсорбции паров н-бутанола из их паро-воздушных смесей	130
4.2.3	Извлечение из воды хлороформа и хлорфенолов	135
4.2.4	Оценка эффективности регенерации активного угля, насыщенного органическими веществами	139
4.3	Побочные продукты в технологии переработки СКО на активные угли методом парогазовой активации	139
4.3.1	Пиролитический конденсат	140
4.3.2	Неконденсирующиеся газы пиролиза	142
4.3.3	Паровой конденсат и неконденсируемые газы активации	144
4.3.4	Пылевидные образования	146
Гл. 5	Предлагаемая технология и ее технико-экономическое обоснование	147
5.1	Принципиальная аппаратурно-технологическая схема переработки СКО на активные угли	147

1	2	3
5.2	Описание существа предлагаемой технологии	148
5.3	Технико-экономическое обоснование предлагаемой технологии	149
5.3.1	Предпосылки организации производства	149
5.3.2	Итоги технико-экономической оценки проектируемого производства	151
	Выводы	153
	Список использованных источников информации	156
П. 1	Данные аналитической оценки условий получения из СКО углеродных адсорбентов, способных к извлечению из воды тригалометанов	171
	Содержание Приложения 2 (П 2)	178
П. 2	Материалы ориентировочного технико-экономического обоснования к реализации периодических процессов пиролиза СКО и активации карбонизата СКО водяным паром	179
	Список источников информации к материалам Приложения 2	210

## Введение

**Актуальность предмета исследования.** Республика Союз Мьянма – одна из стран тропического пояса, располагающая значительными возобновляемыми запасами ряда видов высококачественного древесного сырья для получения активных углей. Здесь широко культивируют, в частности, кокосовые пальмы, собирая богатый урожай кокосовых орехов. Переработку их содержимого на пищевые, кормовые и другие продукты сопровождает образование в виде отхода скорлупы, основная масса которой служит для производства топливного угля, широко используемого в индивидуальных хозяйствах.

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

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

проблем производства и использования активных углей в интересах национальной экономики.

**Состояние освоенности предмета исследования.** Имеющийся в передовых странах многолетний опыт промышленного производства активных углей свидетельствует, что одними из наиболее высококачественных среди них являются угли различной кондиции, получаемые из скорлупы кокосовых орехов. В этой связи для республики Союз Мьянма весьма актуальны задачи организации собственного производства из названного отечественного отходного сырья зерновых и порошковых активных углей и их использования в процессах защиты окружающей среды от негативного воздействия выбросов и сбросов отечественных предприятий. Наряду с этим в доступных источниках научно-технической информации не обнаружено сведений о качестве названных отходов и целесообразности их использования в виде сырья для названного производства.

**Цель и задачи исследования.** Цель исследования – установление рациональности использования отходов скорлупы кокосовых орехов, образующихся в республике Союз Мьянма, в качестве сырья для производства активных углей наиболее простым и доступным для реализации в этой стране методом парогазовой активации.

Обеспечение этой цели связано с необходимостью решения задач:

- термографического анализа названных отходов республики Союз Мьянма для оценки уровня термического воздействия на них при пиролизе;
- экспериментального обоснования рациональных условий реализации операций пиролиза этого сырья и активации получаемых карбонизатов водяным паром;
- изучения пористой структуры, технических характеристик и поглотительной способности целевых продуктов, а также состава и свойств побочных продуктов обеих стадий;

- оценки сопоставительной эффективности использования полученных активных углей в решении прикладных задач очистки производственных выбросов и сбросов;
- разработки технологической схемы производства активных углей на базе названных отходов и ее аппаратного оформления;
- выполнения ориентировочного технико-экономического обоснования разработанной технологии производства активных углей.

**Научная новизна** исследования заключается в том, что в нем впервые с использованием сырьевых материалов в виде скорлупы кокосовых орехов (СКО) – отходов производств национальной экономики республики Союз Мьянма:

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

обстоятельств предложена гипотеза о наличии наряду с адсорбционным хемосорбционного канала связывания молекул азота, обладающих квадрупольным моментом, кислотными центрами карбонизата, экранируемыми в процессе активации продуктами термической деструкции угольной основы;

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

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

**Практическую значимость** исследования выражают следующие позиции:

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

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

- выполнена оценка выхода и показателей основных технических характеристик целевых и побочных продуктов стадий пиролиза и активации названной технологии, сведены материальные балансы этих стадий, предложены возможные направления использования и обезвреживания побочных продуктов обеих стадий;
- на основании сопоставительных исследований показана перспективность использования активных углей, полученных из скорлупы кокосовых орехов, в решении задач очистки газовых и жидких сред от загрязняющих их примесей органической природы;
- на примере использования регенерации водяным паром при  $\sim 150$  °С полученного из СКО активного угля, насыщаемого бензолом при комнатной температуре, показана возможность его стабильного и эффективного циклического использования с потерей примерно 7 % начальной адсорбционной активности в первых двух циклах адсорбции-регенерации;
- применительно к получению из указанных отходов 30 т в год активного угля согласно разработанной технологии осуществлено ее технико-экономическое обоснование, свидетельствующее об экономической целесообразности организации даже их периодического производства.

**Концепция и методы исследования.** Концепция исследования продиктована его общей ориентацией и итогами аналитического обзора доступных источников научно-технической информации, позволившими формулировать его конкретные задачи. Сырьем для переработки стал образец СКО, полученный усреднением фракции 0,3-0,7 см поставленных ее фрагментов. Эксперименты, связанные с термическим воздействием на исследуемые материалы, выполнены на оснащенных регулируемыми и контролирующими устройствами установках лабораторных масштабов. При оценке свойств твердых материалов использованы термография, методы оценки влагосодержания, насыпной плотности, прочности при истирании, зольности, выщелачивания в воде, установления ионообменной способности, суммарного

объема пор по воде, объема сорбирующих пор по парам воды, тетраоксида углерода и бензола, определения сорбционной активности по йоду и красителю метиленовому голубому, низкотемпературной адсорбции азота. При изучении побочных продуктов стадий пиролиза СКО и активации полученного карбонизата водяным паром, а также при выявлении эффективности использования активного угля для извлечения органических примесей из газовых сред и водных растворов привлечены методы, базирующиеся на использовании газовой хроматографии, пружинных весов в виде кварцевой спирали с фиксацией ее растяжения катетометром КМ-6 и на определении общего углерода в водных растворах. Полученные результаты обсуждали на конференциях различного уровня и обобщали в виде публикаций.

**Положения, выносимые на защиту:**

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

**Характер достоверности результатов исследования.** Достоверность полученных в работе результатов сопряжена с точностью выполненных измерений, связанных в подавляющей их части с операциями взвешивания на аналитических весах, и с использованием охарактеризованных выше аналитических методик, в большинстве представляющих собой государственные стандарты и находящихся широкое применение в исследовательской практике химических лабораторий. Величины изученных показателей характеризует сопоставимость с аналогичными данными доступных литературных источников. Экспериментальные результаты, отражающие выход целевых продуктов пиролиза сырья и активации полученных карбонизатов водяным паром, представляют собой средние арифметические величины определений, осуществленных в двух-трех однотипных операциях, последовательно выполненных в идентичных условиях. Расхождения в этих определениях составили ~0,2-12,3 %. Повышенные значения этих расхождений связаны, в основном, с такими трудно управляемыми явлениями, как пылеобразование при извлечении из реакторов твердых продуктов термической переработки испытуемых материалов, спекание в ряде случаев этих продуктов с внутренними стенками стальных и кварцевых реакторов, коррозионный износ последних и сложность отделения продуктов коррозии от получаемых углеродных материалов.

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

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

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1. Наиболее общие сведения об активных углях, их значении и объеме производства

Четкое всеобъемлющее и однозначное определение понятия «активный уголь» в современной научно-технической литературе отсутствует. В последнем русскоязычном издании Химической энциклопедии, например, активный уголь определен как материал с развитой пористой структурой, на 87-97 % по массе состоящий из углерода и содержащий водород, кислород, азот, серу и вещества, введенные при его получении [1].

Активные угли – разновидность микрокристаллического углерода. Их основной структурный элемент – микрокристаллит представлен составной частью кристаллической решетки графита в виде системы конденсированных ароматических колец. Три валентных электрона каждого атома углерода этой системы связаны с соседними атомами прочными, полностью ненасыщенными  $\sigma$ -связями, а четвертый  $\pi$ -электрон делокализован и способен свободно перемещаться по системе сопряженных связей [2-4].

В отличие от закономерно ориентированных графитовых структур, где углеродные атомы находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии, а межплоскостное расстояние  $d_{002}$  составляет 0,3354 нм, в активных углях отсутствует строгая трехмерная упорядоченность элементарных гексагональных сетчатых слоев. Активные угли характеризует беспорядочно слоистое (турбостратное) строение. Размеры графитоподобных агрегатов – микрокристаллитов активных углей определяют условия их получения: длина составляет 2,0-2,5 нм, высота – 1,0-1,3 нм. Единичный микрокристаллит может включать до четырех параллельных плоскостей (слоев), беспорядочно смещенных относительно друг друга в отличие от графита, причем расстояние между слоями непостоянно и

находится в пределах 0,34-0,37 нм. Другая составляющая активных углей представлена аморфным углеродом [3,4].

Применение активных углей неуклонно растет с развитием их промышленного производства, которое относят к началу прошлого столетия. Сегодня активный уголь используют в большом числе химических процессов. Огромное число процессов водоподготовки, очистки отходящих газов и сточных вод базируется на адсорбции загрязняющих веществ активным углем. Около 80 % объема его потребления составляет обработка жидких сред и примерно 20 % – парогазовых потоков. Без активных углей не могут обходиться современные средства индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания. В настоящее время трудно назвать отрасль экономики, где не используют этот уникальный адсорбент. Постоянное совершенствование его качества, обусловленное имеющимся очевидным прогрессом технологии производства, благоприятствует и развитию современной адсорбционной техники [3,5,6].

Уникальность активного угля заключается в том, что он представляет собой единственный промышленный сорбент, обладающий неполярной (электронейтральной) поверхностью. Насыщение его влагой – процесс чрезвычайно медленный: равновесие устанавливается в течение нескольких месяцев. Вследствие этого в большинстве реальных технологических процессов влажность среды практически не оказывает влияния на эффективность извлечения активным углем примесей из газовой или жидкой среды. Активный уголь – единственный гидрофобный тип промышленных адсорбентов, и это качество предопределило его широкое использование для рекуперации паров, очистки влажных газов и сточных вод [7].

Наряду с этим следует отметить и негативную особенность активного угля как адсорбента – его горючесть. В атмосфере воздуха окисление угля начинается при температурах выше 250 °С, хотя возгорания на углеадсорбционных установках случаются и при более низких температурах,

что связывают, в частности, с образованием пирофорных соединений железа типа  $\text{FeS}$  и  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  вследствие сероводородной коррозии аппаратуры. Эти сульфиды загораются при сравнительно низких температурах, являясь очагами воспламенения всей массы угля [7].

Мировое производство активных углей, сосредоточенное преимущественно в развитых странах, в 1977 г оценивали примерно в 300 тыс. т (из которых приблизительно треть была выпущена в Северной Америке и Европе) [5], в последние годы по разным оценкам оно составляет около 1250 тыс. т/год [8], причем ожидаемое его потребление к 2017 г превысит 2 млн. т/год [9].

Крупнейшими в мире производителями активного угля, производственные мощности которых расположены в разных странах, являются компании Calgon (Chemviron), Westvaco и ICI в США, Cabot (Norit) в Голландии, ряд компаний в Китае, Англии, Японии, Германии и Франции. Компания Jacobi Carbons является крупнейшим в мире производителем активного угля на основе скорлупы кокосовых орехов. В России по итогам 2014 г производство активного угля составило почти 8 тыс. т [8-9].

## **1.2. Сырье для производства активных углей и основные приемы его активирования**

Сырьем для производства активных углей служат разнообразные и достаточно широко доступные углеродсодержащие материалы (в том числе производственные отходы) в некарбонизированном виде или в форме углей и коксов. В Европе важнейшим сырьем являются древесина (в виде опилок), древесный уголь, торф, торфяной кокс, некоторые каменные и бурые угли, полукоксы бурых углей. В США широко используют лигнитовые угли и нефтехимические продукты [10]. Для противогазовой техники и решения ряда

специальных задач необходимы зерненные активные угли, обладающие повышенной прочностью и большим объемом тонких пор, которые в мировой практике получают из скорлупы орехов кокосовой пальмы. Кроме того, в научно-технической литературе приведены сведения о возможном использовании большого числа других углеродсодержащих природных и синтетических материалов. Среди них следует назвать скорлупу различных видов орехов, фруктовые косточки, асфальт, карбиды металлов, сажу, углеродсодержащие отходы разного рода – мусор, осадки сточных вод, летучую золу, изношенные резиновые покрышки, отходы производства поливинилхлорида и других синтетических полимеров (например, фенольных смол). В промышленном производстве активного угля эти материалы пока не нашли применения [10].

Основной принцип активирования заключается в том, что углеродсодержащий материал подвергают селективной термической обработке в определенных условиях, приводящей к образованию многочисленных пор, щелей и трещин, сопровождаемому увеличением поверхности пор на единицу массы целевого продукта. В технике используют химические и парогазовые способы активирования [11].

Как сырье при химическом активировании обычно используют такие не карбонизированные продукты, как, например, торф или древесные опилки, смесь которых с неорганическими активирующими агентами подвергают высокотемпературной обработке. Активирующими агентами служат обезвоживающие и другие вещества в виде кислот, щелочей и солей [3,5,6,11].

Сырье для парогазового активирования обычно представлено карбонизированными природными материалами в виде древесного угля, торфяного кокса, материалов типа каменного угля или кокса из бурого угля, продуктов пиролиза скорлупы кокосовых орехов. Способность подобных материалов к активированию зависит от доли в них летучих компонентов. Ее низкие величины затрудняют активирование или практически исключают саму

его возможность. Реактивность названного сырья существенно зависит от наличия в нем макропор [3].

Газовое активирование обычно проводят кислородом (воздухом), водяным паром и диоксидом углерода. Активирование первым из этих агентов носит избирательный характер и сопряжено с опасностью внешнего обгара зерен карбонизата, в связи с чем предпочтение отдают водяному пару и диоксиду углерода [3,5,6]. Технически приемлемую скорость реакции при использовании этих газов обеспечивают температуры порядка 800–1000 °С.

На стадии карбонизации формируется каркас будущего активного угля – первичная пористость и прочность [4].

В результате термохимической активации образуется грубопористый активированный уголь, который обычно применяют для обесцвечивания жидких технологических сред и потоков. В результате же паровой активации образуется мелкопористый активированный уголь, применяемый для тонкой (глубокой) очистки [4].

Для производства активного угля используют печи различного типа и конструкции. Наибольшее распространение получили многополочные, шахтные, горизонтальные и вертикальные роторные печи, а также реакторы с кипящим слоем [4]. Вращающиеся печи являются универсальными агрегатами для реализации процессов пиролиза и активации, поэтому именно их применяют наиболее часто.

### **1.3. Пористая структура, типы и виды активных углей**

При выборе активного угля для использования с определенной целью обычно руководствуются ансамблем его технических характеристик, важнейшими из которых являются объем его пор и характер их распределения по размерам.

Наличие развитой полидисперсной пористой структуры с полимодальным распределением объема пор по размерам (кривая распределения имеет обычно 2-3 узких максимума) обуславливает высокую удельную поверхность (до 2000 м<sup>2</sup>/г) активных углей [3,12].

В зависимости от размеров и роли в адсорбционном процессе различают несколько основных разновидностей пор активных углей, реализуемые механизмы сорбционных процессов в которых не одинаковы. На основании механизмов адсорбционных и капиллярных явлений, протекающих в адсорбентах, поры активных углей классифицируют по их линейным размерам – полуширине «х» для щелевидной модели пор и радиусу «r» для цилиндрической или сферической модели. Поры с величиной  $x < 0,6-0,7$  нм называют микропорами, супермикропоры характеризуют величины  $0,6-0,7 < x < 1,5-1,6$  нм, мезопоры имеют этот показатель  $1,5-1,6 < x < 100-200$  нм, а макропоры отличают величины  $x > 100-200$  нм [4,13].

Несколько отличная классификация пор по размерам установлена IUPAC (Международным союзом чистой и прикладной химии) [14]. Согласно IUPAC в активных углях выделяют поры с диаметром менее 0,4 нм, называемые ультрамикропорами, поры с диаметром 0,4–2,0 нм, называемые микропорами, и поры с диаметром от 2–50 нм, называемые мезопорами. Макропорами называют крупные поры с диаметром более 50 нм. Для сорбционной активности наибольшее значение имеют микропоры, так как их размер соизмерим с размерами адсорбирующихся молекул большого числа веществ. Микропоры могут образовывать до 90 % удельной поверхности активных углей.

Наиболее крупные поры активных углей – макропоры имеют радиус кривизны поверхности более 100-200 нм. Такие величины радиуса кривизны практически исключают заполнение макропор путем капиллярной конденсации паров поглощаемого вещества даже при их относительном давлении  $p/p_s=1$ . В адсорбционном плане поверхность макропор равноценна поверхности

непористой сажи. Значение их удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) составляет 0,5-2 м<sup>2</sup>/г, а удельного объема ( $V_{ма}$ ) – 0,2-0,8 см<sup>3</sup>/г. Из-за малых величин  $S_{уд}$  адсорбция в макропорах ничтожна. Роль макропор в явлениях адсорбции и десорбции – выполнение функции транспортных каналов для поглощаемых молекул адсорбтивов и удаляемых молекул адсорбатов.

Более мелкие переходные поры имеют радиусы кривизны от 1,5-1,6 до 100-200 нм. Они, в отличие от макропор, могут посредством моно- и полимолекулярной адсорбции заполняться объемно вследствие капиллярной конденсации паров веществ с молекулами обычных размеров. Эту разновидность пор большинства активных углей характеризуют удельный объем ( $V_{ме}$ ), составляющий 0,02-0,10 см<sup>3</sup>/г, и величина  $S_{уд}$  порядка 20-70 м<sup>2</sup>/г. Однако у осветляющих активных углей с большими степенями обгара, ориентированных на извлечение из растворов крупных молекул окрашенных примесей и на адсорбцию паров высоких концентраций, величина  $V_{ме}$  может достигать 0,7 см<sup>3</sup>/г, а значение  $S_{уд}$  – 200-450 м<sup>2</sup>/г [5,6,8].

Наиболее мелкие поры рассматриваемых адсорбентов – микропоры характеризуют радиусы менее 1,5-1,6 нм. Такие размеры соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул, в связи с чем их поглощение по механизму капиллярной конденсации исключено [6]. Во всем объеме микропор ( $V_{ми}$ ), обычно составляющем у активных углей 0,2-0,6 см<sup>3</sup>/г, существует адсорбционный потенциал (адсорбционное поле), существенно превосходящий таковой на поверхности макро- и мезопор, а также непористых частиц сажи. По этой причине поглощение целевых компонентов в первую очередь происходит в микропорах активных углей и именно микропорам принадлежит определяющая роль в процессах физической адсорбции. Доля поверхности микропор, как отмечено выше, в активных углях может составлять порядка 90 % всей их удельной поверхности [15].

Определяющее влияние на структуру пор активных углей оказывают исходное сырье, из которого их получают. Активные угли на основе скорлупы

кокоса характеризуются большей долей микропор, а активированные угли на основе каменного угля - большей долей мезопор. Большая доля макропор характерна для активированных углей на основе древесины [16]. В активном угле, как правило, существуют все разновидности пор, и дифференциальная кривая распределения их объема по размерам имеет 2-3 максимума. В зависимости от степени развития супермикропор различают активные угли с узким (эти поры практически отсутствуют) и широким (они существенно развиты) распределением [4].

На стенках пор активного угля действуют силы Ван-дер-Ваальса, обуславливающие межмолекулярное притяжение. По своей природе они сродни силе гравитации с той лишь разницей, что действуют на молекулярном, а не на астрономическом уровне. Именно эти силы удерживают на поверхности активного угля молекулы находящихся в водных или газовых потоках загрязняющих примесей органической природы. Такое поглощение, не осложненное химическим взаимодействием между извлекаемым веществом и адсорбентом, называют физической адсорбцией, которой свойственна обратимость, означающая, что целевой компонент может быть выделен в определенных условиях из активного угля в виде концентрированного потока.

Между адсорбируемыми веществами и поверхностью активного угля могут возникать и химические взаимодействия. Такие процессы называют химической адсорбцией или хемосорбцией. Их широко используют в промышленности для решения задач очистки газов, дегазации, разделения металлов в растворах. При хемосорбции адсорбируемое вещество изменяет свои химические свойства. По этой причине хемосорбция необратима [4].

Химически связанный кислород в активных углях входит в состав поверхностных соединений основного или кислого характера, значительно влияющих на адсорбционные свойства этих поглотителей [4,17].

Ряд веществ (в частности, аммиак, диоксид серы, пары ртути, сероводород, формальдегид, хлор и цианистый водород) слабо адсорбируется

поверхностью обычных активных углей. Для их эффективной фиксации используют активные угли, импрегнированные специальными химическими реагентами. Импрегнированные активные угли используют для решения специфических задач воздухо- и водоочистки, в респираторах, при уничтожении химических средств массового поражения, в атомной промышленности и в некоторых других процессах [4].

Общепринятой классификации активированных углей не существует. В зависимости от распределения пор по размерам различают крупнопористые угли, тонкопористые и молекулярные сита. Активный уголь классифицируют по типу сырья, из которого его получают (выделяя, например, угли на основе скорлупы орехов, древесные угли, косточковые угли, угли на каменноугольной и иной базе), по способу активации (термохимической, паровой). Согласно области применения различают газовые, рекуперационные, осветляющие и угли-носители катализаторов и хемосорбентов. По внешнему виду отдельных фрагментов (форме выпуска) выделяют формованные, экструдированные, дробленые активные угли с неправильной формой частиц, порошковые угли, а также активные угли в виде углеродных волокон и тканей [4,18].

Формованный активный уголь – материал, выполненный в виде различных геометрических фигур в зависимости от области применения (цилиндры, таблетки, брикеты и т.п.). Его используют для очистки различных газов, воздуха, воды для питья, размещенным в различные корпуса фильтров и адсорберов. Экструдированный уголь выпускают в форме цилиндров диаметром от 0,8 до 5 мм, часто импрегнированных различными химическими веществами. Его используют преимущественно в катализе и процессах рекуперации паров летучих органических растворителей. Углеродные волокна и ткани выпускают различных форм и размеров. Наиболее часто их применяют для очистки газов и воздуха, например в автомобильных воздушных фильтрах [4].

Торговые марки активных углей, выпускаемых и представленных на рынке адсорбентов различными фирмами, имеют и различные обозначения в соответствующих прайс-листах даже для однотипных представителей этих адсорбентов. Применительно к российским производителям номенклатуру и характеристики активных углей в значительной степени характеризуют данные [13].

#### **1.4. Методы оценки пористой структуры и технических характеристик активных углей**

Для приближенной оценки пористой структуры и величин удельной поверхности активных углей при проведении лабораторных исследований, связанных с разработкой технологий этих адсорбентов, наиболее часто используют ансамбль сравнительно простых в исполнении методов, частично охарактеризованный в работах [7,12].

Большинство современных материалов, за исключением жестко-вязкого (твердого) вещества, содержат в структуре поры, количество и характер которых влияют на их эксплуатационные характеристики и технические свойства. По этой причине пористость представляет собой важный и определяющий показатель структуры названных материалов. Экспериментальный метод определения величины пористости ( $\Pi$ ) основан на замещении порового пространства в материале сжиженным гелием или другой средой, а экспериментально-расчетный метод связан с известными значениями плотности  $p$  и средней плотности  $p_{cp}$  материала [19]:

$$\Pi = (1 - p/p_{cp}) \times 100 (\%).$$

В зависимости от показателя пористости различают низкопористые (< 30 %), среднепористые (30-50 %) и высокопористые (> 50 %) материалы. Большое значение для эксплуатации материала имеет характер пористости.

Для определения характера пористости используют также большой ряд методов, охарактеризованный в [19] и включающий, в частности, метод

ртутной порометрии (вдавливания ртути в поры образцов материалов) и метод молекулярных щупов. Существо последнего заключается в способности некоторых известных веществ, выполняющих роль молекулярных щупов, адсорбироваться в порах материала. Щуп проникает в те поры, диаметр которых больше размера его молекулы.

Более же достоверные результаты обеспечивает изучение равновесия низкотемпературной (77 К) адсорбции-десорбции испытуемым поглотителем азота. В настоящее время с этой целью используют несколько видов компактных автоматизированных установок, обеспечивающих получение первичной информации в виде таблиц и графиков, обработка которых различными методами [20–25] дает весьма важную и необходимую информацию.

Так, оценку удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) адсорбентов и катализаторов обычно осуществляют с привлечением метода БЭТ для обработки участков изотерм низкотемпературной адсорбции азота в области до начала капиллярной конденсации в интервале относительных давлений  $P/P_0$  от 0,05 до 0,35 [11,15]. Существо определения сводится к установлению емкости монослоя  $\alpha_m$  испытуемого образца и вычислению величины  $S_{уд}$  с привлечением формулы

$$S_{уд} = \alpha_m \cdot N_a \cdot \omega,$$

где  $N_a$  - число Авагадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>);  $\omega$  - площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата (для азота молекулярная площадка  $\omega = 0,162$  нм<sup>2</sup> [11]).

Значение емкости монослоя  $\alpha_m$  определяют с привлечением уравнения БЭТ

$$\alpha = \{\alpha_m \cdot C \cdot (p/p_0)\} : \{(1 - p/p_0) \cdot [1 + (C - 1) \cdot p/p_0]\}$$

в его линейной форме

$$(p/p_0) / [\alpha (1 - p/p_0)] = 1/(\alpha_m C) + [(C - 1) p/p_0] / \alpha_m C$$

(где  $p$  – давление пара;  $p_0$  - давление насыщенного пара;  $\alpha$  – количество адсорбированного вещества в моль/г;  $\alpha_m$  - емкость монослоя, ммоль/г;  $C$  – константа, характеризующая энергетику процесса адсорбции) и

экспериментально полученных данных по адсорбции азота. Следует подчеркнуть, что метод БЭТ имеет погрешность  $\pm 20\%$  и не дает информации об объеме пор [26].

Объем микропор по областям изотермы адсорбции, относящимся к малым и средним давлениям, может быть оценен с использованием уравнения Дубинина-Радушкевича [24]:

$$\alpha = (W_o/V_{\text{мол}}) \cdot e^{-B[\lg(p_s/p)]^2},$$

где  $\alpha$  – величина адсорбции, ммоль/г;  $W_o$  – суммарный объем микропор;  $V_{\text{мол}}$  – мольный объем сорбата;  $B$  – параметр, отражающий преобладающий размер микропор и непосредственно связанный с характеристической энергией адсорбции  $E$  [ $B = (2,303R/E)^2$ ]: чем мельче микропоры в адсорбенте, тем меньше значение параметра  $B$  и тем более крутую форму имеют изотермы адсорбции газов и паров на данном адсорбенте [11].

С целью выполнения расчета величины  $W_o$  уравнение Дубинина-Радушкевича используют в логарифмической форме:

$$\ln \alpha = \ln (W_o / V_{\text{мол}}) - B [\lg (p_s/p)]^2.$$

Его графическое представление в координатах  $\ln \alpha = f [\lg (p_s/p)]^2$  выражает линейную форму уравнения и позволяет по величине отрезка  $b$ , отсекаемого экстраполяцией линейного участка изотермы на оси ординат, определить величину  $W_o$ , исходя из равенства

$$b = \ln (W_o / V_{\text{мол}}).$$

Зная  $b$  и объем одного моля сорбата  $V_{\text{мол}} = M/\rho$  ( $M$  – молекулярная масса,  $\rho$  – плотность жидкого азота при температуре кипения, равная  $0,808 \text{ г/см}^3$ ), сравнительно просто оценить величину  $W_o$ .

Уравнение Дубинина-Радушкевича может быть записано и в следующем виде:

$$\alpha = \alpha_o \cdot \exp [-(A/E_{oB})^2],$$

где  $\alpha$  – величина адсорбции паров азота, моль/г;  $\alpha_o$  – предельная величина адсорбции, моль/г;  $E_o$  – характеристическая энергия адсорбции паров азота,

кДж/моль;  $\beta$  – коэффициент подобия, выражающий отношение характеристических энергий адсорбции стандартного и рассматриваемого паров [11]. Дифференциальную молярную работу адсорбции  $A$  можно вычислить по уравнению [27]:

$$A = R \cdot T \cdot \ln (p/p_s),$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,3$  Дж/(моль·К);  $T$  – температура, К;  $p/p_s$  – относительное давление паров азота.

Представленное выше уравнение Дубинина-Радушкевича можно привести к линейному виду:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 - A^2/E_0^2.$$

Для определения значений  $E_0$  и  $\alpha_0$  для испытуемого образца следует построить график зависимости  $\ln \alpha$  от  $A^2$ .

Расчет размеров мезопор осуществляют с помощью уравнения Томсона (Кельвина), условно допуская цилиндрический вид этих пор [25]:

$$\ln (p/p_0) = - 2\sigma V_{\text{мол}} / (r_m RT),$$

где  $p/p_0$  – относительное давление пара, находящегося в равновесии с мениском, имеющим радиус кривизны (радиус коры)  $r_m$ ;  $\sigma$  и  $V_{\text{мол}}$  – поверхностное натяжение и молярный объем жидкого адсорбтива соответственно;  $R$  и  $T$  применяются в их обычном значении.

Из уравнения Томсона (Кельвина) радиус  $r_m$  кривизны мениска жидкого адсорбтива (азота) в мезопорах (переходных порах) при рассматриваемой величине  $p/p_0$  составляет:

$$r_m = - 2\sigma V_{\text{мол}} / R \cdot T \cdot \ln (p/p_0).$$

В работах [20,21] подчеркнуто, что наиболее совершенное изучение пористой структуры (текстуры) адсорбентов и катализаторов возможно лишь путем использования комплекса независимых методов. Наряду с этим до настоящего времени отсутствует универсальный математический метод для описания распределения объема пор по размерам, пригодный для адсорбентов различной природы [21].

Один из наиболее упрощенных приемов ориентировочной оценки их мезопористой структуры заключается в использовании десорбционной ветви изотермы с привлечением метода ступенчатого анализа капиллярного испарения [21]. При этом для каждой ступени в виде небольшого уменьшения равновесного относительного давления  $p/p_0$  объем испаряющегося вещества (в рассматриваемом случае азота) складывается из собственно капиллярного испарения, то есть опорожнения некоторого объема адсорбционного пространства мезопор, заключающегося между адсорбционными слоями, и уменьшения толщин адсорбционных слоев в порах, опорожненных на предыдущих ступенях десорбции.

Таким образом, характеризуемый прием сводится к относительно простой процедуре идентичных поступенчатых (последовательных) подсчетов, основанных на наличии для каждой экспериментальной точки информации об измеренном объеме адсорбированного газа и величине соответствующего относительного давления  $p/p_0$ . Начиная от точки  $p/p_0 = 1$  при полностью заполненных порах, ступенчато понижают давление и при этом на каждом этапе замеряют объем адсорбированного газа. По мере того как давление понижается априорно полагают справедливым, что, во-первых, при испарении из пор определенного объема жидкого азота образуется газ, объем которого обычно выражают в  $\text{см}^3$  при нормальных условиях в расчете на 1 г адсорбента; во-вторых, при удалении жидкого азота из пор в интервале размеров их радиусов между  $r_1$  и  $r_2$  на стенках этих пор остается его пленка толщиной  $t_2$ ; в-третьих, в порах, опорожненных на предыдущих этапах, толщина пленки азота на стенках сокращается [21].

Радиус пор по Кельвину ( $r_m$ ) – это радиус, при котором в порах происходит конденсация при относительном давлении  $p/p_0$ . Поскольку перед началом конденсации имеет место некоторая адсорбция на стенках пор,  $r_m$  не является истинным радиусом пор, тем более что при десорбции

адсорбированный слой остается на стенках при испарении. Истинный радиус пор  $r_p$  вычисляют по уравнению [25]:

$$r_p = r_m + t,$$

где  $t$  - толщина адсорбированного слоя.

Эту статистическую величину  $t$  можно считать равной  $3,54 \cdot (V_{ads}/V_m)$ , где  $3,54 \text{ \AA}$  – толщина молекулярного слоя азота, а  $V_{ads}/V_m$  – отношение объема адсорбированного азота при данном относительном давлении к объему, необходимому для создания сплошного монослоя на непористом образце такого же состава. Приближенное значение статистической толщины можно и задать, например, эмпирическим уравнением Хелси [25,28]:

$$t [\text{\AA}] = 3,54 \{5/[-2,303 \lg(p/p_0)]\}^{1/3}.$$

Далее из изотермы адсорбции азота определяют отдельно площадь поверхности микропор и внешнюю поверхность, построив так называемый  $t$ -график в виде зависимости объема адсорбированного газа от толщины адсорбционной пленки  $t$ . Отрезок, отсекаемый на оси ординат при экстраполяции линейной части графика, дает значение суммарной площади поверхности  $S_t$ :

$$S_t = K (15,47) \cdot V_{ads}^* / t [\text{\AA}^2],$$

где  $V_{ads}^*$  - объем адсорбированного газа, рассчитанный на нормальные условия;  $K (15,47)$  – коэффициент, возникающий при переводе объема газа в объем жидкости. Из общей площади поверхности можно рассчитать площадь микропор в образце.

Расчет распределения пор по радиусам может быть выполнен с использованием функции

$$f(r) = dV_p/dr = \{[r/(r-t)]^2 \cdot dV_\alpha/dr,$$

учитывающей зависимость равновесной толщины адсорбционной пленки  $t$  от радиуса пор  $r$  (где  $V_\alpha$  - объем адсорбированного вещества, равный в произвольной точке изотермы сумме объемов полимолекулярного слоя в порах,

содержащих только этот слой  $V_i$ , и капиллярно сконденсированного вещества  $V_p$ , удерживаемого в порах) [22].

К другим важным техническим характеристикам активных углей необходимо отнести гранулометрический состав, насыпную плотность, прочность, влажность, зольность, значение pH водной вытяжки, природу и содержание примесей, в частности, железа, йодное число, адсорбцию метиленового голубого и ряд других показателей.

Гранулометрический состав активных углей (particle size, product size) характеризуют выраженным в процентах содержанием продуктов (фракций) отсева их представительных проб на ситах с ячейками определенных размеров, выражаемых в мм и мешах (американская система mesh USS и английская система mesh BSS) [4,29]. С этой целью применяют ситовый анализ, который проводят на грохотах (устройствах для механической сортировки сыпучих материалов). В грохот устанавливают сита со стандартизованными размерами ячеек и после отсева пробы оценивают распределение ее зерен по крупности. При таких определениях допускают отклонение на 5 % в большую или меньшую сторону, но в сумме не более 10 % по массе [15].

Насыпная плотность (apparent density), выражаемая в  $\text{г/см}^3$ , – это масса материала, заполняющего единицу объема под действием собственного веса. Принято считать, что объем включает в себя объем пор, трещин внутри гранул угля, а также объем пустот между гранулами.

При оценке прочности (hardness) зерен активного угля используют значительно различающиеся методики. В большинстве их пробу зерен активного угля подвергают воздействию механической нагрузки, а мерой прочности принимают количество (в %) не разрушенных зерен угля. Для активных углей из скорлупы кокосового ореха значение прочности должно быть не менее 98 % [15].

Влажность – количество (в %) влаги, содержащейся в активном угле.

Зольность (ash) – выраженное в % по массе количество золы, содержащейся в активном угле. Зольность является качественной характеристикой содержания в угле органических и неорганических веществ. Ее устанавливают прокаливанием навески угля в муфельной печи. Иногда наряду с общей зольностью оценивают содержание водорастворимой золы. Зольность активных углей может составлять 1-15 %, иногда их обеззоливают до 0,1-0,2 %. [4,15].

Показатель рН водной вытяжки - значение рН водного раствора после кипячения в воде навески активного угля. Его определяют присутствующие в угле минеральные компоненты и поверхностные кислородсодержащие соединения углерода.

Содержание железа (iron content) в угле определяют экстракцией водой или соляной кислотой с последующим количественным измерением, используя известные методы анализа. Присутствие железа в активном угле негативно влияет на технологические процессы, в которых его применяют [15].

Йодное число (iodine number, йодный индекс, адсорбция йода) – количество (в мг/г) молекулярного йода, адсорбируемое навеской порошка активного угля из водного раствора йода заданной концентрации. Метод основан на сорбции углем мономолекулярного слоя йода. Более высокое число указывает на более высокую степень активации. Имеется прямая связь йодного числа и удельной поверхности активного угля: численное значение йодного числа примерно соответствует величине удельной поверхности пор, выраженной в м<sup>2</sup>/г. Типовое значение этого показателя – 500-1200 мг/г [30].

Адсорбция метиленового голубого (M.V. value) – количество миллиграммов красителя, поглощённое одним граммом активного угля из раствора. Этот показатель позволяет судить о поверхности активного угля, образованной порами с диаметром более 1,5 нм (1 нм =  $1 \times 10^{-9}$  м).

Адсорбционную ёмкость по четырёххлористому углероду (СТС activity) определяют количеством (в %) адсорбированного пара  $CCl_4$ , отнесённым к

навеске угля. Для ее определения поток воздуха, насыщенный  $\text{CCl}_4$ , пропускают через слой активного угля до достижения им постоянной массы [15].

Время защитного действия – длительность адсорбции углем определенного газа до появления за слоем его зерен минимально допустимой концентрации этого газа.

Обесцвечивание мелассы (мелассовое число или индекс, показатель по мелассе) – количество активного угля (в мг), необходимое для 50 %-го осветления стандартного раствора мелассы.

Важным фактором качества производимого активного угля является его соответствие международным требованиям, в частности, стандартам Американского общества по испытанию материалов (ASTM) и японским промышленным стандартам (JIS) [31]. Весьма значимы также добровольная сертификация подобной продукции по действующему в России ГОСТ Р и наличие на нее сертификата NSF (National Sanitation Foundation) – основанной в США и действующей на территории нескольких десятков стран международной некоммерческой организации [32].

### **1.5. Способы организации процессов углеадсорбционной обработки парогазовых и жидких сред**

Практика использования активного угля на древесной основе в медицинских целях известна согласно достоверным источникам информации [10] примерно с 1550 года до нашей эры. Первые же научные констатации способности таких адсорбентов к поглощению газов и обесцвечиванию некоторых растворов относят к последней четверти VIII века [33].

Реализуемые в производственных масштабах способы контакта адсорбентов с обрабатываемыми ими средами весьма разнообразны. Применительно к процессам адсорбционной очистки и разделения парогазовых и жидкофазных потоков наиболее распространенными до последнего времени

остаются установки с адсорберами периодического действия, снабженными стационарным слоем зерен (гранул) активного угля и обеспечивающими в их совокупности непрерывность процесса. Существенно менее распространены установки с движущимся и псевдоожиженным слоем адсорбента, что связано в основном с недостаточной прочностью большинства поставляемых на рынок марок активных углей и, как следствие, интенсивным истиранием их частиц в таких процессах.

Активные угли в виде порошков различной крупности достаточно часто используют для обработки отдельных порций водных растворов в реакторах с мешалками или их непрерывных турбулентно перемещаемых потоков в транспортных коллекторах (трубчатых реакторах) достаточной длины. Особую группу процессов в углеадсорбционных технологиях представляют сравнительно недавно разработанные процессы короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА) и процессы с использованием активированных углеродных волокон и тканей на их основе.

Каждую из названных и смежных им технологий характеризуют определенные достоинства и недостатки. Достаточно подробная информация о последних, как и о существе реализуемых углеадсорбционных технологий, их особенностях, аппаратном оформлении, теоретической базе и основах проектирования может быть найдена в работах [3,7,34-44].

#### **1.6. Приемы восстановления активности насыщенных целевыми компонентами и отработанных активных углей**

Использование значительных объемов активного угля, делает экономически обоснованной регенерацию этого адсорбента. Больше того, в ряде процессов промышленное применение активного угля стало возможным только после разработки соответствующих методов реактивации [9].

Физическая адсорбция, как отмечено выше, является обратимым процессом, не изменяющим поверхностный или химический состав активного угля. Так как физическая адсорбция протекает с выделением тепла, то ей способствуют снижение температуры, а также повышение давления (концентрации) поглощаемого вещества. Поэтому вещества, фиксированные активным углем путем физической адсорбции, могут быть удалены путем десорбции с использованием преимущественно методов вакуумирования (сокращения давления) насыщенного угля, находящегося в изолированном объеме реактора (адсорбера), или путем его нагревания с одновременной подачей в реактор отдувочного агента, обеспечивающего эвакуацию десорбируемых паров целевого компонента [15].

Низкотемпературная термическая регенерация - это достаточно простая процедура обработки насыщенного сорбента паром или газом при 100-400 °С. Водяной пар вследствие высокой энтальпии чаще других используют для низкотемпературной термической регенерации. Он безопасен и обычно доступен в производстве [4]. По технико-экономическим соображениям термическую регенерацию считают целесообразной на установках, эксплуатирующих 150-200 т/год активного угля [45].

Наряду с этими методами иногда используют десорбцию поглощенных веществ обработкой насыщенного адсорбента некоторыми жидкими веществами, то есть их экстракцию. Обработку насыщенных адсорбентов жидкими или газообразными органическими или неорганическими (растворами щелочей, кислот или солей) реагентами при температурах, как правило, не выше 100 °С называют химической регенерацией. В результате этой обработки сорбаты десорбируют без изменений, либо в виде продуктов их взаимодействия с регенерирующим агентом. Затраты на химическую регенерацию, часто называемую нетермической, сопоставимы с затратами на термическую регенерацию, что обусловлено в первую очередь тем, что десорбат и химические реагенты необходимо полностью перерабатывать. Большинство

методов химической регенерации узко ориентировано на сорбаты определенного типа [4].

Сами же методы десорбции названным перечнем не ограничены [4,11,45]. Кроме того, перечисленные методы десорбции имеют общий недостаток – отсутствие (иногда весьма значительное) полного удаления из угля уловленных им веществ.

Некоторые органические соединения легко разлагаются на активном угле микроорганизмами (биологический метод регенерации), однако этот процесс протекает крайне медленно [4].

Полного восстановления поглотительной способности насыщенных и отработанных активных углей обеспечивают их реактивацией по технологии приближенной к технологии получения активных углей паровой активацией при температурах не ниже 600 °С (обычно 800-900 °С). Эта технология затрагивает не только сорбат, но и сам сорбент. При карбонизации сорбатов различного типа на угле значительная их часть разлагается при 200-350 °С, а при 400 °С обычно деструктурирует около половины всего адсорбата. Основные продукты разложения органического сорбата (СО, СО<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>) выделяются при нагревании до 350-600 °С. Стоимость такой регенерации теоретически составляет 50 % стоимости свежего активного угля.

При реактивации обычно не удается избежать определенного сгорания некоторой части самого угля (порядка 10–12 %) [4,15]. Однако реактивированный уголь часто имеет большую удельную поверхность и более высокую реактивность, чем свежий уголь. Эти факты обусловлены коксованием адсорбатов и формированием дополнительных пор в реактивируемом активном угле. Структура пор также изменяется, характеризуясь их увеличением.

Продукты окисления угля и уловленных им веществ наряду с продуктами крекинга и коксования последних транспортируют из печи реактивации отработанного активного угля в камеру дожигания.

### **1.7. Производство активных углей на древесной основе**

Исторически первые сырьевые источники для получения активных углей в производственных масштабах были представлены материалами растительного происхождения [3,6].

Толчком для развития современных технологий производства активных углей послужило появление в 1900–1901 годах двух патентов Острейко, защищавших способы производства активных углей нагреванием растительного материала с хлоридами металлов и активированием древесного угля диоксидом углерода и водяным паром при нагревании до слабо-красного каления. На этой основе в 1909 г. на химических заводах в Силезии была выпущена первая промышленная партия порошкового активного угля эпонит. В 1911 г. за ним последовали норит и пурит – торфяные угли, активированные водяным паром. Химическое активирование древесных опилок хлоридом цинка впервые осуществлено в Ауссиге (Австрия, 1914 г.) и на фабриках красителей Байера (1915 г.) при производстве активного угля карборафин. Названные порошковые угли использовали в основном в качестве осветляющих в химической и сахарной промышленности [3,5,6].

В рамках настоящей работы особенный интерес представляет рассмотрение технологии активных углей, базирующейся на отходном растительном сырье в виде скорлупы различных орехов, фруктовых косточек и им подобных уплотненных материалов.

### **1.7.1. Технология активных углей на базе плотных отходов пищевых и кормовых производств**

Достаточно крупнотоннажные растительные отходы в виде скорлупы орехов (кокосового, грецкого, кедрового, лесного и др.), косточек плодов и фруктов (абрикоса, персика, винограда, маслин и т.п.), а также шелухи семян, костры и стеблей некоторых, в основном культурных, растений являются прекрасным сырьем для получения активных углей весьма хорошего качества [10,18,46-52].

Так, например, оливковые косточки – отходы производства оливкового масла обрабатывают 10 %-ной серной кислотой и водой, затем подвергают пиролизу примерно при 830 °С, получая продукт с величиной  $S_{уд}$  около 500 м<sup>2</sup>/г, которая после активирования карбонизата увеличивается почти до 1500 м<sup>2</sup>/г. Содержание кислорода в таких углях составляет 3–5 %. В США активные угли получают также из персиковых косточек. Свойства активных углей при их получении регулируют выбором сырья и метода активирования, а также изменением продолжительности и условий активирования, причем некоторые свойства целевых продуктов могут зависеть от целого ряда параметров [5].

Фрагменты полых стволов бамбука не моложе 5 лет в Китае используют с XV века для производства дробленых активных углей с переходной пористостью и величиной  $S_{уд}$  около 600 м<sup>2</sup>/г, подвергая их пиролизу при температурах 800-1200 °С. Из нитей, получаемых прядением микрофибрилл бамбука, карбонизацией при 1200 °С производят углеродные волокна с уникальными свойствами. Бамбуковые углеродные волокна долговечны, имеют высокие поглощающие показатели (в частности, в отношении запахов и вредных веществ) и великолепную газопроницаемость. Они гипоаллергенны, устойчивы к стирке, обладают антибактериальными и противогрибковыми свойствами [53].

В работе [47] подчеркнут экономический интерес, представляемый возможностью совмещения стадий пиролиза и активации по продолжительности процессов в одном аппарате при переработке на активный уголь скорлупы кедровых орехов (орехов сосны сибирской) с использованием в качестве активирующего агента водяного пара.

Измельченную до фрагментов размером 2,0–8,0 мм и высушенную до постоянной массы при 105 °С скорлупу кедровых орехов подвергали по двум вариантам пиролизу и активации избытком водяного пара в трубчатом реакторе, размещённом в электропечи. В первом варианте (варианте классической технологии) подачу пара осуществляли в начале процесса пиролиза для удаления воздуха из реактора и в конце для активации получаемого угля. Активацию проводили в течение 1-3 ч при температурах 600, 650 и 700 °С. Во втором варианте пар подавали непрерывно для совмещения процессов пиролиза и активации. Пиролиз проводили до прекращения выделения жидких и газообразных продуктов. Объём последних служил критерием полноты протекания процесса. Целевой продукт перед выгрузкой охлаждали в реакторе до 40 °С. Качество полученного активного угля оценивали по его суммарной пористости (ГОСТ 17219-71) и адсорбционной активности по метиленовому голубому (ГОСТ 4453-74).

Результаты исследования варианта классической технологии свидетельствуют, что с увеличением температуры и длительности процесса активации в целом происходит рост качества целевого продукта, но его выход снижается. В области, где величина адсорбционной активности достигает соответствующего ГОСТу значения (225 мг/г), выход составляет 20-23 %, что авторы гипотетически связывают с обгаром сырья в процессе пиролиза и разрушением его пор за счёт кислорода воздуха, находящегося в порах свежей скорлупы. Негативное влияние этого фактора может быть подавлено, по мнению авторов, непрерывной подачей пара при совмещённом процессе

пиролиза и активации. Представленные в работе экспериментальные результаты свидетельствуют, что в сопоставимых условиях термообработки, в частности при температуре активации 650 °С и продолжительности процесса 1-2 ч, происходит увеличение выхода (на 4-6 %) и адсорбционной активности продукта, по сравнению с вариантом классической технологии. Больше увеличение температуры или продолжительности процесса активации в характеризуемом режиме дает незначительный рост показателей продукта, но ведет к увеличению энергозатрат и расхода пара. При снижении же температуры и продолжительности процесса активации качество получаемого продукта не соответствует требованию ГОСТа.

Аналогичная информация находится в ряде источников сети Интернет, например [51,54]. Последний источник свидетельствует, что активный уголь, полученный из скорлупы кедрового ореха по традиционной технологии пиролиза и последующей активации водяным паром, характеризуется удельная поверхность 870 м<sup>2</sup>/г.

Своеобразная технология переработки этого же сырья на активные угли методом химической активации охарактеризована в работах [55,56]. В соответствии с ней сырье пропитывали раствором фосфорной кислоты, обеспечивая ее массовое содержание в импрегнированном материале в 8 % в пересчете на абсолютно сухую скорлупу, и высушивали. Затем в экспериментальном вертикальном реакторе периодического действия и оригинальной конструкции полученный импрегнат подвергали карбонизации, совмещенной с активацией воздухом. Процесс инициировали розжигом снизу открытым пламенем стационарного слоя фрагментов загруженного в реактор материала при нагнетании в него воздуха. После этого он протекал самопроизвольно в течение 15-20 мин. при перемещении снизу вверх термоокислительного фронта, созданного воздушным дутьем. По остывании

полученного материала его отмывали дистиллированной водой от фосфорной кислоты, оценивая полноту отмывки с использованием молибдено-ванадиевого реактива.

Результаты выполненного в работе [55] сопоставления по ряду технических характеристик полученного из скорлупы кедрового ореха активного угля (СКОАУ) с активным углем промышленного производства марки БАУ позволили констатировать, что по величине механической прочности и осветляющей способности по метиленовому голубому уголь СКОАУ превосходит уголь БАУ на 12 и 33 % соответственно, определяя перспективность его использования для очистки воды от органических загрязняющих веществ.

Оригинальный способ получения активного угля из скорлупы и шрота – отходов переработки кедровых орехов охарактеризован в патенте РФ № 2154603 [57]. Авторы этого патента указывают на охарактеризованный в работе [58] способ получения активного угля из скорлупы косточек плодовых культур путем измельчения косточек влажностью 12-20 % абрикосов, слив, персиков до размера частиц 1,0-1,5 мм и обработки в герметичном реакторе при 350-400 °С и давлении 15-22 МПа, с последующей обработкой пиролизованной массы парогазовой смесью. После сброса давления и охлаждения выгруженный активный уголь подвергают вальцеванию и фасовке. Степень обгара угля по предлагаемой технологии составляет 60-75 %. Необходимость глубокого предварительного измельчения сырья и высокое давление в реакторе авторы патента [57] считают недостатками этого способа.

Наряду с этим те же авторы отмечают известный согласно [59] способ получения активного угля из углеродсодержащих отходов переработки растительного сырья - виноградного шрота и соабстока производства виноградного масла, включающий смешивание отхода со связующим, гранулирование смеси, карбонизацию гранул и активацию их водяным паром при температуре 830-870 °С. Его недостатком является сложность

технологического процесса, обусловленная необходимостью предварительной обработки сырья, связанной с использованием связующего и гранулированием.

Предложенное изобретение [57] обеспечивает возможность решения задачи создания новой ресурсосберегающей, безотходной технологии, расширения сырьевой базы производства дефицитного продукта – активного угля, обладающего высокими сорбционными характеристиками.

Обеспечиваемый осуществлением изобретения технический результат достигается тем, что в известном способе получения активного угля, включающем термическую обработку сырья, активацию, согласно изобретению в качестве сырья используют скорлупу и шрот – отходы переработки кедрового ореха (ореха *Pinus sibirica* Du Tour), термическую обработку проводят при температуре 750-850 °С с интенсивностью нагрева 9-14 °С/мин, активацию при конечной температуре осуществляют водяным паром при массовом соотношении угля и пара, равном 1:(3–7).

Активацию водяным паром получаемого угля не сопровождается формированием вредных выбросов. Образующиеся газы пиролиза (метан, этилен, водород) являются экологически чистым топливом. Предлагаемая технология исключает образование твердых, жидких или газообразных отходов.

Активный уголь из скорлупы и шрота от переработки кедрового ореха представляет собой чешуи черного цвета, без механических включений. Его характеризуют активность по метиленовому голубому 270-310 (уголь из скорлупы) и 110-140 мг/г (уголь из шрота), а также поглотительная способность по йоду 90-100 и 70-80 % (у угля из скорлупы и шрота соответственно).

Скорлупа кедрового ореха может быть источником и для производства бифункциональных сорбентов, способных одновременно к поглощению неполярных веществ и ионов тяжелых металлов по механизмам ван-дер-ваальсового и ионообменного взаимодействия соответственно [60-62].

Интересный способ приготовления активного угля из растительного сырья (косточки плодов и ягод, скорлупа орехов кокоса, стебли сахарного тростника, древесина березы и сосны, ископаемые угли) описан в работах [63,64]. Способ позволяет получать высокоактивный, прочный уголь с заданным комплексом свойств, исключить необходимость введения специальных добавок и увеличить адсорбционную способность и пористость угля за счет значительного роста объема мезопор.

Ссылаясь на патент Японии № 1317113 от 21.12.1989, защищающий способ приготовления активного угля окислением сырцового гранулированного угля в реакторе при 160-320 °С газом, содержащим 2-10 % O<sub>2</sub>, обуглероживание при 600 °С и активацию получаемого карбонизата при 900-950 °С смесью CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, авторы указывают на недостатки этого способа, обусловленные сложностью технологии использования смесей CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O при высоких температурах и конструкции оборудования в условиях коррозии стенок реактора.

Прототипом к патенту РФ № 2237013 [64] является патент РФ № 2064429 от 27.07.1996, заявляющий способ получения активного угля из фруктовых косточек и/или скорлупы орехов, включающий их обработку 2-5 нормальным раствором щелочи в течение 2-8 ч при 95-100 °С, затем раствором HCl (3-4 н) и концентрированной фосфорной кислотой при той же температуре. Недостатки способа, защищаемого патентом РФ № 2064429, состоят в: 1) пониженной поглотительной способности активного угля по парам органических веществ из-за разрушения 60-70 % каркаса сырьевого материала уже в ходе карбонизации и тем более при активации при 700-900 °С, что обуславливает низкий выход целевого продукта (не более 5-7 %) и его малую прочность при истирании (не более 9-10 %); 2) сложности переработки и ее больших энергозатратах; 3) термическом разложении высокомолекулярных

полиспиртов, усугубляемое остатками гидроксидов металлов и кислот; 4) узком спектре действия получаемых углеродных адсорбентов.

Согласно [63] способ приготовления активного угля (по патенту РФ № 2237013) включает: 1) предварительную обработку растительных материалов в сообщающихся с воздухом резервуарах с водой в течение 24 суток и последующую сушку на воздухе в течение двух месяцев при 25-30 °С до появления трещин на поверхности материалов; 2) карбонизацию высушенного сырья при 300-350 °С в потоке азота (12 нл/ч на 1,5 кг сырья); 3) активацию первичного угля (карбонизата) во вращаемом трубчатом реакторе при 750-850 °С в течение 3-4 ч смесью водяного пара (2,5-4,5 нл/ч) и азота (12 нл/ч) на 0,5 кг первичного угля. Характеризуемый способ свободен от использования синтетических и минеральных добавок и связующих материалов. Он позволяет получение высококачественных (высокоактивных и прочных) активных углей для использования в качестве сорбентов для очистки питьевой и технологической воды от микроэлементов, извлечения из растворов редких и драгоценных металлов, удаления токсинов из плазмы крови, а также носителей солевых катализаторов синтеза винилхлорида и винилацетата.

Лучшие угли для сорбции ионов металлов и использования в качестве носителей катализаторов авторами получены путем карбонизации сырья в температурном интервале 300-350 °С и активации карбонизатов при 750 °С при расходе водяного пара и азота 3,0-3,5 и 12 нл/ч соответственно.

Источники интернет-сети [48,65] под рубрикой «Активированный уголь: производство из косточек фруктов, опилок, отходов с/х» содержат информацию о разработанной Израилем и поставляемой компанией «Гонконг Мега Пауэр» автоматической линии LU-AU-750, обеспечивающей возможность производства активного угля высокого качества. Реализуемая на этой линии технология предусматривает дробление скорлупы косточек и классификацию измельченного продукта с выделением фрагментов необходимого размера,

образующих однородную сырьевую массу. Эту массу транспортируют в сушильный агрегат через магнитный сепаратор для отделения металлической стружки – продукта износа рабочих органов дробильного механизма. В сушильном агрегате горячим воздухом влажность сырья снижают с 40 до 4-5 %. Сухое сырье транспортируют в зону загрузки печей карбонизации, где его на столах, изготовляемых производителем угля из подручных материалов, укладывают на специальные поддоны-противни сплошным слоем определенной толщины и загружают на этих поддонах в печь карбонизации. В этой печи в заданных условиях осуществляют пиролиз сырья. По завершении пиролиза противни с частично спеченными фрагментами карбонизата извлекают из печи и выгружают их содержимое.

Полученный карбонизат транспортируют в дробилку, а из продукта дробления на вибросите выделяют фракцию необходимого размера, возвращая более крупные фрагменты на повторное дробление. Кондиционную фракцию карбонизата транспортируют к аналогичным охарактеризованным выше столам ее фасовки на поддоны-противни, на которых ее размещают в печи активации. Активацию проводят водяным паром в предусмотренных технологией условиях. По ее завершении посредством специального подъемника противни извлекают из печи и опорожняют. При спекании фрагментов полученного активного угля, вызванном нарушением режима активации, его подвергают измельчению, продукт которого фасуют в бумажные мешки вместимостью 0,5-10 кг, зашивают и отправляют на склад.

В зависимости от требований к качеству целевого продукта, определяемому его назначением (медицина, очистка воды, очистка воздуха и т.п.), на названной линии могут быть реализованы различные технологии производства активных углей, отличающиеся друг от друга температурными и временными параметрами, а также наличием или отсутствием определенных

сырьевых добавок, вводимых в смеситель на стадии приготовления сырья. Линия способна обеспечить производство до 2250 и 750 т/год древесного и активного угля соответственно.

В источниках [48,65] по линии LU-AU-750 имеется также информация технического плана, включающая сведения о режиме работы, производительности, энерго- и водопотреблении, занимаемых площадях, оборудовании, необходимом обслуживающем персонале, расходных коэффициентах, стандартах продукции, условиях монтажа и т.п.

### **1.7.2. Технология активных углей на базе скорлупы орехов кокосовой пальмы**

Во время первой мировой войны в качестве адсорбента в картриджах (коробках) противогазовых масок был впервые применен активный уголь промышленного производства из скорлупы кокосового ореха. В настоящее время активные угли различного качества из скорлупы кокосового ореха получает целый ряд производителей. Обычно в промышленных условиях это сырье подвергают во вращающихся печах пиролизу, а затем полученные карбонизаты активируют водяным паром, углекислым газом или их смесями. Производимые зерновые активные угли характеризуют высокая прочность и наличие очень тонких пор, что и определяет, в частности, их преимущественное использование для противогазовой защиты [10].

Наряду с этим конкретные технологии переработки скорлупы орехов кокосовой пальмы на активные угли имеют свои особенности, составляющие, как правило, существо соответствующих патентов.

Так, например, авторами патента РФ № 2073643 [66] предложен способ получения активного угля из скорлупы кокосовых орехов. Его прототипом послужил способ получения активного угля из этого сырья, включающий дробление фрагментов скорлупы и их карбонизацию при пониженном давлении.

Особенность способа, принятого за прототип, состоит в том, что получаемый продукт является преимущественно микропористым активным углем типа углеродного молекулярного сита специального промышленного применения, имеющим лишь следы мезопористой структуры. Эта особенность и представляет основной недостаток данного способа, сводящийся к узости его технологических возможностей.

Задачу изобретения [66] представляет устранение названного основного недостатка прототипа, открывающее возможность предотвращения самонаправленного перехода высокосортного сырья при применении парогазовой активации только лишь в высококачественный уголь для специальных областей применения.

Представляемое патентом [66] техническое решение заключается в том, что в предлагаемый способ, характеризуемый наличием тех же, что и прототип, признаков, начиная от дробления скорлуп кокосовых орехов и карбонизации нагреванием при пониженном давлении, внесены отличия. Эти отличия состоят в том, что перед дроблением осуществляют обдирку скорлупы, а после карбонизации осуществляют активацию диоксидом углерода, распределенным в газе (перегретом водяном паре), причем производят ее при статическом разрежении при одновременном воздействии переменного потенциала напряжением 0,1-0,5 В, охлаждение производят гасильным агентом, приготавливая суспензию в воде, насыщенной  $\text{CO}_2$ , и одновременно осуществляя циклическое воздействие ударного давления  $(10-20) \cdot 10^9$  Па и переменного электрического потенциала напряжением  $(20-50) \cdot 10^3$  В.

Уточненное представление о технологии, реализуемой согласно патенту [66], обеспечивает пример, приведенный в тексте его описания. Согласно примеру осуществляют обдирку фрагментов скорлупы кокосовых орехов, а затем их дробление до частиц размером 5 мм. Их насыпная плотность  $624 \text{ кг/м}^3$ , влажность и зольность 12 и 0,6 % по массе соответственно. Карбонизацию такого сырья проводят нагреванием от 250 до 800 °С при пониженном на 5 мм

рт. ст. давлении. После этого реализуют активацию частиц карбонизата при 880 °С диоксидом углерода, вводимым в количестве 10-30 % по объему в раскаленный до 880 °С водяной пар. При этом активацию ведут при статическом разрежении, соответствующем понижению давления на 7 мм рт. ст., и одновременном воздействии переменного электрического потенциала частотой 34 Гц и напряжением 0,1 В.

Вслед за активацией горячие частицы продукта охлаждают до 75 °С гасильным агентом, образованным CO<sub>2</sub> и приготовленной нагретой до 55 °С водой, насыщенной до содержания CO<sub>2</sub> 0,1-0,5 (преимущественно 0,3) % по массе, обеспечивая массовую концентрацию частиц в суспензии, соответствующей 40 %, одновременно осуществляя циклическое воздействие на суспензию ударного давления 10·10<sup>9</sup> Па и переменного электрического потенциала частотой 35 Гц и напряжением 20·10<sup>3</sup> В. Характеристики полученного продукта представлены в патентном описании [66] в табличном виде.

Следует подчеркнуть и техническое преимущество предложенного способа относительно способа, изложенного в прототипе, заключающееся в обеспечении повышенной подконтрольности реализуемой технологии.

Согласно [67] после пиролиза скорлупы кокосовый уголь дополнительно подвергают обработке кислотой для удаления нежелательных загрязняющих веществ, например полифосфатов.

В патенте РФ № 2111923 [50] охарактеризован способ получения из косточек плодов и скорлупы орехов активного угля, ориентированного, прежде всего, на очистку сточных вод от органических кислот, альдегидов и кетонов.

Авторы указывают на известный способ получения активного угля из скорлупы кокосовых орехов и плодов масличной пальмы путем карбонизации в вакууме при остаточном давлении менее 1 мм рт. ст., последующей активации и рассева (заявка Великобритании № 2086867, опубликованная 19.05.1982). Недостатками этого способа являются сложность технологии и используемой

аппаратуры, низкий выход получаемых углей и узкий спектр их пористой структуры.

В качестве прототипа к патенту [50] авторами выбран способ получения активного угля из скорлупы орехов, шелухи хлопковых семян, рисовой шелухи, включающий дробление, карбонизацию при 400-750 °С, рассев и активацию при 900-1100 °С без охлаждения карбонизата (патент Великобритании № 1233784, опубликованный 05.05.1971). Недостатки способа прототипа – невозможность получения целевых продуктов с высокой поглотительной способностью по органическим кислотам (например, уксусной), альдегидам и кетонам (например, ацетону), низкий выход активного угля и плохая воспроизводимость его качественных характеристик, обусловленная низкой плотностью карбонизата, сильное пылевыделение.

Согласно предложенному способу [50] косточки сливы, абрикоса, персика, вишни или скорлупу орехов дробят с получением частиц размером 0,3-5,0 мм. Дробленый материал помещают в печь, нагретую до 400 °С, и обрабатывают объемом CO<sub>2</sub>, превосходящим в 100-120 раз взятый объем сырья, увеличивая температуру до 750 °С с интенсивностью 30-40 °С/мин. Нагретый до 750 °С карбонизат выгружают, охлаждают до 20-50 °С, выдерживая при этой температуре не менее 60-80 мин, затем вновь загружают в печь, разогретую до 750 °С, и продолжают карбонизовать, поднимая температуру до 900 °С с интенсивностью 2-7 °С/мин. По достижении 900 °С в печь подают парогазовую смесь CO<sub>2</sub> и водяного пара и активируют карбонизат в течение не менее 6-10 ч. По достижении обгаров 40-65 % готовый продукт выгружают, рассеивают и анализируют.

По утверждению авторов [50] пористая структура в предложенном способе формируется в процессе карбонизации за счет удаления летучих веществ и адсорбции CO<sub>2</sub>, который препятствует образованию трещин, пузырей и вздутий в частицах угля после выхода различных углеводородов,

органических радикалов, водорода и других веществ. При охлаждении же карбонизата заканчивается формирование первичной пористой структуры угля и образование монолитного каркаса. Вторичная карбонизация с медленным подъемом температуры до 900 °С обуславливает рекристаллизацию атомов углерода и образование продукта с высокой насыпной плотностью (до 0,5-0,7 г/см<sup>3</sup>), что и обеспечивает высокую степень поглощения названных выше органических веществ, загрязняющих водные среды.

Карбонизация сырья в виде косточек и скорлупы орехов при указанных выше параметрах обеспечивает возможность определенного увеличения выхода готового продукта и получения плотного, монолитного углеродного каркаса с короткими неразветвленными каналами, которые при активации (окислении парогазовой смесью) увеличиваются до 0,5-0,7 нм. Микропоры именно этих размеров и обеспечивают высокую эффективность получаемых углей при очистке водных сред от плохо сорбирующихся уксусной кислоты, ацетона и других веществ.

В другом патенте [68] предложена технология получения из скорлупы орехов активного угля, который может быть использован при очистке питьевой воды, водоподготовке, в медицинской и пищевой промышленности, а также в качестве носителя каталитических добавок.

Отмечая названную выше заявку Великобритании № 20868667 и недостатки предлагаемого в ней способа получения активных углей, авторы [68] выбирают в качестве прототипа способ, включающий карбонизацию скорлупы орехов (или плодовых косточек) при температуре 750 °С с интенсивностью подъема температуры 30-50 °С/мин, охлаждение карбонизата (с содержанием летучих не более 15 %), его дробление до размеров частиц 0,5-3,5 мм и активацию дробленого материала смесью водяного пара и диоксида углерода при температуре 820-870 °С согласно патенту РФ № 2105714 от 27.02.1998. Негативными сторонами этого способа являются малая активность

получаемого активного угля при сорбции аммиака из воды и его низкая прочность.

Цель предлагаемого изобретения [68] – повышение адсорбционной емкости активного угля по низкомолекулярным веществам, таким как аммиак, и повышение его механической прочности. Эту цель обеспечивают предлагаемым способом, включающим карбонизацию скорлупы орехов, термообработку карбонизата при 780-850 °С в течение 15-24 часов, подачу угля без охлаждения на активацию, которую ведут при температуре 920-1050 °С водяным паром при его расходе, равном 8,5-12,0 кг/кг активного угля. Активный уголь, получаемый по предложенному способу, характеризуют повышенная адсорбционная емкость при очистке водных сред от аммиака.

Таким образом, отличие предлагаемого способа от прототипа состоит в том, что перед активацией карбонизат длительное время выдерживают при 780-850 °С, а затем без охлаждения подвергают активации водяным паром. Кроме того, авторам не известно осуществление термической обработки карбонизованного продукта при 780-850 °С в течение 15-24 часов в практике синтеза активных углей из растительного сырья. Им не известен и способ проведения активации без предварительного охлаждения угля в избытке водяного пара 8,5-12,0 кг пара на 1 кг активного угля при температуре 920-1050 °С.

В тексте патента [68] подчеркнута, что известные активные угли, используемые в процессах адсорбционной очистки воды, имеют низкую активность по аммиаку, характеризующемуся малой величиной молекулы и принадлежностью к веществам, обладающим резким неприятным запахом, и делают затруднительной решение задачи дезодорации. Это связано с тем, что известные технологии углеродных сорбентов не позволяют получения тонкопористых активных углей с высоким (более 0,65) отношением  $V_{ми}$  к  $V_{\Sigma}$ . Специальные исследования показали, что для изготовления таких углей

необходимо использовать особо плотное растительное сырье, а именно скорлупу кокосового ореха.

В этой связи сущность предложенного способа [68] сводится к тому, что берут скорлупу кокосового ореха с размером частиц 0,6-2,8 мм и подвергают карбонизации до температуры 650 °С, затем карбонизат помещают в печь и без доступа воздуха нагревают до 780-850 °С. В этих условиях материал выдерживают 15-24 ч, затем, не охлаждая, направляют на активацию, которую ведут при температуре 920-1050 °С водяным паром при его расходе 8,5-12,0 кг/кг целевого продукта до соотношения  $V_{ми}$  к  $V_{\Sigma}$ , равного 0,65-0,85, что регулируют как степень заполнения печи углем, так и скоростью его выгрузки. После охлаждения до комнатной температуры при определенных условиях уголь рассеивают на фракции и анализируют.

В предложенном способе [68] пористую структуру углеродного адсорбента формируют как за счет уплотнения углеродного каркаса на стадии термической обработки, проводимой при относительно высоких температурах и длительной выдержки, так и на стадии активации, куда подают уже уплотненный до величины 600-610 г/дм<sup>3</sup> продукт без предварительного охлаждения (которое, как известно, имеет место во всех традиционных технологических процессах производства активных углей). Избыток активатора - водяного пара, удаляя с большой скоростью продукты активации, обуславливает в сочетании с другими факторами (в частности, степенью заполнения реактора, скоростью выгрузки готового угля, режимом охлаждения и т.п.) осуществление окислительной реакции  $C+H_2O = CO+H_2$  в направлении образования значительных объемов мелких микропор и небольших объемов других разновидностей пор пористой структуры (супермикропор, мезопор, макропор) при отношении объемов  $V_{ми}$  к  $V_{\Sigma}$ , равном 0,65-0,85, что, как правило, не может быть достигнуто другими методами.

### **1.8. Ресурсы растительных материалов республики Союз Мьянма и отходов их переработки как потенциального сырья для производства адсорбентов**

Среди многочисленных культур, произрастающих и искусственно возделываемых на территории республики Союз Мьянма, многие являются крупнотоннажными источниками потенциального сырья для производства адсорбентов. К их числу принадлежат, в частности, многие разновидности косточковых отходов пищевых производств, бамбук, рисовая шелуха и скорлупа кокосовых орехов, причем последняя в силу ряда обстоятельств является наиболее привлекательной для производства уникальных углеродных адсорбентов.

Автор настоящей работы осведомлен, что общая площадь плантаций кокосовой пальмы в республике Союз Мьянма составляет около 83 тыс. акров (1 акр = 4840 кв. ярдов = 4046,86 м<sup>2</sup>). Среднее количество деревьев на 1 акр – 70, а урожай с одной пальмы в среднем составляет 40 кокосовых орехов в год. Кокосовые пальмы выращивают во всех штатах и округах страны, однако главными в этом отношении сельскохозяйственными районами являются прибрежные штаты Ракайн и Мон наряду с округами Эйявадди и Танинтари, в которых находятся 82 % всех плантаций страны (в округе Эйявадди – 51 %). Хороший урожай кокосовых орехов дают и плантации западного взморья страны (включая Нгвесаунг), однако высокие расходы на транспортировку (в основном копры - кокосовой мякоти и ряда других продуктов, получаемых из кокосовых орехов) обуславливают малую заинтересованность в нем бизнеса, несмотря на низкие местные цены.

Скорлупу кокосовых орехов в стране используют в основном для углежжения с целью получения топлива для индивидуальных хозяйств. Средняя масса скорлупы в кокосовом орехе – 0,15 кг. Одна тонна включает 6700 скорлуп и позволяет получить до 0,4 т угля. Производствами активных

углей из скорлупы кокосовых орехов, несмотря на ее низкую стоимость (25-30 USD за 1 т), республика Союз Мьянма не располагает.

### **1.8.1. Кокосовая пальма – важнейшее дерево стран тропического пояса**

Кокосовая пальма (*Cocos nucifera*) – одно из старейших и входящих в первую десятку важнейших и самых ценных для человека деревьев на планете. Ареал ее распространения – острова и берега материков у океанов и морей в тропиках обоих полушарий. Имея в зрелом возрасте ствол диаметром 30-60 см, слегка наклоненный преимущественно в сторону моря, кокосовая пальма может достигать 27-30 м в высоту, а её перистые листья – 3-6 м. Живёт кокосовая пальма около ста лет, предоставляя населению множество возможностей для удовлетворения его разнообразных потребностей [69,70].

По оценкам ФАО - организации по продуктам питания и сельскому хозяйству при ООН (FAO - Food and Agriculture Organization), почти треть населения Земли в той или иной степени зависит от выращивания кокосовой пальмы и производства из нее разнообразных продуктов [71].

Листья и древесину кокосовой пальмы используют для строительных целей (сооружение хижин), для изготовления мебели, для плетения корзин и других всевозможных изделий, плоды – в пищу различных видов и для приготовления многих косметических, оздоровительных и медицинских средств, в том числе идущих на экспорт [70,72].

### **1.8.2. Кокосы – орехи кокосовой пальмы**

Самой ценной составляющей кокосовой пальмы, всегда был и остаётся её плод - кокос – уникальный продукт, по праву сыскавший славу самого полезного ореха в мире. Взрослая кокосовая пальма плодоносит, начиная с 7-9 лет, до 50 лет, ежегодно давая при хорошем уходе до 450 сравнительно округлых орехов длиной 15-30 см и весом 1,5-2,5 кг. Орехи растут, как

свидетельствует помещенное ниже фото, группами по 15-20 штук, созревая в течение примерно года [69,70,72,73].

Строго говоря, кокос - вовсе не орех, а типичный представитель сухих костянок [74]. В отличие от сочных костянок с вкусной наружной оболочкой, таких как слива, вишня или персик, у кокоса оболочка несъедобна, зато под ней скрыто всё, что нужно человеку: и пища, и питьё.



Перед продажей оболочку кокоса обычно очищают, оставляя лишь косточку с семенем - поэтому кокос и подобные ему сухие костянки называют орехом. Чтобы скорлупа легко отделялась от семени, ее высушивают на солнце или обрабатывают паром [69].

Следует подчеркнуть, что среди всего, что привычно называют орехами, настоящим орехом является только лещина (лесной орех или фундук), так как согласно научному определению орех – это сухой плод с твердой оболочкой и не приросшим к ней ядром. Все же остальное – это косточки и семечки [75].

Кокосовые орехи считают одними из самых крупных семян в растительном мире. Устроены они, как свидетельствует представленная ниже иллюстрация, следующим образом: под тонкой наружной кожурой находится ещё и толстая, пронизанная волокнами оболочка (койр). Она в свою очередь окружает твердую скорлупу, на тупом конце которой три поры (отверстия), ведущие к трем семяпочкам, из которых только одна развивается в семя. Покровы на верхушке этой семяпочки не срастаются и образуют пыльцевход, через который и выбирается наружу росток нового дерева. Две другие оставшиеся поры на скорлупе плотно зарастают [69,72].



Части кокосового ореха:

- 1 – росток;
- 2 – койр (наружная оболочка);
- 3 – скорлупа;
- 4 – копра (белая мякоть);
- 5 – твёрдый эндосперм;
- 6 – кокосовая вода;
- 7 – корень пальмы

Семя обычно состоит из мясистого

поверхностного слоя, а внутри заполнено белой, почти прозрачной жидкостью - кокосовым молоком, которая является не до конца созревшим эндоспермом. По мере созревания ореха увеличивается содержание жира в жидкости и эндосперм превращается в эмульсию молочного цвета, затем густеет и затвердевает [69].

Орехи кокосовой пальмы – богатейший источник разнообразных продуктов, необходимых человеку и государственной экономике. Из койра – упругого волокна оболочек плодов (а также из волокон листьев пальмы) изготавливают канаты, веревки, циновки, щетки, грубые ткани и другие изделия. Шелуху и скорлупу орехов можно использовать как топливо, они же - хороший источник весьма ценного древесного угля [69]. Скорлупа и волокна кокосовых орехов, как отходы их переработки, могут быть использованы для приготовления легких бетонов [76]. Кокосовый орех, как и его скорлупа, служит основой разнообразных художественных поделок и сувениров [77,78]. С более подробной информацией относительно продукции, обеспечиваемой кокосовым орехом, можно ознакомиться в публикациях [69-73, 79-83].

### **1.8.3. Характеристика целевых продуктов переработки скорлупы кокосовых орехов на активные угли**

Активный уголь, изготовленный из скорлупы кокосовых орехов и часто называемый карболеном, по качеству обеспечиваемой очистки и сроку службы

считается лучшим [4]. Благодаря высокой прочности его можно многократно регенерировать.

Как отмечено выше, активные угли из скорлупы орехов кокосовой пальмы в настоящее время получают многие зарубежные и российские производители. Спектр использования этих адсорбентов чрезвычайно широк. Он включает, в частности, такие важные направления, как очистка (санация) жидкостей и воды (питьевой, грунтовой, подземной, сточной), промышленная подготовка воды для питьевых целей (дехлорирование и деозонирование, упряднение запахов и цветности, удаление пестицидов, гербицидов, радиоактивных элементов, органических соединений, включая их галогенпроизводные, улучшение вкусовых свойств) и плавательных бассейнов, очистка различных газов и воздуха, рекуперация летучих органических растворителей, извлечение золота и других металлов из растворов и пульп в горно-металлургических производствах, удаление масел из конденсатов и котловых вод электростанций, фармацевтика, аккумулярование ацетилена в баллонах, производство катализаторов и средств индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания, очистка водочных сортировок, изготовление сигаретных фильтров [84-87].

Под маркой Carbonut активные угли из этого сырья с 1995 г производят в Индии на автоматизированном и высокотехнологичном оборудовании, экспортируя практически по всему миру, где они пользуются большим спросом благодаря хорошему сочетанию цена-качество [4]. В России их широкий ассортимент представляет компания «Химические системы» [29].

В этой же стране из скорлупы кокосовых орехов производят активные угли широкого назначения торговых марок SorbAS JALSorb, SorbAS SONASorb и SorbAS REEKSorb серий A-1, Dix, Super, Ultra и SuperUltra. Их технические характеристики представлены в [88,89]. По специальным заказам могут быть изготовлены также активные угли марок SorbAS REEKSorb Wa и SorbAS

REEKSorb AZ, отмытые водой и кислотой соответственно и характеризующиеся очень низким содержанием золы.

Наряду с названными активными углями на кокосовой основе индийская компания NWC Carbon производит кокосовый зерненный и порошковый активный уголь марки NWC-CC-1240, ориентированный на высококачественную обработку воды с различными целями [90,91].

Многие производители активных углей из скорлупы орехов кокосовой пальмы находятся в Китае. Среди них торговая компания Shanghai Jinhua Activated carbon Co, Ltd. выпускает активный уголь марки Xinhua (модель ZZ20), торговая компания Ganzhou Eastern Dragon Household Articles Factory предлагает активный уголь марки SHJH (модель JH-100), торговая компания Taiyuan Lanlang Technology Industrial Corp. производит активный уголь марки Eastern Dragon (модель ED-SCFT). Более детальный перечень китайских производителей и их продукции в виде активных углей на базе скорлупы кокосовых орехов представлен на сайте [92]. Здесь же имеется определенная информация и о вьетнамских изготовителях подобных адсорбентов.

Наряду с указанными выше европейскими производителями активных углей следует назвать компанию Silcarbon (Германия), выпускающую гранулированный кокосовый уголь Silcarbon K-835, технические характеристики которого имеются в [67].

В некоторых случаях для оснащения картриджей, служащих для очистки и обеззараживания воды для питья, используют прессованный активный уголь из скорлупы кокосовых орехов с бактерицидными присадками на основе серебра [93]. Это позволяет очищать воду от широкого спектра растворенных в ней органических и неорганических примесей (свободного хлора, хлорорганических соединений, пестицидов, нефтепродуктов, тяжелых металлов, иных соединений органической и минеральной природы), устранять неприятный запах воды и улучшать ее вкус.

Активные угли из скорлупы кокосовых орехов производят и в России.

Так, институт Иргиредмет (г. Иркутск) предлагает к поставке высококачественные активные угли из скорлупы кокосовых орехов для извлечения золота, промышленной и бытовой водоочистки, решения задач дезодорации и очистки воздуха, рекуперации летучих органических растворителей, промышленных респираторов [31].

Активный уголь марки КАУ-В из скорлупы кокосовых орехов разработан ООО «Активные угли Техносорб» для использования в ликероводочной отрасли. С 1997 г его выпускают в промышленном масштабе [94].

Компания ООО «Геосорб-М» с 2002 г поставляет продукцию ОАО «Сорбент» в виде кокосовых активных углей марок Каусорб-212 (для очистки питьевой воды в системах водоподготовки и промышленных стоков в различных производствах), -221 (для очистки питьевой воды в системах водоподготовки и водно-спиртовых растворов в ликероводочных производствах), -223 (для извлечения золота из цианидных растворов и пульп), -224 (для процессов рекуперации паров органических растворителей) [95]. Эту же продукцию наряду с активными углями на основе скорлупы кокосовых орехов марок 207 С и 607 С компании Chemviron Carbon с 2004 г предлагает компания «Aqua Chem» [96,97].

Достаточно четкое представление о пределах варьирования величин ряда технических характеристик активных углей, получаемых из скорлупы кокосовых орехов различными производителями, обеспечивают данные табл. 1-1.

Как следует из этих данных, наиболее значительно охарактеризованные активные угли различаются по величине влажности и по содержанию золы. Эти же источники информации свидетельствуют о существенных различиях в величинах рН водных вытяжек производимых адсорбентов, меняющихся в пределах 6-12.

Таблица 1-1

**Значения ряда технических характеристик активных углей  
на базе скорлупы орехов кокосовой пальмы**

Источник	Показатель, его величина и размерность							
	W, %	d, г/см <sup>3</sup>	МГ, мг/г	J <sub>2</sub> , мг/г	H, %	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	СТС, %	Z, %
[32]	<5	0,46-0,53	>250	>1100	>98	-	>60	-
[86]	2-5	0,49-0,51	-	900-1020	>95	900-1050	-	-
[98]	<5	0,49	-	1100	>98	1150	65	<4
[99]	<7	0,52	-	1050	>98	1100	>50	<4
[100]	5	0,48	-	1000	95	-	-	3
[101]*	<1-<10	0,35-0,55		800-1300	93-99	850-1500	40-70	<1-<3
[102]	3,8-4,2	0,47-0,51	240	1150-1230	>98,5	-	60	1,9-2,8
[89]	5	0,49	-	1000-1100	97-99	1050-1150	-	2
[96]**	<5	-	-	1100-1200	80-90	-	-	<5
[94]	<10	0,45-0,55	-	-	>70	-	-	<8
[31]***	<5-<15	0,36-0,62	>120	900-1500	95-98	-	40-100	<1-<6
[91]	5	0,48-0,52	>240	1050	>95	-	55	<5

Примечание: W – содержание влаги; d – насыпная плотность; МГ – сорбционная емкость по метиленовому голубому; J<sub>2</sub> – йодное число; H – твердость; S<sub>уд</sub> – удельная поверхность; СТС – адсорбция тетрахлорида углерода; Z – зольность; \* - по группе углей (206С, 207С, 207СР, 208С, 607С); \*\* - по группе углей (Каусорб-212, -221, -223, -224); \*\*\* - по группе углей, поставляемых Иргиредмет.

Результаты сравнения основных характеристик кокосовых углей и углей из иных видов сырья представляет информация табл. 1-2 [15].

Приведенные в этой таблице данные почерпнуты из российских и зарубежных источников, в связи с чем их четкое сопоставление осложнено различными стандартами определения свойств активных углей. Тем не менее, приведенные характеристики указывают, что активные угли на основе скорлупы кокосовых орехов демонстрируют более высокие показатели прочности и сорбционной ёмкости. Они оказываются более эффективными, в частности, при очистке воды от органических примесей (фенолов, полициклических ароматических углеводородов, большинства нефтепродуктов и других органических соединений), остаточного хлора, озона [15].

Таблица 1-2

### Характеристики активных углей

Марка угля	Сырье	Показатель и его размерность					
		d, мг/см <sup>3</sup>	H, %	MГ, мг/г	J <sub>2</sub> , мг/г или %	Z, %	W, %
CSPL, Индия	Скорлупа кокосового ореха	~ 500	> 98	> 250	> 1100	< 4	< 5
РJ, Филиппины-Япония	Скорлупа кокосового ореха	~ 500	> 99	> 250	> 1100	3	< 5
БАУ-А	Древесина берёзы	~ 240	-	-	60	6	10
ДАК	Древесина берёзы	~ 230	-	-	30	6	10
ОУ-А	Древесина берёзы	-	-	225	-	10	10
ОУ-Б	Древесина берёзы	-	-	210	-	6	58
ВС-2	Каменный уголь	~ 750	87	120	-	20	10
СКД-515	Каменный уголь + связующее	-	75	190	-	-	-

АБГ	Бурый уголь	-	70	95	60	10	2
-----	-------------	---	----	----	----	----	---

### 1.9. Выводы и задачи исследования

Выполненный аналитический обзор доступных источников информации, связанных с вопросами получения активных углей из плотного древесного сырья, к которому принадлежат, в частности, отходы в виде скорлупы орехов и фруктовых косточек, образующиеся при переработке урожая соответствующих культур, позволяет констатировать следующее:

- названные отходы представляют собой великолепное сырье для производства зерновых и порошковых, преимущественно тонкопористых адсорбентов, обладающих повышенной механической прочностью и пониженной зольностью;
- переработка этого сырья на указанные целевые продукты по традиционной технологии пиролиза и последующей парогазовой активации не связана с опасным загрязнением окружающей среды при условии сжигания побочных продуктов пиролиза с целью, в частности, удовлетворения энергетических потребностей собственного производства;
- потребители отходов скорлупы орехов (в том числе орехов кокосовой пальмы) и косточек фруктов перерабатывают их на активные угли различного качества, определяемого характером сырья и реализуемой технологией, существо которой служит предметом соответствующих патентов;
- проведенным обзором не обнаружено сведений, касающихся технологии переработки на активные угли скорлупы кокосовых орехов, культивируемых в республике Союз Мьянма (шестое место в мире в качестве производителя кокосовых плодов), где ресурсы этих отходов весьма значительны.

В связи с изложенными выше обстоятельствами целью настоящей работы является обоснование оценки целесообразности использования образующихся в

республике Союз Мьянма отходов скорлупы кокосовых орехов в качестве сырья для производства активных углей наиболее простым и доступным для реализации в этой стране методом парогазовой активации.

Разработка названного обоснования требует решения следующих основных задач:

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

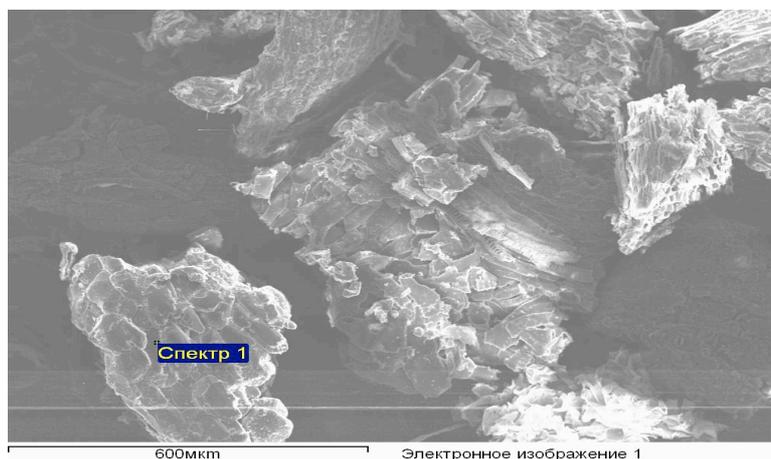
## Глава 2. Объекты и методы исследования

### 2.1. Объекты исследования

#### 2.1.1. Скорлупа кокосовых орехов

Использованное сырье представляло собой разноразмерные фрагменты (в основном не превышавшие 8 см в поперечнике) раздробленной скорлупы кокосовых орехов. Фрагменты имели толщину 1,5-10 мм и вогнуто-выгнутую форму. Для проведения экспериментов эти фрагменты дробили, а продукты дробления рассеивали на фракции. Для пиролитической переработки использовали фракцию частиц с поперечником 0,3-0,7 см. Определенная в настоящей работе насыпная плотность зерен СКО этой фракции составляет  $0,63 \text{ г/см}^3$ , а массовое содержание в ней зольных веществ – 1,02 %, прочность при истирании 98,00 %.

На рис. 2.1 представлено изображение поверхности СКО, полученное с использованием электронного микроскопа.

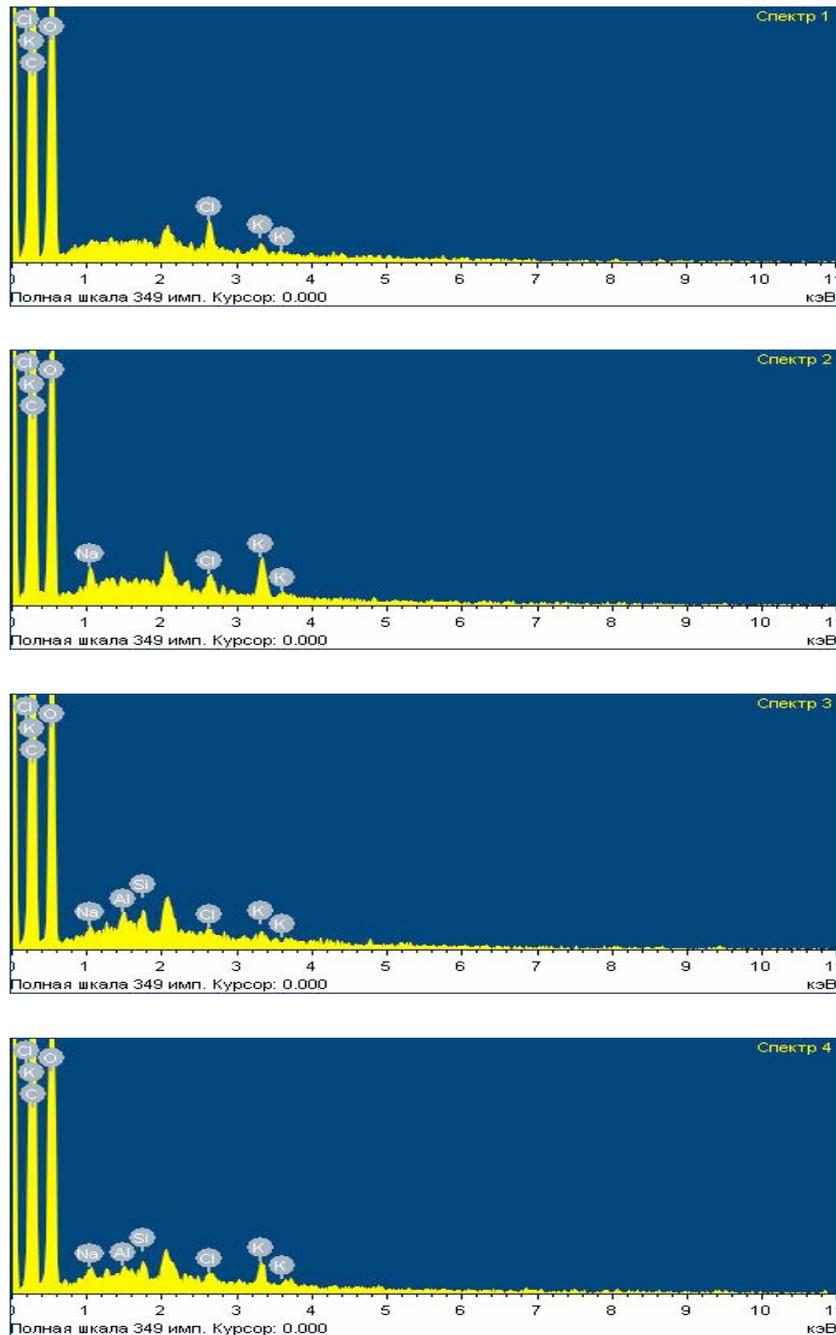


**Рис. 2.1. Электронное изображение поверхности СКО** Представленное на рис. 2.1 изображение указывает, что поверхность зерен СКО характеризуют

разноразмерные фрагменты, образованные как кристаллоподобными сколами, так и аморфными разломами.

Спектры произвольно выбранных точек поверхности фрагмента СКО согласно этого изображения представлены на рис. 2.2.

Результаты обработки спектров рис. 2.2 сведены в табл. 2-1.



**Рис. 2.2. Спектры поверхностных точек фрагмента СКО согласно электронного изображения рис. 2.1.**

**Таблица 2-1**

**Элементный состав образца СКО**

Элемент	Содержание в % по массе согласно спектру №:				Среднее значение
	1	2	3	4	
С	60,59	66,78	65,31	56,52	62,30
О	38,65	31,15	33,58	42,22	36,40
Na	-	0,37	0,15	0,17	0,1725
Al	-	-	0,16	0,07	0,0575
Si	-	-	0,39	0,22	0,1525
Cl	0,51	0,49	0,21	0,19	0,35
К	0,25	1,21	0,20	0,61	0,5675
Итого	100	100	100	100	100

Согласно результатам определения содержания водорода в высушенном при 115 °С образце СКО, выполненного в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева, оно составляет 5,6883 %. Этот результат хорошо согласуется с данными [103], согласно которым массовое содержание водорода в абсолютно сухой древесине составляет около 6 %. В этой связи пересчет средних значений табл. 2-1 с учетом указанного содержания водорода приводит к следующим величинам, выраженным в % по массе: 58,9469 С, 34,4409 О, 0,1632 Na, 0,0544 Al, 0,1443 Si, 0,3312 Cl, 0,537 К и 5,3821 Н. Эти показатели в виде округленных величин сведены в табл. 2-2.

Таблица 2-2

### Элементный состав СКО

Элемент	С	О	Н	К	Cl	Na	Si	Al
Содержание, %	58,947	34,441	5,382	8,537	0,331	0,163	0,144	0,054

#### 2.1.2. Продукты пиролиза скорлупы кокосовых орехов

Продуктами пиролиза СКО, получаемыми в различных условиях ее нагревания, являлись зауглероженные материалы - карбонизаты и парогазы, разделяющиеся при охлаждении в обратном водяном холодильнике на выходе их из реактора на конденсаты, содержащие смолopodobные органические вещества, и смесь неконденсирующихся газов.

#### 2.1.3. Продукты активации водяным паром карбонизата скорлупы кокосовых орехов

Целевыми продуктами активации водяным паром карбонизата СКО, полученного в оптимальных условиях пиролиза СКО, являлись обуглероженные материалы типа активных углей с различными степенями обгара. Побочные продукты этого передела - парогазы, которые при охлаждении в обратном водяном холодильнике образовывали загрязненный водяной конденсат и смесь неконденсирующихся газов.

#### 2.1.4. Модели ПВС и ПСВ как объекты оценки сопоставительной эффективности их углеадсорбционной обработки

Моделями паровоздушных смесей (ПВС) для оценки сопоставительной эффективности их обработки активным углем, полученным из СКО, и активным углем на древесной основе промышленного производства марки БАУ являлись смеси с атмосферным воздухом паров н-бутанола различной концентрации. С их использованием в идентичных условиях в работе изучены

кинетика и равновесие адсорбции названных паров при комнатной температуре.

Жидкофазным объектом углеадсорбционной обработки названными поглотителями был образец сточных вод с территории коксохимического производства ОАО «Москокс», отобранный на разливе транспортирующего их за пределы территории предприятия трубопровода (выпуска № 1). Названные производственные сточные воды (ПСВ) представляют собой поверхностные стоки с указанной территории, объединенные с продувочными и промывными стоками ТЭЦ и ряда других мелких производственных сбросов предприятия. Состав этих стоков переменен по времени, концентрации и номенклатуре находящихся в них загрязняющих веществ. Согласно данным ЦЗЛ ОАО «Москокс» [104] их характеризуют показатели, представленные в табл. 2-3.

**Таблица 2-3**

**Характеристика сточных вод выпуска № 1**

№ п/п	Определяемый показатель	ПДК, мг/л	Кол-во анализов		Концентрация, мг/л		
			всего	выше ПДК	сред.	min	max
1	2	3	4	5	6	7	8
1	рН	6,5- 8,5	21	0	7,5	7,0	8,1
			24	4	7,3	2,0	10,5
2	нефтепродукты	0,05	21	21	1,49	0,28	7,95
			24	24	1,94	0,19	5,10
3	фенолы	0,001	21	21	0,094	0,004	0,291
			24	24	0,151	0,017	1,693
4	цианиды	0,05	21	1	0,01	0,00	0,08
			24	7	0,05	0,00	0,23
5	взвешенные вещества	10,75	21	21	43,00	11,00	262,00
			24	22	89,64	2,30	526,90

6	азот аммонийный	0,40	21	21	6,37	1,86	24,26
			24	22	4,57	0,30	11,20
7	прозрачность	не <13	21	2	18	8	25
			24	3	18	3	28
8	сульфаты	100	21	21	406	108	941
			24	21	222	31	453
9	железо общее	0,10	21	21	2,67	0,62	7,69
			24	24	4,33	0,13	13,53
10	хлориды	300	21	15	516	73	1644
			24	7	301	42	1650
11	сухой остаток	1000	21	18	1853	551	3670
			24	16	1347	447	5228

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

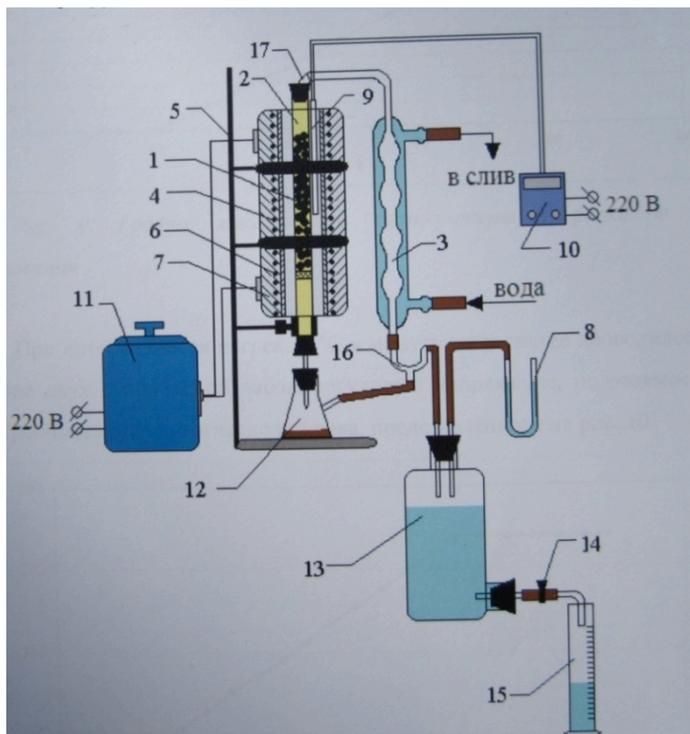
## **2.2. Экспериментальные установки и методики**

### **2.2.1. Подготовка скорлупы кокосовых орехов к термографическим исследованиям и термической переработке**

Подготовка СКО к экспериментальным исследованиям заключалась в ее обесшламливание путем ручного встряхивания на лабораторном сите продуктов ударного измельчения ее фрагментов, отсева фракции 3-7 мм с оценкой ее влажности и взвешиванием отобранного образца на аналитических весах. Для выполнения термографических испытаний тонкодисперсный продукт отсева измельчали до состояния порошка с размером частиц менее 200 мкм, из которого с использованием керамических тиглей и аналитических весов готовили образцы, размещаемые в печи дериватографа.

### **2.2.2. Карбонизация скорлупы кокосовых орехов**

Процессы карбонизации СКО исследованы в работе на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 2.3.



**Рис. 2.3. Схема установки для изучения процессов карбонизации скорлупы кокосовых орехов:**

1 – навеска испытуемого образца; 2 – реактор; 3 – обратный холодильник; 4 – электрическая печь; 5 – штатив; 6 – электрическая обмотка; 7 – теплоизоляция; 8 – U-образный манометр; 9 – термопара; 10 – милливольтметр; 11 – ЛАТР; 12 – приемник конденсата; 13 – емкость-аспиратор; 14 – тубус; 15 – мерный цилиндр; 16 – разделитель фаз; 17 – крышка реактора

При проведении экспериментов навеску (1) СКО фракции 3-7 мм массой до 50 г засыпали на опорную сетку в кварцевый (или стальной) трубчатый реактор (2) длиной 70 и внутренним диаметром около 3 (3,2) см, снабженный пришлифованными (завинчивающимися) кварцевыми (стальными) крышками со штуцерами. Реактор помещали в закрепленную на штативе (5) вертикальную керамическую трубчатую электрическую печь (4) высотой 40 и внутренним диаметром около 6 см, имеющую нихромовую обмотку (6), питаемую через ЛАТР вручную согласно имеющейся калибровке, и асбестовую теплоизоляцию (7). Температуру внутри печи в зоне карбонизации контролировали хромель-алюмелевой термопарой (9), подключенной к милливольтметру (10). Испытуемый образец нагревали с выбранной интенсивностью до необходимой температуры и выдерживали при этой температуре в течение задаваемого времени. Пары и газы термического разложения сырья, результирующие его пиролиз, отводили через штуцер верхней крышки реактора (17) и пластиковый

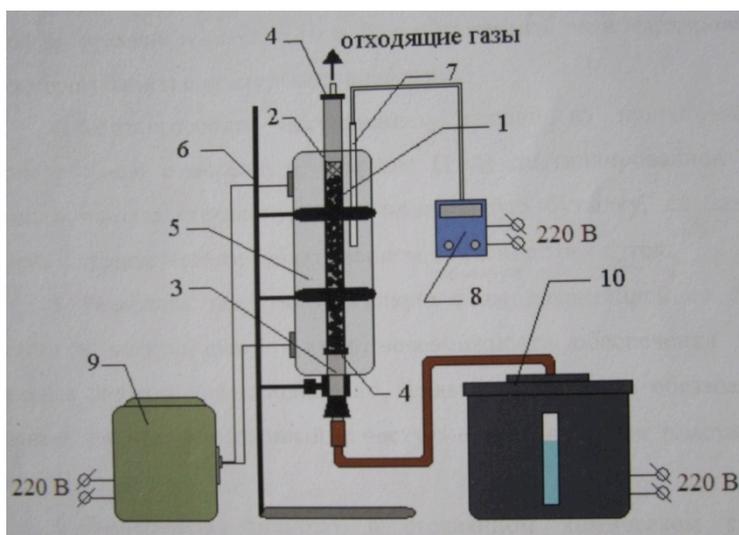
шланг в водяной холодильник (3), снабженный на его выходе отделителем (16) и приемником (12) конденсата, соединенным посредством пробки со штуцером, пластикового шланга и штуцера нижней шлифованной (завинчивающейся) крышки реактора с его внутренней полостью. Несконденсированные газы пиролиза направляли с целью оценки их объема в частично заполненную водой бутылку-аспиратор (13), снабженную резиновой пробкой с двумя штуцерами, манометром (8) и нижним тубусом с краном (14), посредством которого из аспиратора периодически сливали в мерный цилиндр (15) воду, таким образом поддерживая равенство уровней рабочей жидкости в обоих коленах манометра (8) и избегая тем самым избыточного давления в системе.

Все оборудование установки смонтировано внутри секции лабораторного вытяжного шкафа. По завершении процесса и остывании реактора полученный карбонизат извлекали, взвешивали и анализировали. Исходя из масс навески до ( $m_1$ ) и после ( $m_2$ ) карбонизации, устанавливали выход целевого продукта:  $[(m_1 - m_2) / m_1] \cdot 100 \%$ .

Для примерной оценки материального баланса процесса карбонизации измеряли объем и путем взвешивания массу конденсата, аккумулированного в сборнике (12), а также суммарный объем слитой из бутылки-аспиратора (13) воды, условно принимая его равным объему выделившихся неконденсируемых газов.

### **2.2.3. Активация карбонизата водяным паром**

Процесс переработки карбонизата, полученного из СКО в оптимальных условиях ее пиролиза, на активные угли путем активации водяным паром изучен на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 2.4.



**Рис. 2.4. Схема экспериментальной установки изучения процессов активации карбонизата скорлупы кокосовых орехов водяным паром:**

1 – навеска карбонизата, 2 – сетчатый стакан, 3 – реактор, 4 – крышки, 5 – электрическая печь, 6 – штатив, 7 – термопара, 8 – милливольтметр, 9 – ЛАТР, 10 – парогенератор

В каждом эксперименте навеску зерен карбонизата массой до 50 г (1) засыпали в трубчатый стакан (2), выполненный из латунной сетки, и опускали в стальной реактор высотой 70 и внутренним диаметром 3,2 см. Реактор снабжен крышками (4) и помещен в вертикальную керамическую трубчатую электрическую печь (5) высотой 40 и диаметром 6 см, фиксированную на штативе (6). Печь имеет обмотку (спираль) из нихромовой проволоки и асбестовую теплоизоляцию. Температуру в печи регулировали лабораторным автотрансформатором (9) с использованием имеющейся его калибровки и контролировали посредством термопары (7), подключенной к милливольтметру (8). Водяной пар с заданным расходом направляли в реактор через короткий теплоизолированный резиновый шланг и штуцер верхней крышки реактора из парогенератора (10), паропроизводительность которого была предварительно калибрована по числу его электронагревателей (ТЭНов), включенных в работу.

Процесс активации изучали для установления лучшего по сочетанию качества и выхода целевого продукта – активного угля и рациональных условий

его реализации. С этими целями сначала проводили серию экспериментов при скорости нагрева карбонизата  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до различных конечных температур при фиксированной подаче в реактор водяного пара из расчета 7 г на 1 г целевого продукта. Затем, выбрав из полученных образцов лучший, руководствуясь совокупностью показателей его выхода, пористой структуры и поглотительной способности, определяли рациональные величины интенсивности нагрева карбонизата (в интервале  $5\text{-}20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ), удельного расхода водяного пара (в пределах  $3\text{-}10\text{ г}/\text{г}$ ), конечной температуры процесса и длительности нагрева целевого продукта при этой температуре.

По завершении процесса и остывании реактора полученный активный уголь извлекали и взвешивали. По массам навески до ( $m_1$ ) и после ( $m_2$ ) активации карбонизата устанавливали выход (величину обгара) активного угля:  $[(m_1 - m_2) / m_1] \cdot 100\%$ . Для приблизительного сведения материального баланса процесса активации, реализуемого в оптимальных условиях, аналогичным охарактеризованному выше способом (см. описание операции карбонизации СКО) измеряли объем и путем взвешивания массу конденсата, аккумулированного (см. рис. 2.2) в сборнике (12), а также суммарный объем слитой из бутылки-аспиратора (13) воды, условно принимая его равным объему выделившихся неконденсируемых газов.

#### **2.2.4. Термографические исследования**

С целью оценки термического поведения использованного в работе образца СКО и целевых продуктов его охарактеризованной переработки с использованием дериватографа фирмы МОМ (Будапешт, Венгрия) на кафедре Технологии защиты биосферы РХТУ им. Д.И. Менделеева в сопоставимых условиях выполнен комплекс систематических исследований, связанных с нагреванием образцов этих материалов с интенсивностью  $9\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в защитной атмосфере азота (или гелия) и на воздухе. Целью исследований в воздушной атмосфере являлось выявление влияния несанкционированного доступа кислорода в агрегат термической переработки названных материалов.

Названный прибор позволял одновременно в течение 100 мин фиксировать для испытуемого образца изменения его температуры, массы, скорости изменения массы и тепловые превращения относительно инертного вещества – прокаленного при высокой температуре ( $> 1200$  °C) порошка  $Al_2O_3$ .

Некоторые детали существа термографических испытаний, условий их выполнения и способов оценки получаемых результатов освещены в работах [105-107].

### **2.2.5. Контакт и разделение фаз при изучении выщелачивания в воде активного угля, полученного из скорлупы кокосовых орехов**

Взаимодействие полученного из СКО активного угля с дистиллированной водой с целью установления величины его выщелачивания осуществляли путем настаивания в стеклянной колбе в течение суток с периодическим встряхиванием взятой на аналитических весах навески фрагментов полученного в оптимальных условиях адсорбента в 1 л воды. Результирующие эти эксперименты суспензии разделяли на стеклянном фильтре Шотта, после чего освобожденную от угольной взвеси воду анализировали с целью установления величин сухого (СО) и прокаленного (ПО) остатков.

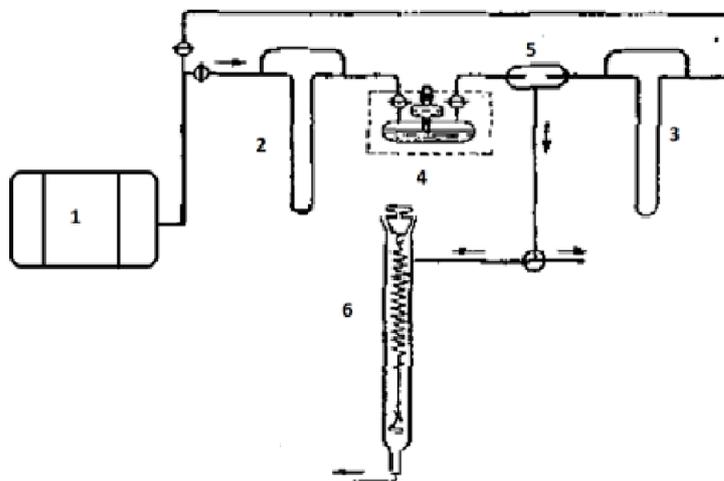
### **2.2.6. Изучение кинетики и равновесия в системах «активный уголь-ПСВ» и «активный уголь-ПВС»**

Исследования кинетики и равновесия адсорбции органических загрязняющих веществ из сточной воды с территории коксохимического производства ОАО «Москокс» активным углем, полученным из СКО, и активным углем заводского производства марки БАУ проведены при комнатной температуре в идентичных условиях перемешивания твердой и жидкой фаз в стеклянном стакане лопастной мешалкой с интенсивностью, обеспечивающей упразднение влияния на процессы внешнедиффузионного торможения ( $Re_M=2500$ ). В этих опытах использованы порошки названных адсорбентов фракции 200-400 мкм, вводимые в сточную воду дозой 5 г/л. В

процессе кинетических исследований периодически отбирали пипеткой пробы суспензии, фазы которой немедленно разделяли на фильтре Шотта. Сепарированные образцы жидкости анализировали с определением показателя ООУ.

Сопоставительные исследования кинетики и равновесия сорбции паров н-гексана из их смесей с воздухом активными углями СКО и БАУ проведены при комнатной температуре с привлечением экспериментальной установки, схема которой представлена на рис. 2.5.

Сущность экспериментов на этой установке заключалась в следующем. Нагнетаемый компрессором 1 атмосферный воздух делили на два потока, расходы которых задавали калиброванными реометрами 2 и 3. Один из этих потоков насыщали парами бутанола в устройстве 4, после чего смешивали в заданном соотношении с потоком чистого воздуха в склянке 5, обеспечивая суммарный поток с необходимой величиной  $p/p_s$ .



**Рис. 2.5. Схема лабораторной установки для изучения кинетики и равновесия адсорбционного извлечения паров летучих органических растворителей из их смесей с воздухом:**

1 – воздушный компрессор; 2, 3 – реометры; 4 – насытитель; 5 – смеситель; 6 – трубчатый проточный адсорбер с пружинными весами

Такой суммарный поток направляли в трубчатый адсорбер с закрепленной в нем кварцевой пружиной, выполняющей роль высокочувствительных и предварительно тарированных весов. К стеклянной штанге, закрепленной на крючке нижнего витка пружины, подвешена легкая, сплетенная из тонкой металлической проволоки корзиночка с помещенными в ней двумя-тремя зернами адсорбента. Поглощение этим адсорбентом паров бутанола обуславливает некоторое растяжение пружины, которое фиксировали не показанным на рис. 2.5 специальным измерительным прибором – катетометром КМ-6, объектив которого перед каждым измерением предварительно фокусировали на оконечность крючка нижнего витка пружины.

### **2.3. Аналитические методики**

В каждом эксперименте по термической переработке сырья и ее целевых продуктов оценен выход получаемых материалов, выраженный в % от массы использованного для эксперимента объекта. Оценка качества полученных карбонизатов и активных углей осуществлена в работе на основании результатов определения ряда их показателей: насыпной плотности, механической прочности, суммарного объема пор по воде, объемов сорбирующих пор по ряду молекулярных щупов, адсорбционной способности по красителю метиленовому голубому и йоду и т.п. С этой целью привлечен ряд действующих стандартов, технических условий и методических инструкций, а также оборудование центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Существо такой оценки освещено ниже.

#### **2.3.1. Определение содержания влаги**

Влагосодержание исследуемых материалов оценено по стандарту [108].

При выполнении каждого определения в предварительно высушенные и взвешенные с точностью до 0,0002 г стеклянные бюксы с крышками брали навески образца массой около 1 г. Бюксы с навесками и крышками помещали в разогретый до 105-110 °С сушильный шкаф и высушивали навески при этих

температурах в течение 1 часа. Затем бюксы закрывали крышками, вынимали из шкафа, охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивали.

Содержание влаги  $W$  (в %) определяли по формуле

$$W = (m_1 - m_2) \cdot 100 / (m_1 - m), \quad (2.1)$$

где  $m$ ,  $m_1$  и  $m_2$  – массы (в граммах) соответственно пустого бюкса с крышкой, а также бюкса с крышкой и навеской перед высушиванием и после него.

За конечный результат принимали среднее арифметическое двух параллельных определений при условии расхождения между ними не более 0,3 % для продуктов с влажностью до 10 %, 0,4 и 0,5 % для продуктов с влажностью 1—25 и 25-30 % соответственно.

### 2.3.2. Определение насыпной плотности

Насыпная плотность сырья, полупродуктов и целевых материалов определена в соответствии со стандартом [109].

При выполнении каждого определения пробу зернистого материала объемом 120-140 см<sup>3</sup>, высушенную до постоянной массы, засыпали до краев в бункер плотномера. Затем включали электропривод плотномера, обеспечивая вращение его кулачка с частотой 100-200 об/мин. и обрабатывали пробу до тех пор, пока материал прекращал высыпаться из бункера. После этого извлекали мерную емкость из держателя и определяли массу материала с точностью до 0,1 г.

Насыпную плотность  $\rho_i$  материала (в г/дм<sup>3</sup>) рассчитывали по формуле:

$$\rho_i = 10\rho(100 - W) / 100, \quad (2.2)$$

где  $\rho$  - насыпная плотность материала, высушенного до постоянной массы (численно равная определенной с точностью до 0,1 г массе),  $W$  – влажность исходного материала в %.

За окончательный результат согласно ГОСТ 16190-70 принимали среднее арифметическое значение трех определений при условии, что расхождение

между определениями не превышало 1,5 % абс. от среднего арифметического значения.

### 2.3.3. Определение суммарного объема пор

Данные определения выполнены в соответствии со стандартом [110] с использованием дистиллированной воды.

Для выполнения определения навеску материала объемом  $10 \pm 0,1 \text{ см}^3$  высыпали через воронку в стеклянную коническую колбу, добавляя затем в нее  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Содержимое колбы кипятили в течение  $15 \pm 1$  минут, после чего добавляли в колбу дистиллированную воду до исходного объема и охлаждали суспензию до комнатной температуры, орошая наружные стенки колбы струей воды из-под крана.

После этого содержимое колбы выливали, избегая потерь, в воронку Бюхнера с уложенным на ее дне бумажным фильтром и, включив секундомер, обезвоживали навеску при разрежении  $60 \pm 5 \text{ мм. рт. ст.}$  По истечении трех минут отключали вакуум, быстро и без потерь ссыпали гранулы навески с поверхности фильтра и взвешивали их в течение не более трех минут с момента отключения вакуума с погрешностью не более  $0,01 \text{ г.}$

Суммарный объем пор  $V$  (в  $\text{см}^3/\text{г}$ ) вычисляли по формуле:

$$V_s = (m_1 - m) / m\rho, \quad (2.3)$$

где  $m$  и  $m_1$  – массы (в г) соответственно сухого и влажного материала,  $\rho$  – плотность воды, принятая равной  $1 \text{ г/см}^3$  для любой комнатной температуры до  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ .

За результат испытаний принимали среднее арифметическое значение двух параллельных определений при условии, что расхождение между ними при доверительной вероятности  $0,95$  не превышало  $4 \%$  относительно меньшего значения.

### 2.3.4. Определение прочности при истирании

Эти показатели определены в работе в соответствии со стандартом [111]. При выполнении каждого определения высушенную пробу зернистого материала объемом 120-130 см<sup>3</sup> отсеивали по ГОСТ 16187-70 на сите № 10 вибросита в течение 1 мин. После отсеивания из пробы отбирали две навески по 1/20 части массы 1 л материала, взвешивая их с точностью до 0,1 г.

Одну из этих навесок засыпали в первый барабан прибора для определения прочности с предварительно вложенным в него стальным стержнем (масса 1200 г, диаметр 50 мм, длина 78 мм). На этот барабан навинчивали до упора второй, также снабженный аналогичным стержнем барабан, и засыпали в него вторую навеску испытуемого материала. На второй барабан фиксировали третий пустой барабан и завинчивали его крышкой. Собранные таким образом барабаны (каждый диаметром и длиной 80 мм) помещали в прибор и вращали с частотой 75 об/мин. в течение трех минут. По истечении этого времени обесточивали прибор, разгружали барабаны и просеивали на названном сите их содержимое, взвешивая затем остатки на сите.

Для вычисления прочности  $\Pi$  испытуемого материала (в %) использовали формулу:

$$\Pi = 100 \cdot m / M, \quad (2.4)$$

где  $M$  и  $m$  - масса (в г) навески оставшегося при просеивании на сите материала соответственно до и после его испытания на истирание.

За итоговый результат принимали среднее арифметическое двух определений, выполненных в ходе одновременных параллельных испытаний при условии, что расхождение между их результатами не превышает 3 %.

### 2.3.5. Определение сорбционной активности по йоду

Сорбционная активность по молекулярному йоду оценена в соответствии с [112].

При выполнении определений навеску высушенного угля массой 1 г, взятую с погрешностью не более 0,002 г, помещали в коническую колбу и добавляли туда 100 мл 0,1 н раствора йода. Колбу закрывали пробкой и взбалтывали ее содержимое через каждую минуту в течение 30 минут, после чего оставляли колбу в спокойном состоянии на 5 минут. Затем из колбы с осветленным раствором йода отбирали пипеткой, избегая увлечения частиц угля, 10 мл раствора и титровали его 0,1 н раствором тиосульфата натрия до слабо желтой окраски. После этого прибавляли 1 мл 0,5 % раствора крахмала и продолжали титрование до обесцвечивания раствора, фиксируя объем израсходованного на титрование раствора.

Параллельно проводили холостой опыт. С этой целью брали пипеткой 10 мл 0,1 н раствора йода и титровали их 0,1 н раствором тиосульфата натрия так же, как осветленный раствор йода, замечая объем  $v_0$  раствора, потраченного на титрование.

Сорбционную активность  $A$  (в %) испытуемого угля по йоду вычисляли с использованием выражения:

$$A = (v_0 - v) \cdot K \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot 100 / 10 \cdot m, \quad (2.6)$$

где  $v_0$  и  $v$  - объемы точно 0,1 н раствора тиосульфата натрия (в мл), пошедшие на титрование 10 мл соответственно исходного 0,1 н раствора йода и осветленного испытуемым углем раствора йода;  $K$  – поправочный коэффициент для нормальности 0,1 н раствора тиосульфата натрия; 0,0127 – масса (в г) йода, соответствующая 1 мл точно 0,1 н раствора тиосульфата натрия;  $m$  – навеска сухого активного угля, г.

За результат принимали среднее арифметическое двух параллельных определений при условии, что расхождение между ними не превышало 5 %.

Следует отметить, что существует прямая зависимость между йодным числом и удельной поверхностью активированного угля. Атомный радиус йода 0,136 нм, ионный радиус (для  $I^-$ ) 0,206 нм, молекула двухатомна, длина связи

0,266 нм [113]. Йод можно рассматривать как «молекулярный щуп» с размером молекулы около 0,5 нм [114]. Отсюда следует, что по величине поглощения йода можно судить о наличии в адсорбенте микропор с эффективными диаметрами более 0,5 нм и выделяемых иногда супермикропор с эффективными диаметрами от 0,7 до 1,6 нм [6] (согласно же другим источникам, например [7], – о наличии микропор с эффективными диаметрами 0,6-1,5 нм).

### **2.3.6. Определение сорбционной активности по красителю метиленовому голубому**

Адсорбция метиленового голубого – количество миллиграммов красителя, поглощённое одним граммом активного угля из раствора этого красителя. Размер молекулы метиленового голубого – 1,5 нм [7]. Показатель адсорбции метиленового голубого позволяет судить о поверхности активированного угля, образованной порами с диаметром более 1,5 нм [115], то есть о содержании мезопор, имеющих большие размеры – 1,5-50 нм.

Существо методики определения способности активного угля к осветлению раствора метиленового голубого сводилось к следующему [12]. Подлежащий испытанию уголь, высушенный при  $110 \pm 3$  °С в течение 3 ч, в количестве ~0,1 г взвешивали с точностью до 0,01 г и помещали в колбу с притертой пробкой емкостью 50 мл, прибавляли из бюретки 10 мл 0,15 %-ного водного раствора метиленового голубого (ГОСТ 5801-53) и взбалтывали в течение 5 мин. Если первые 10 мл этого раствора не обесцвечивались в течение 5 мин, то изначально в колбу заливали 5 мл названного раствора. Если же указанные первые 10 мл обесцвечивались, то в колбу продолжали прибавлять раствор метиленового голубого по 1 мл до не исчезающей в течение 5 мин. синей окраски раствора.

Осветляющую способность угля вычисляли в процентах к условно принятой величине осветляющей способности такого угля, 0,1 г которого

обесцвечивает 20 мл 0,15 %-ного водного раствора метиленового голубого. Осветляющая способность такого угля условно принята за 100 %. Для расчета осветляющей способности  $E$  (в %) использовали формулу  $E = 5n$ , где  $n$  – объем раствора метиленового голубого (в мл), обесцвеченный навеской испытуемого угля в 0,1 г; 5 – коэффициент (100/20). Осветляющую способность вычисляли с точностью до 1 %. За результат принимали среднее из двух параллельных определений при расхождении, не превышающем 5 %.

### 2.3.7. Определение зольности

Данные определения осуществлены в работе, руководствуясь требованиями стандарта [116].

Для проведения каждого определения в два тигля, предварительно прокаленных и взвешенных с точностью до 0,0002 г, помещали по примерно 1 г растертого в порошок образца. Тигли с навесками ставили на под холодной (или нагретой до 300 °С) муфельной печи в зону устойчивой температуры 800±25 °С. Область этой зоны определяли предварительно при полном накале муфельной печи. Затем закрывали дверцу муфельной печи и, постепенно увеличивая температуру в ее рабочем пространстве, прокаливали образец при 800±25 °С в течение 2-2,5 часов. Затем тигли с зольным остатком вынимали из печи и охлаждали сначала на воздухе в течение 5 минут, а затем в эксикаторе, после чего тигли взвешивали с точностью до 0,0002 г.

Зольность  $X$  в процентах вычисляли по формуле:

$$X = (m \cdot 100 \cdot 100) / [m_1(100 - x_1)], \quad (2.8)$$

где  $m$  – масса остатка после прокаливания, г;  $m_1$  – масса навески образца, взятая для испытания, г;  $x_1$  – содержание влаги в испытуемой пробе, %.

За результат испытания принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до 0,1 %, при условии расхождения между параллельными определениями зольности одной пробы не более 0,2, 0,3 и 0,4 % для материалов с зольностью соответственно до двух, пяти и десяти процентов.

### 2.3.8. Оценка пористой структуры

Пористую структуру исследуемых углеродных материалов при текущих массовых определениях оценивали с привлечением метода «молекулярных щупов», используя расчетные показатели объема сорбирующих пор  $V_s$  при поглощении ими при комнатной температуре насыщенных паров  $H_2O$ ,  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$  эксикаторным методом, кипячения в воде навесок адсорбентов при установлении величин их суммарной пористости по воде  $V_\Sigma$ , используя при этом величины поглощения йода и красителя метиленового голубого (метиленовой сини) из их растворов, полученные приемами, охарактеризованными выше [12]. Для оценки пористой структуры целевых продуктов термической переработки СКО, полученных в оптимальных условиях, дополнительно привлечен метод низкотемпературной адсорбции азота [11] с использованием автоматизированного оборудования центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Адсорбционную ёмкость  $V_s$  углеродных поглотителей по воде, четырёххлористому углероду и бензолу определяли количеством насыщенного пара каждого из этих веществ, адсорбированным в условиях равновесия (обеспечиваемого в эксикаторе) и отнесённым к навеске угля. Следует подчеркнуть, что имеются и отличные от эксикаторного приемы определения этих величин [12].

Определения суммарного объема пор  $V_\Sigma$  выполнены в соответствии с [12] и стандартом [110]. Навеску частиц материала объемом  $10 \pm 0,1 \text{ см}^3$  засыпали через воронку в стеклянную коническую колбу, добавляя затем в нее  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Содержимое колбы кипятили в течение  $15 \pm 1$  минут, после чего доводили до исходного объема дистиллированной водой и охлаждали суспензию до комнатной температуры, орошая с наружи стенки колбы водопроводной водой. После этого содержимое колбы выливали, избегая потерь, в воронку Бюхнера с уложенным на ее дне бумажным фильтром и,

включив секундомер, обезвоживали навеску при разрежении  $60 \pm 5$  мм. рт. ст. По истечении трех минут отключали вакуум, быстро и избегая потерь ссыпали частицы навески с поверхности фильтра и взвешивали их в течение не более трех минут с момента отключения вакуума с погрешностью, не превышающей 0,01 г. Суммарный объем пор  $V_{\Sigma}$  (в  $\text{см}^3/\text{г}$ ) вычисляли по формуле  $V_{\Sigma} = (m_1 - m) / m\rho$ , где  $m$  и  $m_1$  – массы (в г) соответственно сухого и влажного материала,  $\rho$  – плотность воды, принятая равной  $1 \text{ г}/\text{см}^3$  для любой комнатной температуры до  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ . За результат испытаний принимали среднее арифметическое значение двух параллельных определений при условии, что расхождение между ними при доверительной вероятности 0,95 не превышало 4 % относительно меньшего значения.

### **2.3.9. Газохроматографическое определение общего и органического углерода (ООУ) в сточной воде**

Сущность метода анализа сточных вод на содержание общего и органического углерода, заимствованного кафедрой ТЗБ МХТИ им. Д.И. Менделеева в ЦЗЛ ПО «Нижнекамскнефтехим», заключается в хроматографическом разделении смеси из воздуха и  $\text{CO}_2$ , полученной в результате окисления пробы сточной воды, содержащей окисляемые органические загрязняющие вещества, с последующей индикацией процесса разделения детектором хроматографа по теплопроводности.

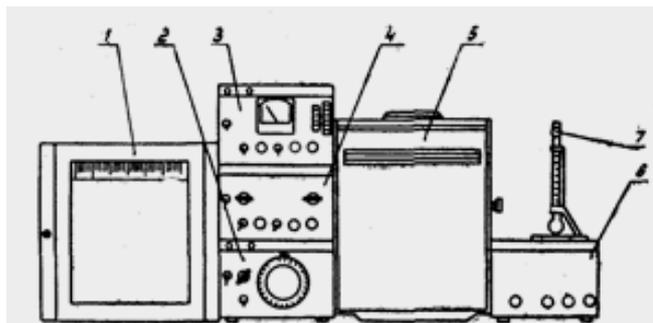
В качестве окислителя примесей при анализе использован персульфат калия в виде насыщенного раствора. Процессы окисления проведены в герметичном реакторе, выполненном из нержавеющей стали, в кислой среде при повышенном давлении и температуре на уровне  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Реактор состоит из корпуса и навинчивающейся на него крышки. Крышка имеет внутри полость и снабжена отверстием для размещения мембраны и штуцерами, через которые заливали воду для ее охлаждения.

Для нагрева реактора служит цилиндрическая электрическая печь с обмоткой из нихромовой проволоки, теплоизолированной шнуровым асбестом.

Температуру в печи регулируют подключенным к обмотке лабораторным автотрансформатором и измеряют ртутным термометром или термопарой, соединенной с потенциометром. Электрическая печь калибрована по температуре при подаче на обмотку напряжения различной величины (для обеспечения в реакторе 250 °С это напряжение составляет 50 вольт).

Анализ проведен с использованием газового хроматографа «Цвет 500М», компоновку которого характеризует рис. 2.6.



**Рис. 2.6. Хроматограф «Цвет 500М»:**

1- потенциометр; 2 - блок программирования; 3 – блок управления; 4 - блок усилителя постоянного тока или измеритель малых токов (ИМТ– 0,5); 5 – блок анализатора; 6 – блок подготовки газов; 7 - пенный расходомер

При выполнении измерений соблюдены следующие условия детектирования: температуры (°С) термостата колонок – 40, испарителя проб – 120, детектора – 60, ток моста детектора – 100 мА, расход газа-носителя (водорода) – 20 л/мин, объем вводимой пробы – 1,0 мл.

Реактор перед опытом промывали дистиллированной водой и ее же заливали через штуцеры внутрь крышки реактора для ее охлаждения в процессе нагревания реактора, соединяя затем между собой штуцеры резиновым шлангом. В специальное отверстие крышки вставляли мембрану из термостойкой силиконовой резины толщиной 2-3 мм.

Печь, предназначенную для нагрева реактора окисления, включали в сеть через трансформатор и ожидали ее разогрева до 250 °С.

В реактор окисления с помощью шприца вводили 1 мл пробы анализируемой сточной воды, 1,5 мл свежеприготовленного насыщенного раствора персульфата калия и три капли концентрированной фосфорной кислоты. Затем реактор герметично закрывали навинчивающейся крышкой и вставляли его ровно на 3 минуты в печь, разогретую до 250 °С. После этого нагрев печи выключали, вынимали реактор за резиновый шланг, соединяющий штуцера крышки, и охлаждали его снаружи потоком холодной воды в течение 2-х минут. После охлаждения крышку реактора промокали фильтровальной бумагой и, проколов иглой шприца резиновую мембрану крышки реактора отбирали в шприц газовую фазу, придерживая конец поршня шприца во избежание его выталкивания под давлением в реакторе. Отобранную пробу в количестве 1 мл вводили шприцем в испаритель хроматографа, фиксируя на диаграммной ленте самопишущего прибора появляющийся пик диоксида углерода. Аналогично проводили холостой опыт с пробой дистиллированной воды, не содержащей органических соединений.

Общее содержание углерода в анализируемой пробе определяли, пользуясь имеющимся калибровочным графиком, по высоте пиков диоксида углерода, измеренных при рабочем и холостом опытах:

$$C_{\text{OOU}} = f(H_{\text{CO}_2} - H^*_{\text{CO}_2}),$$

где  $H_{\text{CO}_2}$  - высота пика диоксида углерода, определенная при рабочем опыте, мм;  $H^*_{\text{CO}_2}$  - высота пика диоксида углерода, замеренная при холостом опыте.

При содержании в пробе органического углерода свыше 400 мг/л методикой рекомендовано проводить ее разбавление непосредственно в реакторе. Для разбавления в реактор помещают 0,1÷0,5 мл подлежащей анализу пробы сточной воды, и объем пробы доводят до 1 мл дистиллированной водой. При вычислении результатов анализа разбавление учитывают.

Определение содержания неорганического углерода ведут без применения окислителя. В реактор пипеткой вносят 1 мл пробы сточной воды, добавляют пять капель концентрированной фосфорной кислоты, закрывают

реактор и далее проводят нагрев, охлаждение и определение количества диоксида углерода аналогично описанному выше по калибровочному графику.

Содержание органического углерода в сточной воде ( $C_{Oy}$ ) вычисляют как разность концентрации общего ( $C_{Ooy}$ ) и неорганического ( $C_{Hy}$ ) углерода:

$$C_{Oy} = C_{Ooy} - C_{Hy}.$$

### **2.3.10. Определение сухого и прокаленного остатков**

Сухим остатком называют твердый продукт выпаривания и последующей сушки при 105 °С предварительно профильтрованной сточной воды [117]. При выполнении определений такую воду в фарфоровой чашке в объеме 200 мл выпаривали досуха на водяной бане и высушивали остаток в сушильном шкафу до постоянной массы при 105 °С. Содержание  $x$  сухого остатка (в мг/л) находили по выражению  $x = (a - b) \cdot 1000/V$ , где  $a$  – масса чашки с сухим остатком, мг;  $b$  – масса пустой чашки, мг;  $V$  – объем анализируемой сточной воды, мл.

При установлении прокаленного остатка сухой остаток в фарфоровой чашке прокаливали в муфельной печи при ~600 °С до постоянной массы, периодически охлаждая его в эксикаторе и взвешивая. Для вычисления его содержания в сточной воде использовали то же выражение, в котором величина  $a$  представляла собой массу чашки с прокаленным остатком.

## **2.4. Особенности оценки результатов выполненных определений и их достоверность**

Точность выполненных в работе измерений и определений, связанных в основном с операциями взвешивания на аналитических весах, продиктована точностью охарактеризованных выше аналитических методик, большинство которых представляет собой государственные стандарты и находит широкое использование в исследовательской практике химических лабораторий. Это априорно предопределяет достаточно высокую надежность получаемых результатов. Охарактеризованные ниже экспериментальные результаты,

отражающие выход целевых продуктов пиролиза сырья и активации полученных карбонизатов водяным паром, представляют собой средние арифметические величины определений, осуществленных в двух-трех однотипных операциях, последовательно выполненных в идентичных условиях. Расхождения в величинах этих определений находились в пределах ~0,2-12,3 %. Повышенные значения величин этих расхождений связаны, в основном, с такими трудно управляемыми явлениями, как пылеобразование при извлечении из реакторов твердых продуктов термической переработки испытуемых материалов, спекание в ряде случаев этих продуктов с внутренними стенками стальных и кварцевых реакторов, коррозионный износ последних и сложность отделения продуктов коррозии от получаемых углеродных материалов.

Следует подчеркнуть относительную приближенность определяемых величин сухих остатков, так как при высушивании остатка гидрокарбонаты могут превращаться в карбонаты с выделением  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [117,118], а содержание органических примесей ограничено таковыми, имеющими температуры кипения заметно выше  $105^\circ\text{C}$ , нелетучими с водяным паром и не разлагающимися при указанной температуре.

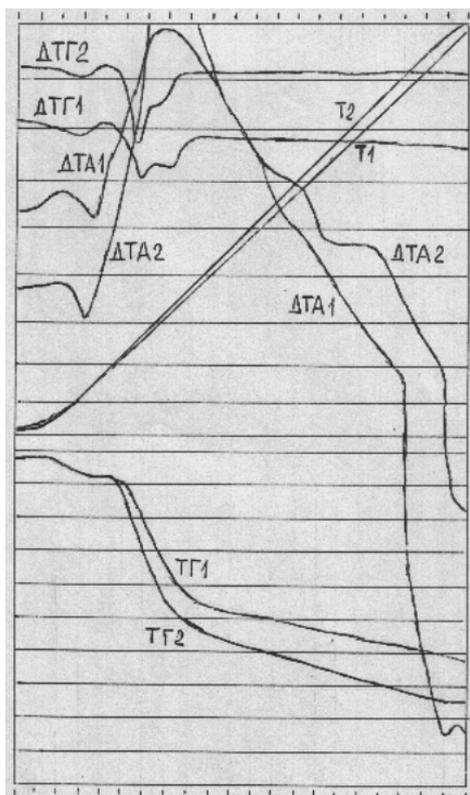
Определенную условность, значение которой в работе четко не оценено в силу ряда существенных трудностей, имеет допущение равенства суммарного объема слитой из бутылки-аспиратора воды объему неконденсируемых газов, выделяющихся в процессах пиролиза сырьевых материалов и активации водяным паром полученных карбонизатов.

### Глава 3. Обоснование рациональных условий осуществления ключевых стадий переработки СКО на активные угли

Начальный этап исследований в работе преследовал цель получения ориентировочной оценки целесообразного уровня термического воздействия на сырье с целью его пиролиза. Удобным и результативным средством для этого является термография.

#### 3.1. Термографическое исследование скорлупы кокосовых орехов

На рис. 3.1 представлены термограммы порошка с частицами размером менее 200 мкм, полученного дроблением с последующими измельчением и рассевом из скорлупы кокосовых орехов (СКО).



**Рис. 3.1. Термограммы СКО в атмосферах азота (1, навеска образца 345,5 мг) и воздуха (2, навеска образца 367,3 мг), шкала ТГ 500 мг**

Кривая ТГ1 рис. 3.1 образца СКО, прокаленного в атмосфере азота, свидетельствует, что от комнатной температуры до  $\sim 40$  °С изменения массы отсутствуют. Далее до  $\sim 140$  °С имеет место с начала плавно ускоряющаяся, а затем также плавно замедляющаяся потеря массы в количестве около 8,68 %, очевидно связанная с потерей образцом влаги. В интервале  $\sim 140$ -190 °С сокращение массы крайне ничтожно, выше же  $\sim 190$  °С интенсивность потери массы, прогрессивно увеличиваясь, достигает максимального значения вплоть до  $\sim 340$  °С, чуть сокращаясь в районе  $\sim 280$  °С. Потеря массы на участке

~190-340 °С составляет ~44,86 %. Выше ~340 °С термогравиметрическая кривая демонстрирует резкое и прогрессирующее сокращение скорости термического разложения испытуемого образца вплоть до ~560 °С, становящееся практически линейным в интервале ~560-780 °С и вновь прогрессивно ускоряющееся вплоть до ~900 °С. В интервалах ~340-560, 560-780 и 780-900 °С убыль массы соответствует ~16,21, 9,12 и 6,66 % соответственно. Суммарная потеря образцом массы в течение испытания составляет ~86,24 %. Из охарактеризованных данных следует также, что потеря образцом массы, обуславливающая выход карбонизата при температурах 200, 300, 400, 500, 600, 700 и 800 °С, может составлять 10,91-42,31-61,74-69,22-75,2-78,93 и 82,67 % соответственно.

Зависимость ДТГ1 от температуры и времени прокаливания демонстрирует подтверждение фиксируемой кривой ТГ1 потери массы в области температур от комнатной до ~140 °С в виде отклонения вниз от основной линии с минимумом, соответствующим ~110 °С. В области ~140-190 °С кривая ДТГ1 имеет два перекрывающихся отклонения той же направленности и примерно одинаковой площади с минимумами при ~260 и 320 °С, относящихся к участкам максимальной потери массы. Дальнейший ход кривой ДТГ1 демонстрирует ее следование основной линии и, начиная с ~620 °С, слабое, но прогрессирующее отклонение вниз от основной линии вплоть до ~900 °С.

Кривая ДТА1 характеризуемого образца СКО практически от комнатной температуры демонстрирует экзотермическое отклонение, перекрываемое в температурной области обезвоживания испытуемого материала эндотермическим эффектом с минимумом, соответствующим ~120 °С. Возрастающую экзотермику термической деструкции образца характеризуют перегиб при ~215 °С и плавный максимум при ~320 °С. Выше ~320 °С кривая ДТА1 демонстрирует резкое падение с перегибами при ~520 и 630 °С, а после ~780 °С крайне стремительное (обрывное) падение с несколько замедляющим

его перегибом при  $\sim 800$  °С, завершаемым при  $\sim 860$  °С перекрывающим названное падение небольшим экзотермическим превращением с максимумом при  $\sim 870$  °С.

Остаток в тигле (массой 36,46 мг) после остывания печи прибора до комнатной температуры представляет собой тонкий порошок бело-серого цвета.

Кривая ТГ2 рис. 3.1, полученная при нагревании образца СКО в воздушной атмосфере, демонстрирует потерю образцом массы в размере  $\sim 8,17$  % в области температур  $\sim 45-140$  °С, переходящую последовательно в менее интенсивную потерю при  $\sim 140-220$  °С ( $\sim 4,08$  %), максимально интенсивную в интервале  $\sim 220-270$  °С ( $\sim 44,92$  %) и менее значительную по величине ( $\sim 31,21$  %) и интенсивности потерю при  $\sim 270-337$  °С. Выше  $\sim 337$  °С образец теряет массу еще менее интенсивно: на участке  $\sim 337-590$  °С эта интенсивность прогрессивно сокращается, а на участке  $\sim 590-860$  °С убывает линейно. Убыль массы на этих участках составляет  $\sim 24,5$  и  $\sim 13,61$  % соответственно. Выше  $\sim 860$  °С масса образца не претерпевает изменений, свидетельствуя о прекращении его окисления и образовании зольного остатка. Суммарная потеря образцом массы за весь период его термоокислительной деструкции в печи дериватографа составляет  $\sim 98,56$  % и существенно превышает таковую образца СКО, нагретого в защитной атмосфере (разница около  $12,32$  %).

Наряду с этим масса раскаленного остатка, фиксируемая кривой ТГ2 термограммы ( $\sim 5,3$  мг или  $\sim 1,44$  %), существенно ниже таковой, определенной взвешиванием остывшего тигля на аналитических весах ( $\sim 17,3$  мг или  $\sim 4,71$  %), что указывает на вероятно продолжающиеся в остатке процессы окисления при остывании тигля в печи дериватографа. Сам остаток представлен отдельными серо-белыми пылинками, высыпавшимися при постукивании опрокинутого тигля о твердую поверхность. Таким образом, содержание золы в испытанном образце СКО вероятно близко  $\sim 4,71$  %.

При относительно низких температурах кривая ДТГ2 образца СКО имеет небольшое отклонение вниз от основной линии с минимумом при  $\sim 108$  °С, соответствующее участку обезвоживания на кривой ТГ2 и переходящее через возврат к основной линии в сливающееся в единое двойное отклонение вниз с минимумами при  $\sim 250$  и  $\sim 335$  °С (причем последнее из них, примерно втрое меньшее первого по площади, перекрывает первое), соответствующее участку кривой ТГ2 с наиболее интенсивной потерей массы. Иных отклонений вплоть до  $\sim 900$  °С кривая ДТГ2 не фиксирует, следуя основной линии.

Кривая ДТА2 в своем начале фиксирует слабое экзотермическое отклонение, начинающееся практически с комнатной температуры и перекрываемое соответствующей обезвоживанию образца эндотермикой с четко выраженным минимумом при  $\sim 120$  °С, плавно превращающуюся с перегибом при  $\sim 220$  °С весьма обширное экзотермическое превращение, столь значительное, что кривая ДТА2 покидает поле термограммы и не дает возможности четкого определения характера этого превращения в области его максимума и установления соответствия последнего конкретной температуре. Нисходящая ветвь этого превращения, судя по кривой ДТА2, имеет прогрессивно замедляющийся характер вплоть до  $\sim 590$  °С. Выше  $\sim 590$  °С нисходящая ветвь этой кривой демонстрирует прогрессивное двухступенчатое падение (на участках  $\sim 590-620$  и  $\sim 620-645$  °С), затем некоторое сокращение интенсивности этого падения на участке  $\sim 645-730$  °С. Вслед за этим участком следует участок существенно более интенсивного падения кривой ДТА2 в области  $\sim 730-810$  °С, затем участок несколько меньшей интенсивности такого падения в области  $\sim 810-855$  °С, вслед за которым падение кривой ДТА2 носит обрывной характер вплоть до  $\sim 880$  °С. Далее кривая ДТА2 демонстрирует падение гораздо меньшей интенсивности. В целом форма нисходящей ветви кривой ДТА2 позволяет утверждать, что в испытуемом образце, начиная с

температуры, близкой 780 °С, имеет место весьма значительное эндотермическое превращение.

Сопоставление термограмм СКО, полученных при ее нагревании в атмосфере азота и воздуха, позволяет констатировать близкую схожесть форм их кривых ТГ, ДТГ и ДТА. Более или менее существенные расхождения касаются формы кривых ТГ и ДТА в температурной области выше ~500 °С. Они свидетельствуют о существенных различиях механизмов распада анализируемого материала, нагреваемого в защитной и окислительной атмосферах.

Изложенные результаты указывают, что содержание влаги в воздушно сухих порошках СКО несколько превышает 8 %, составляя  $[(8,68+8,17)/2] = 8,425$  %. Они свидетельствуют также о необходимости экспериментального изучения термической переработки СКО в защитной атмосфере, гарантирующей больший выход целевого продукта. При этом наиболее целесообразно выполнение исследований пиролитической деструкции СКО при температурах не ниже 350 °С, а именно в области выше ~500 °С, где отмечены названные выше различия и где максимально очевидна возможность обеспечения наиболее рационального сочетания величин параметров, влияющих на показатели качества и выход целевого продукта этой стадии производства активных углей из данного сырья методом парогазовой активации. Наряду с этим преимущественное внимание, как следует из литературных данных [119-121], следует обратить на область температур, близких 500-600 °С. Случайные непродолжительные поступления воздуха в пиролитический реактор могут сократить ожидаемый выход карбонизата при названных выше температурах на величины, не превышающие 12,45 % даже при 900 °С.

### **3.2. Установление рациональных условий пиролиза скорлупы кокосовых орехов**

Изучение рациональных условий переработки скорлупы кокосовых орехов на углеродные адсорбенты методом парогазовой активации выполнены с использованием лабораторных пиролитических установок, охарактеризованных в главе 2 (раздел 2.2.2). Цель этих исследований заключалась в установлении значений ключевых параметров управления процессами пиролиза скорлупы кокосовых орехов и активации получаемых пиролизом карбонизатов водяным паром, обеспечивающих при минимальных энергетических затратах на реализацию процесса получение целевых продуктов (карбонизатов и активных углей) с удовлетворительным ансамблем показателей качества, сопряженным с максимально возможным выходом.

Ограниченность в доступных источниках научно-технической информации детализированных сведений о рациональных условиях карбонизации СКО обуславливает необходимость экспериментального исследования влияния ключевых факторов этого процесса (интенсивности нагревания сырья до конечной температуры, длительности его обработки при этой температуре, а также уровня последней) на рациональное сочетание показателей качества и выхода целевого продукта. При этом, исходя из охарактеризованных выше данных термографических испытаний образца скорлупы кокосовых орехов и литературной информации [122,123], отправным значением конечной температуры ее пиролиза выбраны 700 °С. Именно при этой температуре подробно изучено влияние интенсивности нагрева (в пределах 5-15 °С/мин) и длительности обработки (в интервале 30-300 мин) воздушно-сухого сырья (содержание влаги  $8,425 \pm 0,255$  %) в виде зерен фракции 3-7 мм (по минимальному поперечнику) с насыпной плотностью 0,63 г/см<sup>3</sup> на названные показатели получаемых карбонизатов. Масса навески зерен

СКО составляла в каждом из сопоставляемых экспериментов этой серии  $20 \pm 0,1$  г.

### 3.2.1. Влияние скорости подъема температуры

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-15 °С/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные табл. 3-1.

**Таблица 3-1**

#### **Технические характеристики продуктов пиролиза СКО при их нагревании с различной интенсивностью до 700 °С**

Показатель	Интенсивность нагрева, °С/мин.:		
	5	10	15
Поглотительная способность [см <sup>3</sup> /г]/[мг/г] по:			
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	0,14/123	0,13/114	0,127/112
Н <sub>2</sub> О	0,06/60	0,07/70	0,077/77
ССl <sub>4</sub>	0,06/96	0,04/64	0,02/32
J <sub>2</sub> , %	7,62	17,78	21,13
МГ, мг/г	4,1	4,3	4,6
Выход, %	29,45	34,85	39,25

Из данных табл. 3-1 следует, что в названных условиях пиролиза наиболее целесообразна карбонизация СКО при ее нагреве с интенсивностью 15 °С/мин.

### 3.2.2. Влияние длительности воздействия температуры

Результаты оценки воздействия на целевые продукты, получаемые нагреванием СКО с интенсивностью 15 °С/мин, времени пиролиза при 700 °С сведены в табл. 3-2.

Таблица 3-2

**Технические характеристики карбонизатов, полученных при пиролизе  
СКО со скоростью нагревания 15 °С/мин до 700 °С и различной  
длительности обработки при этой температуре**

Показатель	Время выдержки, мин.:				
	30	60	120	180	300
Поглотительная способность [см <sup>3</sup> /г]/[мг/г]					
по:					
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	0,11/97	0,12/105	0,14/123	0,16/141	0,135/119
Н <sub>2</sub> О	0,08/80	0,09/90	0,12/120	0,15/150	0,145/145
ССl <sub>4</sub>	0,036/57	0,03/49	0,038/61	0,031/49	0,038/61
J <sub>2</sub> , %	21,6	29,4	33,0	40,3	31,8
МГ, мг/г	3,6	4,2	5,3	5,3	5,3
Выход, %	38,15	32,35	28,00	25,00	22,50

Сопоставление данных табл. 3-2 свидетельствует о наибольшей целесообразности термообработки СКО при указанной температуре в течение 180 мин.

### 3.2.3. Влияние уровня температуры

Результаты серии экспериментов данной направленности, выполненных при конечных температурах пиролиза СКО, составляющих 650, 700 и 750 °С, сведены в табл. 3-3.

Таблица 3-3

**Технические характеристики продуктов пиролиза СКО при скорости ее нагрева 15 °С/мин. до различных температур с выдержкой при конечной температуре в течение 180 мин**

Показатель	Конечная температура, °С:		
	650	700	750
Поглотительная способность [см <sup>3</sup> /г]/[мг/г] по:			
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	0,155/136	0,16/141	0,13/114
Н <sub>2</sub> О	0,145/145	0,152/152	0,156/156
ССl <sub>4</sub>	0,017/27	0,03/48	0,025/40
J <sub>2</sub> , %	38,1	40	25,4
МГ, мг/г	4,2	5,3	3,0
V <sub>ΣH<sub>2</sub>O</sub>	0,4	0,35	0,4
Выход, %	28,2	25,3	23,6

Данные табл. 3-3 указывают на рациональность карбонизации СКО в условиях ее нагрева до температур близких 700 °С.

Подводя итоги охарактеризованного исследования процесса пиролиза СКО, в качестве рациональных условий его реализации, обеспечивающих практически приемлемое сочетание выхода и поглотительных свойств целевого продукта, следует констатировать величины интенсивности нагрева сырья до конечной температуры, длительности его обработки при этой температуре и уровня последней, близкими 15 °С/мин., 180 мин. и 700 °С соответственно. Ряд свойств карбонизата, полученного при указанных параметрах пиролитической переработки СКО, характеризуют данные табл. 3-4.

Насыпная плотность остывшего до комнатной температуры и выгруженного из реактора карбонизата, полученного в рациональных условиях пиролиза, составила  $0,54 \text{ г/см}^3$ , прочность при истирании равна  $97,67 \%$ , а его объемный выход по отношению к сырью составил  $\sim 29,37 \%$ , что вполне удовлетворительно согласуется с данными [124], согласно которым при примитивных процессах производства угля путем коксования СКО при контролируемом доступе воздуха (см. рис. 3.2) объем получаемого продукта не превышает  $30 \%$  объема использованного сырья.

Таблица 3-4.

**Технические характеристики карбонизата, полученного в рациональных условиях пиролиза СКО**

Показатель и его размерность	$V_{\Sigma}$ , $\text{см}^3/\text{Г}$	$V_s$ $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{см}^3/\text{Г}$	$V_s$ $\text{CCl}_4$ , $\text{см}^3/\text{Г}$	$V_s$ $\text{C}_6\text{H}_6$ , $\text{см}^3/\text{Г}$	$J_2$ , %	МГ, мг/Г	Выход, %
Значение показателя	0,16	0,15	0,03	0,16	40,3	5,30	25,3



**Рис. 3.2. Один из широко практикуемых примитивных способов производства угля из скорлупы кокосовых орехов**

Элементный состав карбонизата, округленный по данным, приведенным в главе 2, представлен в табл. 3-5.

Таблица 3-5

### Элементный состав карбонизата

Элемент	C	O	H	Si	Na	Mg
Содержание, %	94,155	4,145	1,077	0,455	0,099	0,069

Для сведения материального баланса процесса пиролиза СКО в указанных выше рациональных условиях выполнен специальный эксперимент с навеской в 40,2 г воздушно сухого сырья. По завершении пиролиза и остывания реактора до комнатной температуры из него извлечено ~10,16 г (т.е. примерно 25,27 %) карбонизата. В склянке для сбора жидкой фазы накоплено ~21,06 г (~52,39 %) сконденсированных продуктов. Объем неконденсированных парогазов, собранных в бутылке-аспираторе, составил около 3,66 л. Эти газы легко воспламеняются при контакте с открытым пламенем, что свидетельствует о достаточно высоком содержании в них горючих компонентов. По данным [125] сухая перегонка древесины сосны и березы приводит к образованию (в %% от ее абсолютно сухой массы) в виде неконденсирующихся газов 9,96-10,13 CO<sub>2</sub>, 3,32-3,74 CO, 0,54-0,59 CH<sub>4</sub> и 0,19-0,23 непредельных углеводородов. Согласно осредненным значениям этих показателей лишь 30 % массы (~42,5 % объема) таких газов составляют способные к тепловыделению при окислении (сжигании) компоненты, что, тем не менее, определяет возможность использования этих газов в качестве топлива. Условно используя осредненные показатели выходов (в % масс.) названных газов (10,13 CO<sub>2</sub>, 3,53 CO, 0,565 CH<sub>4</sub>, 0,21 непредельные углеводороды в пересчете на C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) применительно к характеризуемому уплотненному сырью (СКО), можно оценить значения масс этих газов в пересчете на абсолютно сухой материал указанной навески  $[40,2 - (40,2 \cdot 0,0868) = 36,711 \text{ г}]$ . Эти значения (в г) составляют

$36,711 \cdot 0,1013 = 3,719$  для  $\text{CO}_2$ , 1,296 для  $\text{CO}$ , 0,207 для  $\text{CH}_4$  и 0,077 для  $\text{C}_2\text{H}_4$  (всего 5,3 г). Применяя закон Авогадро, легко оценить, что объемы этих газов при нормальных условиях (н.у.) составляют 1,893, 1,037, 0,29 и 0,06 л соответственно (в сумме 3,28 л или 3,54 л при 22 °С), что хорошо совпадает с указанной выше величиной (3,66 л).

Результаты сведения статей прихода и расхода материального баланса отражают данные табл. 3-6. **Таблица 3-6**

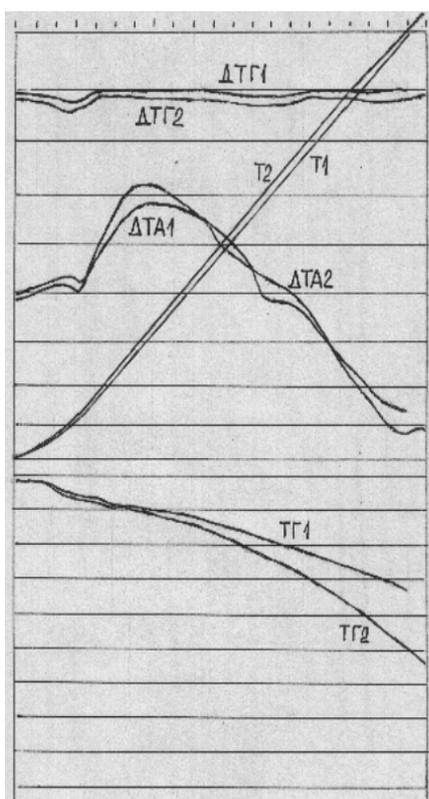
### Материальный баланс стадии карбонизации

Приход, г		Расход, г	
Сырье:		Продукты:	
скорлупа		Карбонизат	10,16
кокосовых орехов	40,20	Конденсат	21,06
		Неконденсирующиеся	
		парогазы	5,30
Итого:	40,20	Итого:	36,52
Приход, % масс.		Расход, % масс.	
Сырье:		Продукты:	
скорлупа		Карбонизат	25,27
кокосовых орехов	100,00	Конденсат	52,39
		Неконденсирующиеся	
		парогазы	13,18
Итого:	100,00	Итого:	90,84

Показатели табл. 3-6 свидетельствуют, что дисбаланс статей прихода и расхода составляет 3,68 г или 9,16 % масс.

### 3.3. Термографическое исследование карбонизата скорлупы кокосовых орехов

На рис. 3.3 приведены термограммы порошка карбонизата с частицами размером менее 200 мкм, полученного пиролизом с последующим измельчением и рассевом из скорлупы кокосовых орехов (СКО).



### 3.3. Термограммы карбонизата СКО в атмосферах азота (1, навеска образца 534,6 мг) и воздуха (2, навеска образца 599,3 мг), шкала ТГ 500 мг

Фиксируемое кривой ТГ1 сокращение массы карбонизата начинается практически с комнатной температуры, достигая к  $\sim 60$  °С  $\sim 0,93$  %. В интервале  $\sim 60$ - $120$  °С потеря массы усиливается, составляя  $\sim 3,74$  %. Далее имеет место практически линейное снижение массы в размере еще  $\sim 1,87$  % в интервале  $\sim 120$ - $310$  °С. На участке  $\sim 310$ - $500$  °С снижение массы прогрессивно увеличивается, составляя еще  $\sim 4,21$  %, а на следующем своем отрезке при  $\sim 500$ - $720$  °С кривая ТГ1 демонстрирует линейное уменьшение массы образца еще на  $\sim 8,88$  %. Заключительный участок этой кривой ( $\sim 720$ - $900$  °С) выявляет плавно прогрессирующую убыль массы на  $\sim 9,35$  %. Суммарная убыль массы испытуемого образца карбонизата при его пиролизе составляет  $\sim 28,81$  % ( $\sim 154$  мг), что указывает на дополнительное его обезлетучивание. Таким образом, остаток прокаливания близок  $\sim 380,58$  мг ( $\sim 71,19$  %).

В остывшем тигле обнаружена большая усадка прокаленного материала, приведшая к обнажению кармана термопары. Взвешиванием остывшего тигля на аналитических весах обнаружено, что масса остатка близка  $292,6$  мг ( $\sim 54,73$  %), что указывает на дополнительную ее потерю при остывании раскаленного образца в печи прибора. Остывший прокаленный остаток сверху имеет серо-белый цвет, а в нижних слоях в тигле представляет собой пылевидный порошок черного цвета.

Кривая ДТГ1 подтверждает превращения, фиксированные кривой ТГ1. В интервале  $\sim 60$ - $130$  °С она демонстрирует слабое отклонение вниз от основной линии с минимумом, соответствующим  $\sim 127$  °С. В области  $\sim 200$ - $410$  °С эта кривая следует основной линии, а в интервале  $\sim 410$ - $770$  °С вновь проявляет слабое отклонение вниз от основной линии с нечетко фиксируемым минимумом, соответствующим температурной области  $\sim 570$ - $620$  °С. Выше  $\sim 770$  °С кривая ДТГ1 следует основной линии.

Кривая ДТА1 выявляет, начиная практически с комнатной температуры значительных размеров экзотермическое превращение, перекрываемое в области  $\sim 60-130$  °С эндотермическим эффектом с минимумом при  $\sim 120$  °С. Продолжающаяся выше  $\sim 130$  °С экзотермика имеет максимум при  $\sim 370$  °С. Нисходящая ветвь этой экзотермики с плавным и прогрессивным ускорением опускается с перегибами при  $\sim 560, 625, 675, 770$  и  $870$  °С, указывающими на сложность механизма пиролиза карбонизата в этой температурной области.

Кривая ТГ2 карбонизата в начале нагревания образца практически идентична кривой ТГ1: к  $\sim 60$  °С образец теряет  $\sim 0,83$  % своей массы. В интервале  $\sim 60-120$  °С потеря массы усиливается, составляя  $\sim 3,34$  %. Далее имеет место прогрессивно увеличивающееся в интервале  $\sim 120-530$  °С сокращение массы образца еще на  $\sim 10,01$  %, переходящее в линейную потерю массы в области  $\sim 530-747$  °С еще на  $\sim 11,68$  %. Завершающий участок кривой ТГ2 ( $\sim 747-940$  °С) вновь представлен прогрессирующей потерей массы в размере  $\sim 15,85$  %. Суммарная убыль массы образца в интервале от комнатной температуры до  $\sim 940$  °С соответствует примерно  $41,71$  %, что существенно больше таковой, фиксируемой кривой ТГ1, и свидетельствует о различии механизмов термической и термоокислительной деструкции испытуемого материала. Масса образца при  $\sim 900$  °С согласно кривой ТГ2 близка  $369,3$  мг ( $\sim 61,62$  %), тогда как по результатам взвешивания тигля с навесками на аналитических весах до и после испытания она равна примерно  $300$  мг, что указывает на продолжающееся термоокислительное разложение испытуемого материала и при его остывании в выключенной печи прибора.

Кривая ДТГ2 практически идентична таковой кривой ДТГ1: различия составляют, прежде всего, температуры минимумов названных выше эндотермических отклонений, составляющие  $\sim 115$  и  $\sim 590$  °С соответственно, а также наличие на кривой ДТГ2 слабо выраженного третьего отклонения вниз с минимумом при  $\sim 850$  °С.

В целом кривая ДТА2 также весьма похожа на кривую ДТА1. Однако ее форма несколько проще. Начинающийся также при комнатной температуре, но менее интенсивно, несмотря на большую навеску, экзотермический эффект в том же интервале  $\sim 60-130$  °С имеет эндотермическое отклонение с минимумом при  $\sim 120$  °С. В интервале  $\sim 130-580$  °С кривая ДТА2 очень схожа по форме с кривой ДТА1, а при более высоких температурах она несколько проще: ее падение с разной интенсивностью характеризуют перегибы при  $\sim 560, 670, 785$  и  $870$  °С. Выше  $\sim 870$  °С кривую ДТА2 характеризует еще один перегиб, переходящий в завершающую эндотермику с минимумом при  $\sim 887$  °С. Таким образом, особенности, фиксированные нисходящими участками кривых ДТА2 и ДТА1, также свидетельствуют о различии механизмов термического и термоокислительного разложения карбонизата СКО.

Остаток в остывшем тигле (массой около 300 мг) сверху имеет серый цвет с белыми вкраплениями, в нижних слоях он представляет собой пылевидный порошок черного цвета.

Наряду с изложенным выше рассматриваемые термограммы свидетельствуют об обеспечении 40-50 процентных обгаров карбонизата при температурах не ниже  $750-800$  °С (что следует учитывать при проведении исследований, связанных с активацией карбонизата водяным паром) и характере влияния на процесс случайного поступления в реактор атмосферного воздуха.

#### **3.4. Обоснование рациональных условий процесса активации карбонизата водяным паром**

Карбонизат СКО, полученный в названных выше рациональных условиях пиролиза и остывший в изолированном от атмосферы реакторе до комнатной температуры, после выгрузки и отсева тонкодисперсных частиц в виде зерен указанной выше фракции (3-7 мм по минимальному поперечнику) подвергли

на установке, охарактеризованной в главе 2 (раздел 2.2.3), активации водяным паром, нагревая зауглероженный материал с той же интенсивностью (15 °С/мин.) до заданной температуры и выдерживая при этой температуре в течение определенного времени. Зерна карбонизата названных размеров согласно [126] в наибольшей степени способствуют их эффективной активации водяным паром. Целью экспериментов по активации являлось выявление значений величин ключевых параметров реализации этой стадии процесса парогазовой активации, обеспечивающих оптимальное сочетание выхода и свойств получаемого активного угля. Исследования начаты при нагревании карбонизата СКО до 850 °С – температуры, входящей в ее рекомендуемый интервал [123], с использованием различных удельных расходов водяного пара.

#### **3.4.1. Влияние расхода водяного пара**

Результаты оценки влияния расхода водяного пара на выход и сорбционные свойства активных углей представлены в табл. 3-7.

Из данных табл. 3-7 следует, что лучшее сочетание величин обозначенных технических характеристик обеспечивает удельный расход водяного пара, близкий 3 кг на 1 кг активного угля.

#### **3.4.2. Влияние длительности воздействия температуры**

Результаты исследования влияния длительности воздействия конечной температуры активации карбонизата на выход и свойства получаемых активных углей иллюстрируют данные табл. 3-8.

Из табл. 3-8 следует практическая близость величин поглощения йода и паров бензола образцами активных углей, полученными с выдержкой при конечной температуре в течение 30 и 60 мин., а также несколько большие для 60-минутной выдержки величины поглощения паров воды,  $CCl_4$  и суммарной пористости по воде, но меньший выход целевого продукта. Эти обстоятельства

в совокупности определяют целесообразность 60-минутной выдержки обрабатываемого материала при 850 °С.

Таблица 3-7

**Технические характеристики продуктов активации карбонизата СКО при его нагревании с интенсивностью 15 °С/мин. до 850 °С и различными удельными расходами водяного пара**

Показатель	Расход водяного пара, кг на 1 кг целевого продукта:		
	3	5	7
Поглотительная способность [см <sup>3</sup> /г]/[мг/г] по:			
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	0,30/264	0,207/181,96	0,176/155,06
Н <sub>2</sub> О	0,38/380	0,35/350	0,30/300
ССl <sub>4</sub>	0,07/74,965	0,039/6205	0,0295/47,05
J <sub>2</sub> , %	66,04	63,36	60,96
МГ, мг/г	230,66	236,87	231,13
V <sub>ΣH<sub>2</sub>O</sub>	0,36	0,32	0,30
Выход, % от сырья	15,91	13,07	10,72

Таблица 3-8

**Технические характеристики активных углей, полученных при активации карбонизата СКО в условиях его нагревания при удельном расходе водяного пара 3 кг/кг со скоростью 15 °С/мин до 850 °С и различной длительности обработки при этой температуре**

Показатель	Длительность выдержки при конечной температуре, мин.:

	30	60
Поглотительная способность [см <sup>3</sup> /г]/[мг/г] по:		
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	0,31/272,5	0,32/281
Н <sub>2</sub> О	0,33/330	0,37/370
ССl <sub>4</sub>	0,063/100,5	0,138/220,1
J <sub>2</sub> , %	60,96	62,23
МГ, мг/г	261,134	282,03
V <sub>ΣH<sub>2</sub>O</sub>	0,345	0,361
Выход, % от сырья	15,8	15,3

### 3.4.3. Влияние уровня температуры

Результаты исследования влияния на изучаемый процесс его конечной температуры характеризуют данные табл. 3-9.

Таблица 3-9

**Технические характеристики продуктов активации карбонизата СКО при скорости его нагрева 15 °С/мин. до различных температур, удельном расходе водяного пара 3 кг на 1 кг целевого продукта и времени выдержки при конечной температуре 60 мин.**

Показатель и его размерность	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>S</sub> H <sub>2</sub> O, см <sup>3</sup> /г	V <sub>S</sub> CCl <sub>4</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>S</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , см <sup>3</sup> /г	J <sub>2</sub> , %	МГ, м <sup>2</sup> /г	Выход, % от сырья
Значение показателя при конечной температуре в °С:							
800	0,355	0,360	0,120	0,300	62,00	272,0	16,75
850	0,380	0,365	0,140	0,305	62,30	280,0	15,27
900	0,365	0,358	0,136	0,320	62,55	286,0	13,72

Данные табл. 3-9 указывают на целесообразность активации карбонизата СКО в условиях его нагрева до температур близких 850 °С.

#### 3.4.4. Влияние скорости подъема температуры

Влияние на исследуемый процесс скорости нагревания карбонизата характеризует экспериментальная информация табл. 3-10.

**Таблица 3-10**

**Технические характеристики продуктов активации карбонизата СКО при его нагревании с различной интенсивностью до 850 °С, удельном расходе водяного пара 3 кг на 1 кг целевого продукта и времени выдержки при этой температуре 30 мин.**

Показатель и его размерность	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /Г	$V_S$ H <sub>2</sub> O, см <sup>3</sup> /Г	$V_S$ CCl <sub>4</sub> , см <sup>3</sup> /Г	$V_S$ C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , см <sup>3</sup> /Г	J <sub>2</sub> , %	МГ, мг/Г	Выход от сырья, %
Значение при скорости нагрева в °С/мин.:							
10	0,365	0,348	0,128	0,286	62,05	208,0	15,44
15	0,380	0,360	0,142	0,310	62,15	248,5	15,20
20	0,375	0,363	0,140	0,310	62,10	240,0	14,75

Из данных табл. 3-10 следует, что наиболее целесообразна активация карбонизата СКО при его нагревании с интенсивностью 15 °С/мин.

Таким образом, исходя из данных табл. 3-7–3-10, в качестве рациональных условий активации карбонизата СКО водяным паром следует констатировать интенсивность нагревания 15 °С/мин., удельный расход

водяного пара 3 кг на 1 кг получаемого активного угля, конечную температуру процесса 850 °С и время выдерживания обрабатываемого материала при этой температуре 60 мин. Технические характеристики активного угля, полученного в этих условиях, отражает информация, представленная в табл. 3-11. Его прочность при истирании равна 98,00 %.

Таблица 3-11

**Технические характеристики активного угля, полученного в рациональных условиях активации карбонизата СКО**

Показатель и его размерность	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_s$ H <sub>2</sub> O, см <sup>3</sup> /г	$V_s$ CCl <sub>4</sub> , см <sup>3</sup> /г	$V_s$ C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , см <sup>3</sup> /г	$J_2$ , %	МГ, м <sup>2</sup> /г	Выход от сырья, %
Значение показателя	0,38	0,365	0,14	0,315	62,05	280,7	15,30

Итак, результаты исследований, охарактеризованных выше, указывают на принципиальную возможность получения из отхода в виде СКО, образующегося в республике Союз Мьянма, дробленых активных углей в условиях, обеспечивающих рациональное сочетание достаточно высокого выхода и удовлетворительных поглотительных свойств этих адсорбентов по сравнению с другими пористыми углеродными поглотителями на базе иного сырья (отходов) растительного происхождения [10,18,46-59,63-65].

Наряду с этой информацией, приведенная в главе 1 настоящей работы (см. табл. 1-1 и 1-2), свидетельствует о том, что величины поглощения йода и красителя метиленового голубого активными углями, полученными из СКО, находятся в пределах 900-1500 мг/г и более 120/250 мг/г соответственно. К сожалению, эти данные не сопровождаются сведениями о выходе соответствующих адсорбентов по отношению к использованному сырью.

Таким образом, технология парогазовой активации при переработке СКО в плане сочетания качества и выхода целевой продукции имеет существенные резервы, обуславливаемые отличными от исследованных в настоящей работе сочетаниями величин параметров, управляющих основными этапами данной технологии и, следовательно, процессом в целом.

### **3.4.5. Примерный материальный баланс процесса активации**

В специально проведенном эксперименте, ориентированном на выполнение материального баланса процесса активации водяным паром карбонизата СКО, навеска последнего составила 27,44 г. В назанных выше рациональных условиях активирования (интенсивность нагрева 15 °С/мин., расход пара 3 г на 1 г целевого продукта (всего за процесс 49,4 г), конечная температура 850 °С, выдержка при конечной температуре 1 час) получено 16,46 г активного угля, 33,4 г водяного конденсата и 27,55 л не конденсированных газов.

Для примерной оценки массы последних условно допускаем, что в их составе в равных объемах присутствуют CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [6]. Приведение указанного объема (27,55 л) к нормальным условиям и привлечение к расчетам закона Авагадро позволяет заключить, что массы перечисленных газов в указанном объеме составляют (в г) 6,375 для CO, 0,455 для H<sub>2</sub>, 10,018 для CO<sub>2</sub>, 3,643 для CH<sub>4</sub> и 6,375 для C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, в сумме – 26,866 г. Эти данные сведены в табл. 3-12

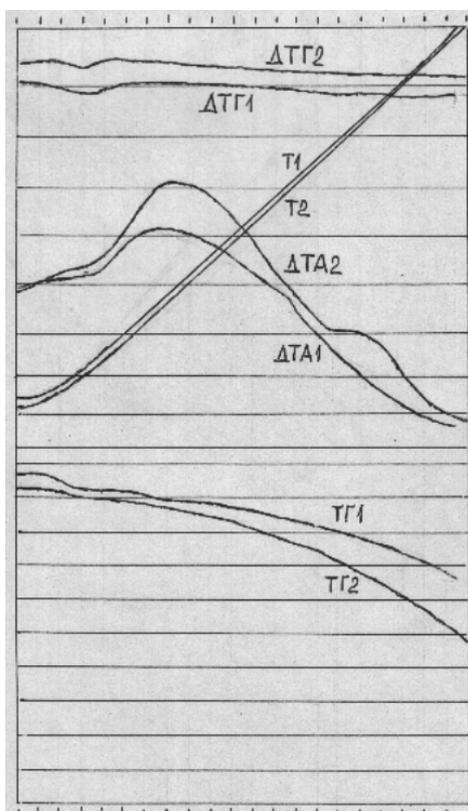
Таблица 3-12

### Материальный баланс стадии активации

Приход:	г	% масс.	Расход:	г	% масс.
Сырье:			Продукты:		
Карбонизат СКО	27,44	25,71	Активный уголь	16,46	21,45
Водяной пар	49,40	64,29	Конденсат	33,40	43,53
			Неконденсирующиеся парогaзы	26,866	35,02
Итого:	76,84	100	Итого:	76,726	100

Сопоставление статей прихода и расхода табл. 3-12 позволяет констатировать их весьма удовлетворительную сходимость: дисбаланс составляет 0,114 г или 0,15 % по отношению к максимальной величине.

### 3.5. Термографическое исследование активного угля, полученного из СКО



На рис. 3.4 приведены термограммы порошка активного угля на основе СКО с частицами размером менее 200 мкм, полученными истиранием в фарфоровой ступке более крупных фрагментов этого продукта.

**Рис. 3.4. Термограммы активного угля, полученного из СКО с обгаром 38,81 %, в атмосферах азота (1, навеска образца 650,0 мг) и воздуха (2, навеска образца 577,0 мг), шкала ТГ 500 мг**

Потеря массы испытуемым образцом согласно кривой ТГ1 начинается при близкой к комнатной температуре и прогрессивно увеличивается до  $\sim 125$  °С, составляя

~3,08 % и очевидно хорошо соответствую влагосодержанию активного угля. Далее в интервале ~125-160 °С, напротив, имеет место прогрессивно сокращающееся снижение интенсивности убыли массы, приводящее к ее потере в размере ~0,77 %. Вслед за этим при ~160-280 °С кривую ТГ характеризует практически линейное сокращение массы примерно такой же величины (0,77 %). Выше ~280 °С вплоть до ~900 °С убыль массы плавно и прогрессивно увеличивается, приводя к ее потере в размере еще ~19,23 %. В целом за весь период нагревания потеря образцом массы составляет ~23,85 %.

Кривая ДТГ1 в интервале температур от комнатной до ~180 °С демонстрирует довольно слабое отклонение вниз от основной линии с минимумом при ~100 °С, соответствующее фиксируемому кривой ТГ1 обезвоживанию образца. В области выше ~180 °С кривая ДТГ1 со слабо прогрессирующей интенсивностью отклоняется вниз от основной линии, демонстрируя в области ~740-820 °С крайне нечетко выраженный минимум. Кривая ДТА1, начиная с комнатной температуры, демонстрирует достаточно плавной формы экзотермическое превращение значительной величины, имеющее перегибы при ~60 и ~120 °С и абсолютный максимум при ~280 °С. Нисходящая ветвь этого превращения, в целом достаточно плавная, также имеет перегибы при ~620, 645 и 710 °С.

В извлеченном из остывшей печи тигле остаток (массой 303,3 мг) сверху имеет серо-белый цвет, а в нижних слоях представляет собой черный сильно мажущий пальцы тонкодисперсный порошок.

Кривая ТГ2 в температурном интервале до ~160 °С по форме практически идентична кривой ТГ1 и демонстрирует убыль массы образца в размере ~3,47 %. В области температур от ~160 °С до ~905 °С потеря массы прогрессивно увеличивается, имея выраженный перегиб в районе ~780 °С и приводя к ее убыли при ~905 °С в размере ~35,96 %. Таким образом за весь период прокаливании масса образца сокращается на ~39,43 % или на ~227,51 мг.

Кривая ДТГ2 в интервале температур от комнатной до  $\sim 180$  °С, как и кривая ДТГ1, имеет весьма слабое отклонение вниз от основной линии с минимумом при  $\sim 120$  °С, соответствующее фиксируемому кривой ТГ2 обезвоживанию образца. Выше  $\sim 180$  °С кривая ДТГ2 вплоть до конца нагревания образца демонстрирует слабое и практически линейно прогрессирующее отклонение вниз от основной линии.

Зависимость репера ДТА2 от температуры в области ее начальных значений, как и кривая ДТА1, демонстрирует плавно возрастающее экзотермическое превращение с перегибами при  $\sim 103$  и  $\sim 140$  °С и абсолютным максимумом при  $\sim 350$  °С. Нисходящая ветвь этой экзотермики более сложна по сравнению с таковой кривой ДТА1 и имеет перегибы при  $\sim 660$ , 740, 800 и 860 °С, характеризуясь горизонтальным участком в температурном интервале  $\sim 660$ -740 °С.

Остаток в остывшем тигле претерпел сильную усадку, обнажившую карман для термопары и составляет 275,2 мг или 47,695 %. Существенная разница в массах раскаленного и холодного остатков ( $60,57 - 47,695 = 12,875$  %) указывает на продолжение термоокислительного распада испытуемого образца при его остывании в выключенной печи прибора. Цвет остатка в извлеченном из остывшей печи тигле сверху серо-белый, в нижнем слое он представляет собой черный пылеобразный порошок.

Таким образом, значительная разница в потере массы (15,58 %) наряду с отмеченными особенностями кривых ТГ, ДТГ и ДТА термограмм активного угля на базе СКО, полученных в защитной и окислительной атмосферах, позволяет констатировать существенную разницу в механизмах термического и термоокислительного разложения испытуемого материала.

В целом же термографические картины активного угля, полученного из СКО, весьма близки таковым карбонизата СКО, а в отношении тепловых эффектов схожи и с сырьем (СКО), что подчеркивает в ряд

источников [6,8,16] и отмеченную в литературном обзоре определяющую роль последнего в охарактеризованных выше проявлениях.

## Глава 4. Исследование характеристик и свойств целевых и побочных продуктов разрабатываемой технологии

### 4.1. Целевые продукты

Целевые продукты разрабатываемой технологии представляют собой карбонизат и получаемый на его основе активный уголь.

#### 4.1.1. Состав карбонизата и активного угля на базе СКО

Как и для сырья, элементный состав карбонизата и активного угля, полученных в настоящей работе на базе СКО в охарактеризованных выше рациональных условиях, определен с использованием оборудования Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

#### Карбонизат

Рис. 4.1 характеризует поверхность карбонизата СКО, представленную в виде изображения, полученного посредством использования электронной микроскопии.

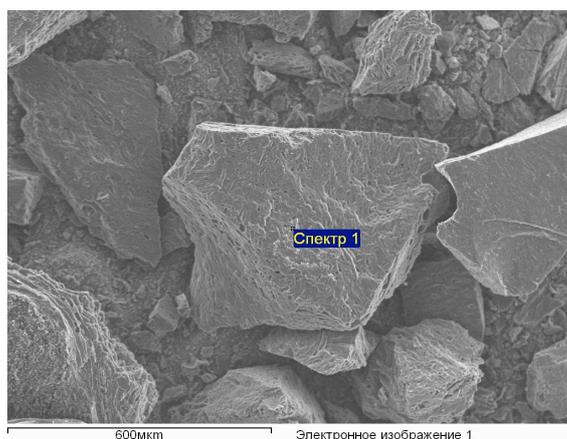
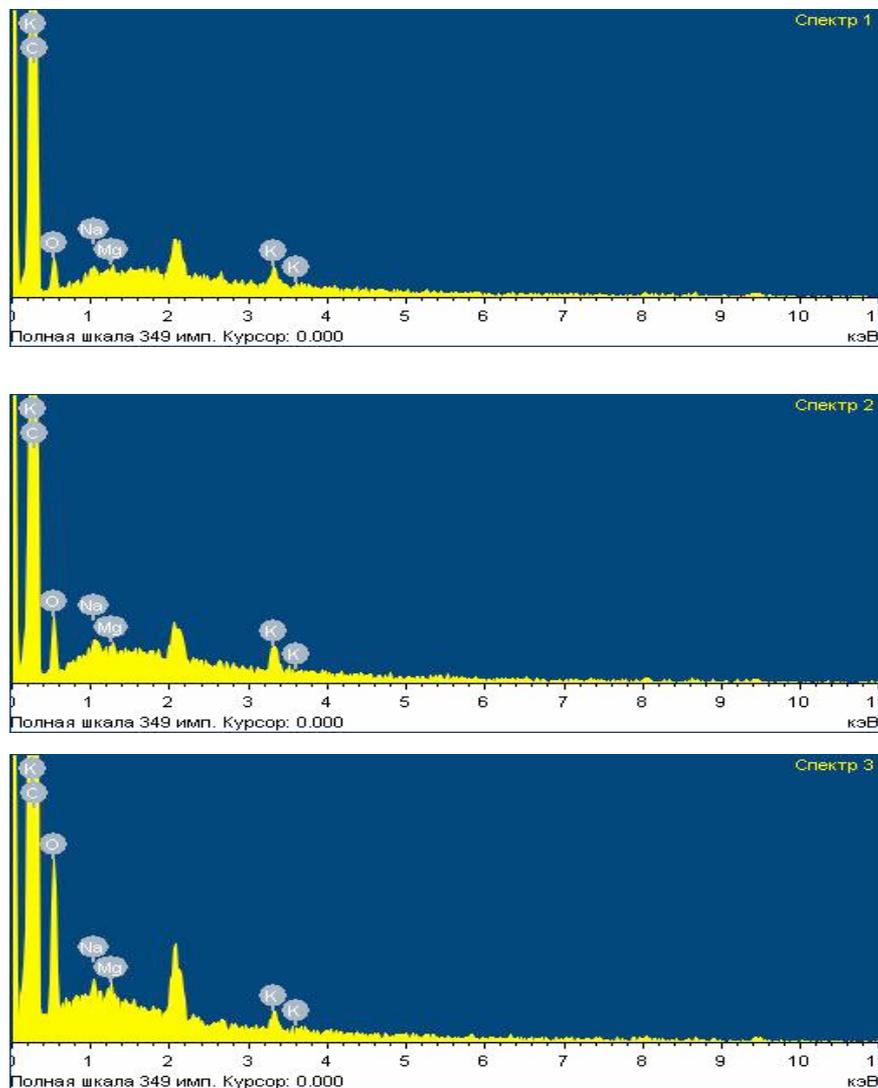
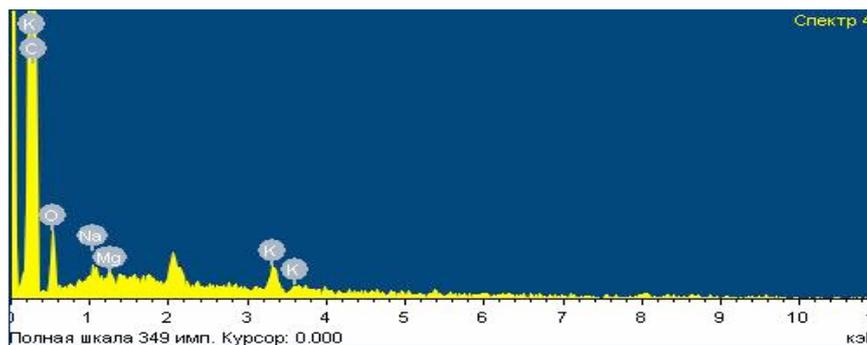


Рис. 4.1. Электронное изображение поверхности карбонизата СКО

Анализ рис. 4.1 позволяет констатировать наличие на поверхности карбонизата СКО кристаллоподобных фрагментов разных размеров, не превосходящих, однако, 600 мкм в максимальном поперечнике. В отличие от собственно СКО (рис. 2.1), фрагменты нечетко выраженной формы и таковые, характеризующиеся сфероподобными выступами, здесь отсутствуют.

Рис. 4.2 представляет спектры произвольно выбранных точек поверхности карбонизата СКО согласно электронного изображения, приведенного выше на рис. 4.1.





**Рис. 4.2. Спектры поверхностных точек фрагмента карбонизата СКО согласно электронного изображения рис. 4.1**

Результаты обработки спектров рис. 4.2 сведены в табл. 4-1.

**Таблица 4-1**

**Элементный состав образца карбонизата СКО**

Элемент	Содержание в % по массе согласно спектру №:				Среднее значение
	1	2	3	4	
С	96,50	96,05	94,34	93,83	95,18
О	2,90	3,28	5,37	5,20	4,19
Na	0,12	0,10	0,05	0,14	0,10
Mg	0,06	0,08	0,05	0,10	0,07
Si	0,42	0,5	0,19	0,72	0,46
Итого	100	100	100	100	100

Сопоставление осредненных данных итоговых табл. 4-1 и 2-1 (гл. 2) позволяет констатировать резкое увеличение содержания в карбонизате углерода и, напротив, сокращение содержания кислорода на фоне закономерного роста концентрации зольных элементов (в частности, кремния).

Согласно результатам анализа, выполненного в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева, содержание водорода в образце карбонизата СКО, высушенном при 105 °С, составляет 1,077 %. В этой связи пересчет приведенных в табл. 4-1 средних значений с учетом указанного

содержания водорода и с использованием множителя  $(100-1,077):100=0,98923$  приводит к установлению следующих величин, выраженных в % по массе: 94,1549 С, 4,1449 О, 0,0989 Na, 0,0692 Mg и 0,4551 Si. Округленные значения этих величин характеризуют показатели табл. 4-2.

Таблица 4-2

### Элементный состав карбонизата

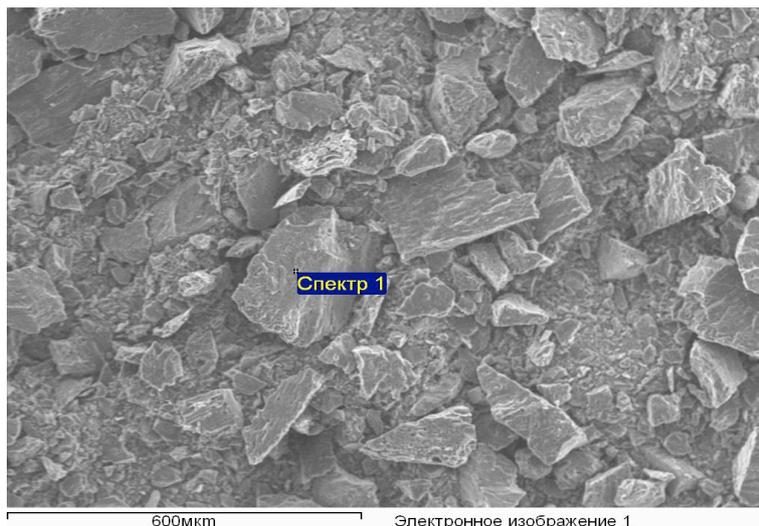
Элемент	С	О	Н	Si	Na	Mg
Содержание, %	94,155	4,145	1,077	0,455	0,099	0,069

### Активный уголь

Рис. 4.3 характеризует поверхность активного угля на базе СКО в виде изображения, полученного методом электронной микроскопии.

Как очевидно из рис. 4.3, поверхность полученного из СКО активного угля покрыта мелкими кристаллоподобными образованиями с максимальным поперечником  $\sim 250$  мкм. При равном разрешении эти образования существенно более многочисленны, чем таковые карбонизата СКО (рис. 4.1), хотя изображение рис. 4.3. в целом не позволяет сколько-либо квалифицированных заключений о характере пористой структуры данного образца.

Рис. 4.4 характеризует спектры произвольно выбранных точек поверхности активного угля на базе СКО согласно электронного изображения, приведенного выше на рис. 4.3.



**Рис. 4.3. Электронное изображение поверхности активного угля, полученного из СКО**

Результаты обработки спектров рис. 4.4 сведены в табл. 4-3.

**Таблица 4-3**

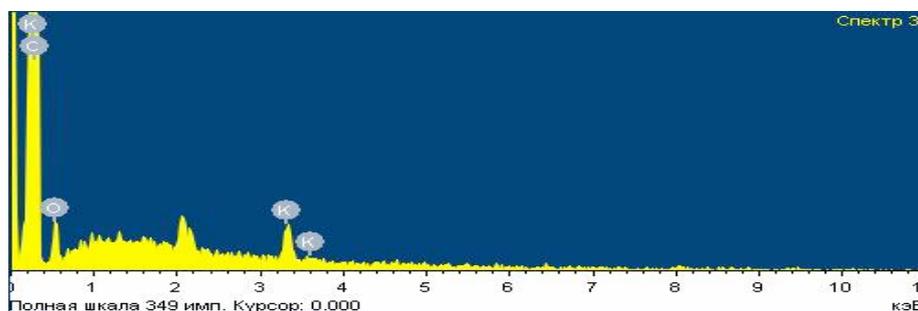
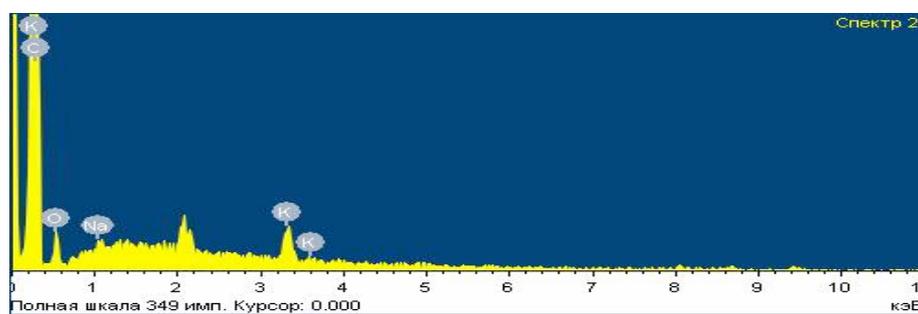
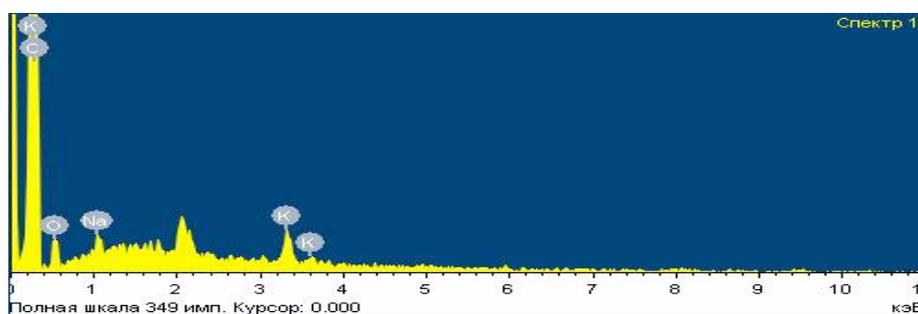
**Элементный состав образца активного угля, полученного из СКО**

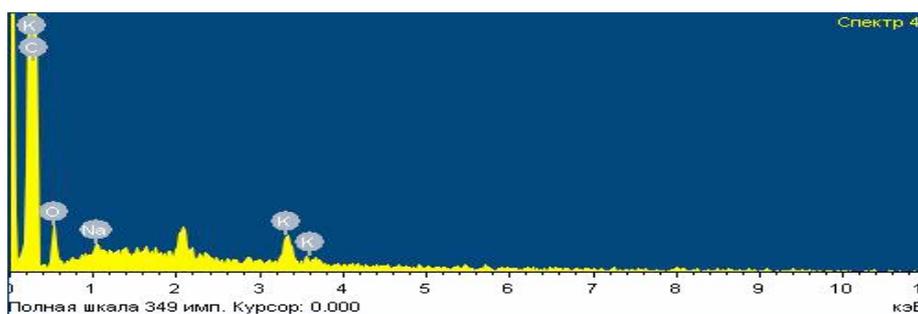
Элемент	Содержание в % по массе согласно спектру №:				Среднее значение
	1	2	3	4	
С	96,02	96,55	97,10	95,12	96,1975
О	2,96	2,55	2,26	3,92	2,9225
Na	0,24	0,09	-	0,10	0,1075
К	0,78	0,82	0,64	0,86	0,775
Итого	100	100	100	100	100

Согласно результатам определения содержания водорода в высушенном при 115 °С образце полученного из карбонизата СКО с обогаром 38,81 % активного угля, выполненного в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева, его величина составляет 1,0091 %. В этой связи пересчет средних значений табл. 4-3 с учетом указанного содержания водорода в виде множителя, равного  $(100-1,0091):100=0,989909$ , приводит к следующим

величинам, выраженным в % по массе: 95,2268 С, 2,8930 О, 0,1064 Na и 0,7672 К. В округленном виде охарактеризованные величины представлены в табл. 4-4.

Сравнение как осредненных, так и округленных значений элементных составов сырья (СКО), карбонизата и активного угля указывает на очевидное и закономерное увеличение при переходе от сырья к углю содержания углерода и снижение концентрации кислорода и водорода. Наряду с этим точечный характер выполненных анализов не позволяет сформулировать четкого заключения в отношении вариации при этом показателя зольности.





**Рис. 4.4. Спектры поверхностных точек активного угля, полученного из СКО (согласно электронного изображения рис. 4.3)**

**Таблица 4-4**

**Элементный состав активного угля**

Элемент	C	O	N	K	Na
Содержание, %	95,227	2,893	1,009	0,767	0,104

**4.1.2. Пористая структура целевых продуктов термической переработки СКО**

При исследовании физико-химических свойств и оценке эксплуатационных характеристик активных углей важную роль играют параметры пористой структуры: объем и размеры пор, а также распределение пор по размерам [6,8]. Одним из основных источников получения такой информации являются результаты адсорбционных измерений. В настоящей работе предпринята попытка исследования изменения пористой структуры при получении активного угля из СКО на основании экспериментальных данных, полученных при низкотемпературной адсорбции азота.

Объектами исследования были карбонизат – продукт пиролиза СКО в охарактеризованных выше рациональных условиях, а также полученный из него методом парогазовой активации активный уголь с обгаром 39,53 %.

Активация проведена в лабораторной ретортной печи при температуре 850 °С в течение 1 ч в атмосфере водяного пара, подаваемого с удельным расходом 3 г на 1 г получаемого активного угля.

Адсорбционные измерения выполнены при температуре 77 К на автоматической адсорбционной установке ASAP-2020 фирмы Micromeritics с предварительной термовакuumной тренировкой образцов при температуре 300 °С в течение 6 часов при давлении менее 1 Па.

Для характеристики пористой структуры сорбентов использованы общепринятые в научной практике модели Дубинина-Радужкевича (Д/Р) и Дубинина-Астахова (Д/А), позволяющие рассчитать параметры пористой структуры сорбентов: объем микропор ( $V_{ми}$ ), объем мезопор ( $V_{ме}$ ), объем сорбционного пространства ( $W$ ), характеристическую энергию адсорбции ( $E_a$ ) [3,11,25]; а также теорию функционала плотности (DFT), расчетный аппарат которой дает возможность оценить распределение пор по размерам [127]. Объем сорбционного пространства по бензолу ( $W_S$ ) определяли эксикаторным методом [11].

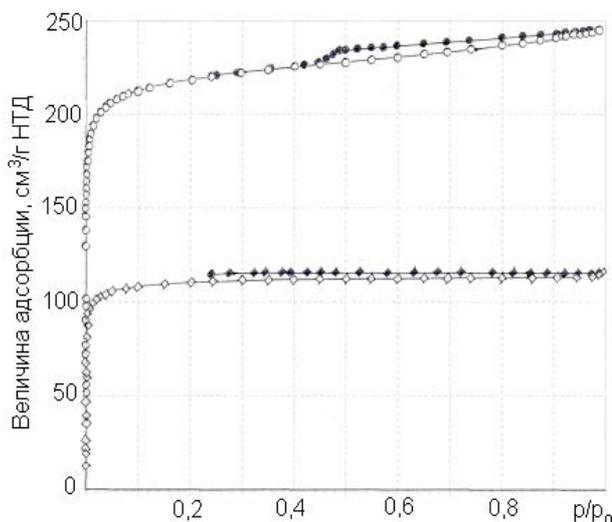
Адсорбционные свойства активного угля (АУ), судя по представленным на рис. 4.5 изотермам адсорбции, заметно выше, чем карбонизата, что является ожидаемым результатом. Изотерма адсорбции для карбонизата СКО (КСКО) по внешнему виду может быть отнесена по классификации БДДТ (Брунауэра С., Деминга Л., Деминга У. Теллера Э.) к первому структурному типу [128,129], характеризующему преимущественно микропористые твердые тела.

Эта изотерма имеет резкий подъем в области малых заполнений с переходом к практически параллельному оси абсцисс прямолинейному участку в области средних и высоких заполнений. Капиллярного гистерезиса не наблюдается, причем отклонение десорбционной ветви от адсорбционной в точке завершения гистерезиса (при  $p/p_0 = 0,24$ ) составляет 3,6 %.

Образец активного угля характеризует иная картина. При резком подъеме в области малых заполнений вид изотермы в области средних и высоких

заполнений заметно отличается от таковой для карбонизата. Наиболее характерные отличия заключаются в следующем:

- 1) Для равновесия на активном угле свойствен явно выраженный капиллярно-конденсационный гистерезис с совпадением десорбционной и адсорбционной ветвей в точке завершения гистерезиса при  $p/p_0 \sim 0,4$ .



**Рис. 4.5. Равновесие адсорбции азота при 77 К:**  
 (◇) – КСКО адсорбция, (◆) – КСКО десорбция;  
 (○) – АУ адсорбция, (●) – АУ десорбция

Согласно общепринятым представлениям, в принятых условиях адсорбционного опыта происходит, как правило, физическая адсорбция, при которой адсорбат адсорбируется на всех участках поверхности адсорбента вне зависимости от их химической природы [130]. Исключением является случай наличия кислотных центров, способных к взаимодействию с молекулой азота, обладающего квадрупольным моментом [127]. Учитывая тот факт, что время установления адсорбционного равновесия на КСКО значительно превышало таковое для активного угля, можно предположить наличие не только сорбционного, но и хемосорбционного канала, обусловленного присутствием

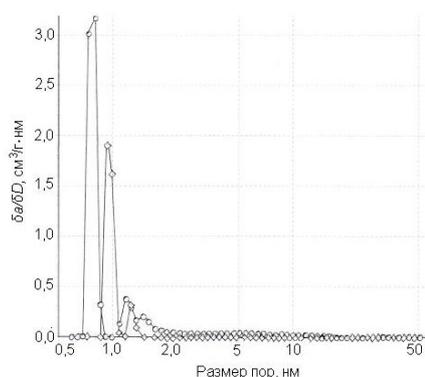
на поверхности карбонизата именно таких центров, которые были причиной необратимого в условиях опыта связывания части адсорбата, но не проявились в случае активного угля. Наиболее вероятной причиной этого представляется блокировка центров продуктами термической деструкции основы при активации.

2) Прямолинейный участок изотермы для активного угля характеризует явно выраженное возрастание величины адсорбции при увеличении равновесного давления адсорбата.

3) Переход к прямолинейному участку изотермы в случае активного угля менее резок.

Эти факты указывают на изменение характера сорбционного процесса, прежде всего, на полимолекулярную адсорбцию в области средних заполнений, которая может проходить только при наличии мезопор в адсорбенте.

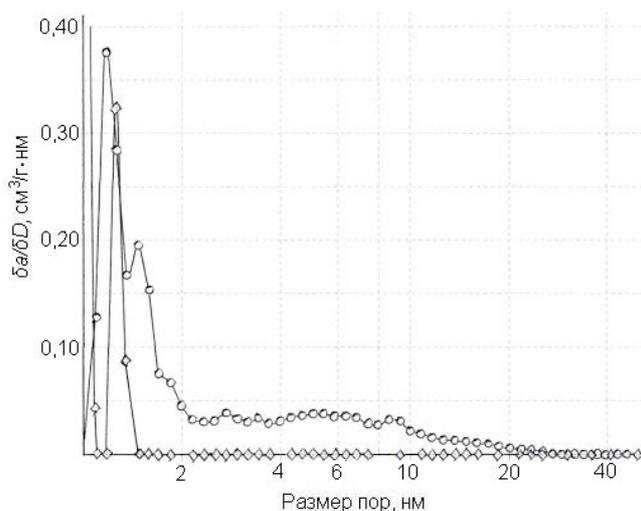
Действительно, приведенные для большей наглядности в разных масштабах на рис. 4.6 и 4.7 кривые распределения пор по размерам, характеризующие состояние первичной и вторичной супрамолекулярной структуры объектов, наглядно подтверждают изменения пористой структуры карбонизата СКО, представленной микропорами с максимумами при  $\sim 0,95$  и  $\sim 1,30$  нм, в процессе его активации.



**Рис. 4.6. Распределение пор по размерам  
(обозначения как на рис. 4.5)**

При переходе от КСКО к активному углю величина максимума первого пика возрастает почти в два раза. Кроме того, оба максимума несколько смещаются в сторону меньших размеров: с 0,95 до 0,80 и с 1,30 до 1,20 нм, что может быть интерпретировано как возникновение и развитие новых пор в массе карбонизированного материала в процессе его активации.

С другой стороны, величина максимума второго пика активного угля практически такая же, как и у КСКО, но при этом, как следует из представленных на рис. 4.7 данных, при отсутствии в карбонизате мезопор, таковые есть в активном угле. Вероятно, при активации имело место также выгорание микропор в радиальном направлении до размеров мезопор. Разумеется, приведенные на рис. 4.6 и 4.7 результаты носят только оценочный характер, но для характеристики тенденции могут считаться пригодными.

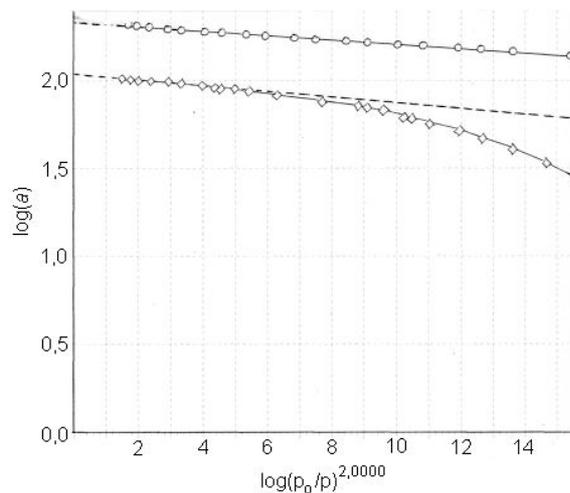


**Рис. 4.7. Распределение пор по размерам  
(обозначения как на рис. 4.5)**

На рис. 4.8 представлены экспериментальные изотермы в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича.

В этих координатах изотерма для КСКО имеет явно выраженный нелинейный характер. При этом первая производная функциональной зависимости величины адсорбции от давления адсорбата

систематически уменьшается с ростом  $p/p_0$  и только на завершающем участке расчетного интервала модели Дубинина-Радушкевича, составляющего 0,0001-0,05  $p/p_0$ , становится постоянной. Очевидно, что использование модели Дубинина-Радушкевича не будет корректным для сопоставления параметров пористой структуры обоих рассматриваемых объектов исследования.



**Рис. 4.8. Экспериментальные изотермы в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича**

С другой стороны, изотермы, как для КСКО, так и для активного угля, линеаризуются в координатах уравнения Дубинина-Астахова: показатель степени для КСКО равен 4,6055, для активного угля – 1,6920, то есть экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках этой модели. Результаты расчетов представлены в табл. 4-5. Следует отметить, что для активного угля параметры пористой структуры, рассчитанные по моделям Дубинина-Радушкевича и Дубинина-Астахова, достаточно близки. Величина объема микропор отличается всего на 3,0 %, а величина энергии адсорбции – на 4,5 %.

Таблица 4-5

## Характеристика пористой структуры КСКО и АУ

Образец (расчетная модель)	Объем пор (по N <sub>2</sub> ), см <sup>3</sup> /г			E <sub>a</sub> , кДж/моль	W <sub>S</sub> , см <sup>3</sup> /г (по C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
	W	V <sub>ми</sub>	V <sub>ме</sub>		
АУ (Д/Р)	0,380	0,332	0,048	26,5	0,304
АУ (Д/А)		0,342	0,038	27,7	
Карбонизат (Д/Р)	0,183	–	–	–	0,157
Карбонизат (Д/А)		0,158	0,025	17,4	

Поскольку изотерма адсорбции на КСКО не описывается в рамках модели Дубинина-Радушкевича, то характеристика эволюции пористой структуры при активации может быть проведена в рамках модели Дубинина-Астахова. При практически пропорциональном росте сорбционного объема и объема микропор энергия адсорбции на КСКО в 1,6 раза ниже, чем на активном угле. Это может быть обусловлено меньшим адсорбционным потенциалом более крупных по размерам микропор КСКО [3].

Что касается инструментально зафиксированного превышения величины сорбционного объема по азоту по сравнению с таковым по бензолу, то этот факт, вероятно, связан с гораздо меньшим размером молекулы азота и обусловленной этим обстоятельством возможностью заполнения пор субмолекулярных размеров, недоступных для молекулы более крупного по размерам адсорбата – бензола. Конечно, это качественная оценка, поскольку значительные различия в энергетике объектов (энергии адсорбции), а также неоднозначность ориентации (плоская или реберная) молекулы бензола на поверхности мезопор могут сделать недостаточно корректными выводы, основанные на результатах только одного метода.

Таким образом, подводя итоги настоящего подраздела, следует констатировать следующие заключения:

во-первых, при парогазовой активации карбонизата СКО первичная пористость, представленная микропорами, эволюционирует как в сторону двукратного роста объема микропор со сдвигом максимумов распределения в сторону уменьшения размеров, так и с образованием мезопор с объемом, составляющим примерно четвертую часть первичной пористости;

во-вторых, равновесие низкотемпературной адсорбции азота на КСКО удовлетворительно описываются в рамках модели Дубинина-Астахова, а на активном угле – в рамках моделей Дубинина-Астахова и Дубинина-Радушкевича, причем параметры пористой структуры активного угля, рассчитанные с применением этих моделей, имеют близкие величины;

в-третьих, парогазовая активация КСКО обуславливает увеличение энергии адсорбции азота при 77 К с 17,4 до 27,7 кДж/моль;

в-четвертых, предположительно в КСКО существуют кислотные центры, которые в процессе активации экранируются продуктами термической деструкции угольной основы.

#### **4.1.3. Оценка выщелачивания активного угля в дистиллированной воде, его зольности и ионообменной способности**

Насыпная плотность полученного активного угля составляет около 0,41 г/см<sup>3</sup>. Показатель рН его водной вытяжки близок 10. Величина выщелачивания в дистиллированной воде составляет около 1,87 %, доля же в сухом остатке, полученном выпариванием сепарированной от зерен угля жидкости с последующей сушкой до постоянной массы, минеральной компоненты (в виде оксидов) близка 18,2 %.

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

примерно 1,11 %. В аналогичной пробе карбонизата оно составило 2,93 %, а в таковой активного угля – 3,84 %.

Поверхностные функциональные группы, ответственные за ионообменные свойства активных углей анализируют общепринятыми методами [131]. Наиболее доступным и простым среди них является метод нейтрализации названных групп щелочами и кислотами. Согласно этому методу общую обменную емкость сорбента, обычно выражаемую в ммоль-экв/г, определяют в статических условиях путем приведения в равновесие 100 см<sup>3</sup> 0,1 N водных растворов NaOH и HCl с 1 г сорбента (АУ) с последующим обратным титрованием не вступивших во взаимодействие реагентов. Для ускорения времени достижения равновесия рекомендуют периодическое взбалтывание испытуемой пробы при достаточном времени контакта, которое наиболее часто фиксируют совпадением результатов титрования последовательно отбираемых проб раствора.

Оценку статической обменной емкости (СОЕ) производят по формулам:

для анионной емкости  $COE_a = [(C_{нHCl} - C_{кHCl})] \cdot V_{p-ра} / m_{AU}$ , ммоль-экв/г;

для катионной емкости  $COE_k = [(C_{нNaOH} - C_{кNaOH})] \cdot V_{p-ра} / m_{AU}$ , ммоль-экв/г,

где  $C_{HCl}$  и  $C_{NaOH}$  представляют концентрации кислоты и щёлочи до (начальная) и после (конечная) взаимодействия с активным углём,  $V_{p-ра}$  – объёмы их растворов.

Полученные при этом результаты, иллюстрируемые данными табл. 4-6, свидетельствуют о практическом отсутствии у полученного адсорбента ионообменной способности.

#### 4.2. Эксплуатационные свойства активного угля

Поглотительная способность активного угля, полученного в работе из СКО, оценена с сопоставительной целью с таковой промышленно изготавливаемого в России активного угля на древесной основе марки БАУ в процессах очистки сточных вод с территории коксохимического производства

ОАО «Москокс» и извлечения паров н-бутанола из их модельных смесей с воздухом различной концентрации.

Таблица 4-6

#### К определению ионообменных свойств активного угля

Использованный раствор	Показатель			
	Нормальность раствора		Величина СОЕ, ммоль-экв/г:	
	начального	конечного	анионо- обменная	катионо- обменная
NaOH	0,1	0,1	–	0
HCl	0,1	0,098	2	–

#### 4.2.1. Очистка сточных вод с территории коксохимического производства

Практика угледсорбционной очистки сточных вод от растворенных органических загрязняющих веществ свидетельствует, что в большинстве случаев эффективность их извлечения определяют крупность зерен (частиц) адсорбента, величина его дозы и длительность контакта со стоком в условиях интенсивного перемешивания фаз. Совместное влияние этих факторов позволяет привлечь метод планирования эксперимента для оптимизации такой технологии [132]. Оценка способности активного угля, полученного в работе, к извлечению из сточных вод названных примесей выполнена в работе на примере образца стоков, в целом охарактеризованных в табл. 2-3, с привлечением указанного метода. Контроль очистки выполнен по содержанию органического углерода  $C_{OY}$  (с использованием стока с  $C_{OY} = 75$  мг/л). Матрица планирования приведена в табл. 4-7.

Таблица 4-7

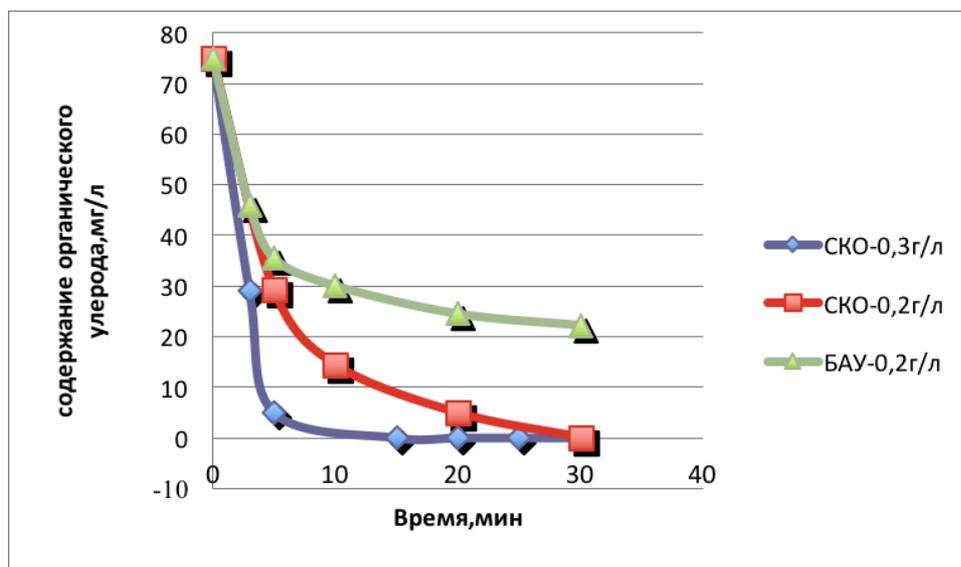
## Матрица планирования эксперимента

№ опы- та	Факторы						
	натуральные			кодированные			
	Размер зерен, мм	Доза угля, мг/л	Время, мин	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Содержание органического углерода, мг/л
1	0,5-1	0,1	10	-1	-1	-1	15
2	0,5-1	0,1	30	-1	-1	+1	0
3	0,5-1	0,3	10	-1	+1	-1	0
4	0,5-1	0,3	30	-1	+1	+1	0
5	2-3	0,1	10	+1	-1	-1	20
6	2-3	0,1	30	+1	-1	+1	0
7	2-3	0,3	10	+1	+1	-1	40
8	2-3	0,3	30	+1	+1	+1	0

Обработкой данных таблицы 4-7 получено уравнение регрессии следующего вида:

$$C_{Oy} = 9,4 + 5,6x_1 + 0,6x_2 - 9,4x_3 + 4,38x_1x_2 - 5,6x_1x_3 - 0,6x_2x_3 - 4,38x_1x_2x_3.$$

Кинетические кривые очистки названного стока (с содержанием  $C_{Oy} = 75$  мг/л) активным углем БАУ и активным углем, полученным из скорлупы кокосовых орехов, сопоставленные на рис. 4.9, указывают на очевидное преимущество использования последнего из них в данном процессе.



**Рис. 4.9. Кинетика очистки стока с территории коксохимического производства ОАО «Москокс» активным углем БАУ и активным углем на основе скорлупы кокосовых орехов (СКО): фракция 0,5-1 мм,  $Re_m \sim 2500$ , температура 20 °С**

#### **4.2.2. Кинетика и равновесие адсорбции паров н-бутанола из их паровоздушных смесей**

Эффективность поглощения полученным из СКО активным углем паров органических веществ из их смесей с воздухом атмосферной влажности сопоставлена в работе с таковой активного угля марки БАУ на примере использования паров н-бутилового спирта.

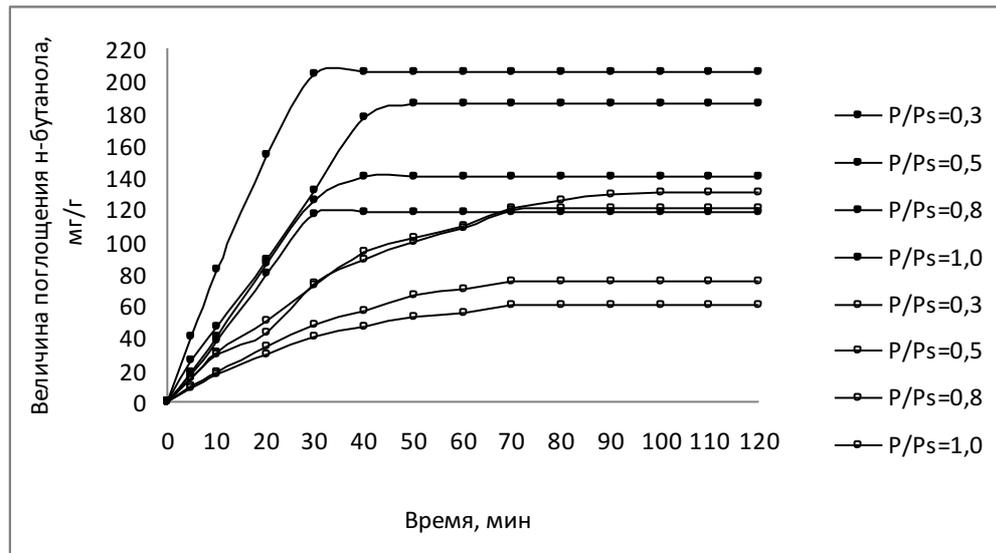
С этой целью использована, как описано в гл. 2, снабженная притертыми пробками со штуцерами стеклянная трубка-реактор, укрепленная вертикально на штативе. Верхняя ее пробка (крышка) имела внутри крючок, на котором фиксирован один из концов многовитковой кварцевой спирали. Другой ее конец оснащен тонкой стеклянной штангой с закрепленной на ней корзиночкой, сплетенной из тонкой проволоки, куда помещали несколько зерен испытуемого активного угля. Вертикальное перемещение нижнего конца



5	17	18	26	40	9	10	15	15
10	38	40	47	82	17	19	30	31
20	80	86	88	154	30	35	43	50
30	117	125	132	204	40	48	74	72
40	118	140	177	205	47	57	88	93
50	118	140	185	205	53	66	99	102
60	118	140	185	205	55	70	108	109
70	118	140	185	205	60	75	119	120
80	118	140	185	205	60	75	120	125
90	118	140	185	205	60	75	120	129
100	118	140	185	205	60	75	120	130
110	118	140	185	205	60	75	120	130
120	118	140	185	205	60	75	120	130

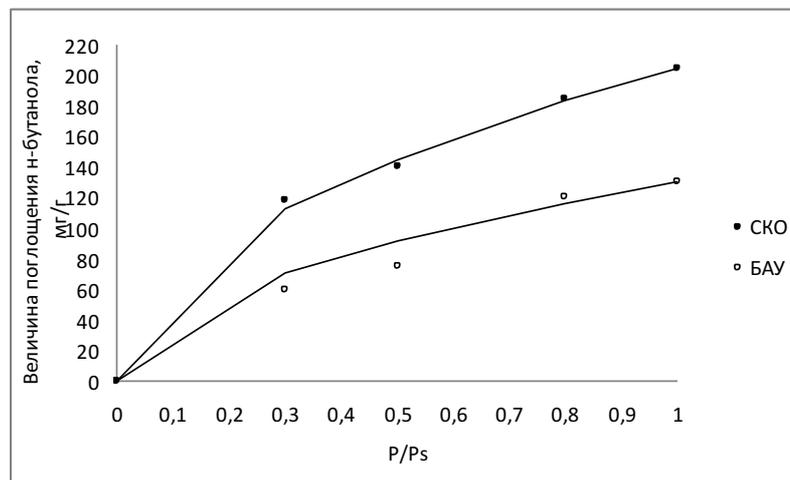
Характер изученных кинетических зависимостей более наглядно выражают кривые рис. 4.10.

Для формального описания кинетических кривых рис. 4.10 могут быть использованы следующие уравнения: в случае активного угля СКО при  $p/p_s=1$   $a=19,372+5,4168\tau$ , при  $p/p_s=0,8$   $a=7,3805+3,8925\tau$ , при  $p/p_s=0,5$   $a=3,2877+3,7074\tau$ , при  $p/p_s=0,3$   $a=5,3719+3,2168\tau$  (где  $a$  – величина поглощения); применительно к активному углю БАУ уравнения имеют вид: при  $p/p_s=1$   $a=130[1 - \exp(-0,025 \cdot \tau)]$ , при  $p/p_s=0,8$   $a=120[1 - \exp(-0,025 \cdot \tau)]$ , при  $p/p_s=0,5$   $a=75[1 - \exp(-0,025 \cdot \tau)]$ , при  $p/p_s=0,3$   $a=60[1 - \exp(-0,025 \cdot \tau)]$ .



**Рис. 4.10. Кинетика адсорбции при 20 °С паров бутанола из его ПВС различной концентрации активными углями СКО (■) и БАУ (○) (линейная скорость ПВС 20 м/мин.)**

По данным равновесных участков охарактеризованных кинетических кривых построены изотермы адсорбции, представленные на рис. 4.11.



**Рис. 4.11. Изотермы адсорбции при 20 °С паров бутанола на активных углях СКО и БАУ**

Сопоставление кривых рис. 4.10 и 4.11 убедительно указывает как на кинетические, так и на равновесные преимущества использования активного угля СКО по сравнению с активным углем БАУ в решении задач рекуперации паров органических растворителей из их смесей с воздухом.

Формальное описание изотерм рис. 4.11 возможно с использованием уравнений  $\alpha = 205(p/p_s)^{1/2}$  для угля СКО и  $\alpha = 130(p/p_s)^{1/2}$  для угля БАУ. Попытки привлечения к описанию характеризуемого равновесия уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха к успеху не привели. Некорректным в силу практического отсутствия экспериментальных точек в области  $p/p_s$  от 0,05 до 0,35 является и привлечение уравнения БЭТ. Наряду с этим экспериментальные точки обеих изотерм рисунка 4.11, как это очевидно из данных рис. 4.12 и 4.13, четко ложатся на прямые линии в логарифмических координатах уравнения М. М. Дубинина

$$a = V_0/V_m \exp[-k(RT \ln(P_s/P))^2],$$

свидетельствуя о возможности формальной интерпретации охарактеризованного адсорбционного равновесия этим выражением. Коэффициент  $k$  этого выражения составляет  $8,26 \cdot 10^{-10}$  в случае равновесия в рассматриваемой системе на активном угле СКО и  $9,21 \cdot 10^{-10}$  для такового на активном угле БАУ.

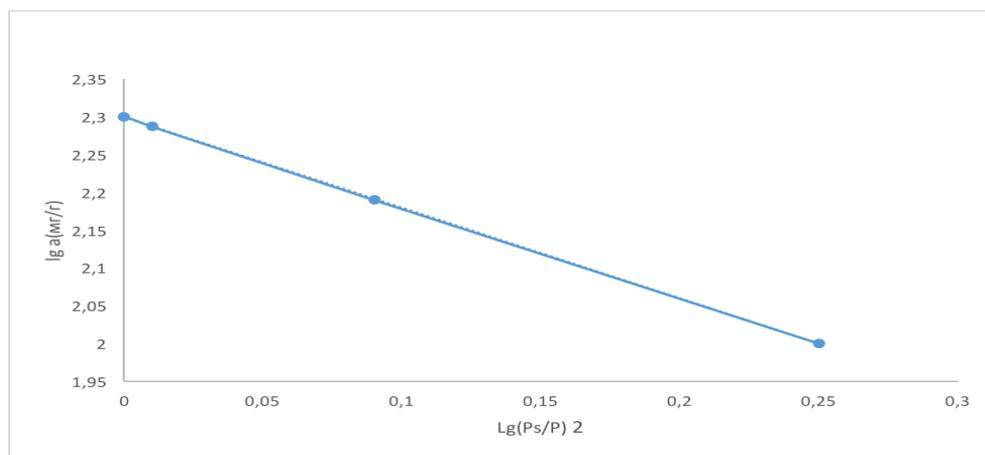


Рис. 4.12. Изотерма адсорбции бутанола при 20 °С активным углем СКО в координатах линейной формы уравнения М. М. Дубинина

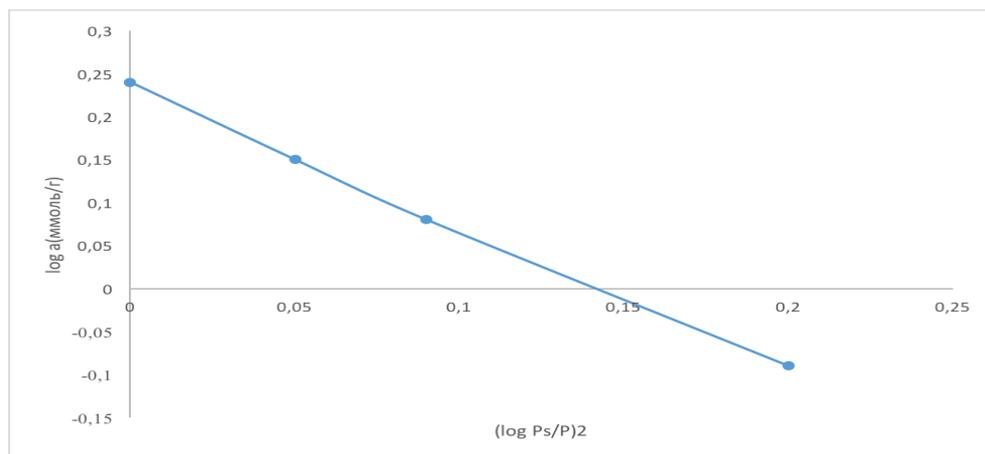


Рис. 4.13. Изотерма адсорбции бутанола при 20 °С активным углем БАУ в координатах линейной формы уравнения М. М. Дубинина

#### 4.2.3. Извлечение из воды хлороформа и хлорфенолов

Охарактеризованные выше технические характеристики полученного в работе активного угля существенно отличаются от таковых углеродных адсорбентов, полученных из аналогичного сырья другими производителями с использованием различных технологий, что отмечено, в частности, в табл. 1-1, 1-2 и 3-11. На значительные резервы рассматриваемой технологии указывает и наш собственный опыт.

В крупных населенных пунктах республики Союз Мьянма, как и во многих других странах, весьма остро стоят задачи обеспечения жителей качественной питьевой водой. Одной из таких задач является достижение глубокой степени извлечения из воды токсичных хлорорганических соединений, образующихся в результате ее обеззараживания хлором. Как выявлено к настоящему времени, эти вещества являются мутагенными и канцерогенными в концентрациях более 80-100 мкг/л [133-135].

С середины 90-х годов прошлого века отношение к проблеме галогенсодержащих соединений, образующихся при хлорировании питьевой воды, заметно меняется и по-новому осознается ее значимость [133]. Особенно

отчетливо это прослеживается на примере хлороформа ( $\text{CHCl}_3$ ) – представителя группы тригалометанов (ТГМ) – типичных и весьма распространенных побочных продуктов дезинфекции, присутствующих в воде всех водопроводных систем, базированных на использовании хлора для обеззараживания питьевой воды. Хлороформ (его нормативное содержание согласно рекомендации ВОЗ составляет 200 мкг/л, а в соответствии с действующими стандартами США и ЕЭС – 5-20 мкг/л [135]) присутствует в питьевой воде наиболее часто и в более высоких концентрациях, чем другие ТГМ (бромдихлорметан  $\text{BrCHCl}_2$ , дибромхлорметан  $\text{Br}_2\text{CHCl}$  и бромформ  $\text{CHBr}_3$ ). В связи с этим обстоятельством его рассматривают в качестве индикатора содержания в воде продуктов ее хлорирования, несколько десятков которых идентифицируют современными методами химического анализа [133].

Одним из хорошо зарекомендовавших себя средств очистки питьевой воды с использованием технологии озонсорбции [136] является применение на финишной ее стадии активных углей, обеспечивающих удаление остаточных микропримесей ТГМ, наиболее токсичными из которых являются хлороформ и хлорфенолы ( $\text{HO-C}_6\text{H}_{5-n}\text{Cl}_n$ ,  $n=1-5$ ) [137,138].

Сравнительно крупные молекулы хлорорганических соединений хорошо поглощаются микропорами с размером 0,8-1,2 нм. В этой связи для обеспечения высокой адсорбционной активности углеродных поглотителей необходимо развивать в них достаточный объем тонких пор с указанными размерами за счет, в частности, регулирования обгара на стадии активации. Подбор режимов для получения углей с такой структурой для эффективного поглощения хлороформа и хлорфенолов реально осуществим лишь экспериментальным путем.

Попытки оценки поглотительной способности по ТГМ образцов активных углей, полученных в настоящей работе из СКО, позволили констатировать существенно большую эффективность использования среди них продукта, полагавшегося некондиционным согласно оценочным критериям,

охарактеризованным выше. Это обстоятельство послужило побудительным мотивом для изыскания условий получения из СКО активных углей, способных к глубокому извлечению из воды ТГМ.

Исследования, ориентированные на решение этой задачи, обусловили необходимость варьирования ключевых параметров используемой технологии как на стадии пиролиза СКО, так и при активации получаемых карбонизатов водяным паром. Эффективность целевых продуктов обеих этих стадий как агентов поглощения ТГМ с целью минимизации временных и материальных затрат на выполнение исследований оценивали с использованием следующей методики.

В калиброванную стеклянную колбу заливали 1 л дистиллированной воды с содержанием 5 мг/л хлороформа (или хлорфенолов) и вносили в нее 5 г полученного углеродного адсорбента в виде зерен фракции 1-3 мм. Образующуюся водно-угольную суспензию периодически взбалтывали в течение 30 мин. По завершении этого времени фазы разделяли на стеклянном фильтре Шотта и передавали для определения остаточного содержания в фильтрах хлороформа (или хлорфенолов) их концентрированием путем экстракции гексаном с последующим привлечением газохроматографического оборудования ряда сторонних организаций. Аналогично устанавливали и содержание хлороформа и хлорфенолов в их приготовленных модельных растворах в дистиллированной воде.

Адсорбционную активность  $a$  полученных поглотителей, выраженную в процентах через степень извлечения названных загрязняющих веществ (ЗВ) из их водных растворов, вычисляли по формуле

$$a = [(C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}) : C_{\text{исх}}] \cdot 100,$$

где  $C_{\text{исх}}$  и  $C_{\text{ост}}$  – соответственно исходная и остаточная концентрации ЗВ.

Более детальная информация об этих исследованиях, послужившая основой оформления и подачи в Роспатент заявки на предполагаемое

изобретение, приведена в приложении 1 настоящей работы. Основной их итог состоит в обосновании условий реализации ключевых стадий переработки СКО, приводящей к получению активных углей, использование которых обеспечивает возможность глубокого извлечения ТГМ из воды (см. табл. 4-9).

Таблица 4-9

**Условия проведения стадий пиролиза и активации**

Операция	Скорость нагрева, °С/мин	Конечная температура, °С	Время выдержки, мин.	Удельный расход пара, кг/кг	Выход, %
Пиролиз	3-8	450-550	20-25	-	33±2
Активация	10-20	820-850	90-120	7±1	55-70

В табл. 4-10 сопоставлены показатели сравнительной эффективности извлечения хлороформа и хлорфенолов из их индивидуальных водных растворов активными углями, полученными в названных условиях из скорлупы кокосовых орехов, и активным углем, полученным из аналогичного сырья согласно патенту РФ № 2222493 [139].

Таблица 4-10

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

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

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

Охарактеризованные показатели свидетельствуют, что по величинам остаточных концентраций полученные активные угли в среднем в 3,3 раза в случае хлороформа и в 2,2 раза в случае хлорфенолов эффективнее, чем активный уголь, полученный согласно [139], что явилось основанием для оформления заявки на предполагаемое изобретение.

#### **4.2.4. Оценка эффективности регенерации активного угля, насыщенного органическими веществами**

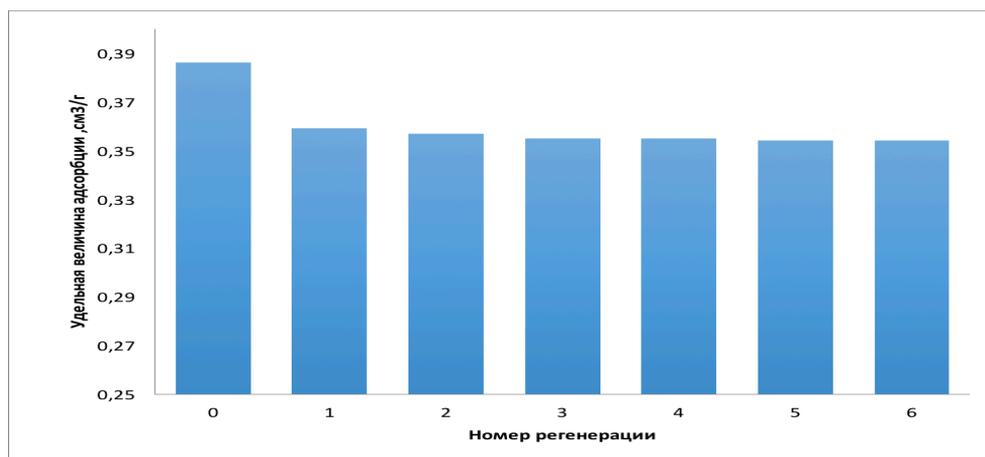
Важнейшее значение для практического применения активных углей имеют вопросы их регенерации и циклического использования. На гистограмме рис. 4.14 частично охарактеризован круг этих вопросов применительно к циклической работе полученного активного угля при насыщении его парами бензола при комнатной температуре эксикаторным методом и регенерации в течение 1 часа водяным паром в реакторе, нагретом до ~150 °С. Из данных этой гистограммы очевидно, что в первые два-три цикла «адсорбция-регенерация» величина поглощения незначительно падает, после чего адсорбент функционирует практически стабильно.

#### **4.3. Побочные продукты в технологии переработки СКО на активные угли методом парогазовой активации**

Побочные продукты операций пиролиза СКО и активации полученного карбонизата водяным паром – конденсаты и неконденсирующиеся газы оценены для охарактеризованных выше рациональных условий реализации этих ключевых стадий исследуемой технологии.

Как указано выше в табл. 3-6 материального баланса стадии карбонизации, ее побочными продуктами являются конденсат и

неконденсирующиеся газы, образующиеся в количестве соответственно 52,39 и 13,18 % по массе от используемого сырья. Столь значительные выходы побочных продуктов определяют их важную роль в технологии переработки скорлупы кокосовых орехов на активные угли и требуют их исследования с целью обоснования направлений использования.



**Рис. 4.14. Зависимость удельной величины адсорбции от числа операций регенерации**

#### **4.3.1. Пиролитический конденсат**

Образующийся при пиролизе СКО конденсат представляет собой мутную, не расслаивающуюся при хранении и негорючую жидкость желтоватого цвета плотностью весьма близкой  $1 \text{ г/см}^3$ . С целью оценки его фракционного состава конденсат в количестве  $\sim 86,1$  мл был помещен с целью перегонки в круглодонную колбу с боковым штуцером, оснащенной водяным холодильником. Для фиксации температуры паров, образующихся при перегонке, в пробке центральной горловины колбы был фиксирован стеклянный ртутный термометр. При нагревании содержимого колбы на песчаной бане получена информация, охарактеризованная в табл. 4-11.

Таблица 4-11

## Характеристика погонов конденсата

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

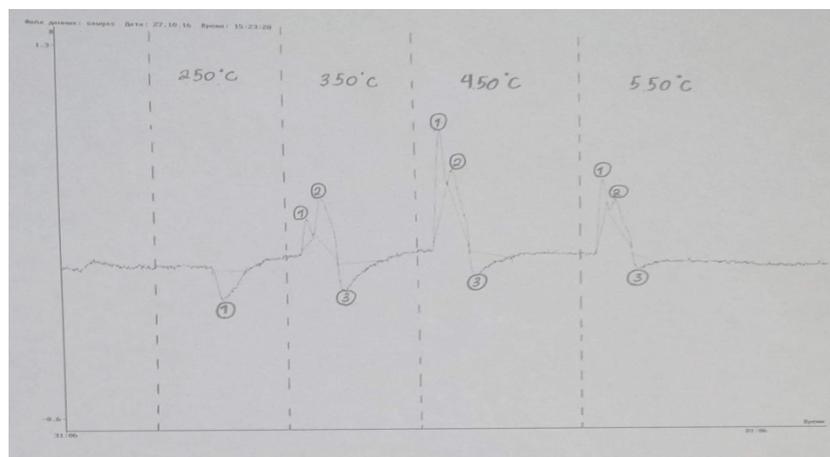
Как следует из данных табл. 4-11, разница в объемах взятого конденсата и суммы продуктов его перегонки составляет  $(32,9+18,3+36,2) - 86,1 = 1,3$  мл. Констатированное превышение суммы объемов продуктов над объемом исходного конденсата можно связать с измерением объема жидкого остатка перегонки в горячем состоянии, так как остывание приводило к его затвердеванию с образованием вогнутого мениска, что исключало легкость оценки объема твердого материала.

Горячий кубовый остаток перегонки обладает хорошей адгезией и при остывании до комнатной температуры трансформируется в продукт, представляющий собой застывшую смолообразную упругую консистенцию черного цвета с блестящей поверхностью, подобную гудрону, что предполагает целесообразность исследования эффективности его использования в качестве топливного компонента, связующего для дорожных покрытий, средства защиты металлов от коррозии и, вероятно, древесины от гниения. Предложения по утилизации низкокипящих фракций (жизки) требуют более детальных исследований и соответствующего обоснования. Согласно литературным

данным, они могут содержать метиловый спирт, уксусную кислоту, различные растворители и некоторые другие вещества [140].

### 4.3.2. Неконденсирующиеся газы пиролиза

Неконденсирующиеся газы пиролиза СКО, образующиеся в названных выше рациональных условиях его реализации на различных стадиях процесса, легко воспламеняются на выходе из холодильника-конденсатора экспериментальной установки при поднесении к их потоку открытого пламени, что указывает на очевидно значительное содержание в них горючих компонентов. Их пробы, подвергнутые газохроматографическому анализу в лаборатории кафедры Промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева с привлечением хроматографа марки «Цвет100М», привели к результатам, охарактеризованным на рис. 4.15.



**Рис. 4.15. Хроматограммы проб неконденсируемых газов пиролиза СКО, отобранных при различных температурах в реакторе**

Условия выхода и результаты обсчета пиков хроматограмм рис. 4.15 сведены в табл. 4-12.

Таблица 4-12

**Характеристика принадлежности пиков хроматограмм рис. 4.13  
и объемной доли газов в испытуемых пробах**

Температура, °С	№ пика	Вещество	Высота, мВ	Количество, % по объёму
250	1	CO <sub>2</sub>	15,385	1,8
350	1	H <sub>2</sub>	10,322	0,015
	2	CH <sub>4</sub>	223,217	48,2
	3	CO <sub>2</sub>	156,791	17,92
450	1	H <sub>2</sub>	29,305	0,02
	2	CH <sub>4</sub>	147,325	30,156
	3	CO <sub>2</sub>	149,330	17,07
550	1	H <sub>2</sub>	259,526	0,8
	2	CH <sub>4</sub>	398,254	63,48
	3	CO <sub>2</sub>	198,841	7,693

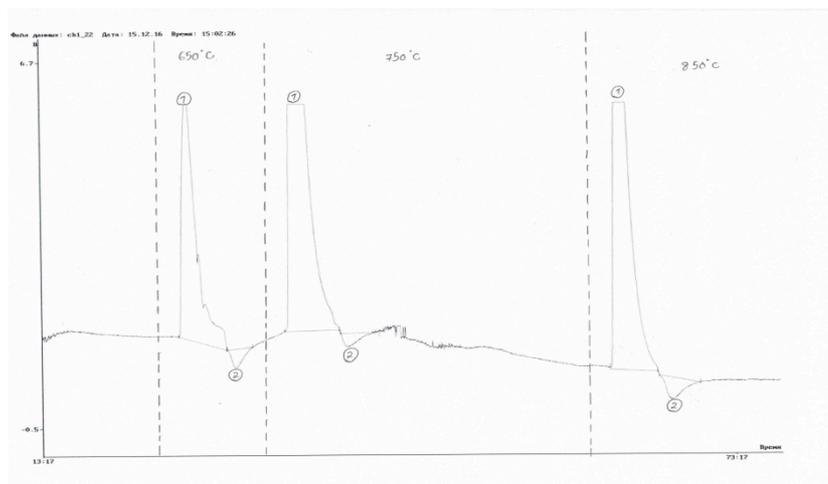
Следует отметить, что особенности выполнения хроматографических определений маскируют наличие в отбираемых пробах неконденсируемых газов оксида углерода, паров воды и отличных от метана (в частности, непредельных) углеводородов, демонстрируя, напротив, хорошую чувствительность к выявлению водорода (в том числе в виде продукта процесса образования водяного газа [142], катализируемого образующимся при пиролизе СКО углеродом). Тем не менее, несмотря на отсутствие более достоверной информации, данные рис. 4.15 и табл. 4-12 указывают на целесообразность термического обезвреживания характеризуемых газов в составе дутьевого воздуха при сжигании используемого на пиролитической установке топлива для частичной компенсации энергетических нужд собственного производства, хотя неконденсируемым газам свойственно качественное и количественное

различие состава на различных этапах реализации процесса пиролиза СКО. Отсутствие серы в топливе и сырье гарантирует минимизацию экологической опасности выбросов в атмосферу продуктов сжигания, как топлива, так и названных неконденсируемых газов.

#### **4.3.3. Паровой конденсат и неконденсируемые газы активации**

Паровой конденсат операции активации карбонизата СКО представляет собой прозрачную бесцветную жидкость плотностью  $1 \text{ г/см}^3$ , имеющую значение рН  $\sim 6,5$  и характеризующуюся величиной показателя общего углерода около 45, что позволяет констатировать ее принадлежность к обычной воде. Годовой выход этого конденсата при переработке 200 т СКО составляет, согласно разделу 3.4.5,  $(200 \cdot 0,253) \cdot 33,4 / 27,44 = 61,59 \text{ т}$ . При условии охлаждения паров и газов операции активации карбонизата СКО водяным паром до  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  это обстоятельство позволяет использовать данный побочный продукт для компенсации более  $2/3$  составляющей 91,8 т ( $1,177 \cdot 78$ ) годовой потребности обслуживающего эту операцию парогенератора в питающей его воде.

В соответствии с тем же разделом 3.4.5 неконденсируемые газы операций активации карбонизата СКО образуются в количестве  $(200 \cdot 0,253) \cdot 27,55 / 27,44 = 60643 \text{ м}^3$  в год. Результаты выполненных газохроматографических анализов проб этих газов иллюстрируют данные рис. 4.16.



**Рис. 4.16. Хроматограммы проб неконденсируемых газов операции активации карбонизата СКО**

**Таблица 4-13**

**Характеристика принадлежности пиков хроматограмм рис. 4.16 и объемной доли газов в испытуемых пробах**

Температура, °С	№ пика	Вещество	Высота пика, мВ	Объемная доля, %
650	1	H <sub>2</sub>	4577,285	20,886
	2	CO <sub>2</sub>	388,547	43
750	1	H <sub>2</sub>	281,610	20,22
	2	CO <sub>2</sub>	4438,299	32,16
850	1	H <sub>2</sub>	5186,146	23,80
	2	CO <sub>2</sub>	465,594	53,12

Отсутствие более подробной информации о составе неконденсируемых газов процесса активации осложняет возможность формулирования квалифицированного заключения о направлении и целесообразности их использования. Весьма грубые оценки свидетельствуют, что затраты на охлаждение этих газов с целью обеспечения возможности их транспортирования на сжигание в топке установки примерно в 15 раз

превосходят положительный эффект, обеспечиваемый их сжиганием, что делает нерациональным такое направление их использования.

#### **4.3.4. Пылевидные образования**

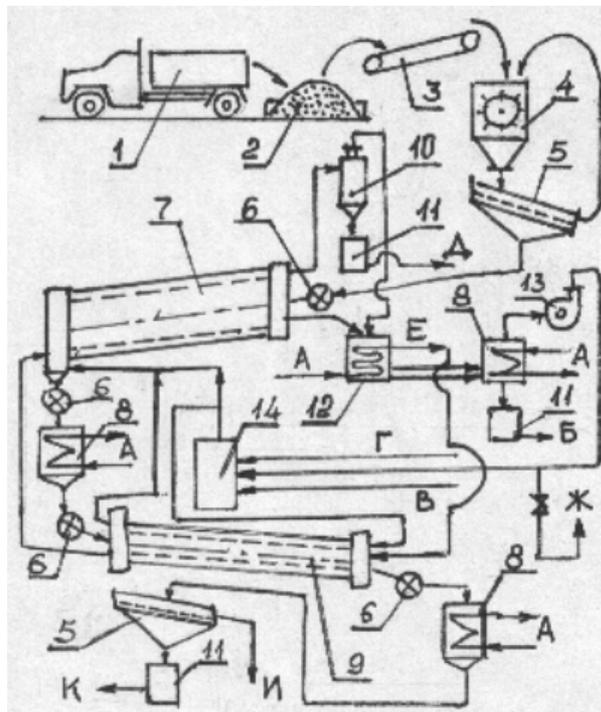
Получить достоверные характеристики количественного образования пыли сырья, топлива, промежуточных и конечных продуктов рассматриваемой технологии в рамках описанных выше лабораторных исследований весьма проблематично. В этой связи целесообразно ограничиться предложениями по обращению с этими материалами.

Так, пыль сырья (СКО), как представляется, может быть использована в рассматриваемой технологии в качестве топлива. Пыль карбонизата СКО можно активировать наряду с дроблеными фрагментами этого полупродукта для исключения потерь получаемого активного угля. Наконец, пыль последнего может служить товарным продуктом, пригодным, например, для очистки сточных, природных и питьевых вод путем углевания.

## Глава 5. Предлагаемая технология и ее технико-экономическое обоснование

### 5.1. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема переработки СКО на активные угли

Полученные в процессе выполнения исследования результаты позволяют предложить принципиальную аппаратурно-технологическую схему непрерывной переработки СКО на активные угли в виде, представленном на рис. 5.1.



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

1 – доставка сырья; 2 – бункер; 3 – транспортер; 4 – дробилка молотковая; 5 – грохот ситовой; 6 – затвор-дозатор секторный; 7 – печь пиролиза; 8 – охладитель; 9 – печь активации; 10 – циклон; 11 – емкость накопительная; 12 – парогенератор; 13 – дымосос; 14 – топка; потоки: А – вода; Б – конденсат; В –

воздух; Г – мазут; Д – зола + сажа; Е – пар; Ж – дымовые газы в выхлопную трубу; И – готовый продукт на затаривание; К – пыль активного угля на упаковку

## 5.2. Описание существа предлагаемой технологии

В соответствии с рис. 5.1 не лишённые койра фрагменты воздушно сухой скорлупы кокосовых орехов, доставленные на производственную площадку любым транспортом 1, разгружают в сырьевой бункер 2 подготовительного отделения. Отсюда сырье транспортером 3 направляют в молотковую дробилку 4. Продукт дробления классифицируют на решетке грохота 5, возвращая отсев (надрешетный продукт) на повторное дробление. Просев грохота 5 (подрешетный продукт) в виде зерен фракции 3-7 мм через секторный дозатор 6 подают в разогретую до рабочей температуры вращающуюся печь пиролиза 7 (типа «труба в трубе»), установленную с небольшим наклоном к горизонту. Целевой продукт пиролиза – карбонизат посредством секторного питателя 6 эвакуируют из печи пиролиза 7 в герметичную емкость-охладитель 8 для промежуточного накопления и (при необходимости) охлаждения. Из этой емкости карбонизат секторным дозатором 6 направляют в также разогретую до рабочей температуры наклонно установленную вращающуюся печь активации 9 (аналогичного типа «труба в трубе»). С противоположного конца печи 9 полученный активный уголь секторным дозатором 6 удаляют в герметичную емкость-охладитель 8. Отсюда остывшие до 30-35 °С зерна активного угля направляют на ситовой грохот 5 для обеспыливания. Отсев и просев сита грохота 5 передают на затаривание в качестве товарных продуктов.

Рабочую температуру в печах активации и пиролиза обеспечивают направляемыми в их межтрубные пространства (боровы) дымовыми газами, которые получают сжиганием топлива в топке 14. Часть их объема направляют в требующую более высокой температуры печь активации 9. Дымовые газы, выходящие из печи 9, направляют на обогрев печи пиролиза 7, объединяя их

перед вводом в газоходы (боровы) этой печи с потоками другой части горячих дымовых газов из топки 14 и газов активации карбонизата в печи 9. Выходящие из печи 7 дымовые газы освобождают в циклоне 10 от золы-уноса и пыли, аккумулируя их в емкости 11, а затем рекуперировать их тепло в парогенераторе 12. После этого дымососом 13 их частично направляют на обезвреживание в топку 14, а частично эвакуируют в атмосферу. Водяной пар из парогенератора направляют в печь активации 9 в качестве активирующего агента.

Пары и газы пиролиза из печи 7 направляют (при необходимости) через парогенератор в охладитель 8, где часть их конденсируют за счет охлаждения водой, циркулирующей во встроенных пакетах труб. Образующийся конденсат собирают в накопительную емкость 11. Неконденсируемые пары и газы объединяют с дымовыми газами и эвакуируют вентилятором-дымососом 13.

Для обеспечения функционирования охарактеризованной технологической схемы приводы печей, транспортера, дробилки, грохотов, дозаторов, вентилятора, дымососа, нагнетателя в топку сжатого воздуха и подлежащих обезвреживанию отработанных дымовых газов, а также водяных насосов требуют электропитания трехфазным током. Требуют соответствующего решения и вопросы обращения с водой для охлаждения емкостей 8. Наряду с этим в климатических условиях республики Союз Мьянма размещение охарактеризованного производственного оборудования не требует больших капитальных вложений на строительство фундаментальных зданий, так как может быть размещено под легкими и открытыми каркасными навесами.

### **5.3. Техничко-экономическое обоснование предлагаемой технологии**

#### **5.3.1. Предпосылки организации производства**

Потребности республики Союз Мьянма в активных углях собственного производства в настоящее время четко не определены в связи с отсутствием

соответствующих маркетинговых исследований и еще далекой от совершенства системой законодательства в сфере защиты окружающей среды от антропогенного загрязнения. По этим причинам целесообразной представляется организация производства примерно 30 т в год активных углей из СКО по простой и поэтому сравнительно легко доступной к реализации в условиях республики Союз Мьянма технологии парогазовой активации. Наиболее значимыми аргументами здесь являются:

- относительная дешевизна сырья, определяемая в ряде районов его малой востребованностью и низкими затратами на доставку;
- сравнительная простота изготовления, доступность и относительно невысокая стоимость необходимого технологического оборудования;
- возможность использования для реализации производства сравнительно дешевых видов топлива (в виде мазута или разнообразных отходов растительного, в частности, древесного происхождения) и достаточно просто получаемого водяного пара;
- целесообразность создания в интересах национальной экономики республики Союз Мьянма первой в стране производственной площадки, обеспечивающей апробацию переработки на углеродные адсорбенты многочисленных местных разновидностей отходов растительной природы.

В виду сравнительно небольших размеров оборудования, необходимого для обеспечения названной производительности, и дефицита квалифицированных кадров, способных обеспечить его надежное функционирование, целесообразным условием функционирования участка по производству активных углей является его 8-ми часовая эксплуатация в рабочие дни. Следует также отметить, что такой подход к решению поставленной задачи диктует определенные (охарактеризованные в приложении 2) особенности выполнения соответствующих материальных и тепловых оценок, предваряющих реализацию рассматриваемой технологии.

Вполне очевидно также, что по известным причинам периодическая эксплуатация предусматриваемой к реализации установки по сравнению с непрерывной обуславливает существенно увеличенную себестоимость производимого активного угля.

### 5.3.2. Итоги технико-экономической оценки проектируемого производства

Существо ориентировочных расчетов, связанных с технико-экономической оценкой предлагаемого производства, охарактеризовано в приложении 2 настоящей работы. В табл. 5-1 содержатся наиболее значимые итоги выполненной оценки.

**Таблица 5-1**

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

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

Таким образом, сведения, представленные в табл. 5-1, позволяют констатировать, что даже в условиях периодической реализации процесса организация производства из СКО 30 т в год активного угля может быть экономически целесообразной.

## Выводы

1. Показана принципиальная возможность переработки крупнотоннажных отходов сельскохозяйственного и пищевого производств республики Союз Мьянма в виде скорлупы орехов кокосовой пальмы на активные угли различного качества методом парогазовой активации.
2. Выполнен обзор доступной научно технической информации по проблеме производства активных углей из плотного древесного сырья, на основании которого сделано заключение о перспективности организации и выполнения исследований, ориентированных на обоснование оценки целесообразности переработки названных отходов с указанной целью методом парогазовой активации.
3. С привлечением методов термографии, молекулярных щупов, весового и химического анализа выявлены закономерности влияния на выход, пористую структуру и сорбционную способность целевых продуктов ключевых параметров стадий пиролиза сырья и активации карбонизатов водяным паром, на основании которых обоснованы рациональные условия реализации этих стадий, обеспечивающие удовлетворительное сочетание выхода и поглотительных свойств целевых продуктов.
4. Оценены показатели влагосодержания, состава, плотности и прочности при истирании сырья и целевых продуктов его термической переработки наряду с величинами выхода и ряда технических характеристик целевых и побочных продуктов стадий пиролиза и активации; предложены возможные направления использования последних; сведены материальные балансы обеих стадий.
5. Изучена пористая структура полученных карбонизатов и активных углей. По данным низкотемпературной адсорбции ими азота прослежен характер

эволюции пористости при переходе от карбонизата к активному углю; для карбонизата констатированы длительное время установления адсорбционного равновесия и практическое отсутствие петли гистерезиса. На этом основании предложена гипотеза о наличии наряду с адсорбционным хемосорбционного канала связывания молекул азота, обладающих квадрупольным моментом, кислотными центрами карбонизата, экранируемыми в процессе активации продуктами термической деструкции угольной основы.

6. Установлено наличие резервов характеризуемой технологии, обеспечивающих изменение наряду с другими поглотительных свойств ее целевых продуктов за счет вариации ключевых параметров стадий пиролиза и активации. Показана, в частности, возможность глубокого извлечения из воды полученными активными углями тригалометанов.
7. С использованием активного угля на древесной основе марки БАУ выполнены сопоставительные исследования процессов очистки воздуха от паров летучих органических растворителей (на примере н-бутанола) и сточных вод (на примере стоков с территории коксохимического производства ОАО «Москокс»), результаты которых свидетельствуют о высокой эффективности извлечения органических загрязняющих веществ из газовых и жидких сред полученными адсорбентами.
8. На примере поглощения паров бензола эксикаторным способом (при  $p/p_s=1$  и температуре 20 °С) выполнено исследование процессов циклического использования полученного активного угля с регенерацией насыщенного поглотителя в течение 1 часа водяным паром в реакторе, нагретом до 150 °С. Показано, что в первые два цикла «адсорбция-регенерация» величина поглощения сокращается примерно на 7 %, после чего адсорбент функционирует практически стабильно.

9. Применительно к периодическому производству из указанных отходов 30 тонн в год активного угля согласно разработанной технологии выполнено её ориентировочное технико-экономическое обоснование, свидетельствующее о его экономической целесообразности.

### Список использованных источников информации

1. Активный уголь. Химическая энциклопедия. М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1988, т. 1. – с. 77.
2. Шулепов С. В. Физика углеграфитовых материалов. – М.: Metallurgy, 1972. – 254 с.
3. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с немец. под ред. Т. Г. Плаченова и С. Д. Колосенцева Л.: Химия, 1984. – 215 с.
4. Активированный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.chemsystem.ru/aktivirovannyy-ugol/> (дата обращения: 17.01.14).
5. Активированные угли и их промышленное применение [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://shametov.narod.ru/index/aktivirovannye\\_ugli\\_i\\_ikh\\_promyshlennoe\\_primenenie\\_prodolzhenie/0-14](http://shametov.narod.ru/index/aktivirovannye_ugli_i_ikh_promyshlennoe_primenenie_prodolzhenie/0-14) (дата обращения: 04.01.14).
6. Мухин В. М., Тарасов А. В., Клушин В. Н. Активные угли России. – М.: Metallurgy, 2000. – 352 с.].
7. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. – 512 с.
8. Мухин В. М., Клушин В. Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. – М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.
9. Исследовательская группа «Инфомайн». Обзор рынка активированного угля в СНГ [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.infomine.ru/files/catalog/169/file\\_169.pdf](http://www.infomine.ru/files/catalog/169/file_169.pdf). (дата обращения: 12.09.15).
10. Активные угли и их промышленное применение [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://revolution.allbest.ru/chemistry/00312523\\_0.html](http://revolution.allbest.ru/chemistry/00312523_0.html). (дата обращения: 08.03.14).

11. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
12. Колышкин Д. А., Михайлова К. К. Активные угли: свойства и методы испытаний. – М.: Химия, 1972. – 56 с.
13. Активные угли. Эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог / под ред. д.т.н. В. М. Мухина / М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. – 280 с.
14. IUPAC. Manual of Symbols and Terminology. Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem., 1972, v. 31, p. 578.
15. Активированный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.voda-kazan.ru/index.php?id=128&option=com\\_content&vi](http://www.voda-kazan.ru/index.php?id=128&option=com_content&vi). (дата обращения: 08.03.14).
16. Активированный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%BA%D1%82%D0%B2%D0%B8%>. (дата обращения: 10.03.14).
17. Тарковская И. А. Окисленный уголь. – Киев: Наукова Думка, 1981. – 197 с.
18. Активированный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://himicprod.ru/opisanie-produkcii/aktivirovannyy-ugol/>. (дата обращения: 10.06.14).
19. Связь состава, строения и свойств материалов [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://studopedia.net/13\\_107118\\_tema-svyaz-sostagva-stroeniya-i-svoystv-materialov](http://studopedia.net/13_107118_tema-svyaz-sostagva-stroeniya-i-svoystv-materialov). (дата обращения: 02.04.15).
20. Заграфская Р.В. Адсорбционный сравнительный метод определения геометрических характеристик адсорбентов и катализаторов разнороднопористой структуры. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.х.н. Новосибирск, 1984. – 14 с.

21. Основы вычисления распределения объема и поверхности мезопор адсорбентов [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://kraska.biz/sovremennaya-teorya-kapilyarnosti/osnovy-vychisleniya-raspredeleniya-obema+poverxnosti-mesopor-adsorbentov/>. (дата обращения: 22.05.15).
22. Определение удельной поверхности [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://msd.com.ua/ximiya-kremnezema/opredelenie-udelnoj-poverxnosti/> (дата обращения: 13.05.15).
23. Пористая структура катализаторов [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://msd.com.ua/tehnologija-katalizatorov/poristaya-struktura-katalizatorov/> (дата обращения: 02.04.15).
24. Адамова Л. В., Сафронов А. П. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем / Учебное пособие. – Екатеринбург: Уральский гос. Университет им. А. М. Горького. – 2008. – 62 с.
25. Вячеславов А. С., Ефремова М. Н. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. Методическая разработка. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова – 2011. – 65 с.
26. Аснин Л. Д. Адсорбция и определение характеристик поверхности твердых тел, презентация – 48 слайдов [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.myshared.slide/541135/>. (дата обращения: 12.11.15).
27. Волкова Т. С. Имобилизация отработанных вакуумных масел, загрязненных радионуклидами. Автореферат дисс. на соиск. уч. степени к.х.н., г. Озерск – 2014. - 16 с.
28. Комаров В. С. Структура и пористость адсорбентов и катализаторов. – Минск: Наука и техника, 1988. – 288 с.
29. Кокосовый активированный уголь для очистки воздуха и других газов [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.chemsystem.ru/catalog/455> (дата обращения: 7.03.15).

30. Активированный уголь [Электронный ресурс]  
Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%BA%D1%82%D0%B2%D0%B8%>.  
(дата обращения: 7.03.15).
31. Уголь активированный из скорлупы кокоса (Иргиредмет)  
[Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.irgiredmet.ru/activity/oborud/ugol/>. (дата обращения: 7.03.15).
32. Уголь активированный кокосовый [Электронный ресурс] Режим  
доступа: [http://aquaboss.ru/page/sorbenti/activated\\_carbon\\_coconut](http://aquaboss.ru/page/sorbenti/activated_carbon_coconut). (дата  
обращения: 1.09.15).
33. Активированные угли и их промышленное применение [Электронный  
ресурс] Режим доступа: [http://shametov.narod.ru/index/aktivirovannye\\_ugli\\_i\\_ikh\\_promyshlennoe\\_primenenie](http://shametov.narod.ru/index/aktivirovannye_ugli_i_ikh_promyshlennoe_primenenie). (дата обращения: 1.09.15).
34. Проскуряков В. А., Шмидт Л. И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: Химия, 1977. – 464 с.
35. Серпионова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Госхимиздат, 1956 - 191 с.
36. Николаевский К. М. Проектирование рекуперации летучих растворителей с адсорберами периодического действия. – М.: ОборонГИЗ. 1961. – 237 с.
37. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. – М.: Наука. 1964. – 136 с.
38. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. – 168 с.
39. Кировская И. А. Адсорбционные процессы. – Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 1995. – 304 с.
40. Шумяцкий Ю. И., Афанасьев Ю. М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями. – М.: Высшая школа, 1998. – 78 с.

41. Олонцев В. Ф. Некоторые тенденции в производстве и применении активных углей в мировом хозяйстве. Хим. промышленность, 2000, № 8, с. 7-14.
42. Тимонин А. С. Инженерно-экологический справочник. Калуга: издательство Н. Бочкаревой, т. 2. -2003. - 884 с.
43. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию / Под ред. Ю. И. Дытнерского. – М.: Альянс, 2008. – 493 с.
44. Шумяцкий Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы. – М.: КолосС, 2009. – 184 с.
45. Угли активные. Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1983. – 16 с.
46. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.abcslim.ru/articles/404/orehovaja-skorlupa/>. (дата обращения: 16.11.15).
47. Савельева Ю. Р., Кряжов А. Н., Богомолов М. С. и др. Получение активного угля из скорлупы кедрового ореха. Химия растительного сырья, 2003, № 4, с. 61-64.
48. Активированный уголь: производство из косточек фруктов, опилок, отходов с/х. [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www/asia-business.ru/torg/mini-factory/coal/activated/activated\\_1147.html](http://www/asia-business.ru/torg/mini-factory/coal/activated/activated_1147.html). (дата обращения: 27.11.15).
49. Патент РФ № 2237013 Способ приготовления активированного угля из растительного сырья [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://bankpatenttov.ru/node/96409>. (дата обращения: 12.12.15).
50. Патент РФ № 2111923 от 27.05.1998 Способ получения активного угля из косточек плодов и скорлупы орехов (Голубев В. П.; Мухин В. М.; Тамамьян А. Н. и др.) [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/pftent/211/2111923.html>. (дата обращения: 12.12.15).

51. Наши технологии. III. Технология получения активированного угля из скорлупы кедрового ореха [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://xantib.narod.ru/katalog.htm>. (дата обращения: 8.06.14).
52. Беляев Е. Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях. Химия растительного сырья, 2000, № 2, с. 5-15.
53. Бамбуковый уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.bamboopro.ru/charcoal/html>]. (дата обращения: 3.07.15).
54. Активный уголь из скорлупы кедрового ореха! [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://konspektiruem.ru/news/Aktivnyi-ugol-iz-skorlupy-keдрового-oreha/>. (дата обращения: 23.04.15).
55. Багоев А. В., Лебедев И. А., Карчевский Д. Ф. и др. Получение активных углей из скорлупы кедрового ореха. Ползуновский вестник, 2013, № 1, с. 282-284.
56. Карчевский Д. Ф., Чемерис М. М., Беушев А. А. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2323878 от 10.05.2008.
57. Патент РФ № 2154603 Способ получения активного угля (Поборончук Т. Н., Петров В. С., Рубчевская Л. П.). [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/215/2154603.html> (дата обращения: 2.03.15).
58. Касьянов Г. И., Нематулаев И. Ф., Палагина И. А., Золотокопова С. В. Производство активного угля из скорлупы косточек плодовых культур и его регенерация. Известия вузов. Пищевая технология, 1996, № 5-6, с. 87.
59. Розенштейн Г. В., Тулинцев С. Г., Якубов Ю. Р. и др. Способ получения активного угля. Патент СССР № 1784579, опубл. 30.12.92, Бюлл. № 48.

60. Адеева Л. Н., Одинцова М. В. Способ получения окисленного угля из растительного сырья для очистки сточных вод от ионов меди. Патент РФ № 2329948. Оpubл. 27.07.2008. Бюлл. № 21.
61. Адеева Л. Н., Одинцова М. В. Сорбент для очистки сточных вод из скорлупы кедровых орехов // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. – 2009, т. 52, вып. 7, с. 86-89.
62. Одинцова М. В. Физико-химические характеристики бифункционального сорбента из скорлупы кедровых орехов. Диссертация на соискание ученой степени к.х.н. Омск: Омский госуниверситет им. Ф. М. Достоевского. – 2010. – 135 с.
63. Способ приготовления активированного угля из растительного сырья [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://bankpatentov.ru/node/96409>. (дата обращения: 19.04.15).
64. Хоанг К. Б., Тимофеев В. С., Темкин О. Н., Гафаров И. Г. Способ приготовления активного угля из растительного сырья. Патент РФ № 2237013 от 27.09.2004.
65. Активированный уголь: производство из косточек фруктов, опилок, отходов с/х. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.luniwei.com/126ru>. (дата обращения: 21.10.15).
66. Патент РФ № 2073643 от 20.02.1997 Способ получения активированного угля (Ивахнюк Г. К., Шевченко А. О., Бабкин О. Э. и др.). [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/70-74/2073643.html>. (дата обращения: 21.10.15).
67. Кокосовый уголь К835 [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://aquaclub.com.ua/product/%D0%BA%D0%BE%D0%BA%D0%BE%D1%81%D0%>. (дата обращения: 18.05.15).
68. Патент РФ № 2228293 от 10.05.2004 Способ получения дробленого активного угля из скорлупы орехов (Тамамьян А. Н., Мухин В. М.,

- Зубова И. Н. и др.) [Электронный ресурс]  
Режим доступа: <http://www.freepatent.ru/patents/2228293>. (дата обращения: 25.11.15).
69. Тропическая красавица и самый полезный орех [Электронный ресурс]  
Режим доступа: <http://netolkoeda.com/eto-interesno/tropicheskaya-krasavitsa-i-samyiy-polezn...> (дата обращения: 29.09.14).
70. Кокосовая пальма самая косметическая. Ухаживающая за телом человека [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://lidialuchina.ru/kokosovaya-palma-samaya-kosmeticheskaya#ixzz3T85500d4>. (дата обращения: 29.09.14).
71. Кокос – дерево жизни или райское наслаждение. Кокосовый орех [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://zensliv.ru/content/%D0%9A%D0%BE%D0%BA%D0%BE%D1%81-%D0%94%D0>. (дата обращения: 29.09.14).
72. Кокосовая пальма. Ода кокосовой пальме [Электронный ресурс]  
Режим доступа: [http://volnomuvolya.com/oda\\_kokosovoi\\_palme.html](http://volnomuvolya.com/oda_kokosovoi_palme.html). (дата обращения: 29.09.14).
73. Кокосовая пальма – азиатское дерево жизни [Электронный ресурс]  
Режим доступа: [https://www.greeninfo.ru/indoor\\_plants/cocos\\_nucifera.html/articles/\\_aID/20619](https://www.greeninfo.ru/indoor_plants/cocos_nucifera.html/articles/_aID/20619) (дата обращения: 29.09.14).
74. Костянка [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://bearplanet.ru/cvetkovye\\_rasteniya/vidy\\_plodov/kostyanka.html](http://bearplanet.ru/cvetkovye_rasteniya/vidy_plodov/kostyanka.html) (дата обращения: 8.07.16).
75. Выкидывать ли ореховую скорлупу? [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.abcslim.ru/articles/404/orehovaja-skorlupa/>. (дата обращения: 29.09.14).
76. Легкие бетоны на основе комплексного использования отходов и продуктов переработки кокосовых орехов [Электронный ресурс]

Режим доступа:

<http://www.dissercat.com/content/legkie-betony-na-osnove-kompleksnogo-ispolzov....> (дата обращения: 11.10.14).

77. Какие поделки сделать из скорлупы кокоса [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.svoimi-rukamy.com/kakie-podelki-sdelyat-iz-scorlupi-kokosa..html> (дата обращения: 26.12.16).
78. Мозаика из кокосового ореха [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.mozaiko.ru/mosaic/coconut/>. (дата обращения: 11.10.14).
79. Большая советская энциклопедия. М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1973, т. 12, с. 399.
80. [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://children.claw.ru/2\\_plants/content/005/02.htm](http://children.claw.ru/2_plants/content/005/02.htm). (дата обращения: 12.10.14).
81. Кокосовая пальма [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.easy-cooking-club.com/site/exotic\\_fruits/olive\\_cultures/coco\\_palm.html](http://www.easy-cooking-club.com/site/exotic_fruits/olive_cultures/coco_palm.html). (дата обращения: 12.10.14).
82. Кокосовая пальма [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://hipermir.ru/topic/rastenija\\_kokosovaja-palma/](http://hipermir.ru/topic/rastenija_kokosovaja-palma/). (дата обращения: 12.10.14).
83. Кокос: лохматый орех [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.luxurynet.ru/cuisine/8589.html>. (дата обращения: 12.10.14).
84. Активный уголь (изготовление) [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.vitaminov.net/rus-drugs-carbon-0-15835.html>. (дата обращения: 15.10.14).
85. Результаты эксплуатации кокосового активного угля ВСК при фильтрации сортировок на водочных заводах России [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.neorganika.ru/index.php/2013-02-18-14-11-02/2013-02-18-14-13-23/181-](http://www.neorganika.ru/index.php/2013-02-18-14-11-02/2013-02-18-14-13-23/181-.). (дата обращения: 18.02.15).

86. Гранулированный активированный уголь  
[Электронный ресурс] Режим доступа:  
<http://www.water.ru/catalog/active-c.shtml>. (дата обращения: 18.02.15).
87. Особенности активированного угля из скорлупы кокосовых орехов  
[Электронный ресурс] Режим доступа: <http://filter-water.by/informacija-o-vode-i-filtrah-lbr/ochistka-vody-lib/aktivirovanny...> (дата обращения: 14.04.15).
88. Активированный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа:  
<http://spb.tiu.ru/p2666705-aktivirovannyj-ugol-207s.html>. (дата обращения: 14.04.15).
89. Активированные угли из скорлупы кокосового ореха SorbAS (Индия)  
[Электронный ресурс] Режим доступа: <http://sibvk.ru/akvakhim/catalog/aktivirovannyj-ugol/aktivirovannye-ugli-iz-skorlupy-k...> (дата обращения: 21.06.15).
90. Активированный уголь NWC [Электронный ресурс] Режим доступа:  
<http://aminat.okis.ru/aktivirovannij-ugol.html>. (дата обращения: 21.06.15).
91. Кокосовый активированный уголь марки NWC<sup>TM</sup> 12\*40 [Электронный ресурс]  
Режим доступа: <http://moemgorod.com/product/coconut-shell-gold-activated-carbon/>. (дата обращения: 21.06.15).
92. Скорлупы кокосового ореха дезодоранты активированный уголь  
древесный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа:  
<http://russian.alibaba.com/goods/coconut-shell-charcoal.html> (дата обращения: 21.06.15).
93. Прессованный активированный уголь из скорлупы кокосового ореха  
[Электронный ресурс] Режим доступа:  
[http://www.rimag.ru/product\\_1699.html](http://www.rimag.ru/product_1699.html) (дата обращения: 21.06.15).
94. Кокосовый активный уголь, применяемый в ликероводочной отрасли  
[Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.tekhnosorb.ru/>

[content/kostochkovyj-akttvnyj-ugol-primenjaemyj-v-likerov...](#)

(дата обращения: 27.06.15).

95. Уголь активированный кокосовый марки Каусорб-212, уголь активный Каусорб-221, уголь Каусорб-223, уголь Каусорб-224 [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.mtksorbent.ru/ugol-akttvnyj-akttvirovannyj/ugli-aktivnye-na-osnove-kok...> (дата обращения: 27.06.15).
96. Активированный уголь на кокосовой основе (207 С, 607 С, Каусорб) [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://силикагель.рф/ugol-aktivirovannuj/20-aktivirovannyj-ugol-207-s-607-s-ka...> (дата обращения: 27.06.15).
97. Каталог фирмы «Вита Эко» [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.vitaeco.ru/assort/3365>. (дата обращения: 23.05.15).
98. AquaSorb СХ. Активированный уголь на основе скорлупы кокоса [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.jacobicarbon.ru/aquasorb\\_cx.htm](http://www.jacobicarbon.ru/aquasorb_cx.htm). (дата обращения: 27.05.15).
99. AquaSorb LS. Активированный уголь на основе кокосовой скорлупы [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.irimexkz.ru/company/>. (дата обращения: 27.05.15).
100. Активированный уголь на основе кокосовой скорлупы [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://professional.ru/soobschestva/predlozheniespros\\_importeksport/aktivirovannyj\\_u...](http://professional.ru/soobschestva/predlozheniespros_importeksport/aktivirovannyj_u...) (дата обращения: 27.05.15).
101. Технические характеристики активных углей [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://wwtec.ru/index.php?id=49>. (дата обращения: 27.05.15).
102. Активированные угли из скорлупы кокоса [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://akvamarin74.com/taxonomy/term/29/all>. (дата обращения: 27.05.15).

103. Древесина. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, т. 2, с. 116-117.
104. Зубахин Н. П., Клушин В. Н., Дмитриева Д. А., Зенькова Е. В. Оценка концентратов ископаемых углей и полученных на их основе углеродных материалов как средств очистки от нефтепродуктов сточных вод с территории коксохимического производства. Кокс и химия. 2011, № 4, с. 39-42.
105. Берг Л. Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1960. – 396 с.
106. Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1979. – 526 с.
107. Топор Н. Д., Огородова Л. Н., Мельчакова Л. В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 1987. – 190 с.
108. ГОСТ 12597-67 Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе.
109. ГОСТ 16190-70 Сорбенты. Метод определения насыпной плотности.
110. ГОСТ 17219-71 Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде.
111. ГОСТ 16188-70 Сорбенты. Метод определения прочности при истирании.
112. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый марки БАУ-А.
113. Йод. Химическая энциклопедия. М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1990, т. 2, с. 251-252.
114. Волынский А. Л. Эффект Ребиндера в полимерах. Природа, 2006, № 11, с. 11-18.
115. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный.

116. ГОСТ 12596-67 Активные угли. Метод определения массовой доли золы.
117. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
118. Махонина Г. И., Некрасова О. А., Валдайских В. В. Руководство к большому практикуму «Современные методы физико-химического анализа почв». Екатеринбург: ИОНЦ «Экология и природопользование», 2008. – 111 с.
119. Богданович Н. И., Добеле Г. В., Кузнецова Л. Н., Фадеев С. М. Теоретические основы термохимической активации технических лигнинов. Тез. докл. IX Междунар. конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии. - М.: ИФХ РАН. - 2001. – с. 25.
120. Guo Shenghuu, Peng Jinhttt, Li Wei, Yanp Kunbtn, Zhang Libo, Zhang Shimxn, Xia Hongying. Effects of CO<sub>2</sub> activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons. Appl. Surface Sci., 2009, v. 255. № 20, p. 8443-8449.
121. Yang Kun-bin, Peng Jin-hui, Xia Hong-ying. Приготовление активного угля из скорлупы кокосовых орехов с активацией диоксидом углерода. Tansu Carbon Tech., 2010, v. 29, № 1, p. 20-23.
122. Мухин В. М., Зубова И. Д., Жуков Д. С. и др. Способ получения дробленого активного угля. Патент РФ № 2105714, опубл. 27.01.1998, Бюлл. 6.
123. Мухин В. М., Дворецкий Г. В., Чебыкин В. В. И др. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2222493, опубл. 27.01.2004, Бюлл. 3.
124. Производство угля из кокосовой скорлупы [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://cameralabs.org/6443-proizvodstvo-uglya-iz-kokosovoj-skorlupy> (дата обращения: 18.12.15).

125. Сухая перегонка древесины [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/137287/%D0%A1%D1%85%D0%B0%D1%8F> (дата обращения: 13.06.2016).
126. Активированный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.ctp-sorbent.ru/aktivirovannui-ygol> (дата обращения: 27.11.2014).
127. Фенелонов В. Б., Пармон В. Н. Адсорбционные методы измерения общей и парциальной поверхности гетерогенных катализаторов и носителей (современное состояние и тенденции развития) // В сб.: Промышленный катализ в лекциях. Под ред. проф. А. С. Носкова. – М.: Калвис, 2006, с. 77-119.
128. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. М.: Мир. 1984. – 306 с.
129. Федеральное агентство по образованию [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://tlar.urfu.ru/bitstream/10995/1472/6/1334892\\_schoolbook.pdf](http://tlar.urfu.ru/bitstream/10995/1472/6/1334892_schoolbook.pdf) (дата обращения: 17.02.16).
130. Брукхофф Й. К. П., Линсен Б. Г. Глава 1. Исследования текстуры адсорбентов и катализаторов // В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов – М.: Мир, 1973, с. 23-81.
131. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия.
132. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.
133. Иксанова Т. И., Малышева А. Г., Растянников Е. Г. и др. Гигиеническая оценка комплексного действия хлороформа питьевой воды. Гигиена и санитария, 2006, № 2, с. 14-19.

134. Врюкалова Л. Т., Дудка Г. И., Тимченко О. В., Бережная И. Д. Гигиеническая оценка содержания хлорорганических соединений (хлороформа) в питьевой воде [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://cyberleninka.ru/article/n/gigienicheskay-otsenka-soderzhaniya-hlororganicheskikh-soedineniy-hlorofo...> (дата обращения: 30.11.15).
135. Очистка питьевой воды от галогенорганических соединений. [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.watergeo.ru/tec\\_pit\\_gal.shtml](http://www.watergeo.ru/tec_pit_gal.shtml) (дата обращения: 30.11.15).
136. Очистка питьевой воды озоном [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.wedeco.su/stati/95-ochistka-ozonom.html> (дата обращения: 30.11.15).
137. Галкин Е. А., Мухин В. М., Алифанова Н. Н. Способ получения порошкообразного активного угля. Патент РФ № 2208581, опубл. 20.07.2003.
138. Мухин В. М., Зубова И. Д., Чумаков В. П. и др. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2339573, опубл. 27.11.2008. Бюлл. № 33.
139. Способ получения активного угля – патент РФ 2222493 [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://yandex.ru/search/?lr=213&msid=22896.13480.1460327597.72653&text=%D0%...> (дата обращения: 02.10.15).
140. Экология. Справочник. Древесина сухая перегонка [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://ru-ecology.info/term/47397/> (дата обращения 13.06.2016).
141. Лурье А.А. Хроматографические материалы (справочник). М.: Химия, 1978. - 440 с.
142. Водяной газ [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%BE%D0B4%D1%...> (дата обращения 17.01.2016).

## Приложение 1

### Данные аналитической оценки условий получения из СКО углеродных адсорбентов, способных к извлечению из воды тригалометанов

Рациональные условия получения из СКО углеродных адсорбентов, способных к извлечению из воды тригалометанов, изучены, как указано в разделе 4.2.3 работы, с привлечением оценки их поглотительной способности по этим веществам по методике, охарактеризованной в названном разделе.

В табл. П 1-1 охарактеризовано влияние интенсивности пиролиза фрагментов СКО фракции 1-3 мм на адсорбционную активность полученных карбонизатов по хлороформу и хлорфенолам.

**Таблица П 1-1**

**Адсорбционная активность  $\alpha$  по хлороформу (числитель) и хлорфенолам (знаменатель) карбонизатов, полученных пиролизом фрагментов СКО при 500 °С в течение 20 минут при различной интенсивности  $\omega$  их нагревания до этой температуры**

$\omega$ , °С/мин	2	3	5	8	10
$\alpha$ , %	2,00/1,11	2,01/1,02	1,03/0,80	0,63/0,42	0,22/0,01

Данные табл. П 1-1 свидетельствуют, что более или менее выраженную адсорбционную активность в отношении целевых компонентов демонстрируют лишь карбонизаты, полученные нагреванием фрагментов СКО с интенсивностью, не превышающей 8 °С/мин. При этом низкие (менее 3 °С/мин) скорости достижения температуры 500 °С, практически не обеспечивают роста адсорбционной активности и в этой связи нерациональны для практического использования, так как значительно увеличивают время и энергетические затраты пиролиза СКО.

Результаты изучения влияния на адсорбционную активность полученных карбонизатов по хлороформу температуры пиролиза фрагментов СКО фракции 1-3 мм в интервале интенсивности их нагревания 3-8 °С/мин отражают данные табл. П 1-2.

Таблица П 1-2

**Влияние температуры  $t$  пиролиза фрагментов СКО на адсорбционную активность  $a$  по хлороформу карбонизатов, полученных нагреванием сырья с интенсивностью 3-8 °С/мин и выдержкой при конечной температуре в течение 25 минут**

$t, ^\circ\text{C}$	400	450	500	550	600
$a$ (%) при					
$\omega$ (°С/мин):					
3	1,32	1,82	2,01	2,10	1,50
5	0,61	0,80	1,03	1,21	0,72
8	0,33	0,52	0,62	0,73	0,52

Согласно данным табл. П 1-2, с позиций обеспечения заметной поглотительной способности по хлороформу получаемых карбонизатов рационален выбор условий пиролиза фрагментов СКО, характеризующихся их нагреванием до температур 450-550 °С с интенсивностью 3-8 °С/мин и выдержкой при конечной температуре в течение 25 мин.

Предпринятую в работе оценку влияния длительности выдержки при конечной температуре целевых продуктов пиролиза с различной интенсивностью фрагментов СКО на адсорбционную активность по хлороформу характеризуют сведения, представленные в табл. П 1-3.

Таблица П 1-3

**Влияние длительности  $\tau$  выдержки при конечных температурах  $t$  450-550 °С целевых продуктов пиролиза, полученных с интенсивностью**

**нагревания  $\omega$  3 и 8 °C/мин фрагментов СКО, на их адсорбционную  
активность  $\alpha$  по хлороформу**

t, °C	450	500	550
<b><math>\alpha</math> (%)</b>			
при $\omega$ 3 (числитель) и 8 (знаменатель)			
°C/мин для $\tau$ (мин):			
10	1,56/0,40	1,66/0,46	1,70/0,50
15	1,64/0,43	1,77/0,50	1,86/0,60
20	1,76/0,51	1,88/0,55	1,95/0,67
25	1,81/0,52	2,03/0,61	2,13/0,75
30	1,73/0,47	1,83/0,49	1,91/0,53

Анализ данных табл. П 1-3 позволяет принять в качестве рациональной длительность термической обработки получаемых карбонизатов при указанных конечных температурах пиролиза, составляющую 20-25 мин. Результаты, вытекающие из табл. П 1-2 и П 1-3, в полной мере касаются и извлечения из воды хлорфенолов, характеризующегося несколько меньшей эффективностью по сравнению с хлороформом.

Совокупность данных табл. П 1-1 – П 1-3 позволяет констатировать, что с позиций поглощения ТГМ оптимальные условия пиролиза фрагментов СКО составляют: интенсивность нагревания – 3-8 °C/мин, конечная температура – 450-550 °C и длительность выдержки при конечной температуре – 20-25 мин. Выход целевого продукта в таких условиях пиролиза находится в пределах  $33 \pm 2$  %.

Карбонизаты, полученные пиролизом СКО в названных оптимальных условиях, подвергали активации водяным паром при различных его удельных

расходах, нагревая их до 840 °С с различной интенсивностью и выдерживая при конечной температуре в течение разного времени. Поглощительную способность полученных активных углей по ТГМ оценивали охарактеризованным выше способом (см. раздел 4.2.3).

В табл. П 1-4 отражено влияние на адсорбционную активность  $a$  по хлороформу активных углей, полученных нагреванием охарактеризованных выше карбонизатов до 840 °С с выдержкой при этой температуре 100 минут и удельным расходом водяного пара  $7 \pm 1$  кг на 1 кг целевого продукта, различной интенсивности обеспечения этой температуры.

**Таблица П 1-4**

**Зависимость адсорбционной активности  $a$  по хлороформу активных углей, полученных нагреванием карбонизатов до 840 °С с выдержкой  $\tau$  при этой температуре 100 минут при удельном расходе  $\epsilon$  водяного пара  $7 \pm 1$  кг на 1 кг целевого продукта, от интенсивности  $\omega$  достижения этой температуры**

$\omega$ , °С/мин	5	10	15	20	30
$a$ (%) для*:					
1	96,94/97,00	98,93/99,15	99,27/99,30	99,15/99,25	96,45/96,54
2	97,50/97,55	99,32/99,38	99,40/99,40	99,35/99,40	97,31/97,40

\* целевых продуктов активации карбонизатов, полученных пиролизом СКО с интенсивностью нагрева 5 °С/мин при температуре (°С) 450 (1) и 550 (2) и времени выдержки  $\tau$  (мин) 20 (числитель) и 25 (знаменатель)

Данные табл. П 1-4 свидетельствуют о целесообразности нагревания карбонизатов при их активации водяным паром с интенсивностью 10-20 °С/мин. Целевые продукты активации, полученные при скоростях нагревания карбонизатов СКО менее 10 и более 20 °С/мин, не обеспечивают в названных выше условиях контакта фаз должной глубины извлечения хлороформа из воды.

Результаты изучения влияния на адсорбционную активность по хлороформу получаемых активных углей удельного расхода водяного пара характеризуют данные табл. П 1-5.

Таблица П 1-5

**Зависимость адсорбционной активности  $a$  по хлороформу активных углей, полученных нагреванием карбонизатов с интенсивностью  $\omega$  15 °С/мин до 840 °С и выдержкой  $\tau$  при этой температуре 100 минут от удельного расхода  $\varepsilon$  водяного пара**

Удельный расход пара, кг/кг	4±1	7±1	10±1
$a$ (%) для*:			
1	97,80/97,85	99,28/99,30	97,85/97,90
2	97,80/97,90	99,33/99,40	97,90/97,95

\* целевых продуктов активации карбонизатов, полученных пиролизом СКО с интенсивностью нагрева 5 °С/мин при температуре (°С) 450 (1) и 550 (2) и времени выдержки  $\tau$  (мин) 20 (числитель) и 25 (знаменатель)

Данные табл. П-5 свидетельствуют о целесообразности поддержания при активации карбонизатов удельного расхода пара на уровне 7±1 кг/кг.

Влияние на адсорбционную активность по хлороформу получаемых активных углей предельной температуры активации карбонизатов водяным паром характеризуют данные табл. П 1-6.

Таблица П 1-6

**Адсорбционная активность  $a$  по хлороформу активных углей, полученных нагреванием карбонизатов с интенсивностью  $\omega$  15 °С/мин до различных температур  $t$  (°С) при удельном расходе  $\varepsilon$  водяного пара 7±1 кг/кг и длительности  $\tau$  их выдержки при конечной температуре 100 минут**

$t$ , °С	800	820	850	870
----------	-----	-----	-----	-----

<b>a (%) для*:</b>				
1	97,90/97,95	99,21/99,27	99,45/99,55	97,83/98,16
2	97,90/98,15	99,25/99,30	99,50/99,60	97,85/97,97

\* целевых продуктов активации карбонизатов, полученных пиролизом СКО с интенсивностью нагрева 3 (1) и 8 (2) °С/мин до температуры 500 °С и времени выдержки  $\tau$  (мин) 20 (числитель) и 25 (знаменатель)

Информация, представленная в табл. П 1-6, позволяет констатировать целесообразность выполнения активации карбонизатов СКО водяным паром при температурах в области 820-850 °С.

Выполненную оценку влияния на адсорбционную активность по хлороформу получаемых активных углей длительности выдержки перерабатываемых материалов при конечной температуре активации характеризуют результаты, представленные в табл. П 1-7

**Таблица П 1-7**

**Зависимость адсорбционной активности  $a$  по хлороформу активных углей, полученных нагреванием карбонизатов с интенсивностью  $\omega$  15 °С/мин до 840 °С при удельном расходе  $\epsilon$  водяного пара  $7\pm 1$  кг/кг от длительности  $\tau$  их выдержки при этой температуре**

<b><math>\tau</math>, мин</b>	60	90	120	180
<b>a (%) для*:</b>				
1	97,65/97,70	99,30/99,35	99,40/99,44	97,40/97,50
2	97,70/97,80	99,33/99,40	99,42/99,45	97,40/97,65

\* целевых продуктов активации карбонизатов, полученных пиролизом СКО с интенсивностью нагрева 3 (1) и 8 (2) °С/мин до температуры 500 °С и времени выдержки  $\tau$  (мин) 20 (числитель) и 25 (знаменатель)

Сопоставление данных табл. П 1-7 приводит к заключению о необходимости выдержки активируемых материалов при конечной температуре процесса в течение 90-120 мин.

Таким образом, с позиций получения из охарактеризованных карбонизатов СКО активных углей для глубокого извлечения из воды ТГМ необходимо обеспечение изученных параметров процесса активации на уровне следующих величин: 10-20 °С/мин. для интенсивности нагревания карбонизатов,  $7\pm 1$  кг/кг для удельного расхода водяного пара, 820-850 °С для конечной температуры и 90-120 мин. для длительности их выдержки при конечной температуре с достижением 30-45 %-ных обгаров по массе.

Выход целевого продукта в данных условиях активации составляет  $21\pm 4$  %.

С целью сопоставительной оценки эффективности использования охарактеризованных активных углей для извлечения из воды указанных представителей ТГМ из использованного в работе сырья (СКО) специально получен активный уголь согласно запатентованной технологии [139], ориентированной, в частности, на глубокую очистку питьевой воды. В аналогичных условиях контакта с названными растворами его образцы обеспечили остаточное содержание хлороформа 0,10 мг/л и хлорфенолов – 0,22 мг/л. Таким образом, эффективность извлечения из воды этим улем хлороформа и хлорфенолов составляет 98,0 и 95,6 % соответственно, что существенно ниже результатов, обеспечиваемых охарактеризованными выше активными углями.

## Содержание      Приложения 2 (П 2)

№	Название раздела	Стр.
П 2	Материалы ориентировочного технико-экономического обоснования к реализации периодических процессов пиролиза СКО и активации карбонизата СКО водяным паром	179
П 2.1	Исходные данные для расчетов	179
П 2.2	Оценка масс перерабатываемых твердофазных материалов и объемов связанного с ними основного оборудования	180
П 2.3	Оценка перерабатываемых жидко- и газофазных потоков и объемов связанного с ними основного оборудования	182
П 2.3.1	Побочные продукты пиролиза СКО	182
П 2.3.2	Водяной пар и продукты активации карбонизата СКО	182
П 2.4	Ориентировочная оценка теплотребления стадий пиролиза и активации	183
П 2.4.1	Теплотребление при пиролизе	183
П 2.4.2	Теплотребление при активации	185
П 2.5	Ориентировочная оценка объема дымовых газов	186
П 2.5.1	Материальные расчеты	186
П 2.5.2	Энтальпии воздуха и продуктов сгорания	187
	Стадия пиролиза	187
	Стадия активации	189
П 2.5.3	Поверочные расчеты	190
	Дымовые газы пиролиза СКО	193
	Дымовые газы активации карбонизата СКО	193
	Итоговые оценки	194
П 2.6	Иное оборудование	198
П 2.7	К оценке себестоимости производства	204
	Список источников информации к материалам Приложения 2	210

## Приложение 2

### **Материалы технико-экономического обоснования к реализации периодических процессов пиролиза СКО и активации карбонизата СКО водяным паром**

Реализация производства активного угля из СКО в силу планируемой его периодичности априорно значительно удорожает процесс и обуславливает необходимость существенной корректировки технологической схемы рис. 5.1, особенности которой охарактеризованы ниже.

#### **П 2.1. Исходные данные для расчетов**

С целью выполнения расчетов исходим из 260 рабочих дней в году и информации, изложенной в разделе 5.3.1.

При ориентировочной оценке принимаем, что для получения 30 т в год активного угля с массовым выходом от сырья  $\sim 15,3$  % необходимо  $(30 \cdot 100) : 15,3 = 196$  или  $\sim 200$  т СКО (или  $200 \cdot 25,3 : 100 = \sim 50,6$  т карбонизата СКО). Следовательно, за каждый рабочий день необходимо переработать  $200 : 260 = 0,769$  т или 770 кг СКО (или  $50,6 : 260 = 0,1946$  т или 195 кг карбонизата СКО).

Исходя из необходимости минимизации капитальных затрат при реализации периодически действующего производства сравнительно небольшой мощности, каковым является проектируемый процесс согласно разработанной технологии, целесообразно использование в рамках установки производства активного угля лишь одного и наиболее дорогостоящего ее агрегата - трубчатой печи косвенного нагрева для осуществления периодических операций пиролиза СКО и активации получаемого карбонизата. При этом при продолжительности рабочего дня 8 часов возможна обработка 770 кг СКО в виде двух порций по 385 кг в следующем режиме: 1) загрузка партии СКО в печь, ее разогрев и пиролиз – 4 часа, 2) выгрузка полученного

карбонизата, загрузка второй аналогичной партии СКО в разогретую печь, ее пиролиз и выгрузка карбонизата – 4 часа.

## **II 2.2. Оценка масс перерабатываемых твердофазных материалов и объемов связанного с ними основного оборудования**

Масса разовой загрузки в печь СКО 385 кг. При насыпной плотности сырья  $630 \text{ кг/м}^3$  объем разовой загрузки составляет  $385/630=0,6(1) \text{ м}^3$ . Требуемый объем рабочего пространства при условии, что степень заполнения внутренней цилиндрической реторты вращающейся печи косвенного нагрева сырьевым материалом равна 35 %, составляет  $[0,6(1) \times 100]/35 = 1,75 \text{ м}^3$ . Сечение трубы реторты печи с толщиной стенки 10 мм и  $D_{\text{вн}} = 610 \text{ мм}$  составляет  $(3,14 \times 0,61^2)/4 = 0,292 \text{ м}^2$ . Требуемая длина реторты  $L = 1,75/0,292 = 5,99 = \sim 6 \text{ м}$ . Диаметр наружного корпуса печи  $D_{\text{нар}} = 720 \text{ мм}$ , а толщина его стенки - 8 мм. Зазор между стенками реторты и наружного корпуса  $(720-16-630)/2 = 37 \text{ мм}$ . Использованные здесь диаметры труб приняты по [1]. Трубы таких размеров, в частности, используют российские предприятия при изготовлении вращающихся печей косвенного нагрева.

Оценка стоимости изготовления барабанной печи указанных размеров в условиях республики Союз Мьянма в силу отсутствия необходимой информации не представляется возможной. На российском рынке печи косвенного нагрева подобных размеров, производства, например, ОАО «Завод «Тульские машины» или завода «Строммашина» (г. Самара), стоят порядка 2,5-3 млн. руб. (то есть 38500-46200 долларов США (по курсу 1 \$ = 65 рублей на 14.08.2016) [2-5].

Результатом ежедневного пиролиза СКО является получение  $385 \cdot 2 \cdot 0,253 = 194,81 \text{ кг}$  карбонизата объемом  $0,19481 \cdot 0,54 = 0,105 = 0,11 \text{ м}^3$  (при насыпной плотностью  $0,54 \text{ т/м}^3$ ). Занятый карбонизатом с целью активации объем печи максимально равен  $1,75 \cdot 0,35 = 0,6125 \text{ м}^3$ . Это означает, что при активации одна загрузка печи вмещает продукт  $0,6125/0,11 = 5,57$ , то есть 6

операций пиролиза (следовательно, трех дней эксплуатации установки в режиме пиролиза).

На стадии активации каждая операция в холодной печи требует ее загрузки (0,5 часа), разогрева в течение 1 часа ( $850\text{ }^{\circ}\text{C}:15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин.} = 60\text{ мин.}$ ), выдержки при  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 60 мин. и разгрузки печи, занимающей еще 0,5 часа, то есть всего 3-х часов (2-х часов в горячей печи). Следовательно, в течение рабочего дня можно выполнить лишь 3 операции активации, перерабатывая карбонизат 18 операций (9 дней) пиролиза. Из этого следует, что на 9 рабочих дней функционирования установки в режиме пиролиза СКО необходим 1 день ее работы с целью активации карбонизата СКО, то есть в сумме этот ансамбль занимает 10 дней. Таких пар в течение года должно быть  $260/10 = 26$ . Следовательно, число дней пиролиза за 1 год =  $26 \cdot 9 = 234$  (операций 468), а активации – 26 (операций 78).

Для уточненной оценки размеров печи принимаем число дней/операций пиролиза в год  $234/468$ . За каждую операцию пиролиза нужно переработать  $200000/468 = 427,35\text{ кг}$  или  $0,678\text{ м}^3$  СКО.

Требуемый объем рабочего пространства печи пиролиза при степени заполнения материалом 35/40 % -  $(0,678 \cdot 100)/(35/40) = 1,94/1,695\text{ м}^3$ . При указанном выше сечении трубчатой реторты (с  $D_{\text{вн}} = 610\text{ мм}$ )  $0,292\text{ м}^2$  ее необходимая длина  $L = (1,94/1,695)/0,292 = 6,64/5,8\text{ м}$ . Это означает, что задача пиролиза  $\sim 854,7\text{ кг}$  в сутки СКО может быть решена с использованием печи косвенного нагрева указанных выше габаритов кожуха и реторты при степени заполнения последней материалом  $\sim 38,7\%$ .

При внутреннем объеме реторты охарактеризованной выше печи косвенного нагрева  $1,75\text{ м}^3$  карбонизат СКО насыпной массой  $540\text{ кг}/\text{м}^3$  и объемом  $[(854,7 \cdot 0,253):540] \cdot 9 = 3,6\text{ м}^3$ , накопленный в течение 9 суток, необходимо активировать за 8 часов в три приема. Решение такой задачи в охарактеризованном выше режиме активации возможно при обеспечении степени заполнения рабочего пространства названной печи карбонизатом СКО

на  $(3,6:1,2) \cdot 100/1,75 = 68,57$  или  $\sim 69$  %. Суточный выход активного угля составляет при этом  $854,7 \text{ кг} \cdot 9 \text{ дней} \cdot 15,3 \% = 1176,92 \text{ кг}$  или  $1176,92 \text{ кг} : 410 \text{ кг/м}^3 = 2,87 \text{ м}^3$  (где  $410 \text{ кг/м}^3$  – насыпная плотность получаемого активного угля). Для охлаждения полученного активного угля с целью исключения его возгорания необходима аналогичная по устройству охарактеризованной выше герметичная емкость. Остывший активный уголь может быть перемещен в любые подходящие емкости с целью доставки на операции его последующего обеспыливания и затаривания (фасовки).

## **П 2.3. Оценка перерабатываемых жидко- и газофазных потоков и объемов связанного с ними основного оборудования**

### **П 2.3.1. Побочные продукты пиролиза СКО**

Произвольно выделяющиеся из печи на стадии пиролиза пары и газы термической деструкции СКО подвергают охлаждению в трубчатом теплообменнике-конденсаторе проточной водой.

При пиролизе СКО за 1 рабочий день будут получать  $854,7 \cdot 0,524 = 447,863 \text{ кг}$  конденсата и примерно  $854,7 \cdot 0,167 = 142,735 \text{ кг}$  неконденсируемых горючих газов, а за 9 дней –  $447,863 \cdot 9 = 4030,767 \text{ кг}$  конденсата и  $142,735 \cdot 9 = 1284,615 \text{ кг}$  неконденсируемых газов. Последние подлежат обезвреживанию путем их смешивания с дутьевым воздухом и сжигания в топке установки.

### **П 2.3.2. Водяной пар и продукты активации карбонизата СКО**

Согласно приведенным выше экспериментальным данным, процесс активации карбонизата СКО следует осуществлять при удельном расходе водяного пара  $3 \text{ кг}$  на  $1 \text{ кг}$  получаемого угля, нагреве карбонизата с интенсивностью  $15 \text{ }^\circ\text{C/мин.}$  до  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  и длительности его выдерживания при этой температуре около  $60 \text{ мин.}$  В каждом процессе активации  $\sim 649 \text{ кг}$  карбонизата СКО в печь вводят водяной пар с температурой не менее  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  в количестве  $1177 \text{ кг}$  в течение всей длительности процесса. Согласно

охарактеризованным выше оценкам реализация трех операций активации требует суммарного расхода водяного пара в количестве  $1177 \cdot 3 = 3531$  кг. Это означает, что при суммарной длительности трех операций активации 7 часов требуемая производительность парогенератора должна составлять  $3531 : 7 = 505$  кг в час. Выходящую из реторты печи парогазовую смесь объединяют с покидающими рубашку реторты греющими дымовыми газами. После использования тепла части результирующей такое объединение смеси для производства водяного пара и подогрева дутьевого воздуха ее дымососом эвакуируют в атмосферу.

## **II 2.4. Ориентировочная оценка теплотребления стадий пиролиза и активации**

### **II 2.4.1. Теплотребление при пиролизе**

В идеальных гипотетических условиях длящийся  $\frac{3}{4}$  часа нагрев  $427,35 \cdot 0,9132 = 390,256$  кг абсолютно сухой СКО от 25 до 700 °С при ее пиролизе требует тепла в количестве  $390,256 \text{ кг} \cdot 0,32 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot \text{К}) \cdot 675 \text{ °С} = 84295,296$  ккал [здесь 0,32 ккал/(кг·К) – теплоемкость абсолютно сухой древесины [6].

Нагрев содержащейся в сырье влаги в количестве  $427,35 \cdot 0,0868 = 37,09398$  кг с 25 до 100 °С, ее испарение и перегрев водяного пара до температуры пиролиза СКО за то же время требуют  $37,09398 \text{ кг} \cdot 4,2 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}) \cdot 75 = 11684,6037$  кДж,  $37,09398 \text{ кг} \cdot 2256 \text{ кДж}/\text{кг} = 83684,01888$  кДж и  $37,09398 \text{ кг} \cdot 2 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}) \cdot 600 \text{ °С} = 44512,776$  кДж соответственно, то есть увеличения теплотребления еще на  $11684,6037 + 83684,01888 + 44512,776 = 139881,3986$  кДж (или  $139881,3986 \cdot 0,239 = 33431,65427$  ккал).

Объем стальных труб внутреннего и наружного корпусов печи составляет  $0,21812064 \text{ м}^3$ , а теплоемкость стали – 0,12 ккал/(кг·К). Следовательно, нагрев материала самой печи требует  $0,21812064 \text{ м}^3 \cdot 0,12 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot \text{К}) \cdot 675 \text{ °С} \cdot 7500 \text{ кг}/\text{м}^3 = 132508,2888$  ккал  $\cdot 1,3 = 172260,7754$  ккал (где 1,3 – коэффициент,

учитывающий стальную массу откатных – загрузочной и разгрузочной головок печи).

Вследствие экзотермичности процесса термической деструкции СКО при ее пиролиза выделяется тепло в количестве 1150 кДж/кг [7] или  $1150 \cdot 0,239 = 274,85$  ккал/(кг·К). При реализации каждой операции пиролиза это тепло составляет  $274,85 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot \text{К}) \cdot 390,256 \text{ кг} = 107261,86$  ккал.

Потери тепла в окружающую среду принимаем в размере 6 % от его экзотермического выделения, то есть  $107261,86 \cdot 0,06 = 6435,712$  ккал.

Следовательно, за указанный период (0,75 часа) общая потребность в тепле составляет  $84295,296 + 33431,654 + 172260,775 - 107261,86 + 6435,712 = 189161,577$  или  $\sim 189162$  ккал.

В последующие 3 часа пиролиза тепло греющих дымовых газов в небольшой его части (а именно в количестве  $6435,712 \cdot 180/45 = 25743$  ккал) практически служит лишь для компенсации его потерь печью в окружающую среду. Следовательно, суммарная потребность характеризуемой операции пиролиза в тепле близка  $189162 + 25743 = 214905$  ккал. Вместе с тем в силу постоянства потока и параметров дымовых газов количество тепла, привносимого ими в печь на стадии пиролиза, должно составлять  $189162 \cdot 225/45 = 945810$  ккал.

Таким образом, при использовании древесного угля, имеющего низшую теплотворную способность 7650 ккал/кг [6], его необходимо сжигать в минимальном (теоретическом) количестве  $945810 \text{ ккал} : 7650 \text{ ккал}/\text{кг} = 123,6$  кг или  $\sim 124$  кг за каждую операцию пиролиза СКО. Определение теплотворной способности карбонизата СКО с привлечением данных табл. 3-5 и формулы Менделеева Д.И.  $Q_{\text{низш}} = 81C + 246H - 26(O - S) - 6W$  приводит к величине  $Q_{\text{низш}} = 81 \cdot 94,155 + 246 \cdot 1,077 - 26(4,145 - 0) - 6 \cdot 4,67 = 7755,7$  ккал/кг, весьма близкой указанной в [6].

### П 2.4.2. Теплопотребление при активации

Нагрев в течение  $[(850-25) \text{ }^\circ\text{C}:15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин.}=55 \text{ мин.}] \sim 1$  часа 649 кг карбонизата СКО от 25 до 850  $^\circ\text{C}$  при активации требует тепла в количестве 649 кг $\cdot$ 0,2 ккал/(кг $\cdot$ К) $\cdot$ 825  $^\circ\text{C}$  = 107085 ккал (здесь 0,2 – теплоемкость сухого угля в ккал/(кг $\cdot$ К) [6]). Нагрев за то же время массы самой печи требует 0,21812064 м<sup>3</sup> $\cdot$ 0,12 ккал/(кг $\cdot$ К) $\cdot$ 825  $^\circ\text{C}$  $\cdot$ 7500 кг/м<sup>3</sup> = 161954,5752 ккал $\cdot$  1,3 = 210540,9478 ккал. Общая потребность на нагрев за это время 107085 + 210540,9478 = 317625,9478 ккал. Потери тепла в окружающую среду принимаем в том же количестве, что и при пиролизе СКО, то есть 6435,712:2=3217,856 или  $\sim$ 3218 ккал/час. Таким образом, за весь период нагрева (1 час) необходим подвод тепла к сухому карбонизату СКО в количестве 317625,9478 + 6435,712:2 = 320843,8 ккал.

Нагрев содержащейся в сырье влаги в количестве 649 $\cdot$ 0,0467 = 30,3083 кг с 25 до 100  $^\circ\text{C}$ , ее испарение и перегрев водяного пара до температуры активации карбонизата СКО потребуют 30,3083 кг $\cdot$ 4,2 кДж/(кг $\cdot$ К) $\cdot$ 75 = 9547,1145 кДж, 30,3083 кг $\cdot$ 2256 кДж/кг = 68375,5248 кДж и 30,3083 кг $\cdot$ 2 кДж/(кг $\cdot$ К) $\cdot$ 750  $^\circ\text{C}$  = 45462,45 кДж соответственно, то есть обуславливает необходимость увеличения теплопотребления еще на 123385,0893 кДж или 123385,0893 $\cdot$ 0,239 = 29489,036 ккал.

Перегрев вводимого в печь активирующего агента (водяного пара) со 100 до 850  $^\circ\text{C}$  обуславливает необходимость затрат тепла в количестве (1177 кг:2 часа) $\cdot$ 2 кДж/(кг $\cdot$ К) $\cdot$ 750  $^\circ\text{C}$  = 882750 кДж/час или 882750 $\cdot$ 2 $\cdot$ 0,239 = 421954,5 ккал за одну операцию активации.

Всего минимальное потребление тепла за характеризуемую операцию активации составляет (324061,66+29489,036+421954,5) = 775505,196 ккал. Однако, полезные затраты тепла на первый и второй час операции активации различны: за первый час они составляют 107085+210541+3218+29489 +210977

= 561310 ккал, а за второй –  $3218+210977 = 214195$  ккал. Равномерное же функционирование топки предопределяет необходимость минимальных тепловых затрат на каждую операцию активации карбонизата СКО в размере  $561310 \cdot 2 = 1122620$  ккал.

Таким образом, при использовании в качестве топлива древесного угля (карбонизата СКО) его необходимо сжигать в минимальном количестве  $1122620:7650=146,75$  (принимая 147) кг.

## II 2.5. Ориентировочная оценка объема дымовых газов

При выполнении оценки используем следующие данные: Массовое (в %) содержание в топливе (карбонизате СКО) углерода, кислорода и водорода составляет 94,155, 4,145 и 1,077 соответственно, влаги – 4,67 %, золы – 4,25 %. Азот и сера в топливе отсутствуют.

### II 2.5.1. Материальные расчеты

Объем воздуха, теоретически необходимого для полного сжигания твердого топлива, может быть оценен согласно [8] с использованием выражения:

$$V^0 = 0,0889 \cdot C^P + 0,265 \cdot H^P - 0,0333 \cdot O^P, \text{ м}^3/\text{кг},$$

где  $C^P$ ,  $H^P$ ,  $O^P$  – массовое содержание в топливе углерода, водорода и кислорода соответственно, %.

$$\begin{aligned} V^0 &= 0,0889 \cdot 94,155 + 0,265 \cdot 1,077 - 0,0333 \cdot 4,145 = \\ &= 8,37 + 0,285 - 0,138 = 8,517 \text{ м}^3/\text{кг} \end{aligned}$$

Для вычисления теоретического объема азота используют такую формулу [8]:

$$V^0_{N_2} = 0,79 \cdot V^0 + 0,8 \cdot (N^P/100), \text{ м}^3/\text{кг},$$

где  $N^P$  - массовое содержание в топливе азота, % (в характеризуемом топливе азот отсутствует). Следовательно:

$$V^0_{N_2} = 0,79 \cdot V^0 = 0,79 \cdot 8,517 = 6,728 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Теоретический объем водяных паров устанавливают, привлекая выражение [8]:

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 0,111 \cdot W^{\text{P}} + 0,0124 \cdot W^{\text{P}} + 0,0161 \cdot V^{\circ}, \text{ м}^3/\text{кг},$$

где  $W^{\text{P}}$  - массовое содержание в топливе влаги, составляющее 4,67 %.

Таким образом:

$$\begin{aligned} V_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} &= 0,111 \cdot 1,077 + 0,0124 \cdot 4,67 + 0,0161 \cdot 8,517 = \\ &= 0,1195 + 0,0579 + 0,108 = 0,2854 \text{ м}^3/\text{кг}. \end{aligned}$$

Теоретический объем трехатомных газов ( $\text{CO}_2$ ) рассчитываем с использованием формулы [8]:

$$V_{\text{RO}_2}^{\circ} = 1,866 \cdot (C^{\text{P}}/100) = 1,866 \cdot (94,155/100) = 1,757 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Полный объем продуктов сгорания устанавливаем, принимая коэффициент избытка воздуха  $\alpha = 1,2$  и привлекая выражение [8]:

$$\begin{aligned} V_{\Gamma} &= V_{\text{RO}_2}^{\circ} + V_{\text{N}_2}^{\circ} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + (\alpha - 1) \cdot V^{\circ} = \\ &= 1,757 + 6,728 + 0,2854 + (1,2 - 1) \cdot 8,517 = 10,474 \text{ м}^3/\text{кг}. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что сжигание в соответствии с разделом П 2.4.1 124 кг карбонизата СКО должно приводить к образованию  $124 \text{ кг} \cdot 10,474 \text{ м}^3/\text{кг} = 1298,776 \text{ м}^3$  дымовых газов в расчете на н.у. или  $4866,842 \text{ м}^3$  при  $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Согласно же разделу П 2.4.2 сжигание 147 кг карбонизата СКО обуславливает образование  $147 \text{ кг} \cdot 10,474 \text{ м}^3/\text{кг} = 1539,678 \text{ м}^3$  дымовых газов в расчете на н.у. или  $6615,54 \text{ м}^3$  при  $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## П 2.5.2. Энтальпии воздуха и продуктов сгорания

### Стадия пиролиза

Энтальпия теоретически необходимого воздуха может быть определена с привлечением выражения [8]:

$$I_{\text{B}}^{\circ} = V^{\circ} \cdot (ct)_{\text{B}}, \text{ ккал/кг},$$

где  $(ct)_{\text{B}}$ , – удельная объемная теплоемкость сухого воздуха при температуре  $t$ , устанавливаемая по [9].

При н.у. величина  $\Gamma_{\text{в}}^{\circ}$  составляет:

$$\Gamma_{\text{в}}^{\circ} = V^{\circ} \cdot (ct)_{\text{в}} = 8,517 \text{ м}^3 \cdot 0,3098 \text{ ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}) = 2,639 \text{ ккал}/\text{кг}.$$

При 25 °С эта величина равна:

$$\Gamma_{\text{в}}^{\circ} = V^{\circ} \cdot (ct)_{\text{в}} = 8,517 \text{ м}^3 \cdot 0,31 \text{ ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}) \cdot 25 \text{ °С} = 66,007 \text{ ккал}/\text{кг}.$$

Энтальпия теоретически необходимого воздуха на выходе из топки составляет [8,10]:

$$\Gamma_{\text{вТ}}^{\circ} = V^{\circ} \cdot (ct)_{\text{вТ}} = 8,517 \text{ м}^3 \cdot 0,329 \text{ ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}) \cdot 750 \text{ °С} = 2101,57 \text{ ккал}/\text{кг}.$$

Энтальпию теоретического объема дымовых газов оцениваем по формуле [8]:

$$\Gamma_{\text{Г}}^{\circ} = V_{\text{RO}_2}^{\circ} \cdot (c_v)_{\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2}^{\circ} \cdot (c_v)_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} \cdot (c_v)_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ ккал}/\text{кг},$$

где  $c_{vi}$  – объемные теплоемкости компонентов, составляющие [при н.у./при 25 °С] согласно [9] для  $\text{CO}_2$  – 0,3821/0,3881 ккал/(м<sup>3</sup>·К), для  $\text{N}_2$  – 1,039/1,040 ккал/(кг·К) или 1,293555/1,123 ккал/(м<sup>3</sup>·К) и для водяного пара – 0,3569/0,35755 ккал/(м<sup>3</sup>·К).

$$\begin{aligned} \text{Для н.у. } \Gamma_{\text{Г}}^{\circ} &= 1,757 \cdot 0,3821 + 6,728 \cdot 1,293555 + 0,2854 \cdot 0,3569 = \\ &= 0,6713497 + 8,703038 + 0,1018592 = 9,4762469 \text{ или } \sim 9,476 \text{ ккал}/\text{кг}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{При } 25 \text{ °С } \Gamma_{\text{Г}}^{\circ} &= 1,757 \cdot 0,3881 + 6,728 \cdot 1,123 + 0,2854 \cdot 0,35755 = 0,6818917 + \\ &7,555544 + 0,1020447 = 8,3394804 \text{ или } \sim 8,339 \text{ ккал}/\text{кг}. \end{aligned}$$

На выходе из топки при 750 °С величина энтальпии теоретического объема дымовых газов составляет:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Г}}^{\circ} &= V_{\text{RO}_2} \cdot (c_v)_{\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2} \cdot (c_v)_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (c_v)_{\text{H}_2\text{O}}, = \\ &= 1,757 \text{ м}^3 \cdot 0,5039 \text{ ккал}/\text{м}^3 + 6,728 \text{ м}^3 \cdot 322,744 \text{ ккал}/\text{кг} \cdot 0,3145 \text{ кг}/\text{м}^3 + \\ &+ 0,2854 \cdot 0,394 \text{ ккал}/\text{м}^3 = 0,885 + 682,912 + 0,112 = 683,909 \text{ ккал}/\text{кг}, \end{aligned}$$

где 0,5039,  $322,744 \cdot 0,3145 = 101,503$  и  $0,394 \text{ ккал}/\text{м}^3$  – объемные теплоемкости  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и паров воды соответственно, определенные для 750 °С согласно [9,11].

При коэффициенте избытка воздуха  $\alpha > 1$  в соответствии с [9] величина  $\Gamma_{\text{Г}}$  составляет:

$$\Gamma_{\text{Г}} = \Gamma_{\text{Г}}^{\circ} + (\alpha - 1) \cdot V_{\text{в}}^{\circ} \cdot c_{\text{в}} = 683,909 + (1,2-1) \cdot 8,517 \cdot 0,329 = 684,469 \text{ ккал}/\text{кг},$$

где  $0,329 \text{ ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$  – объемная теплоемкость сухого воздуха при 750 °С [9].

Для действительного объема продуктов сгорания энтальпию рассчитываем с использованием выражения [8]:

$$I_{\Gamma} = I_{\Gamma}^{\circ} + (\alpha - 1) \cdot I_{\text{в}}^{\circ} + I_{\text{зл}}, \text{ ккал/кг},$$

где  $I_{\text{зл}}$  - энтальпия золы в дымовых газах, ккал/кг.

Для оценки величины энтальпии золы в дымовых газах может быть привлечено уравнение [8]:

$$I_{\text{зл}} = (c_v)_{\text{зл}} \cdot [A^{\text{P}}/100] \cdot \alpha_{\text{ун}}, \text{ ккал/кг},$$

где  $(c_v)_{\text{зл}}$  - удельная теплоемкость золы, равная согласно [12] 0,8 кДж/(кг·К) или 0,1912 ккал/(кг·К);  $A^{\text{P}}$  - содержание золы в используемом топливе, составляющее 4,25 %;  $\alpha_{\text{ун}} = 0,95$  - доля золы-уноса. Вместе с этим при величине теплотворной способности топлива  $Q_{\text{н}}^{\text{P}} = 7650$  ккал/кг приведенная величина уноса золы  $10^3 \cdot (A^{\text{P}}/Q_{\text{н}}^{\text{P}}) \cdot \alpha_{\text{ун}} = 10^3 \cdot (4,25/7650) \cdot 0,95 = 0,53 < 6$ , что в соответствии с [8] позволяет пренебречь энтальпией золы при установлении величины энтальпии действительного объема продуктов сгорания, направляемых при 750 °С на обогрев печи при пиролизе СКО. Следовательно

$$I_{\Gamma} = I_{\Gamma}^{\circ} + (\alpha - 1) \cdot I_{\text{в}}^{\circ} = 683,909 + 0,2 \cdot 2101,57 = 1104,223 \text{ ккал/кг}.$$

Таким образом, сжигание 124 кг древесного угля (карбонизата СКО) может обеспечить получение тепла в количестве  $124 \cdot 1104,223 = 136923,652$  ккал.

### Стадия активации

Выкладки, аналогичные приведенным выше для стадии пиролиза, приводят к результатам, охарактеризованным ниже.

Энтальпия теоретического необходимого воздуха  $I_{\text{в}}^{\circ}$  при н.у. составляет:

$$I_{\text{в}}^{\circ} = V^{\circ} \cdot (ct)_{\text{в}} = 8,517 \text{ м}^3 \cdot 0,3098 \text{ ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}) = 2,639 \text{ ккал/кг}.$$

При 25 °С ее величина равна:

$$I_{\text{в}}^{\circ} = V^{\circ} \cdot (ct)_{\text{в}} = 8,517 \text{ м}^3 \cdot 0,31 \text{ ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}) \cdot 25 \text{ °С} = 66,007 \text{ ккал/кг}.$$

На выходе из топки при 900 °С величина  $I_{\text{в}}^{\circ}$  составляет:

$$I_{\text{вТ}}^{\circ} = V^{\circ} \cdot (ct)_{\text{вТ}} = 8,517 \text{ м}^3 \cdot 0,3338 \text{ ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}) \cdot 900 \text{ °С} = 2558,677 \text{ ккал/кг}.$$

Энтальпия теоретического объема дымовых газов на выходе из топки при 900 °С составляет:

$$\begin{aligned} I_{\Gamma}^0 &= V_{\text{RO}_2} \cdot (c_v)_{\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2} \cdot (c_v)_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (c_v)_{\text{H}_2\text{O}}, = \\ &= 1,757 \text{ м}^3 \cdot 0,5181 \text{ ккал/м}^3 + 6,728 \text{ м}^3 \cdot 298 \text{ ккал/м}^3 + \\ &+ 0,2854 \cdot 0,405 \text{ ккал/м}^3 = 0,91 + 2004,944 + 0,116 = 2006 \text{ ккал/кг}, \end{aligned}$$

где 0,5181, 298 и 0,405 ккал/м<sup>3</sup> – объемные теплоемкости CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и паров воды соответственно, определенные для 900 °С согласно [9,11].

При коэффициенте избытка воздуха  $\alpha = 1,2$  величина  $I_{\Gamma}$  составляет:

$$I_{\Gamma} = I_{\Gamma}^0 + (\alpha - 1) \cdot V_{\text{в}}^0 \cdot c_{\text{в}} = 2006 + (1,2 - 1) \cdot 8,517 \cdot 0,3338 = 2006,569 \text{ ккал/кг},$$

где 0,3338 ккал/(м<sup>3</sup>·К) – объемная теплоемкость сухого воздуха при 900 °С [9].

Для действительного объема продуктов сгорания энтальпия составляет:

$$I_{\Gamma} = I_{\Gamma}^0 + (\alpha - 1) \cdot I_{\text{в}}^0 = 2006 + 0,2 \cdot 2558,677 = 2517,735 \text{ ккал/кг}.$$

Отсюда следует, что при сжигании 147 кг топлива (карбонизата СКО) можно получить тепло в количестве  $147 \cdot 2517,735 = 376125,519$  ккал.

### II 2.5.3. Поверочные расчеты

#### Дымовые газы пиролиза СКО

Принимая, что воздух состоит из 21 % O<sub>2</sub> и 79 % N<sub>2</sub>, оцениваем продукты полного сгорания 124 кг древесного угля (карбонизата СКО). По данным табл. 3-5, в 1 кг абсолютно сухого карбонизата содержится 941,55 г углерода, 41,45 г кислорода и 10,77 г водорода (зола – остальное, то есть 6,23 г), причем влажность воздушно-сухого карбонизата, согласно данным термографии, составляет 4,67 % и, следовательно, в 124 кг угля находится  $124 \cdot 4,67/100 = 5,791$  кг влаги и реально необходимо сжигать  $124 - 5,791 = 118,209$  кг абсолютно сухого карбонизата СКО.

Таким образом, в 118,209 кг сухого древесного угля содержится  $118,209 \cdot 0,94155 = 111,3$  кг С,  $118,209 \cdot 0,04145 = 4,9$  кг O<sub>2</sub> и  $118,209 \cdot 0,01077 = 1,273$  кг H<sub>2</sub>. Для сжигания 111,3 кг С нужно  $(111,3 \cdot 32)/12 = 296,8$  кг O<sub>2</sub>, для сжигания 1,273 кг H<sub>2</sub> нужно  $(1,273 \cdot 32)/4 = 10,184$  кг O<sub>2</sub>, причем при этом высвобождается

4,9 кг  $O_2$ , содержащегося в самом топливе (карбонизате СКО). Поэтому всего необходимо  $O_2$ :  $296,8 + 10,184 - 4,9 = 302,084$  кг  $O_2$ .

При нормальных условиях (н.у.) 32 г  $O_2$  занимают объем 22,4 л, а 302084 г – 211458,8 л или 211,459 м<sup>3</sup>. Эти 211,459 м<sup>3</sup> согласно принятому допущению составляют 21 % объема воздуха, а остальные 79 % составляет  $N_2$  – 795,488 м<sup>3</sup>. Таким образом, стехиометрическое количество воздуха для сжигания 118,209 кг сухого древесного угля составляет при н.у.  $211,459 + 795,488 = 1006,947$  м<sup>3</sup>. Плотность воздуха при н.у. – 1,29 кг/м<sup>3</sup>, значит его масса  $1006,947 \cdot 1,29 = 1298,962$  кг. В этой массе 302,084 кг  $O_2$  и, значит,  $1298,962 - 302,084 = 996,878$  кг  $N_2$ . Объем этого азота при н.у. составляет  $(996,878 \cdot 22,4)/28 = 797,502$  м<sup>3</sup>.

При сжигании 111,3 кг С образуется  $(111,3 \cdot 44)/12 = 408,1$  кг  $CO_2$ , а при сжигании 1,273 кг  $H_2$  –  $(1,273 \cdot 36)/4 = 11,457$  кг  $H_2O$ . Следовательно, в составе дымового газа при н.у. должны находиться  $(22,4 \cdot 408,1)/44 = 207,76$  м<sup>3</sup>  $CO_2$ ,  $(22,4 \cdot 11,457)/18 = 14,258$  м<sup>3</sup>  $H_2O$  и 797,502 м<sup>3</sup>  $N_2$ . Полагая, что весь кислород топлива расходуется на его сжигание, объем дымовых газов при 750 °С должен составлять  $[(207,76 + 14,258 + 797,502) \cdot 1023]:273 = 3820,4$  м<sup>3</sup> и 3727,036 м<sup>3</sup> при 725 °С.

С учетом того, что, во-первых, в паровую фазу переходят 5,791 кг влаги, находящейся в карбонизате СКО, и, во-вторых, сжигание последнего производят с избытком воздуха  $\alpha = 1,2$ , реальный состав дымовых газов будет иным. При н.у. в них, помимо указанных выше 207,76 м<sup>3</sup>  $CO_2$ , 14,258 м<sup>3</sup> паров  $H_2O$  и 797,502 м<sup>3</sup>  $N_2$ , будут находиться  $(5791 \cdot 22,4)/18 = 7206,578$  л = 7,207 м<sup>3</sup> паров  $H_2O$ ,  $(296,8 + 10,184) \cdot 0,2 = 61,397$  кг или  $(61397 \cdot 22,4)/32 = 42,978$  м<sup>3</sup>  $O_2$  и  $(42,978 \cdot 79)/21 = 161,679$  м<sup>3</sup>  $N_2$ . Таким образом, объем дымовых газов при 750 °С должен составлять  $[(207,76 + 14,258 + 797,502 + 7,207 + 42,978 + 161,679) \cdot 1023]:273 = (1231,384 \cdot 1023):273 = 4614,307$  м<sup>3</sup> и 4501,543 м<sup>3</sup> при 725 °С. Содержание в них  $CO_2$  составляет  $(207,76 \cdot 100):1231,384 = 16,87$  %, что близко наиболее экономичному уровню эксплуатации, например, котельных агрегатов, соответствующему 13-15 % [13].

Исходя из проведенных оценок, можно установить массу каждого компонента дымовых газов при н.у. Для  $\text{CO}_2$  она составляет  $(207,76 \cdot 44) : 22,4 = 408,1$  кг, для паров  $\text{H}_2\text{O}$  –  $(14,258 + 7,207) \cdot 18 : 22,4 = 17,249$  кг, для  $\text{O}_2$  – 61,397 кг и для  $\text{N}_2$  –  $(797,502 + 161,679) \cdot 28 : 22,4 = 1198,976$  кг. Таким образом, масса дымовых газов составляет 1685,722 кг.

Максимальную температуру горения (пирометрический эффект или жаропроизводительную способность) древесного угля – карбонизата СКО – можно примерно оценить с привлечением выражения [6, с. 25]:

$$t_{\text{макс}} = PQ_{\text{низш}} / (m_1 C_{p1} + m_2 C_{p2} + \dots + m_n C_{pn}),$$

где  $P$  – масса сжигаемого топлива, кг;  $Q_{\text{низш}}$  – низшая теплотворная способность топлива, ккал/кг;  $m_1, m_2, \dots, m_n$  – число молей газа в продуктах горения топлива;  $C_{p1}, C_{p2}, \dots, C_{pn}$  – средняя теплоемкость 1 моля газа, оцениваемая в области температур 800-1800 °С по формулам  $8,16 - (717/t)$  для  $\text{N}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  и  $10,63 - (1681/t)$  для  $\text{H}_2\text{O}$  [6, с. 25]. Согласно этим выражениям, приняв  $t=800$  °С в соответствии с нижней границей указанного интервала температур, в качестве примера определяем число киломолей  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$  равным  $103,5705 : 44 = 2,353875$ ,  $2,9079 : 18 = 0,16155$  и  $252,997 : 28 = 9,0356071$  соответственно, а величины  $C_p$  равными  $8,16 - (717/800) = 7,26$  ккал/кг-моль для  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  и  $10,63 - (1681/800) = 8,53$  ккал/кг-моль для  $\text{H}_2\text{O}$ , после чего рассчитываем значение  $t_{\text{макс}}$ :

$$t_{\text{макс}} = (30 \cdot 7650) : [(2,353875 + 9,0356071) \cdot 7,26 + 0,16155 \cdot 8,53] = 2730 \text{ °С}.$$

Тем не менее, дымовые газы при 750 °С содержат согласно разделу П 2.5.2 (Стадия пиролиза)  $1104,223 \cdot 124 = 136923,652$  ккал, что не обеспечивает требуемого потребления тепла в процессе пиролиза, составляющего 945810 ккал в соответствии с разделом П 2.4.1, и обуславливает необходимость практически семикратного  $(945810 : 136923,652 = 6,91)$  увеличения массы топлива, сжигаемого в течение каждой операции пиролиза СКО. Отсюда

следует, что годовой расход древесного угля (карбонизата СКО) на пиролиз СКО должен быть близок  $124 \cdot 6,91 \cdot 234 = 200500,56$  кг или  $\sim 200,5$  т.

### Дымовые газы активации карбонизата СКО

Принимая допущения, изложенные выше в начале раздела П 2.5.3, находим, что в 147 кг древесного угля (карбонизата СКО) находится  $147 \cdot 4,67/100 = 6,865$  кг влаги и реально необходимо сжигать  $102 - 4,763 = 147 - 6,865 = 140,135$  кг абсолютно сухого карбонизата СКО.

Таким образом, в 140,135 кг сухого древесного угля содержится  $140,135 \cdot 0,94155 = 131,944$  кг С,  $140,135 \cdot 0,04145 = 5,809$  кг  $O_2$  и  $140,135 \cdot 0,01077 = 1,509$  кг  $H_2$ . Для сжигания 131,944 кг С нужно  $(131,944 \cdot 32)/12 = 351,851$  кг  $O_2$ , для сжигания 1,509 кг  $H_2$  нужно  $(1,509 \cdot 32)/4 = 12,072$  кг  $O_2$ , причем при этом высвобождается 5,809 кг  $O_2$ , содержащегося в самом топливе (карбонизате СКО). Поэтому всего необходимо  $O_2$ :  $351,851 + 12,072 - 5,809 = 358,114$  кг  $O_2$ .

При н.у. 32 г  $O_2$  занимают объем 22,4 л, а 358114 г – 250679,8 л или  $250,680$  м<sup>3</sup>. Эти 250,68 м<sup>3</sup> согласно принятому допущению составляют 21 % объема воздуха, а остальные 79 % составляет  $N_2$  – 943 м<sup>3</sup>. Таким образом, стехиометрическое количество воздуха для сжигания 140,135 кг сухого древесного угля составляет при н.у.  $250,68 + 943 = 1193,68$  м<sup>3</sup>. Плотность воздуха при н.у. – 1,29 кг/м<sup>3</sup>, значит его масса  $1193,68 \cdot 1,29 = 1539,847$  кг. В этой массе 358,114 кг  $O_2$  и, значит,  $1539,847 - 358,114 = 1181,733$  кг  $N_2$ . Объем этого азота при н.у. составляет  $(1181,733 \cdot 22,4):28 = 945,387$  м<sup>3</sup>.

При сжигании 140,135 кг С образуется  $(140,135 \cdot 44)/12 = 513,828$  кг  $CO_2$ , а при сжигании 1,509 кг  $H_2$  -  $(1,509 \cdot 36)/4 = 13,581$  кг  $H_2O$ . Следовательно, в составе дымового газа при н.у. должны находиться  $(22,4 \cdot 513,828)/44 = 261,585$  м<sup>3</sup>  $CO_2$ ,  $(22,4 \cdot 13,581)/18 = 16,9$  м<sup>3</sup>  $H_2O$  и 945,387 м<sup>3</sup>  $N_2$ . Полагая, что весь кислород топлива расходуется на его сжигание, объем дымовых газов при 900 °С должен составлять  $[(261,585 + 16,9 + 945,387) \cdot 1173]:273 = (1223,872 \cdot 1173):273 = 5258,615$  м<sup>3</sup> и 5034,462 м<sup>3</sup> при 850 °С.

С учетом того, что, во-первых, в паровую фазу переходят 6,865 кг влаги, находящейся в карбонизате СКО, и, во-вторых, сжигание последнего производят с коэффициентом избытка воздуха  $\alpha=1,2$ , реальный состав дымовых газов будет иным. При н.у. в них, помимо указанных выше  $261,585 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$ ,  $16,9 \text{ м}^3$  паров  $\text{H}_2\text{O}$  и  $945,387 \text{ м}^3 \text{ N}_2$ , будут находиться  $(6865 \cdot 22,4)/18=8543,1 \text{ л} = 8,543 \text{ м}^3$  паров  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $250,68 \cdot 0,2 = 50,136 \text{ м}^3 \text{ O}_2$  и  $(50,136 \cdot 79):21=188,607 \text{ м}^3 \text{ N}_2$ , а их суммарный объем равен  $1471,158 \text{ м}^3$ .

Массы этих компонентов при н.у. составляют:  $\text{CO}_2 - (261,585 \cdot 44):22,4 = 513,828 \text{ кг}$ ;  $\text{H}_2\text{O} - (25,443 \cdot 18):22,4 = 20,445 \text{ кг}$ ;  $\text{N}_2 - (1133,994 \cdot 28):22,4 = 1417,4925 \text{ кг}$ ;  $\text{O}_2 - (50,136 \cdot 32):22,4 = 71,623 \text{ кг}$ , в сумме –  $2023,3885 \text{ кг}$ .

Таким образом, объем дымовых газов при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  должен составлять  $(261,585+16,9+945,387+8,543+50,136 +188,607) \cdot 1173:273 = (1471,158 \cdot 1173) : 273 = 6321,129 \text{ м}^3$  и  $6051,687 \text{ м}^3$  при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Дымовые газы в таком объеме при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  содержат согласно разделу П 2.5.2 (Стадия активации)  $2517,735 \cdot 147 = 370107,045 \text{ ккал}$ , что не обеспечивает требуемого потребления тепла в процессе активации, составляющего  $1122620 \text{ ккал}$  в соответствии с разделом П 2.4.2, вызывая необходимость увеличения потребления топлива практически в тройном размере ( $1122620:370107,045=3,03$ ). Отсюда следует, что на каждую операцию активации необходимо использовать  $147 \cdot 3=441 \text{ кг}$  древесного угля, а ориентировочное годовое потребление карбонизата СКО в качестве топлива может быть оценено в  $441 \cdot 78=34398 \text{ кг}$  или  $\sim 34,4 \text{ т}$ .

Таким образом, годовая потребность проектируемого участка в топливе составляет  $200,5+34,4=234,9$  или  $\sim 235 \text{ т}$ .

### **Итоговые оценки**

Оценка, базирующаяся на фактически неравномерном во времени теплоснабжении на стадии пиролиза СКО, приводит к несколько иным результатам.

В течение 45 минут согласно разделу П 2.4.1 необходимый подвод тепла составляет 189162 ккал. В последующие 3 часа необходимо лишь компенсировать потери тепла в окружающую среду в размере  $6435,712 \cdot (180:45) = 25743$  ккал или 8581 ккал/час. Таким образом, реальная необходимость в тепле для проведения одной операции пиролиза составляет  $189162 + 25743 = 214905$  ккал, для чего необходимо тепло сжигания  $214905:7650 = 28,1$  кг древесного угля в виде карбонизата СКО.

Аналогичный подход к операции активации карбонизата СКО водяным паром также приводит другому заключению.

Потери тепла в окружающую среду процесса активации в соответствии с разделом П 2.4.2 составляют  $6435,712 \cdot (60:45) = 8581$  ккал/час. На нагрев в течение первого часа операции сухого карбонизата СКО нужно  $317625,9478 + 8581 = 326207$  ккал. Нагрев влаги этого материала, ее испарение и перегрев до температуры активации в течение того же часа требует  $2281,76 + 16341,75 + 10865,525 = 29489$  ккал. Для перегрева же активатора (водяного пара) за то же время необходимо 210977,25 ккал. Таким образом, теплотребление в течение первого часа активации составляет  $326207 + 29489 + 210977,25 + 8581 = 575254$  ккал, в течение же второго часа –  $210977,25 + 8581 = 219558$  ккал. Следовательно, нужда в тепле за весь период активации составляет  $575254 + 210977,25 = 794812,2$  ккал, для чего необходимо сжигание  $794812:7650 = 104$  кг названного топлива.

Исходя из этих данных, годовая потребность в топливе на пиролиз составляет  $28,1 \cdot 468 = 13151$  кг, а на активацию –  $104 \cdot 78 = 8112$  кг, в сумме –  $13151 + 8112 = 21263$  кг.

Согласно П 2.5.1 сжигание при обеспечении тепловых потребностей пиролиза 28,1 кг названного топлива приводит к образованию дымовых газов в объеме  $28,1 \cdot 10,474 = 294,32$  м<sup>3</sup> при н.у. или 1103 м<sup>3</sup> при 750 °С. Для обеспечения же таких потребностей операции активации сжигание 104 кг этого топлива образует дымовые газы объемом  $104 \cdot 10,474 = 1089,5$  м<sup>3</sup> при н.у. и 4680,4 м<sup>3</sup> при

900 °С. Однако на обеих рассматриваемых стадиях потребность в этих дымовых газах во времени неравномерна.

В случае пиролиза длящийся 45 минут период нагрева и сопровождающего его практически полного пиролиза СКО требует сжигания  $189162:7650=24,727$  кг топлива, сопровождающегося образованием дымовых газов в объеме  $24,727 \cdot 10,474=258,99$  м<sup>3</sup> при н.у. или 970,5 м<sup>3</sup> при 750 °С. Каждый из последующих трех часов выдерживания материала при 750 °С требует по существу лишь компенсации потерь тепла, на что необходимо тепло сжигания  $8581:7650=1,122$  кг топлива. Образующиеся при этом дымовые газы занимают объем  $1,122 \cdot 10,474=11,75$  м<sup>3</sup> при н.у. и 44,025 м<sup>3</sup> при 750 °С.

В случае первого часа активации карбонизата СКО необходимо  $5752546:7650=75,2$  кг названного топлива, сжигание которых приводит к образованию дымовых газов в объеме  $75,2 \cdot 10,474=787,6$  м<sup>3</sup> при н.у. или 3384 м<sup>3</sup> при 900 °С. В течение второго часа необходимый подвод тепла составляет  $8581+210977,25=219558,25$  ккал, что обеспечивает сжигание  $219558,25:7650=28,7$  кг топлива, связанное с образованием дымовых газов в объеме  $28,7 \cdot 10,474=300,6$  м<sup>3</sup> при н.у. или 1292 м<sup>3</sup> при 900 °С.

В соответствии с разделом П 2.5.2 (стадия пиролиза) энтальпия дымовых газов в первой стадии пиролиза длительностью 45 минут составляет  $1104,223 \cdot 24,727=27304,12$  ккал. За каждый же из последующих трех часов пиролиза эта величина составляет  $1104,223 \cdot 1,122=1238,938$  ккал. Суммарно энтальпия составляет  $27304,12+1238,938 \cdot 3=31020,93$  ккал.

Согласно того же раздела П 2.5.2 (стадия активации) энтальпия дымовых газов, направляемых на активацию карбонизата СКО, в первый час процесса составляет  $2517,735 \cdot 75,2=189333,672$  ккал, а во второй час –  $2517,735 \cdot 28,7=72258,9945$  ккал. Суммарная ее величина  $189333,672+72258,9945=261592,6665$  ккал.

Из этих данных следует, что в силу ряда причин (связанных, в основном, с потерями тепла, некорректно учтенными в приведенных выше оценках)

энтальпия дымовых газов, направляемых на пиролиз СКО, должна быть увеличена в  $214905:31021=6,93$  раза, а энтальпия дымовых газов, поступающих на активацию, – в  $794812,2:261593=3,04$  раза.

Таким образом, одна операция пиролиза СКО требует  $28,1 \cdot 6,93=194,733$  или  $\sim 195$  кг указанного топлива, а его годовой расход на пиролиз должен составлять  $195 \cdot 468=91260$  кг. Одна же операция активации карбонизата СКО связана с необходимостью сжигания  $104 \cdot 3,04=316$  кг этого топлива, годовая потребность которого на активацию равна  $316 \cdot 78=24648$  кг. Значит, годовая потребность проектируемой установки в топливе составляет  $91260+24648=115908$  кг, то есть  $\sim 116$  т.

Из изложенного выше следует, что максимальный расход дымовых газов при пиролизе должен составлять при  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$   $970,5 \cdot 6,93=6725,565\text{ м}^3$  или  $\sim 6726\text{ м}^3$  за 45 минут, то есть  $(6726 \cdot 60):45=8967,42\text{ м}^3/\text{час}$ . При активации эта величина равна  $3384 \cdot 3,04=10287,36\text{ м}^3/\text{час}$ .

Наряду с этим наиболее горячими являются дымовые газы активации, максимальный объем которых при  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  составляет  $6617\text{ м}^3/\text{час}$ . Для снижения их температуры до  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  необходимо их разбавление воздухом примерно в  $900/200=4,5$  раза, то есть объем этого воздуха с температурой  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  должен составлять  $(6617 \cdot 4,5 \cdot 298):1173=7564,7\text{ м}^3/\text{час}$ . При  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  расход этого воздуха возрастет до  $(7564,7 \cdot 473):298=12007\text{ м}^3/\text{час}$ . Расход же дымовых газов, охлажденных с  $900$  до  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , напротив, сократится до  $(6617 \cdot 473):1173=2668\text{ м}^3/\text{час}$ . Таким образом, при  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  необходимо удалять  $12007+2668=14675\text{ м}^3/\text{час}$  результирующих разбавление дымовых газов. С этой целью может быть использован дымосос ДН-9, обеспечивающий производительность в объеме  $14800\text{ м}^3/\text{час}$ . Согласно [14] его масса составляет  $375$  кг, мощность электродвигателя –  $15$  кВт и стоимость –  $76200$  руб.

## II 2.6. Иное оборудование

**Емкости для охлаждения и временного хранения карбонизата и активного угля.** Насыпная плотность получаемого карбонизата СКО составляет  $0,54 \text{ т/м}^3$ , а суточный объем его производства –  $854,7 \cdot 0,253 = 216,24$  кг или  $216,24 : 540 \text{ кг/м}^3 = 0,4 \text{ м}^3$ . Герметичная емкость для охлаждения карбонизата, снабженная трубчатыми элементами для охлаждающей воды и коническим днищем с затвором секторного типа, должна иметь рабочий объем, составляющий  $0,4 + 0,4 \cdot 0,5 = 0,6 \text{ м}^3$ , а емкость для аккумуляции в течение 9 дней остывшего карбонизата –  $4 \text{ м}^3$ .

При изготовлении емкости для накопления и временного хранения остывшего карбонизата пиролиза СКО в виде цилиндрического сосуда высотой 2 и диаметром 1,6 м с крышкой, обечайкой и днищем из горячекатаной листовой стали обычного качества (ст. 3) толщиной 6 мм и ценой 22500 рублей за 1 т [15] ее ориентировочная стоимость составляет 30000 рублей.

Для охлаждения получаемого активацией карбонизата СКО водяным паром активного угля (1176,92 кг или  $2,87 \text{ м}^3$ ) с целью исключения его возгорания необходима аналогичная по устройству охарактеризованной выше герметичная емкость объемом около  $3,5 \text{ м}^3$ . Остывший активный уголь может быть помещен в любые подходящие емкости (бочки, мешки) с целью доставки на операции его последующего обеспыливания и затаривания (фасовки).

В условиях периодического функционирования участка (работы в режиме 8-часового рабочего дня, когда 9 дней осуществляют операции карбонизации СКО и 1 день – активацию накопленного карбонизата) целесообразно его оснащение одной единственной герметичной емкостью для охлаждения горячих целевых продуктов объемом  $\sim 3,5 \text{ м}^3$ , примерная стоимость которой составляет 26000 рублей.

**Емкость для сбора и хранения пиролизического конденсата.** Для временного (в течение примерно месяца) хранения и стабилизации побочного продукта – конденсата плотностью 0,99 кг/л необходима накопительная емкость объемом  $142,735 \text{ кг} : 0,99 \text{ кг/л} \cdot 27 \text{ дней} = 3892,773 \text{ л}$  или  $\sim 4 \text{ м}^3$ .

При изготовлении накопительной емкости для временного хранения конденсата пиролиза СКО в аналогичном охарактеризованному выше виде (цилиндрический сосуд высотой 2 и диаметром 1,6 м с крышкой, обечайкой и днищем из горячекатаной листовой стали обычного качества (ст. 3) толщиной 6 мм и ценой 22500 рублей за 1 т [15]) ее ориентировочная стоимость составляет 30000 рублей.

**Дробилка.** Для измельчения СКО, доставляемой на установку, может быть использован агрегат в виде, например, дробилки молотковой МД 2х2 [16]. Такая дробилка обеспечивает получение продукта с размером частиц 0,5-10 мм при производительности до 100 кг/час. Ее стоимость составляет примерно 250000 рублей. Более дешевый вариант представляет использование молотковой дробилки МПС 150 [17]. Этот агрегат может перерабатывать до 1 т в час материалов крупностью до 50 мм с получением продуктов регулируемой в пределах 1-10 мм фракции при мощности электродвигателя 2,2 кВт и стоимости 123500 руб.

**Грохот.** Задачи выделения из продукта дробления СКО частиц с размером 3-7 мм и обеспыливания целевого продукта могут быть решены с привлечением грохота вибрационного круглого марки «Гр-3» [18]. Такой агрегат обеспечивает производительность до 80 кг/час при крупности материала питания не более 10 мм. На рынке находившихся в эксплуатации грохотов он может быть приобретен примерно за 180000 руб.

**Генератор пара.** Для производства водяного пара на характеризуемой установке принципиально можно использовать различные парогенераторы. Производство 560 кг в час водяного пара с температурой 100 °С требует затрат тепла в размере  $560 \cdot (100 - 26) \cdot 4,2 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)} = 176400 \text{ кДж}$  или  $176400 \cdot 0,239 =$

42160 ккал. Такая величина теплотребления составляет примерно 70-ю часть среднего часового теплового потенциала дымовых газов процесса активации  $[(5752546+219558):2=2986052 \text{ ккал}; 2986052: 42160=70,83]$ , которую и целесообразно использовать с этой целью. Учитывая же разбавление воздухом этих дымовых газов (в названные выше 4,5 раза) их объем должен несколько превосходить  $14675:70,83=207,2 \text{ м}^3$  в час. Ориентировочная оценка с привлечением [19] приводит к величине необходимой поверхности теплообмена, составляющей  $20,72 \text{ м}^2$ . Последняя может быть обеспечена использованием обычных водопроводных труб длиной 1,6 м и диаметром 1 дюйм в количестве 440 штук стоимостью (при цене 105 руб. за п.м.) 74088 руб. Корпус парогенератора может быть выполнен в виде снабженной пучком названных труб емкости сечением 1,7x1,7 м и высотой 1,8 м. Его ориентировочная стоимость (при изготовлении из листовой стали 3 плотностью  $7850 \text{ кг/м}^3$  и толщиной 6 мм) составляет 87400 руб. Следовательно, общая стоимость парогенератора близка  $74088+87400=161488$  руб.

**Топка.** Для сжигания с целью производства энергоносителя в виде горячих дымовых газов на планируемой к реализации установке целесообразно [20] использование древесного угля – наиболее доступного и дешевого в районе расположения установки карбонизата СКО. Для проведения этого процесса рационально создание из огнеупорного кирпича стационарного топочного устройства колосникового типа с камерой-дожигателем топочных газов, обслуживаемого вручную. Ориентировочная стоимость такого устройства составляет 310000 рублей.

**Сырьевой бункер.** Сооружение устройства для приема и временного хранения сырья не требует существенных затрат, так как может быть выполнено в виде находящейся под навесом бетонированной или асфальтированной площадки с бортами из подручных материалов (доски, ветки, брезент и т.п.).

**Ленточный транспортер.** Стоимость этого оборудования, необходимого при непрерывном производстве, зависит от длины механизма. Так, например, при длине последнего 3, 5 и 10 м стоимость составляет 193, 244 и 355 тысяч рублей соответственно [21]. При сравнительно небольших массах подлежащих перемещению сырья и материалов в характеризуемой технологии и наличии дешевой рабочей силы в районе планируемого размещения установки целесообразность приобретения, использования и обслуживания данного оборудования не очевидна.

**Газодувки и вентиляторы.** Оборудование для перемещения газовых потоков на установке представлено:

1) воздуходувкой–вентилятором дутьевого воздуха. Ее производительность должна составлять при н.у.  $8,517 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 1,2 \cdot 857 \text{ кг} : 3,75 \text{ ч} = 2336 \text{ м}^3/\text{ч}$ , то есть около  $2340 \text{ м}^3/\text{ч}$  при пиролизе и  $8,517 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 1,2 \cdot 441 \text{ кг} : 3 \text{ ч} = 1502 \text{ м}^3/\text{ч}$ , то есть около  $1500 \text{ м}^3/\text{ч}$  при активации;

2) вентилятором-газодувкой, обеспечивающим нагнетание в топку неконденсируемых газов пиролиза СКО при н.у. в объеме  $142,735 \text{ кг} : 2 \text{ ч} : 1,29 \text{ кг}/\text{м}^3 = 55,3 \text{ м}^3/\text{ч}$ , то есть около  $55 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;

3) дымососом для эвакуации дымовых газов производительностью при пиролизе  $(10,474 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 857 \text{ кг} : 3,45 \text{ ч}) \cdot 1023 : 273 = 9750 \text{ м}^3/\text{ч}$ , при активации –  $(10,474 \text{ м}^3/\text{кг} \cdot 441 \text{ кг} : 3 \text{ ч}) \cdot 1540 : 273 = 6617 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

Исходя из этих данных, рационально использовать в качестве воздуходувки центробежный вентилятор высокого давления, например, таковой марки HRD 65 производства компании «Elektrog» [22]. Производительность такого агрегата достигает  $3720 \text{ м}^3/\text{час}$ , что может обеспечить питание топки как воздухом в количестве  $2340 \text{ м}^3/\text{час}$ , так и неконденсируемыми газами пиролиза СКО в количестве  $55 \text{ м}^3/\text{час}$ . Стоимость его составляет 1690 евро или 118300 руб. при курсе 1 евро = 70 руб., потребляемая мощность – 7,5 кВт.

Промышленные вентиляторы-дымососы предназначены для перемещения дымовых газов с температурами не выше  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Это обстоятельство в

условиях эксплуатации характеризуемой установки производства активного угля из СКО, когда необходимо эвакуировать до 9750 м<sup>3</sup>/час дымовых газов, имеющих весьма высокие температуры (порядка 700-900 °С), обуславливает обязательность их разбавления атмосферным воздухом и выбора в этой связи дымососа с существенно большей производительностью. Роль такого агрегата может выполнять дымосос ДН-9 [23]. Его производительность составляет 14800 м<sup>3</sup>/час, цена – 76200 руб., электродвигатель имеет мощность 15 кВт.

**Теплообменники.** Помимо охарактеризованных выше устройств для охлаждения карбонизата и активного угля, а также генератора пара для нужд реализуемой технологии, установка должна быть оснащена конденсатором парогазовых продуктов пиролитического разложения СКО и теплообменником для нагревания теплом дымовых газов нагнетаемых в топку воздуха и неконденсируемых газов пиролиза сырья.

*Теплообменник-конденсатор.* Согласно охарактеризованной выше информации суточный выход конденсата при пиролизе СКО составляет 450 кг, а неконденсируемых газов – 143 кг. Основываясь на данных табл. 4-11, принимаем, что 36 % по объему в конденсате составляют углеводороды, подобные асфальтёнам – наиболее высокомолекулярным компонентам нефти, представляющим собой твёрдые хрупкие вещества чёрного или бурого цвета плотностью около 1,1 г/см<sup>3</sup>, размягчающиеся в инертной атмосфере при 200–300 °С с переходом в пластичное состояние. Допускаем также с большой долей условности, что в соответствии с табл. 4-12 лишь 30 % неконденсируемых газов представляют горючие компоненты. Таким образом, в часовом выходе продуктов пиролитического разложения СКО горючие компоненты конденсата составляют  $(450:7) \cdot 0,36 = 23,1$  кг, а таковые неконденсируемых газов –  $(143:7) \cdot 0,3 = 6,1$  кг, в сумме – 29,2 кг. Условно принимаем, что остальные  $(450:7) + (143:7) - 29,2 = 55,5$  кг в этом выходе представлены парами воды и

негорючими газами. Подчеркнем при этом, что масса горючих компонентов конденсата почти в 4 раза больше массы таковых неконденсируемых газов.

Изложенное дает основание условно принять теплоемкость горючей компоненты в характеризуемом выходе равной 0,625 ккал/(кг·К), а негорючей приравнять теплоемкости водяного пара – 2,0267 кДж/(кг·К) или 0,4844 ккал/(кг·К). Исходя из этого, при охлаждении названных продуктов необходим отвод тепла в количестве  $29,2 \cdot 0,625 \cdot (700-25) + 55,5 \cdot 0,4844 \cdot (700-25) = 12318,75 + 18146,835 = 30465,585$  ккал/час.

Привлекая [19], можно констатировать, что величина необходимой поверхности теплообмена должна быть близка 24,9 м<sup>2</sup>. Ее можно обеспечить использованием 530 охарактеризованных выше водопроводных труб длиной 1,6 м и диаметром 1 дюйм общей стоимостью 55650 руб. Сам конденсатор может представлять собой аппарат квадратного сечения (1,7x1,7 м) высотой 1,8 м. Его стоимость (при изготовлении из листовой стали 3 плотностью 7850 кг/м<sup>3</sup> и толщиной 6 мм) ориентировочная составляет 87400 руб. Таким образом, итоговая стоимость конденсатора должна быть близка 55650+87400=143050 руб.

*Теплообменник-подогреватель неконденсируемых газов пиролиза.* Неконденсируемые газы перед подачей в топку для обезвреживания и частичной компенсации тепловых затрат требуют нагрева до 200 °С дымовыми газами наряду с дутьевым воздухом. Масса неконденсируемых газов составляет  $143:7=20,43$  кг/час, включая  $20,43 \cdot 0,3=6,13$  кг/час горючих веществ с удельной теплоемкостью 0,625 ккал/(кг·К) и  $20,43-6,13=14,3$  кг/час негорючих веществ с удельной теплоемкостью 0,4844 ккал/(кг·К), как это принято допущениями, охарактеризованными выше (см. Теплообменник-конденсатор). Их температура 25 °С. Можно определить, что при н.у. объем горючих веществ составляет  $(6130 \times 22,4):850=161,54$  л или 0,16154 м<sup>3</sup>, при 25 °С –  $(0,16154 \cdot 298):273=0,176(3)$  м<sup>3</sup>; а негорючих веществ –  $(14300 \times 22,4):18=17795,(5)$  л или 17,796 м<sup>3</sup> при н.у., при 25 °С – 19,426 м<sup>3</sup>. Суммарно 19,6 м<sup>3</sup>/час при 25 °С.

Использование данных [19] приводит к ориентировочной величине необходимой поверхности теплообмена, составляющей  $1,96 \text{ м}^2$ . Последнюю можно обеспечить использованием названных выше водопроводных труб (длиной 1,6 м и диаметром 1 дюйм) в количестве 42 штуки стоимостью 7056 руб. Сам теплообменник может быть выполнен в виде коробчатого корпуса сечением  $1,7 \times 1,7 \text{ м}$  и высотой 1,0 м, (изготавливаемого из указанной выше стали), оснащенного внутри пучком названных труб и снабженного крышками с патрубками для подвода и отвода греющих дымовых газов. Примерная стоимость такого теплообменника составляет 55600 руб.

*Подогреватель дутьевого воздуха.* Этот аппарат необходим для обеспечения подогрева дымовыми газами дутьевого воздуха, нагнетаемого в топку установки, с 25 до  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Максимальный объем этого воздуха согласно приведенным выше оценкам имеет место на стадии пиролиза СКО и составляет при н.у. около  $1006,5 \cdot 1,2 \cdot 6,91 \cdot 3,45 = 2420 \text{ м}^3/\text{час}$  или  $2642 \text{ м}^3/\text{час}$  при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Привлечение информации, изложенной в [19], позволяет ориентировочно установить величину необходимой поверхности теплообмена –  $265 \text{ м}^2$ . Таковую поверхность можно обеспечить, используя обычные водопроводные трубы длиной 3,2 м и диаметром 1 дюйм в количестве 4138 штук, смонтировав их в виде пакета высотой 2,65 м. Затраты на трубы составляют 591780 руб., на листовую металл для изготовления корпуса теплообменника высотой 3,4 м – 121000 руб. Принимая стоимость изготовления аппарата равной стоимости названных материалов, можно заключить, что его цена близка 1425560 руб.

**Вентилятор.** Для транспортирования неконденсированных газов пиролиза в топку установки может быть использован радиальный (центробежный) вентилятор ВР-280-46-5,0ДУ01 с двигателем мощностью 22 кВт стоимостью 107778 руб. [24].

## II 2.7. К оценке себестоимости производства

При периодическом режиме работы установки эффективный фонд времени работы оборудования равен номинальному и составляет, как отмечено

выше в разделе П 2.1, 260 дней или 2080 часов. В расчетах в этой связи принято, что планово-предупредительные и прогнозируемые аварийные ремонты оборудования производят в выходные и праздничные дни.

Размещение оборудования установки в климатических условиях республики Союз Мьянма не требует строительства капитальных зданий. Поэтому в расчете капитальных затрат учтена лишь стоимость оборудования, охарактеризованного выше в разделе П 2.6, итоговая оценка которой представлена в табл. П 2-1.

**Таблица П 2-1**

**Стоимостная характеристика основного оборудования установки**

Наименование	Количество	Цена за единицу, руб.	Общая стоимость, руб.
1	2	3	4
Печь косвенного нагрева	1 шт.	3000000	3000000
Топка	1 шт.	310000	310000
Дробилка	1 шт.	123500	123500
Грохот	1 шт.	180000	180000
Генератор пара	1 шт.	161488	161488
Конденсатор	1 шт.	143050	143050
Воздуходувка	1 шт.	118300	118300
Дымосос	1 шт.	76200	76200
Вентилятор	1 шт.	107778	107778
Подогреватель газов	1 шт.	55600	55600
Подогреватель воздуха дутья	1 шт.	1425560	1425560
Емкость для охлаждения карбонизата и активного угля	1 шт.	26000	26000

Емкость для хранения карбонизата	1 шт.	30000	30000
Емкость для сбора и хранения конденсата	1 шт.	30000	30000
Итого		5787476	5787476

Общая стоимость оборудования должна включать, помимо итога, указанного в табл. П 2-1, стоимость неучтенного оборудования – насосы, циклоны и т.п. (15 % от учтенного), транспортно-заготовительные и складские затраты (8 % от стоимости оборудования, включая неучтенное), стоимость монтажа оборудования (14 %), трубопроводов (10 %), КИПиА (10 %) и специальных работ (10 %). Таким образом, капитальные затраты ( $K_3$ ) должны составлять 9734534,2 руб.

Работу установки обеспечивают (в скобках обозначена месячная заработная плата каждого в рублях в современной экономической ситуации в республике Союз Мьянма) 7 аппаратчиков (6500), механик (7000), электрик (7000), 2 разнорабочих (6000), уборщик (6000) и начальник участка (18000). Годовой фонд заработной платы составляет 1146000 руб.

Годовые потребности в сырье, топливе и электроэнергии для производства активного угля из СКО согласно охарактеризованной технологии наряду с их стоимостью выражают данные табл. П 2-2. Расходы воды на охлаждение и производство пара здесь не учтены в связи с наличием в районе планируемого размещения установки больших и близко расположенных резервов природной воды.

**Таблица П 2-2**

**К расчету затрат на сырье, топливо и электроэнергию**

Наименование	Един. измерения	Норма расхода на 1 т продукта	Всего за год	Цена за единицу, руб.	Общая стоимость, руб.
--------------	-----------------	-------------------------------	--------------	-----------------------	-----------------------

Сырье (СКО)	т	6,(6)	200	1950	390000
Топливо (карбонизат СКО)	т	3,867	116	6500	754000
Электрoэнергия	кВт-ч	3420,4	102612	5,7	584888,4

Сведения, связанные с расчетом амортизационных отчислений на оборудование, приведены в табл. П 2-3.

Таблица П 2-3

### Расчет амортизационных отчислений

№	Наименование оборудования	Стоимость (С), руб.	Норма отчислений, %	Сумма (А) отчислений, руб.
1	2	3	4	5
1	Печь косвенного нагрева	3000000	7,5	225000
2	Топка	310000	13,3	41230
3	Дробилка	123500	7,5	9262,5
4	Грохот	180000	7,5	13500
5	Генератор пара	161488	8,8	14211
6	Конденсатор	143050	8,8	12588
7	Воздуходувка	118300	10,5	12421,5
8	Дымосос	76200	10,5	8001
9	Вентилятор	107778	10,5	11316,7
10	Подогреватель газов	55600	8,8	4893
11	Подогреватель воздуха дутья	1425560	8,8	125449,3
12	Емкость для охлаждения карбонизата и активного угля	26000	13,1	3406
13	Емкость для хранения карбонизата	30000	12,3	3690
14	Емкость для сбора и хранения конденсата	30000	12,3	3690
	Итого	5787476		488659

Исходя из данных табл. П 2-3, средневзвешенная норма амортизационных отчислений составляет  $A \cdot 100 / C = 488659 \cdot 100 / 5787476 = 8,44$  %. Следовательно, размер амортизационных отчислений должен составлять

9734534,2·0,0844=821594,6865 руб. (здесь 9734534,2 – оцененные выше капитальные затраты).

Смету расходов на содержание и эксплуатацию оборудования характеризуют данные табл. П 2-4.

Таблица П 2-4

**Смета расходов на содержание и эксплуатацию оборудования**

№	Статья расходов	Сумма, руб.	Примечание
1	2	3	4
1	Расходы по эксплуатации оборудования	289373,8	5 % от итоговой стоимости
2	Расходы по текущему ремонту оборудования	289373,8	5 % от итоговой стоимости
3	Расходы по амортизации оборудования	821594,6865	
	Итого	1400642,287	
4	Прочие расходы	140064,2287	10 % от суммы п.п. 1-3
	Всего	1540706,516	

Калькуляцию себестоимости производства 30 т в год активного угля из СКО выражают данные табл. П 2-5.

Таблица П 2-5

**Проектная калькуляция себестоимости целевой продукции**

№	Статья калькуляции	Ед. измерения	Цена за единицу, руб.	Затраты на годовой выпуск		Себестоимость единицы продукции	
				количество	сумма, руб.	норма расхода	сумма, руб.
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Сырье	т	1950	200	390000	6,(6)	13000

2	Энергия на технологические цели: электроэнергия топливо	кВт-ч т	5,7 6599	102612 116	584888,4 754000	3420,4 3,8(6)	19496,28 25133,(3)
3	Заработная плата	руб.			1146000		38200
4	Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования				1540706		51356,87
	Всего						147186,48

Весьма высокая себестоимость производства активного угля из СКО связана, как подчеркнута выше, с периодичностью реализации процесса согласно разработанной технологии.

Сумма текущих затрат на единицу продукции ( $T_3$ ) и производства нормативного коэффициента ( $E_n=0,15$ ) на капитальные затраты ( $K_3$ ) на единицу получаемого продукта представляет собой приведенные затраты ( $\Pi_3$ ):  $\Pi_3 = T_3 + E_n \cdot K_3 = 1540706,516:30 + 0,15 \cdot (9734534,2:30) = 51356,883 + 48672,67 = 100029,55$  руб./т.

Оптовая цена, например, активных углей Каусорб-212, -221, -223, -224 на кокосовой основе, поставляемых на российский рынок компанией «ГеоСорб», составляет 247800 руб./т [25]. Принимая отпускную цену активного угля ( $O_u$ ), получаемого на проектируемой установке, равной 210000 руб./т, можно оценить размер экономического эффекта ( $\mathcal{E}$ ) при реализации этой продукции как разность отпускной цены и приведенных затрат, умноженную на массу ее годового производства:  $\mathcal{E} = (210000 - 100029,55) \cdot 30 = 3299113,5$  руб.

## Список источников информации к материалам Приложения 2

1. Трубы большого диаметра. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.tk-rapid.ru/truby-bolshogo-diametra/> (дата обращения: 11/07/16).
2. Печь сушилка косвенного нагрева типа ПСК. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://tulmash.ru/%D0%BA%D0%B0%D1%82%D0...> (дата обращения: 14.08.2016).
3. Печь сушилка ПСК 630/10Р. Режим доступа: <http://tiu.ru/p119345318=pech-sushilka-psk.html> (дата обращения: 17.12.2016).
4. Строммашина. Каталог продукции. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.strommash.ru/catalog> (дата обращения: 14.08.2016).
5. Печи косвенного нагрева. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.strommash.ru/catalog/pechi-kosvennogo-nagreva> (дата обращения: 17.12.2016).
6. Козлов В.Н. Пиролиз древесины. – М.: Изд-во АН СССР. 1952. - 282 с.
7. Пиролиз древесины: понятие и продукты [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://ztbo.ru/o-tbo/stati/piroliz/piroliz-drevesini-ponyatie-i-produkti> (дата обращения: 17.08.2016).
8. Расчет объемов и энтальпий воздуха и продуктов сгорания [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://vunivere.ru/work25408/> (дата обращения: 13.09.2016).
9. Энтальпия воздуха и продуктов сгорания [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://sergey-osetrov.narod.ru/project/boiler/enthalpia\\_air.htm](http://sergey-osetrov.narod.ru/project/boiler/enthalpia_air.htm) (дата обращения: 15.08.2016).
10. Реферат: Расчет объемов и энтальпий воздуха и продуктов сгорания [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.bestreferat.ru/referat-2186.2186.html> (дата обращения: 13.10.2016).

11. Азот жидкий и газообразный... [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://library.fsetan.ru/doc/gsssd-4-78-azot-zhidkij-i-gazoobraznyij-plotnost-entalpiy...> (дата обращения: 21.08.2016).
12. Общая теплоемкость пепла [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://kovka-dveri.com/metal\\_stroitelstvo0084gg1019HTML](http://kovka-dveri.com/metal_stroitelstvo0084gg1019HTML) (дата обращения: 14.10.2016).
13. Расчет теплового баланса котла [Электронный ресурс] Режим доступа: [https://mtk78.ru/page\\_raschet\\_teplovogo\\_balansa\\_kotla.html](https://mtk78.ru/page_raschet_teplovogo_balansa_kotla.html) (дата обращения: 11.10.2016).
14. Дымососы [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://promsnabob.ru/ventilyatory/44-dymososy/67-vdn.html> (дата обращения: 7.12.2016).
15. Компания Эра. Листовой прокат [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://eracompany.ru/download/price/Листовой\\_прокат\\_опт\\_23.11.2012.xls](http://eracompany.ru/download/price/Листовой_прокат_опт_23.11.2012.xls) (дата обращения: 26.10.2016).
16. Дробилка молотковая МД 2х2 [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://vt\\_spb.ru/catalog/dlya\\_drobleniya\\_i\\_izmelcheniya/drobilki\\_molotkovye/drobilka\\_molotkovaya\\_md\\_2x2/](http://vt_spb.ru/catalog/dlya_drobleniya_i_izmelcheniya/drobilki_molotkovye/drobilka_molotkovaya_md_2x2/) (дата обращения: 25.10.2016).
17. Дробилка молотковая МПС(ДМ)-150 [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://drobilka.biz/p48338850-molotkovaya-drobilka-mpsdm.html> (дата обращения: 17.12.2016).
18. Грохоты вибрационные круглые [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://mtspb.com/grohoti\\_vibratsionnie\\_kruglye/](http://mtspb.com/grohoti_vibratsionnie_kruglye/) (дата обращения: 25.10.2016).
19. Бобылев В.Н. Подбор и расчет трубчатых теплообменников. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. – 80 с.
20. Парогенераторы, паровые котлы на твердом топливе до 5000 кг пара/час [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.topmash.ru/parovoe->

- oborudovanie/parogeneratory-na-tverdom-toplive. (дата обращения: 29.10.2016).
21. Прайс-лист на 96.06.2016. Транспортёры для сыпучих v-образные, обычная лента [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.ibeton.ru/wp-content/uploads/2011/08/1price\\_ibeton.pdf](http://www.ibeton.ru/wp-content/uploads/2011/08/1price_ibeton.pdf) (дата обращения: 28.10.2016).
  22. Elektrog [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.elektrog.ru/faq.shtml> (дата обращения: 20.11.2016).
  23. KRAFT [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://kraftcompany.ru/postavka/10/57> (дата обращения: 20.11.2016).
  24. Вентилятор центробежный ВР-280 Режим доступа: [http://nasos-egm.ru/pricelisti/vent\\_vc\\_14\\_46?](http://nasos-egm.ru/pricelisti/vent_vc_14_46?)... (дата обращения: 21.12.2016).
  25. Уголь активный кокосовый [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.mtksorbent.ru/ugol-aktivnyj-aktivirovannyj/ugli-aktivnye-na-osnove-kokosa>... (дата обращения: 23.12.2016).