

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Зенькова Елена Васильевна

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

по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива
и высокоэнергетических веществ

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Виталий Николаевич Клушин - научный руководитель

Москва – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Раздел	Название раздела	Стр.
1	2	3
Введение		5
Глава 1	Литературный обзор	9
1.1	Современное состояние утилизации мебели	9
1.1.1	Разновидности деревянной бытовой и офисной мебели	9
1.1.2	Основные составляющие деревянной бытовой и офисной мебели	10
1.1.3	Объемы производства и сроки эксплуатации деревянной мебели, масштабы образования ее отходов	11
1.1.4	Приемы обращения с изношенной деревянной бытовой и офисной мебелью и ее фрагментами	12
1.2	Специфика производства активных углей на древесной основе	13
1.2.1	Промышленные технологии активных углей на древесной основе	14
1.2.2	Технические характеристик и активных углей на древесной основе	22
1.2.3	Побочные продукты в технологии активных углей на древесной основе.	26
1.2.4	Области использования активных углей на древесной основе	31
1.3	ППУ и закономерности их термической деструкции	36
1.3.1	Общие сведения о ППУ	36
1.3.2	Состояние и возможные направления использования отходов ППУ	37
1.3.3.	Основные закономерности термической деструкции ППУ	38
1.4	Синтетические полимеры как сырье для производства активных углей	40
1.4.1	Свидетельства результативности вовлечения синтетических полимеров в производство активных углей	39
1.4.2	Предпосылки возможности и рациональности использования ППУ для получения активных углей	41
1.5	Выводы	43
1.6	Задачи исследования	44
Глава 2	Объекты исследования. Методы изучения	45
2.1.	Характеристика объектов исследований	45
2.1.1.	Сырьевые материалы	45
2.1.2.	Целевые и побочные продукты	46
2.1.3.	Другие объекты	47

1	2	3
2.2.	Экспериментальные установки, приемы и методики	49
2.2.1.	Приготовление сернокислотного раствора (щёлока)	49
2.2.2.	Приготовление, исследование реологии и формование сырьевых композиций	50
2.2.3.	Пиролиз сырых гранул	51
2.2.4.	Активация карбонизата	53
2.2.5.	Очистка воздуха от паров бутанола	54
2.2.6.	Очистка сточных вод с территории коксохимического производства	57
2.2.7.	Очистка сточных вод с территории полимерного производства	59
2.2.8.	Вопросы регенерации насыщенного поглотителя и эффективности его циклического использования	59
2.3.	Аналитические средства и методики	60
2.3.1.	Термографические исследования	60
2.3.2.	Определение объёмов сорбирующих пор адсорбентов	61
2.3.3.	Определение адсорбционной активности карбонизатов и активных углей по метиленовому голубому и по йоду	62
2.3.4.	Определение ионообменной ёмкости активного угля и кислородсодержащих функциональных групп методом Боема	62
2.3.5.	Измерение рН водной вытяжки и точки нулевого заряда	62
2.3.6.	Определение массовой доли золы	62
2.4.	Элементный анализ	62
Глава 3.	Экспериментальные результаты и их обсуждение	63
3.1.	Термографическое исследование сырьевых материалов и продуктов их переработки	63
3.2.	Условия приготовления и формования сырья	79
3.2.1.	Приготовление щелока на базе ППУ и серной кислоты	79
3.2.2.	Приготовление сырьевых композиций и исследование их реологических свойств	83
3.2.3.	Экструзионное формование сырьевых композиций в шнековом агрегате	85
3.3.	Установление рациональных условий пиролиза сырьевых композиций	87
3.3.1.	Результаты оценочных экспериментов по влиянию состава сырьевой композиции на выход и свойства продуктов пиролиза	87
3.3.2.	Влияние размера фракции муки ДСП на показатели пористой структуры и прочности карбонизата	94

1	2	3
3.3.3.	Влияние уровня температуры на характеристики карбонизатов	95
3.3.4.	Влияние длительности изотермической выдержки	97
3.3.5.	Влияние скорости нагрева при пиролизе на адсорбционную ёмкость карбонизатов	98
3.3.6.	Элементный состав карбонизата сырьевой композиции	100
3.3.7.	Побочные продукты и материальный баланс процесса карбонизации	102
3.4.	Активация образцов	112
3.4.1.	Пористая структура целевых продуктов термической переработки сырьевой композиции	116
3.4.2.	Элементный состав активных углей ДПУ.	121
3.4.3.	Материальный баланс процесса активации	122
3.4.4.	Побочные продукты операции активации	123
3.5.	Эксплуатационные свойства активного угля ДПУ	125
3.5.1.	Оценка выщелачивания в дистиллированной воде, и ионообменной способности активного угля ДПУ.	125
3.5.2.	Кинетика и равновесие сорбции паров н-бутанола из паровоздушных смесей (ПВС)	127
3.5.3.	Оценка эффективности использования активного угля ДПУ для очистки сточной воды с территории коксохимического производства	139
3.5.4.	Извлечение симазина из водного раствора	146
3.5.5.	Оценка эффективности очистки сточной воды полимерного производства	147
Глава 4	Технические аспекты технологии активных углей ДПУ и ее технико-экономическое обоснование	150
4.1.	Основы принципиальной аппаратурно-технологической схемы производства активных углей ДПУ	150
4.2.	Технологическое и экономическое обоснование технологии производства активных углей ДПУ	156
	Выводы	160
	Список литературы	162
	Приложение 1	179
	Приложение 2	185
	Приложение 3	187

Введение

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

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

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

свидетельствующие о возможности получения высококачественных в плане адсорбционной способности и прочности на истирание гранулированных активных углей [4, 11]. В целом же публикации данного направления весьма малочисленны в доступной научно-технической информации. Наличие в фрагментах ДСП связующих и облагораживающих терморезактивных смол должно, как представляется, благоприятствовать повышению качества получаемых целевых продуктов.

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

Задачи исследования:

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

Научная новизна

В работе впервые:

- определены закономерности и условия приготовления щелока на базе ППУ и серной кислоты;
- изучены реологические свойства сырьевой композиции на базе муки ДСП и щелока;
- выявлены закономерности влияния факторов приготовления сырьевой композиции на выход, технические характеристики и поглотительные свойства целевых продуктов термических переделов и управления этими процессами;
- установлен характер изменения пористой структуры угля ДПУ в зависимости от величины обгара при активации;
- определены кинетические закономерности процессов рекуперации паров летучих растворителей и извлечения органических примесей из сточных вод АО «Москокс» и ООО «ПК Киндекор» полученным активным углем.

Концепция исследования. Концепция исследования - привлечение наиболее доступной в реализации технологии пиролиза отходов и активации его карбонизатов водяным паром.

Положения, выносимые на защиту:

- условия приготовления щелока на основе ППУ и серной кислоты;
- базовый состав и реологические свойства сырьевой композиции для получения активных углей на основе использованных отходов;
- результаты термографических исследований образцов сырья (ДСП и ППУ) и полученных из формованных сырьевых композиций карбонизата и активного угля;
- закономерности изменения выходов и ансамбля технических характеристик целевых и побочных продуктов пиролиза сырьевых композиций оптимального состава и активации водяным паром получаемых карбонизатов под влиянием вариации управляющих факторов обеих термических стадий наряду с оптимальными условиями их реализации;

- значения выхода и показателей целевых продуктов ключевых технологических переделов, реализованных в оптимальных условиях;
- итоги исследования побочных продуктов процесса пиролитической обработки сырьевой композиции оптимального состава, проведенного в рациональных условиях, наряду с оценками направлений их использования и обезвреживания;
- способ получения активного угля, обеспечивающего глубокое извлечение симазина из его водных растворов;
- итоги сопоставительной оценки принципиальной возможности применения разработанных адсорбентов в решении вопросов доочистки сточных вод и газовых выбросов от органических загрязнителей;
- принципы компоновки аппаратурно-технологической схемы производства активных углей из использованных в работе компонентов ТБО и серной кислоты;
- материалы ориентировочной технико-экономической оценки гипотетического производства активных углей в соответствии с разработанной технологией.

Характер достоверности результатов исследования. Достоверность выполненных измерений обеспечивалась использованием современных методов исследования, таких как дифференциальный термический, рентгено-флуоресцентный элементный анализ, анализ удельной поверхности и пористости, а также государственными стандартами, находящими широкое использование в исследовательской практике химических лабораторий, и обработки результатов, проверкой их на воспроизводимость, отсутствием противоречий с известными данными по адсорбции на углях и соответствием полученных зависимостей фундаментальным законам адсорбционных взаимодействий.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Современное состояние утилизации деревянной мебели

В современном мире до 95 % твердых коммунальных отходов не перерабатывают, а складывают на полигонах, либо сжигают. В отвалах и хранилищах Российской Федерации накоплено около 80 млрд. тонн твердых отходов. Необходимо также отметить, что, по данным экономистов, сфера обращения ТБО - одна из самых рентабельных и стабильных производственных областей в мире [2].

1.1.1. Разновидности деревянной бытовой и офисной мебели

Современный ассортимент мебели характеризуется большой сложностью и разнообразием.

Существует широкая классификация мебели по различным признакам, конкретным видам, способам производства, а также назначению. Бытовая мебель предназначена для обстановки различных помещений квартир, дач, особняков, для использования на открытом воздухе. К ней относят шкафы до 3,5 м в длину и до 3,0 м в высоту, столы, в т.ч. раздвижные, серванты, тумбы, полки, стулья, кровати, в т.ч. двуспальные размером 2,1х2,0 м, комоды; для кабинета - столы письменные до 2,0 м в длину, шкафы для книг, тумбы для аудио- и видеоаппаратуры и компьютерной техники, кухонные гарнитуры, средний размер которых составляет 1,2х3,0 м, кресла, различные диваны и многое другое. К офисной мебели относят офисные столы, стеллажи, шкафы, тумбы и т.п. Мягкая мебель в офисе также все чаще становится важным элементом интерьера [13].

Массы производимых товаров очень значительны. Например, средний вес письменного стола, выполненного из древесно-стружечных плит (ДСП) – 30 кг, а один напольный кухонный шкаф с дверцами размером 74х88 см из того же материала имеет вес 38 кг [14].

1.1.2. Основные составляющие деревянной бытовой и офисной мебели

В настоящее время распространена деревянная мебель, производимая с использованием цельной древесины, плит ДСП и МДФ наряду с пластиковой и металлической мебелью, часто также включающей древесные фрагменты. Основными составляющими деревянной бытовой и офисной мебели являются: элементы, выполненные из цельной древесины, либо из фанеры и панелей ДСП со шпоном или без него со связующими в виде различных смол; металлические и пластмассовые крепежные вставки; тканевые и кожаные обивки, валики, пленочные наклейки и украшения (выполненные из полипропилена и поливинилхлорида), часто имеющие различные наполнения из ППУ, объем которых в среднем составляет 30 % от общего объема изделия; и некоторые другие детали.

В качественной мебели предусматривают минимальное количество необлицованных участков ДСП. Считают, что открытые торцы полок и боковых панелей, отверстия, не прикрытые специальными заглушками, — источники выделения свободного формальдегида. Их закрытие различными пробками, качественной торцовкой или лаковыми покрытиями резко сокращает вредные выделения [15].

При производстве мебели обычно используют облицованные ДСП. Основными видами облицовки являются: облицовка бумажно-смоляными пленками (ламинированные и кашированные ДСП); отделка декоративными бумажно-слоистыми пластиками (БСП); оклейка полимерными пленками; облицовка натуральным (строганным или лущеным) шпоном (шпонированные ДСП); нанесение красок, эмалей, лаков и т.п. [15].

Сегодня объем производства древесно-плитных материалов – это нескольких миллионов м³ в год.

Вводом терморезистивных синтетических смол (10 - 14 %), таких как карбамино-формальдегидные (UF); меламино-карбамино-формальдегидные

(MUF) и феноло-формальдегидные (PF) в отходную стружку хвойных пород дерева получают ДСП [16].

Терморезистивные смолы - связующие материалы, в которых при отверждении происходят необратимые химические реакции, приводящие к образованию неплавкого материала (например, фенолоформальдегидные смолы, эпоксидные смолы, фенолокарбамидные смолы, алкил(арил)фенолоформальдегидные смолы и др.) [17]. Резольные фенолформальдегидные смолы наиболее часто встречаются в качестве клеевых компонентов в производствах клееной древесной продукции – фанеры, ДВП, ДСП и т.п.

1.1.3. Объемы производства и сроки эксплуатации деревянной мебели, масштабы образования ее отходов

Насыщенность и разнообразие мебельного рынка, как и объем розничных продаж мебели, обеспечиваемый растущими потребностями населения, непрерывно увеличиваются. При этом доля Москвы и Московской области в розничных продажах составляет около 1/4 от продаж всей российской мебели [18].

Выпуск мебели, в т.ч. мебели для офисов и медицинских учреждений, в РФ за 2014 г. оценен в 120782,4 млн. руб. без НДС. Производство крупногабаритной мебели в РФ из древесных составляющих за 2014 г. составило 4055590 штук. Интересно, что импорт мебели с 2014 по 2015 г. увеличился на 6,6 %. Производство древесно-стружечных плит в 2014 г. - 6662,8 тыс. м³. В целом, объем производства мебели в России с 2013 до 2015 г. в 1,7 раза увеличился [19]. Предполагаемое же сокращение таможенных пошлин на мебельную продукцию с величины не менее чем 42 % от стоимости в 2014 году более чем в 3 раза к 2018 году неминуемо приведет к дальнейшему увеличению объёмов мебельного производства [18].

Срок эксплуатации мебели регламентирован. В выписке из документа [20] сказано, что столы письменные, емкости для хранения одежды и белья (шкаф, комод, тумба, секции в стенке), а также емкости для хранения книг (шкаф, секции в стенке, комплект книжных полок), кровати, столы обеденные и мебель для прихожей имеют средний срок службы 20 лет. Мебель для отдыха (софа, диван-кровать, кушетка, кресло для отдыха), шкафы-столы и шкафы навесные в мебели для кухни и емкости для хранения игрушек, книг, одежды, белья в детской мебели – 15 лет; столы журнальные, стулья и табуреты – 10 лет; а столы, стулья и кровати в детской мебели – всего 5 лет. Однако на сегодняшний день, благодаря экономически развитым областям населения Российской Федерации в целом, мебель в квартирах зачастую меняют гораздо чаще, т.к. ее амортизация связана не только с физическим, но и с моральным износом. Это неизбежно приводит к увеличению масштабов образования отходов деревянной мебели.

Норматив образования крупногабаритных отходов по городу Москве – 80 кг в год на одного человека, проживающего в черте города, как указано в [21]. Норма накопления ТБО по массе возрастает в пределах 0,3...0,5 % в год, а по объему - 0,5... 1,5 % в год. Объем бытовых отходов при пересчете на 1 жителя в год увеличивается примерно на 1 - 4 % и в настоящее время ориентировочно составляет в благоустроенных зданиях - 180-200 м³/год, а в неблагоустроенных – 360-450 м³/год. Фактические же нормы накопления ТКО определяют для каждого конкретного города. Следует указать также, отмеченное в [22], что древесные отходы составляют около 15-22 % от общей доли отходов.

1.1.4. Приемы обращения с изношенной деревянной бытовой и офисной мебелью и ее фрагментами

Наиболее значимыми направлениями использования изношенной деревянной бытовой и офисной мебели и ее фрагментов являются: обеспечение различных бытовых потребностей (в виде, например, обивочных стеновых,

половых и потолочных покрытий, перегородок, домашних, гаражных и погребных полок или получаемых с использованием шредеров и других агрегатов-измельчителей материалов для компостирования) и топливных нужд (в частности, для различных видов домашних очагов), а также сырьевых материалов для разномасштабных производств топлива в виде пеллет [23].

Таким образом, отмеченные выше сведения и современный уровень технологии обращения ТБО свидетельствуют о принципиальной возможности сравнительно простого выделения из общей массы ТБО фрагментов деревянной мебели в виде разноразмерных кусков ДСП и ППУ, как и отдельного сбора ее отдельных крупногабаритных предметов (шкафов, кроватей, диванов, кресел и т.п.), выведенных из эксплуатации, с целью обеспечения при необходимости надежной сырьевой базы для названных производств и, в частности, для производства активных углей.

Наряду с этим квалифицированный подход к достижению поставленной цели требует анализа разработанных технологий производства активных углей на древесной основе наряду с вопросами вовлечения в эти технологии вышедших из использования изделий из ППУ или их фрагментов.

1.2. Специфика производства активных углей на древесной основе

Подавляющее число исследований, посвященных использованию растительного и, прежде всего, древесного сырья для производства активных углей, связано с термическим воздействием на такие материалы [24-27]. Основным критерием, по которому определяют конечный выход целевых и побочных продуктов является температура процесса термической обработки.

Большое влияние на механическую прочность угля имеет скорость процесса пиролиза древесины. При быстром нагревании парогазы процесса деструкции, образуясь сразу в большом количестве, разрывают древесную ткань, формируя микротрещины. Немаловажным является фактор интенсивности нагревания,

который влияет на процентное содержание аморфного и кристаллического углерода. Таким образом, пористость угля зависит от природы сырья, интенсивности нагрева и конечной температуры пиролиза.

Основная задача стадии активации состоит в получении активного угля с максимально развитой пористой структурой при минимальном обгаре частиц. В технике используют физические (парогазовые), химические, а также смешанные способы активирования. Технология совмещенного процесса пиролиза и активации разработана с целью снижения энергетических затрат на производство активированных углей [28-32].

1.2.1. Промышленные технологии активных углей на древесной основе

Российскими предприятиями, изготавливающими активные угли, освоена практика их производства, основанная на использовании методов физической и химической активации.

Технологии физической активации

Отечественная промышленность производит активные угли марок БАУ-А, БАУ-АЦ, БАУ-МФ из твердолиственных пород древесины (береза, дуб, бук) методом парогазовой активации при температуре 850-900 °С и расходе водяного пара 15-20 кг/ч на печь [10]. Принципиальную схему производства выражает рис. 1 [10].

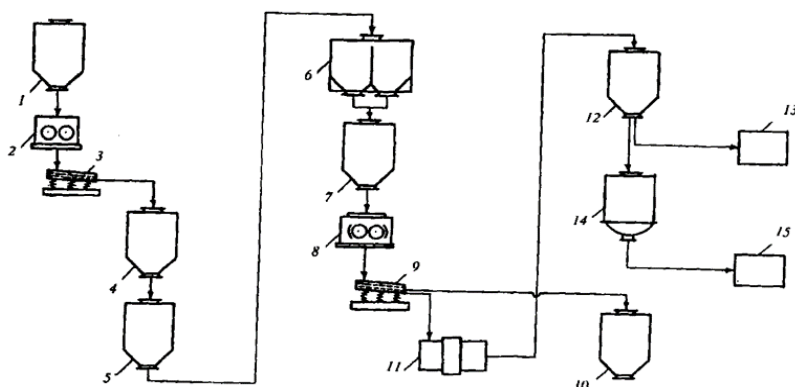


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема производства БАУ и ОУ

1, 4-5, 7, 10, 12, 13– емкости; 2 – помол; 3, 9 – грохочение; 6 – печь; 8 – гладковалковая дробилка; 10 – бункер; 11 – мельница; 14 – аппарат кислотной обработки; 15 – емкость для влажного продукта.

Расход пара - 15-20 кг/ч на печь. Получение активного угля сводится к набору стадий, таких как дробление, грохочение, активация в диапазоне температурной обработки около 900 °С при расходе пара – 15-20 кг/ч на печь. Далее после охлаждения уголь подается на дробление, а уже в грохоте выделяют целевые продукты высокого качества. При физическом способе активации на карбонизированные материалы подают водяной пар или CO₂ [33]. Эти активирующие агенты взаимодействуют с углеродом при 750-950 °С с умеренной скоростью, что позволяет легко контролировать процесс и приводит к развитию микропор [34].

Молекулы воды имеют небольшой размер ($d=0,27$ нм) и в то же время более высокие полярность и коэффициент диффузии ($K_d=0,198$ см²/с), что благоприятствует их более глубокому проникновению в поры активируемого материала и соответственно, лучшему формированию микропор. Размер молекулы CO₂ - $d=0,33$ нм, процесс эндотермический, вязкость $K_v=148 \cdot 10^{-6}$ г/(см·с), но меньший коэффициент диффузии ($K_d=0,139$ см²/с), поэтому продолжительность процесса активации и энергетические затраты на него увеличиваются. Таким образом, углекислый газ формирует в основном макро- и мезопоры, т.к. его молекулы быстро реагируют на поверхности гранул с углеродом и не успевают проникать в микропористые зоны с малыми размерами щелей. При использовании водяного пара, чтобы обеспечить эффективную скорость реакции необходима температура около 800 °С, а при активации углекислым газом - 900 °С [35].

Весьма часто для производства активных углей на древесной основе используют комбинированную парогазовую активацию газами, содержащими смесь водяного пара, CO₂ и кислорода [36] при конечной температуре активации 750-900 °С, что позволило им получить высокопористый материал, который можно широко применять на практике адсорбционных процессов. Так, например, запатентован способ проведения подобным способом, что позволило получить качественный адсорбент.

Аппаратурное оформление процессов физической активации зависит от степени измельчения исходного материала и формы получаемых углей (порошковые, зерновые, прессованные или гранулированные). Универсальными считают вращающиеся печи.

Химическая активность сырьевых материалов является одним из важных факторов определения конечной точки нагрева. Высокопрочные угли рационально активировать в печах с кипящим слоем, низкопрочные - в барабанных и камерных печах, хотя используют печи и других типов. Процесс активации обычно длится несколько часов. По его окончании продукт рассеивают на фракции, предварительно размалывая при необходимости.

Разработана технология одностадийного получения активных углей путем пиролиза и активации в аппаратах кипящего слоя щепы и коры, а также их смеси, без разделения по видам древесного сырья [37-38]. Из отходов древесных материалов авторами произведены адсорбенты, не уступающие по адсорбционным характеристикам коммерчески распространённым углям на основе ценных пород древесины. В этих работах предложена конструкция аппарата, обеспечивающего фонтанирование слоя частиц обрабатываемого сырья.

Применение в процессах активации техники кипящего слоя значительно усовершенствовало технологию производства активации углей. Изотермичность кипящего слоя, легкое регулирование газовой атмосферы, а также обеспечение требуемого количества тепла позволяют достаточно четко контролировать формирование пористой структуры получаемого угля [34]. Благодаря хорошему массообмену между твердыми частицами активного угля и водяным паром в кипящем слое процесс активации протекает гораздо интенсивнее, чем в плотном и пересыпающемся слоях.

Китайские ученые разработали условия получения активного угля из пшеничного стебля АЦБ-1М [39]. Уголь изготавливали при 800 °С в псевдооживленном слое фрагментов стеблей с использованием в качестве активирующего агента углекислого газа. Йодное число и адсорбционная

способность по отношению к метиленовому голубому полученного активного угля оценены в ~ 800 и ~ 292 мг/г соответственно. Его суммарный объем пор по воде оказался равным $0,75$ см³/г, а прочность при истирании составила более 75 %.

При термообработке в непрерывном потоке в реакторе с псевдоожиженным фиксированным слоем шлака потеря массы лигнина при времени пребывания < 2 с достигала 35 %, а удельная поверхность продукта - 400 м²/г [40].

Усредненная величина расхода водяного пара при активации науглероженных материалов - 10000 кг на 1 т гранулированного угля. Активация паром — это относительно дорогой процесс, характеризующийся весьма низким выходом конечного продукта (20-35 %) [34]. Однако выход активного угля — важная характеристика для планируемого его производства. Увеличение обгара приводит к увеличению объема микропор целевого продукта и одновременно к снижению его прочности, что существенно снижает область применения адсорбента и негативно сказывается на экономике процесса. В этой связи в зависимости от конечного назначения стремятся к оптимальному обгару получаемых углеродных адсорбентов.

Технологии химической активации

Наряду с охарактеризованной выше физической активацией, повсеместно встречается так называемая химическая активация. В некоторых источниках она обозначается как каталитическая активация. Превращение не карбонизированных сырьевых материалов в адсорбент в этом случае проводят при невысоких температурах (обычно ниже 650 °С, реже при температурах до 1100 °С). Процесс проводят при непосредственном контакте сырья с дегидрирующим агентом. При этом кислород и водород полностью удаляются из углеродсодержащего материала вследствие одновременно протекающих процессов его карбонизации и активации [34].

Согласно механизму действия, активирующие агенты можно классифицировать на активаторы льюисовского кислотного типа (H_3PO_4 , ZnCl_2 , AlCl_3 и др.), применяемые в инертной среде; нейтральные (NaCl , KHSO_4 и др.) и основные (KOH , K_2CO_3 , NaOH и др.). В зависимости от вида активатора (порошок или растворы различных концентраций) результаты химического активирования могут различаться. На формирование пористой структуры углеродных адсорбентов сильное влияние оказывает степень пропитки сырья импрегнирующим агентом [35, 41]. Чаще всего используют фосфорную кислоту, хлорид цинка и гидроксид калия, реже серную кислоту.

Технологические схемы производства активных углей из растительного сырья путём химической активации значительно разнятся. Это происходит даже при условии совпадения агентов активации. Иллюстрация технологии хлорцинкового активирования представлена на рисунке 2 [33]. Поступающее на переработку сырьё пропитывают при перемешивании концентрированным (плотность $1,8 \text{ г/см}^3$) водным раствором ZnCl_2 , обеспечивая отношение к сырью (0,4 - 0,5) : 1. При температуре 600 - 700 °С процесс активации и карбонизации происходит одновременно. Отрицательным моментом данной технологии является необходимость удалять из целевого продукта активирующего агента, в данном случае - ZnCl_2 . В представленной технологии присутствуют следующие стадии процесса удаления вещества: а) выщелачивание, б) экстрагирование с использованием HCl в процессе нагрева, в) исключение содержания ионов хлора с помощью воды, г) измельчение с разделением фаз с помощью фильтрования, д) сушка угля.

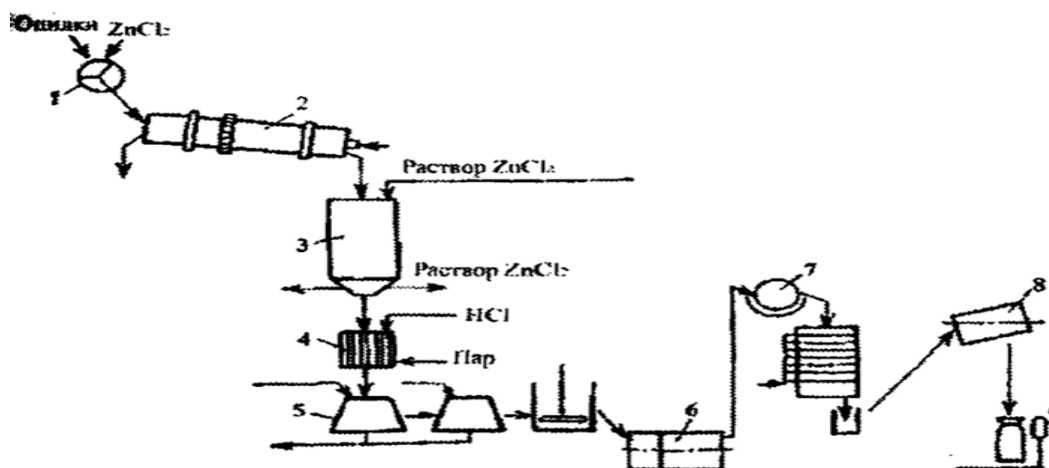


Рис. 2. Принципиальная схема производства порошковых активных углей методом хлорцинковой активации:

1 — пропитка; 2 - кальцинирование; 3 - выщелачивание; 4 - экстракция; 5 - отмывка; 6 - помол; 7 - фильтр; 8 - сушка; 9 – упаковка.

Авторы работы [42] проводили карбонизацию лигноцеллюлозного материала с зольностью 8-20 % масс., осуществляя ее в кипящем слое инертного носителя в течении шестидесяти секунд при температуре в печи от 400 до 800 °С. Следующим этапом в течении четырех часов в восстановительной атмосфере при 600-1000 °С проводили щелочную активацию со скоростью до 20 °С/мин. А далее отмывали агент кислотным раствором. Причем при щелочной активации обеспечивали мольное отношение к углероду карбонатов и/или гидроксидов, равное 0,7-4,0, а процесс вели в течение 0,25-4,0 ч, используя скорость нагрева до температуры активации 1-20 °С/мин. В результате получены наноструктурированные углеродные материалы с величинами $S_{уд} = 2500-4000 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\Sigma} = 1,53-2,87 \text{ см}^3/\text{г}$ и высокой (до 90 %) долей микропористости (размер пор менее 2 нм).

Модифицирование активных углей водными растворами неорганических кислот (серной, фосфорной, соляной и др.), в некоторых случаях, позволяет повысить прочностные свойства гранул. Повышенная же прочность гранул активных углей является важнейшим требованием, предъявляемым к современным адсорбентам.

В работе [43] изучены способ получения активных углей из стеблей бамбука и эффективность их применения для очистки сточных вод текстильного производства. Отходы бамбука обрабатывали фосфорной кислотой. Найдены оптимальные условия процесса получения адсорбента (температура 556 °С, время активации 2,33 ч, соотношение ингредиентов 5:24). Обеспечиваемая с его использованием эффективность снижения окрашенности названных стоков достигала 93,8 % (по показателю ХПК - 73,98 %).

Использование различных добавок в процессе получения активных углей и, в частности, при формировке структуры пор углеродсодержащих материалов широко распространено. Такие добавки как КОН и Н₃РО₄ использовали в работе [44] при пиролизе МКЦ (целлюлозы микрокристаллической). Наиболее высокая удельная поверхность (около 1500 м²/г) присуща отмытым водой углеродным продуктам, полученным карбонизацией при 800 °С МКЦ, содержащей 50 масс. % КОН и карбонизацией при 400 °С МКЦ с добавкой 50 масс. % Н₃РО₄.

Древесину пихты китайской пропитывали фосфорной кислотой и получали активированный уголь в закрытом и открытом цилиндрическом реакторе. Установлено, что получение адсорбента в закрытом реакторе с карбонизацией летучих продуктов более предпочтительно, так как в таком случае он имеет повышенное содержание мезопор диаметром от 2,5 до 30 нм и меньшее содержание микропор, а кроме этого, обладает повышенной адсорбционной способностью к витамину В12 (размер молекул 2,09 нм) [45].

Примером результативности химической активации служит также получение активированного угля из стеблей винограда [46]. Авторами обнаружен необычно высокий уровень золы в продуктах карбонизации этих отходов, определено содержание в них К, Na, Fe, Са и Mg. Это обстоятельство затрудняет физическую активацию карбонизатов при высокой температуре. При выщелачивании после активации паром получены адсорбенты с удельной поверхностью 700-900 м²/г, а при физической активации при пониженной температуре без выщелачивания целевые продукты имели удельную поверхность

близкую лишь 400 м²/г. Эти результаты свидетельствуют о каталитическом эффекте соединений названных минеральных элементов. При химической активации с помощью серной кислоты удавалось получить углеродные адсорбенты с величиной удельной поверхности по БЭТ от 1000 до 1500 м²/г.

Весьма наглядное сопоставление результатов физической и химической активации обеспечивает получение активного угля из древесины ивы, выполненное в политехническом университете Вроцлава (Польша). Как следует из работы [47], здесь исследованы особенности процесса производства активированного угля посредством физической активации. Конечная температура термообработки составляла 700-900 °С, активацию проводили с использованием СО₂. Пористость готового продукта оказалась равной 0,35 см³/г. Активный уголь имеет развитую удельную поверхность (700 м²/г). Его поглотительная способность (в г/кг) составляет 10,8-11,3 по Н₂, 21,0-23,2 по СН₄, 112,8-120,0 по NO, 301,8 – 388,9 по ССl₄, 264,3 – 325,7 по СН₃ОН. Однако воздействие на то же сырье химической активации привело к значительному превосходству полученных активных углей. Пиролиз сырья, импрегнированного растворами ZnCl₂ или Н₃РО₄ с расходом 0,5-2 г/г, проведен в атмосфере N₂. Продолжительность химической активации составила 1 ч при 500 °С. Полученные при этом активные угли имели развитую удельную поверхность (1400—2640 м²/г) и высокую пористость (0,7-1,4 см³/г), значительно превосходя аналогичные показатели пористой структуры активных углей из древесины ивы, полученных методом физической активации. Наряду с этим, преимуществами химического активирования являются сравнительно короткое время процесса и больший выход получаемого активного угля.

Однако при неоспоримых положительных аспектах химическая активация имеет ряд существенных недостатков в виде относительно большой зольности целевых продуктов, обусловленной наличием активирующих химических реагентов, необходимости регенерации химических реагентов, значительных объемов токсичных сточных вод, нуждающихся в обезвреживании, особых

требований к коррозионной стойкости материалов применяемого оборудования и, конечно, высокой стоимости каталитических агентов, обуславливающей увеличенную себестоимость готового продукции.

1.2.2. Технические характеристики активных углей на древесной основе

Активные угли на древесной основе, в целом, характеризуют сильно развитая общая пористость (суммарный объем пор по воде достигает 1,6-2,0 см³/г), широкое распределение пор по размерам, а также высокие величины предельного адсорбционного пространства ($W_s \sim 0,47$ см³/г) и удельной поверхности. При этом их отличают относительно невысокие величины зольности, прочности и насыпной плотности (220-240 г/дм³).

В табл. 1 представлена достаточно подробная характеристика активного древесного дробленого угля БАУ (ГОСТ 6217-74), его адсорбционные свойства и массовая доля остатка на сите с различным диаметром отверстий, так называемый гранулометрический состав.

Таблица 1

Характеристика активного древесного дробленого угля БАУ

Показатель	Норма для марок				
	БАУ-А	БАУ-Ац	БАУ-Б	БАУ-МФ	ДАК
Массовая доля влаги, %, не более	10	10	10	10	10
Массовая доля золы, %, не более	6	7	8	10	6
Адсорбционная активность по йоду, %, не менее	60	60	50	70	30
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г, не менее	1,6	1,7	1,5	не норм.	1,4
Насыпная плотность, г/дм ³ , не более	240	240	не норм.		
Прочность при истирании, %, не менее	-	60	-	-	-

Порошковые древесные активные угли, используемые в крахмалопаточных производствах для очистки растворов, должны иметь величину рН водной вытяжки 4-6, содержание общей и водорастворимой золы - соответственно < 6 и < 1 % (по массе). В качестве сырьевой базы получения активных углей на древесной основе несомненный интерес представляет лигнин – многотоннажный (20-30 % от массы древесины) отход гидролизных и целлюлозно-бумажных предприятий, переработке которого в древесный уголь уделяется большое внимание [48, 49]. Сравнительная характеристика видов порошкообразного осветляющего активного угля представлена в табл. 2.

Таблица 2

**Сравнительная характеристика видов порошкообразного осветляющего
активного угля (ГОСТ 4453-74)**

Показатель	Норма для марок		
	ОУ-А	ОУ-Б	ОУ-В
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г, не менее	225	210	не норм.
Адсорбционная активность по мелассе, мг/г, не менее	100	100	75
Адсорбционная активность по йоду, мг/г, не менее	52	65	49
Крупность измельчения: массовая доля остатка на сетке 0,1, масс. %, не более	5	-	5
Массовая доля золы, %, не более	10	6	10
Массовая доля водорастворимой золы, %, не более	2	1	2
Массовая доля влаги, %, не более	10	58	10

Используя различные методы прессования и грануляции, удавалось получить из лигнина активные угли с развитой пористой структурой и хорошими адсорбционными свойствами [50].

Так, активные угли на основе лигнина древесины хвойных пород по величине адсорбции йода, фенольных соединений и метиленового голубого не только не уступают промышленным активным углям на древесной основе, но и превышают их активность (ГОСТ 4453-74 на осветляющие угли) [51].

Гранулированные активные угли типа СКТ (СКТ-3, СКТ-6А, АРТ и др.) производят на основе растительного сырья - торфа различного происхождения. Так же используют его смесь с различными сырьевыми компонентами, содержащими углерод. Пропитывают раствором K_2SO_4 с образованием однородной пасты, грануляции, термической обработки полученных образцов. Получение продолжают стадиями отмывки и сушки. Процесс активирования проводят с помощью паров воды [52].

Сравнительная характеристика этих углей представлена в таблице 3 [53].

Таблица 3

Сравнительная характеристика активных углей типа СКТ

Показатель	Норма для марок			
	СКТ-3	СКТ-6А	АРТ-1	СКТ
$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	0,7-0,8	0,99-1,10	0,7-0,9	0,83-0,95
$V_{\text{ми}}, \text{см}^3/\text{г}$	0,37-0,46	0,57-0,60	0,43-0,45	0,40-0,48
$V_{\text{ме}}, \text{см}^3/\text{г}$	0,06-0,09	0,15-0,25	0,15-0,20	0,18-0,19
Удельная поверхность микропор $S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	1200-1500	1200-1500	1200-1500	1200-1500

Характеристики ряда гранулированных и зерновых активных углей промышленного производства на базе древесного сырья сопоставлены по данным [53] в табл. 4 с таковыми уникального отечественного углеродного адсорбента, получаемого из крупнотоннажного полимерного сырья.

Таблица 4

Сравнительные характеристики ряда активных углей отечественного производства

Показатель	Марка активного угля						
	ВСК	БАУ-А	ДАК	ОУ-Б	ФАС	СКТ	АЦБ-О
Сырье	Скорлупа кокоса	Древесина березы	лиственные породы древесины	древесина березы	фурфурол	торф	целюлигин
$V_{ми}, \text{см}^3/\text{Г}$	0,35-0,4	0,22	0,18	0,27	0,4-0,5	0,4	0,42
$V_{ме}, \text{см}^3/\text{Г}$	0,20	0,08	0,04	0,17	0,40	0,18	0,16
$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{Г}$	> 0,6	1,65	1,4	0,8	0,8-1,0	0,8	0,75
Нас. пл-ть, г/дм ³ , не более	550	240	не норм.	не норм.	550	460	не норм.
Зола, Масс. %,	2-7	3	6	6	0,1	12-20	9-11
Прочн. при истир., %	80	60	не норм.	не норм.	90	66	75
$S_{уд}, \text{м}^2/\text{Г}$	-	400-500	700-800	400	1200	1200	1000

В углях на древесной основе (особенно лиственных пород), как указано в таблице 4, золы больше, чем в углях из древесины березы. Однако наибольшая зольность свойственна углям из скорлупы кокоса (ВСК) и торфа (СКТ). Угли из древесины березы имеют более развитую пористую структуру по сравнению с активными углями из лиственных пород древесины, однако уступают им по прочностным характеристикам и величине удельной поверхности.

Нельзя вновь не подчеркнуть высокую прочность адсорбентов, получаемых на основе фурфурола. Активный уголь, полученный из скорлупы кокосового ореха, как видно из табл. 4, так же является одним из наиболее прочных углеродных адсорбентов. По этому показателю он тесно конкурирует с углями ФАС, однако несколько проигрывает последним по показателям зольности.

Работы [54, 55] показывают результат изучения структуры активных углей на базе скорлупы кокосовых орехов, приготовленных при температуре печи 600 °С (два часа) с последующей активацией диоксидом углерода. Показано, что

увеличение температуры активации благоприятствует образованию и расширению пор, и образованию мезопор. Увеличение продолжительности активации способствует образованию микропор и мезопор, однако очень продолжительная активация может привести к схлопыванию пор. При увеличении расхода CO_2 в реакцию вступают все активные центры, что приводит к образованию новых пор, однако дальнейшее увеличение расхода может привести к полному сгоранию углерода.

Авторы статьи [56], исследовавшие образцы активных углей, полученных из скорлупы кокосовых орехов, показали, что образцы с низким общим содержанием минеральных элементов обладают более высокой адсорбционной емкостью по йоду.

Авторы исследования [57] готовили активный уголь карбонизацией скорлупы кокоса при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в токе CO_2 в течение 2 ч. Ими установлено, что в оптимальных условиях выход активного угля составил 24 %, при этом количество адсорбированного им йода составило 1421 мг/г, $V_\Sigma = 1,0\text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{ми}} = 0,83\text{ см}^3/\text{г}$ и удельная поверхность по БЭТ — $1653\text{ м}^2/\text{г}$.

БАУ-А существенно превосходит аналоги по V_Σ и $V_{\text{ми}}$. Другие важные характеристики (удельная поверхность, прочность при истирании) ниже, чем у активных углей из другого растительного сырья и углей на основе фурфурола. Развитая пористая структура целевого продукта провоцирует высокие степени обгара, следовательно, при выборе сырья и условий реализации процессов, следует руководствоваться показателями активных углей, необходимыми для решения конкретных прикладных задач углеадсорбционной обработки.

1.2.3. Побочные продукты в технологии активных углей на древесной основе

Изучение образующихся побочных продуктов играет важную роль в разработке технологии активных углей.

При нагревании древесины без доступа воздуха происходит ее разложение. Этот процесс называют сухой перегонкой или пиролизом древесины. В его результате получают твердые, жидкие и газообразные продукты. Твердые продукты обычно остаются в пиролитическом агрегате в виде древесного угля, а жидкие и газообразные продукты удаляют совместно в виде парогазовой смеси. С помощью процессов конденсирования смесь делят на неконденсирующиеся газы и конденсат, который еще называют – жижка. Неконденсирующиеся газы обычно сжигают в качестве топлива, а жижку направляют на переработку. Из нее получают смолы, кислоты, спирты и др.

В процессе разложения древесины при пиролизе выделяют четыре стадии [58]: 1) сушку, сопровождаемую потерей воды (при температуре 120 - 150 °С); 2) начало разложения менее стойких компонентов, главным образом гемицеллюлоз (150 - 275 °С); 3) экзотермическая стадия (при 275 - 450 °С); 4) нагрев (до 550 - 600 °С), прокачивание.

Выход продуктов пиролиза значительно колеблется в зависимости от температуры и продолжительности процесса. В среднем при пиролизе древесных пород получают 30-35 % угля, 45-50 % жидкого дистиллята и 15-20 % газов [59].

Газообразные, жидкие и твердые продукты пиролиза древесины состоят в основном из углерода, водорода и кислорода, в них содержится также незначительное количество азотсодержащих веществ. С повышением температуры переугливания древесины улучшается качество конечного продукта (угля). Однако и заметно снижается его выход. При конечной температуре выжигания угля 700 °С выход абсолютно сухого угля составляет 27 %. При этом состав угля: С - 95,1 %, Н - 2,2 %, О + N - 2,7 % [60].

При пиролизе 1 м³ древесины образуется 75-90 м³ неконденсирующихся газов. Состав газов, образующихся при термообработке древесины хвойных пород при 450 – 500 °С, составляет (в объемных %): CO₂ – 43-49,5, СО – 28–30,5, СН₄ – 18,0-19,0, С₂Н₄ – 1, Н₂ – 2,0- 4,0 [59, 60].

Сырая жижка имеет плотность 1,02-1,03 г/см³. К примеру, при пиролизе хвойных пород древесины (а именно их чаще используют в мебельном производстве) с влажностью 33,0 % в ней содержатся различные органические соединения в широком диапазоне наименований. Около трех процентов составляют различные кислоты, чуть меньше присутствует спиртов, их содержание оставляет около одного процента. Кетоны и альдегиды присутствуют, но менее, чем 1 %. Также содержатся нелетучие смолистые вещества - отстойная смола (5,6 %) и растворимая смола (5,0 %). Основной же составляющей жижки является вода (82,3 %) [58].

При хранении и перегонке смола нестабильна и легко изменяется, что затрудняет ее изучение. Как отмечено в [61] процентное содержание фенолов находится на уровне 15 %, а также оксикислот. Распространённым способом переработки древесной смолы является разгонка по температурам кипения. В основном ее разделяют на три основные фракции. Разделенные фракции находят различное применение в промышленности в качестве горючих для двигателей, антиокислителей, а также в качестве растворителей. Важным аспектом является выделение фенолов и оксикислот, составляющих около 20 %.

Путем ректификации (или экстракцией) из жижки отделяют уксусную кислоту, а затем химической очисткой перерабатывают в пищевой продукт [59].

Уксусная кислота является важнейшим продуктом. В пищевой промышленности применяют только лесохимическую уксусную кислоту, в связи с чем ее производство продолжает развиваться. Выработка лесохимической уксусной кислоты в РФ превышает 40 тыс. т в год. Примерно 34 % производимой CH_3COOH расходуют на получение сложных эфиров (бутилацетата и этилацетата), которые применяют в качестве растворителей в лакокрасочной и других отраслях промышленности, около 55 % направляют на производство искусственного шелка (ацетатного). Причем остальные 11 % потребляют такие отрасли промышленности как химическая, текстильная, фармацевтическая и пищевая. Последняя же опирается на получение уксусной кислоты из глубоко

очищенных видов [62, 63]. Различают растворимую и отстойную смолы, потребность в которых крайне велика.

В процессе пиролиза образуются так называемые пирогенные смолы, которые в свою очередь подразделяются на смолу отстойную и растворимую. Потребность в растворимой смоле превышает 27, а отстойной - 85 тыс. т. Переработка отстойной смолы является важным процессом в автомобильной и авиационной промышленности, а также в цветной металлургии. Перерабатывая растворимую смолу, производят крепители (связующие) и фенолы, которые применяют в производстве гербицидов, фенолформальдегидных смол и по ряду других направлений. Из жижки отгоняют ряд спиртовых продуктов: этиловый спирт, метиловый спирт, используемый для получения ценного формальдегида, кетоны и альдегиды.

При производстве активных углей (в том числе углей на древесной основе) по всем видам газовых выбросов обеспечивают должную степень их очистки, соответствующую поступлению вредных веществ в атмосферу в пределах существующих норм. Процессы карбонизации (450-650 °С) и активации (850-950 °С) являются высокотемпературными и приводят к деструкции любой высокомолекулярной органики, образующейся при ведении процесса, до простых соединений углерода (СО, СО₂, СН₄ и др.). Выбросы в атмосферу наиболее вредных газов в технологиях активных углей имеют место в установках обезвреживания газов карбонизации, предназначенных для сжигания содержащихся в них угольной пыли и других загрязняющих веществ с утилизацией образующегося тепла (в частности, для получения технологического пара) [10].

Выбросы в атмосферу наиболее вредных газов в технологиях активных углей имеют место в установках обезвреживания газов карбонизации, предназначенных для сжигания содержащихся в них угольной пыли и других загрязняющих веществ с утилизацией образующегося тепла (в частности, для получения технологического пара) [10].

В отличие от парогазовой активации, где полностью отсутствуют сточные технологические воды, в производстве активных углей методами химической активации (например, в ранее существовавшем производстве углей марок СКТ), производили промывку гранул целевых продуктов, приводившую к образованию стоков двух видов: 1) из нейтрализатора после отдувки сероводорода (14 м³/т готового продукта) с содержанием сульфидов до 20 мг/л и рН <4 и 2) из кислотных чанов после водной отмывки (21 м³/т готовой продукции) со слабокислой или нейтральной реакцией. Эти стоки направляли на общезаводские очистные сооружения, где щелочные растворы и сливы после кислотных обработок и водных отмывок в нейтрализаторе очищали от сульфидов кислотными сливами и соляной кислотой. Выделяющийся в процессе нейтрализации сероводород отдували и улавливали из воздуха раствором щелочи. Что касается газовых выбросов этого (СКТ) производства, следует отметить, что основные выбросы в атмосферу происходили от продуктов сгорания:

- природного газа и влаги (образуются в количестве 130 тыс. м³/т во время сушки сырых гранул);
- природного газа и сероорганических соединений (формировавшихся в печах активации и карбонизации в количестве 100 тыс. м³/т готовой продукции);
- воздуха от оросителя с содержанием сероводорода ниже ПДК в количестве 40 тыс. м³/т готовой продукции;
- продуктов сгорания природного газа и влаги от сушильного барабана (образовывавшихся в объеме 21 тыс. м³/т готовой продукции).

В отходящих газах такого технологического процесса содержание сернистых соединений весьма мало, что затрудняло их глубокое извлечение с получением товарной серной кислоты [10].

1.2.4. Области использования активных углей на древесной основе

Активные угли находят широкое применение в промышленности благодаря своим уникальным характеристикам, таким как, к примеру, адсорбционная емкость, прочность, гидрофобность, низкое воздействие на очищаемые объекты и др. [10].

Угли на древесной основе используют во многих областях промышленности: химической для производства химических реактивов и особо чистых веществ, красителей; в химико-фармацевтической для производства препаратов, витаминов и антибиотиков, с целью очистки технологических растворов; пищевой - для производства сахара, масел и жиров, крахмала и патоки, пищевых кислот, водки; газо- и нефтеперерабатывающей для очистки газовых выбросов и сточных вод, а также в качестве носителей катализаторов; при решении многочисленных природоохранных задач; для коллективной и индивидуальной защиты органов дыхания и многих других целей.

Санитарную углеадсорбционную очистку газов, как правило, осуществляют с использованием порошковых адсорбентов, инжектируемых в газовые потоки с последующим выделением в рукавных фильтрах, или зерненных адсорбентов, размещаемых в виде неподвижного слоя в сменных фильтрах-картриджах, через которые фильтруют соответствующие потоки, хотя в некоторых случаях применяют и другие устройства [2].

Для очистки сточных вод среди углеродных адсорбентов на древесной основе обычно применяют крупнозернистые активные угли марки БАУ-А, имеющие микропоры с широким распределением, что гарантирует сорбцию из сточных вод всего спектра загрязнений (фенолов, диоксинов, хлорорганических соединений, гуминовых кислот и т.п.). Некоторые таблетированные энтеросорбенты готовят, используя также активные угли марки БАУ, но в дробленом виде.

Активные угли на основе лигнина древесины хвойных пород по величине адсорбции фенольных соединений, йода, метиленового голубого превышают активность промышленных активных углей и соответствуют требованиям ГОСТ 4453-74 на осветляющие угли [51]. Недостаточная механическая прочность и невысокая равновесная активность по толуолу затрудняют их использование в качестве рекуперационных углей, однако угли на основе хлопкового лигнина этого недостатка лишены и соответствуют требованиям ГОСТ 8703-74 на рекуперационные угли [10].

Активные угли БАУ-А, -Ац, -МФ, ДАК широко используют в процессах водоочистки и водоподготовки, а также в пищевых технологиях, ликероводочных и химико-фармацевтических производствах.

Большие объемы древесных активных углей в щелочной форме (ОУ-А, ОУ-Б) применяют в порошковом виде. Однако известно, что в процессах очистки зачастую важную роль играет содержание в этих адсорбентах минеральных веществ, что несколько сокращает возможности применения вышеуказанных активных углей [10].

В идеале зольность угля, предназначенного для очистки лимфы и крови, должна быть исключена, поэтому для данных нужд необходимо использовать активные угли с низким содержанием золы [64].

Высокотемпературная карбонизация древесины приводит к формированию пор с очень узким распределением по размерам в интервале размеров пор меньше 1 нм, что позволяет использовать молекулярно-ситовые свойства получаемых углеродных адсорбентов для разделения газов. Эффективный размер пор таких углеродных адсорбентов близок к внутреннему диаметру открытых углеродных нанотрубок (УНТ), поэтому получаемые адсорбенты, как и УНТ, можно использовать также для хранения водорода. При этом стоимость названных углеродных адсорбентов на несколько порядков ниже стоимости УНТ [65].

Для очистки воздуха и отходящих газов разработаны новые технологии получения высокопрочных активных углей с использованием отходов

реактопластов - текстолита и сополимера фурфурола [66]. Получаемые активные угли характеризуют высокая прочность при истирании (88-98 %) и развитый объём тонких микропор (0,43-0,45 см³/г). Они превосходят промышленные углеродные адсорбенты по сорбции низкомолекулярных газов (CO₂, SO₂) и растворителей в 2-3 раза.

Особую важность представляют углеродные сорбенты для извлечения благородных металлов на золотодобывающих предприятиях. В этой области главными показателями для них являются умеренная адсорбционная способность по золоту и серебру и, что наиболее важно, высокая механическая прочность, так как при истирании активных углей в жестких условиях процесса «уголь в пульпе» образующиеся пылевидные частицы вместе с адсорбированным золотом могут увлекаться с хвостовыми пульпами. Так, в частности, активные угли из гидролизного модифицированного целлолигнина марки АЦБ-3, имеющие прочность при истирании 68,8 %, обеспечивают 95,6 %-ную степень извлечения золота из содержащих его растворов [10].

Важнейшей стадией процессов адсорбционной очистки является регенерация (частичное восстановление сорбционных свойств) и реактивация (полное восстановление свойств) углеродных адсорбентов.

Анализ физико-химических процессов, обуславливающих снижение адсорбционной способности активных углей при их эксплуатации в различных отраслях промышленности, свидетельствует, что правильно организованная регенерация отработанных поглотителей обеспечивает достаточно полное восстановление их адсорбционных свойств и, как следствие, многократное их использование [67]. Поскольку для восстановления адсорбционных свойств отработанных (деактивированных) углей используют те же технологические операции, что и при их производстве, то данный процесс, представляющий частный случай регенерации активных углей, обычно называют реактивацией.

Химическую регенерацию проводят путем обработки сорбента жидкими или газообразными реагентами при температурах до 110 °С. В результате

десорбируется либо сам адсорбат, либо продукты его взаимодействия с реагентом. Наибольшее распространение в водоподготовке получила обработка активных углей растворами карбоната натрия и едкого натра [68].

В ряде процессов регенерацию осуществляют путем экстракции, часто называемой жидкофазной десорбцией. Углеродный адсорбент помещают в легко перегоняющийся с водяным паром растворитель (метанол, толуол, дихлорэтан), который, после перехода в него адсорбата, отгоняют. По окончании десорбции остатки растворителей удаляют из угля острым паром или нагретым инертным газом.

Для десорбции слабых органических электролитов их переводят в диссоциированную форму. Ионы, перешедшие в раствор в порах угля, вымывают оттуда горячей водой, растворами кислот или щелочей.

Практикуют также деструктивную регенерацию (такими окислителями, как хлор и озон) и термическую регенерацию, при которой нагрев ведут до 700-800 °С. При этом теряется до 20 % адсорбента, что негативно сказывается на экономической составляющей таких процессов. Такие методы целесообразно осуществлять, если адсорбат не имеет ценности [2].

Кроме распространенных стандартных методов регенерации, следует отметить метод регенерации с привлечением СВЧ-технологий, который активно разрабатывают в последние десятилетия во многих странах. По расчетам китайских ученых, исследовавших регенерацию гранулированных активных углей микроволнами [69], этот метод экономически более выгоден.

При реактивации активных углей, отработанных в процессах рекуперации органических растворителей, оптимальны скорости подъема температуры 20-25 °С/мин. и конечные температуры 600-650 °С. Больше увеличение температуры практически не улучшает адсорбционную способность реактивированного угля. Повышение скорости термообработки может привести к уменьшению прочностных характеристик, а также адсорбционной способности получаемых активных углей, а также изменению микропористости, т.к. летучие

вещества выделяются более активно из пор. При парогазовой термообработке необходимо оптимизировать некоторые важные факторы. При уменьшении расхода водяного пара может не произойти выгорания материала, что уменьшит объем полученных пор. И, напротив, увеличивая его может происходить выгорание стенок, что приводит к чрезмерному обрагу. В связи с этим рекомендуется поддерживать расход водяного пара на уровне 5-10 г на г активного угля. Температуры обработки следует поддерживать в интервале 850-950 °С [10]. Парогазовая термообработка способствует улучшению пористой структуры образцов по сравнению с инертной средой. Окислительный агент в данном случае хорошо взаимодействует с материалом.

Наиболее перспективно для реактивации угля, отработанного в процессах очистки питьевой воды, сочетание термического и химического методов. Исследования термической регенерации осуществляли в электропечи с вращающейся ретортой (угол наклона 20°) длиной 1240 мм и внутренним диаметром 52 мм при следующих технологических режимах: расход углекислого газа - 5 л/мин; температура термообработки – 450 (низкотемпературная термообработка) и 750 °С (высокотемпературная термообработка); температура активации – 850 °С; расход воды для активации - 2 см³/мин, СО₂ - 2 л/мин.

Таким образом, проведение процессов регенерации в соответствии с указанными параметрами позволяет получать продукт с качественными показателями (за исключением механической прочности), что обеспечивает возможность применения регенерированного угля в процессах водоподготовки с несколько увеличенной нормой загрузки или в измельченном виде (процесс углевания) [10].

1.3. ППУ и закономерности их термической деструкции

1.3.1. Общие сведения о ППУ

Впервые полиуретаны синтезированы в Германии в 1937 г. в лаборатории IG Farben в Леверкузене группой исследователей под руководством известного ученого-химика Отто Байера. Образование полиуретана происходит при реакции двух жидких компонентов – изоцианата и полиэфира (полиола):



Сегодня целая группа пластиков на основе полиуретанов, представляющих собой уникальные синтетические материалы, производимые миллионами тонн в год, нашла очень широкое применение в различных отраслях производства и повседневной жизни человека [72]. Производство мебели – второй после автомобилестроения из крупнейших потребителей полиуретанов, использующий до 20 % всего объема их производства [73].

При производстве мягкой мебели и матрасов используют такие типы поролона: стандартный; повышенной жесткости и жесткий; мягкий; супермягкий; высокоэластичный; специальные (негорючий и вязкоэластичный). Стандартные марки поролона (ST) изготавливают на основе одного, так называемого стандартного, полиола [74]. При изготовлении мебели в последнее время используют периотек и струтофайбер – материалы-аналоги различных производителей, представляющие собой современные нетканые материалы, специально разработанные для наполнения мягкой мебели, матрасов и постельных принадлежностей и получаемые из высококачественного полиэфирного волокна [74].

К полиэфирному волокну (основному компоненту) могут добавлять различные натуральные и синтетические волокна (козья шерсть, конский волос, волокна натурального кокоса, хлопка и льна, морские водоросли), благодаря

которым материалу придают дополнительные полезные свойства. Обычно 70-80 % — это полиэфирное волокно, а 20-30 % — добавки.

1.3.2. Состояние и возможные направления использования отходных ППУ

На протяжении последних десятилетий объем мирового производства полимеров активно возрастает. К примеру, в развитых странах потребление их доходит до 100 кг на человека в год. Темпы развития промышленности определяют все большее увеличение этого показателя. По всему миру лишь незначительная часть данного вида отходных материалов попадает на переработку. Основной процент все же отправляется на свалки. В настоящее время существуют заводы по переработке пластмасс таких развитых странах как Англия и ФРГ [76].

Производство же и потребление полимеров ежегодно растет на несколько процентов во всех развитых странах. Существующие в настоящее время способы утилизации отходов ППУ в основном предусматривают их рециклинг различными приемами с целью использования для производства строительных материалов и товаров широкого потребления. В патентной литературе имеются описания способов вторичной переработки твердых отходов производства пенополиуретана (ППУ) путем их введения в полиольный компонент для последующего использования при производстве поролона [77, 78].

Наряду с этим принципиально возможна переработка отходов ППУ в активные угли, считающиеся сравнительно дорогостоящей продукцией. По свойствам конечного продукта данный вид адсорбентам не будет уступать углям на основе ценного сырья [79].

1.3.3. Основные закономерности термической деструкции ППУ

Освещение закономерностей термической деструкции ППУ требует рассмотрения их поведения при усилении термического воздействия. При этом доступ воздуха исключен. В интервале 170-200 °С происходит разложение на полиизоционат, а также полиол. При более высоких температурах происходит термическое разложение полиизоционата с образованием полиола и полимочевины. При дальнейшем нагревании последних более 600 °С образуются летучие полимочевины, которые, в свою очередь, разлагаются на бензонитрил, бензол, толуол и акрилонитрил. Объем образования этих низкомолекулярных соединений весьма значителен. Разложение ППУ при 450 °С сопровождается выделением CO₂, бутандиена, тетрагидрофурана, дигидрофурана, H₂O, CHN и CO₂. При разложении полиолов обнаружены так же трихлорфторметан и акролеин [80].

Отдельно следует отметить продукты разложения антипирена и вспенивающего агента, которые добавляют при производстве ППУ. В температурном интервале 200 - 400 °С в виде малолетучих соединений содержится P и Cl. В виде полифосфорной кислоты при более высоких температурах P так же обнаруживается. Содержание следов CHN в процессе высокотемпературной обработки ППУ в разы ниже, чем CO₂. Продукты термического разложения ППУ воспламеняются при температурах от 450 до 550 °С [80].

Применительно к целям настоящего обзора, ориентированным на обоснование задач и выполнение предстоящего исследования, особенное внимание обращает на себя факт образования значительного углеродного остатка в процессе термического разложения раствора ППУ в серной кислоте совместно с растительной органикой, подтвержденный рядом исследований [4, 11].

1.4. Синтетические полимеры как сырье для производства активных углей

Для планируемого в настоящей работе исследования весьма значимым является тот факт, что помимо древесной составляющей в офисной и бытовой мебели, особенно мягкой, присутствуют названные выше (подраздел 1.1.2) синтетические полимеры. Это обстоятельство обуславливает необходимость выявления их роли и значимости в процессах термической переработки ДСП на активные угли.

1.4.1. Свидетельства результативности вовлечения синтетических полимеров в производство активных углей

Переработку на активные угли синтетических полимеров и в особенности отходов на их основе весьма активно изучают в последние несколько десятилетий во всех развитых странах [81-85].

В мировой практике производства активных углей известны случаи, как на основе синтетических смол, являющихся крупнотоннажными продуктами химической промышленности, получают активные угли с высокими показателями сорбционной способности и высокой прочностью. Так, например, на базе фурфурола производят высокопрочные сферические углеродные микропористые адсорбенты с крайне низкой зольностью. Выход готового продукта в данном виде производства составляет 62-64 % [10]. Физико-химические свойства подобных адсорбентов заставляют обратить на них особое внимание.

Использование отходов полимеров в практике производства активных углей не нашло достаточно широкого распространения в России. Однако, в настоящее время активно развивается направление переработки отходов полимеров в углеродные адсорбенты. Об эффективности утилизации с этой целью отдельных

видов полимерных отходов свидетельствует ряд разработок, выполненных в РХТУ им. Д.И. Менделеева [4, 5, 6, 86-88].

Использование с названной целью реактопластов так же встречается в таких научных разработках как [89-91]. В работе [89], в частности, показано, что перспективным сырьём для получения высокопрочных тонкопористых активных углей являются такие реактопласты, как фенолформальдегидные и фурановые смолы и продукты их переработки (текстолит). По классической схеме ступенчатой карбонизации и парогазовой активации авторами получены сферические (1-3 мм) активные угли из фенолформальдегидной смолы, фурфурола и обрезков производства текстолита.

Согласно [92] возможно получение микропористого активного угля путем карбонизации фенольной смолы с использованием в качестве активатора гидроксида калия.

Существует возможность получать активные угли, обладающие размерами пор определённых размеров. Данные материалы предназначены для разделения жидкости и газов. Сырьем для получения таких активных углей является фенолформальдегидная смола. Авторы работы [83] получают их осаждением паров. В этих исследованиях при карбонизации образуется пироуглерод путем осаждения на стенках пор активного угля разлагающихся углеводородов. По технологии созданы поры определенных размеров путем замены вещества, которое осаждается. Так же применяли пары бензола в течении короткого времени. Полученные материалы обеспечивают при обработке ими такими смесями как CO_2/CH_4 и $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ величины коэффициентов разделения в твёрдой фазе 12 и 60 соответственно, свидетельствующие о высокой эффективности полученных так называемых углеродных молекулярных сит. При этом размер получаемых пор составил 0,35 – 0,45 нм в зависимости от температуры осаждения, концентрации вещества, которое осаждается на стенках и варьирования времени, занимаемого данным процессом.

Возможность получения качественных адсорбентов при совместном пиролизе полипропилена и древесных отходов показана в работе [94]. Методами газовой хроматографии и масспектрометрии здесь исследован состав продуктов совместного пиролиза полипропилена (ПП) и древесной щепы при 20-600 °С и скорости нагрева 20 °С/мин. Добавление ПП к древесной щепе привело к увеличению температуры разложения ПП, в то время как температура разложения древесной щепы практически не изменилась, указав на взаимодействие между древесной щепы и ПП при высокой температуре. В частности, показано, что в результате совместного пиролиза не обнаружены новые компоненты, в сравнении с пиролизом отдельных компонентов. Содержание углерода и водорода в конечном продукте возросло, в то время как содержание кислорода - снизилось.

В процессах термической деструкции (карбонизации) сырья в виде отходов изделий из ряда видов синтетических полимеров и активации получаемых карбонизатов также образуются конденсируемые неконденсируемые продукты. Жидкая фракция обладает высокой теплотворной способностью и после дополнительной обработки может быть использована, к примеру, в качестве топлива. Неконденсируемые газы также обладают теплотворной способностью, в связи с чем их чаще всего сжигают для компенсации собственных энергетических нужд производства активных углей [7].

Ряд зарубежных патентов [95-97] посвящен аппаратурному оформлению технологий активных углей на базе полимерных и других отходов.

1.4.2. Предпосылки возможности и рациональности использования ППУ для получения активных углей

Наиболее пористые адсорбенты можно получить из так называемых терморезистивных полимеров. Высокий коксовый остаток, а также усадка по объему являются важной характеристикой названного сырья [84, 98].

Как представляется, H_2SO_4 должна стать агентом гидролиза растительного сырья (в рассматриваемом случае ДСП). Рост концентрации серной кислоты благоприятствует, как свидетельствуют данные работ [4, 11], увеличению скорости полимеризации продуктов гидролиза растительного сырья, с вероятным формированием циклических углеродсодержащих образований – основы будущих кристаллитов. Получение гранулированных активных углей в рамках настоящей работы представляет собой смешение компонентов и дальнейший процесс гранулирования смеси. Мука (порошок) ДСП определённой фракции - наполнитель, а связующий – раствор ППУ в серной кислоте (так называемый щёлоч). Формование сырьевой композиции (пасты) на основе муки ДСП и щелока, содержащего серную кислоту и олигомеры с уретановыми группировками, принципиально обеспечивает возможность совместной реализации гидролиза ДСП и полимеризации его продуктов.

Наряду с этим формирование паст сопровождаются не только вероятные химические реакции, но и ряд явлений коллоидно-химического плана, сопряженных со смачиванием и взаимной диффузией серной кислоты, полимерных звеньев и продуктов гидролиза в отдельных фрагментах частиц ДСП и в сырых гранулах, в целом. Очевидная энергетическая неравнозначность протекающих процессов, вероятно, также может оказать влияние на структуру и свойства формируемой пасты.

Определённое влияние на ключевые стадии совместной переработки ДСП и ППУ на активные угли могут оказывать, как представляется, облагораживающие и другие добавки, введенные в названные составляющие при их изготовлении.

Учитывая изложенное выше, применительно к настоящей работе следует ожидать, что прочностные и другие эксплуатационные свойства активного угля на основе названной выше модели пасты будут определяться значительным числом факторов, подлежащих экспериментальному исследованию. Среди них наиболее значимым очевидно является химический состав сырьевых композиций,

образуемых при различных массовых отношениях ППУ, серной кислоты и ДСП, используемых при приготовлении паст.

В целом, в случае достижения в настоящей работе ожидаемого положительного результата организация переработки фрагментов ДСП и ППУ утильной мебели обещает возможность эффективного вовлечения в материальное производство не находящих полезного использования отходов, экономии ценных пород древесины, увеличения ассортимента активных углей отечественного производства и упразднения негативного воздействия на биосферу утилизированных отходов.

1.5. Выводы

Выполненный литературный обзор позволяет в свете магистрального направления настоящей работы сформулировать основные следствия из него в виде следующих позиций:

- 1) Отечественная производственная и природоохранная практика нуждается в углеродных адсорбентах, характеризующихся низкой стоимостью и высокими эксплуатационными характеристиками.
- 2) Значительная доля ТБО, основную массу которых в настоящее время удаляют на полигоны и свалки, принадлежит вышедшей из эксплуатации бытовой и офисной мягкой и жесткой деревянной мебели, и ее фрагментам в виде, в частности, различной формы кусков ДСП и поролона (ППУ).
- 3) Эффективное вовлечение в материальное производство названных крупнотоннажных отходов представляет собой важную государственную задачу.
- 4) В состав ДСП, наиболее широко используемых в настоящее время для производства названной мебели, входят синтетические полимеры (связующие, облагораживающие и другие материалы), способные оказывать влияние на продукты их переработки в активные угли.

5) Действующие производства активных углей на базе древесины различных пород и достаточно многочисленные исследования по переработке широкой номенклатуры синтетических полимерных материалов (в основном в виде отходов), в том числе ППУ, на такие адсорбенты указывают на целесообразность выявления возможности и эффективности совместной переработки на активные угли двух основных компонентов изношенной мягкой мебели – фрагментов ДСП и поролона.

1.6. Задачи исследования

Исходя из выполненного аналитического обзора научно-технической литературы и сформулированных на его основании выводов, наиболее значимые задачи настоящего исследования можно представить следующими положениями:

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

Глава 2. Объекты исследования. Методы изучения

Выполненные в настоящей работе исследования связаны с рядом охарактеризованных ниже объектов, использованных опытных установок лабораторного масштаба, реализованных экспериментальных, аналитических и расчетных методик.

2.1. Характеристика объектов исследований

2.1.1. Сырьевые материалы

В качестве сырьевых материалов в работе использованы охарактеризованные ниже два элемента, вручную выделенные из вышедшей из эксплуатации корпусной бытовой и офисной мебели, концентрированная серная кислота и водяной пар.

Фрагменты древесно-стружечных плит (ДСП). Кусковые фрагменты в виде разноразмерных обломков ДСП - плит, отобранных на различных местах сбора ТБО у жилых строений и на территории РХТУ им. Д.И. Менделеева, дробили при необходимости молотком и измельчали в порошок электрошлифовальной машинкой. Продукты измельчения усредняли смешиванием и подвергали воздушной сепарации с целью удаления зерен шлифовального материала, после чего подвергали рассеву с отбором муки фракций ≤ 100 , 250 и 500 мкм. Усредненный элементный состав по данным анализа 10-ти образцов, отобранных на различных свалках в разное время года неклассифицированной муки ДСП согласно определению, выполненного ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, представлен (в % масс.): С – 49,53, N – 4,78, O – 39,54, H – 6,17 мас %.

Отходный пенополиуретан (ППУ). Извлеченные из различных видов старой мебели фрагменты листового и блочного мягкого ППУ измельчали ножницами до кусков размером $\sim 50 \times 50 \times 10$ мм. Усредненный элементный состав

по данным анализа 10-ти образцов, отобранных на различных свалках в разное время года ППУ, определенный в том же ЦКП, представлен (в % масс.): С – 57,63, N – 10,13, O – 24,74, H – 7,50 масс %.

Серная кислота. Плотность использованной в экспериментах технической концентрированной серной кислоты (92,5 %) составляла 1,82 г/см³ (ГОСТ 2184-77).

Водяной пар. Водяной пар получали в парогенераторе с регулируемой производительностью. Расход пара в течение процесса активации составлял 8 г на 1 г получаемого активного угля.

2.1.2. Целевые и побочные продукты

Сернокислотный щелок (СЩ). Массовые соотношения пенополиуретана и 92,5 %-ной серной кислоты при приготовлении щелока исследовали в диапазоне $m_{\text{ППУ}} : m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (1:1) - (1:12)$ в условиях смешивания исходных компонентов при 22-25 и 100 °С. В ходе экспериментов было выявлено, что при соотношениях $m_{\text{ППУ}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4} < 1:0,8$ щелок получается очень жидким, что затрудняет и даже делает невозможным его последующее смешивание с мукой ДСП, т.к. формирование гранул в таком случае не происходит.

Сырьевые композиции. Соотношения компонентов для приготовления паст на основе щелоков $m_{\text{СЩ}}:m_{\text{ДСП}} = (1:0,5) - (1:0,8)$. В процессе исследований обнаружено, что выходящие за пределы указанных границ соотношения сырьевых паст не пригодны для формования в шнековом экструдере.

Продукты пиролиза сырьевых композиций. Продуктами пиролиза формованных паст (сырцовых гранул) являлись целевые карбонизаты и побочные парогазы, разделяющиеся на пиролитические конденсаты и смесь неконденсирующихся паров и газов.

Карбонизаты. В различных условиях пиролиза сырцовых гранул оценивали выход и характеристики пористости полученных образцов карбонизатов, по

которым судили о качестве целевого продукта.

Пиролитический конденсат. Выход и состав пиролитического конденсата оценивали только для конденсата, полученного в оптимальных условиях.

Неконденсирующиеся парогазы пиролиза. Для образца, приготовленного в наиболее рациональных условиях, оценивали выход и состав неконденсирующихся парогазов.

Активные угли. В различных условиях активации водяным паром карбонизата, полученного в оптимальных условиях, оценивали выход и перечисленные выше свойства целевого продукта, по которым судили о его качестве. Для активных углей, полученных в оптимальных условиях, определяли также прочность при истирании, удельную поверхность по БЭТ, характеристическую энергию адсорбции, оценивали изотермы адсорбции-десорбции азота, а также эффективность их использования в решении прикладных природоохранных задач.

Побочные продукты стадии активации. Конденсат стадии активации оценивали лишь в оптимальных условиях реализации процесса с целью установления выхода и свойств, а также сведения материального баланса этой операции. С этой же целью и в тех же условиях выполнена оценка неконденсирующихся парогазов активации.

2.1.3. Другие объекты

Сточные воды с территории коксохимического производства. Объектом обработки активным углем на древесно-полиуретановой основе (далее уголь марки ДПУ) стали поверхностные стоки, отобранные на изливе трубопровода с территорий АО «МОСККОКС».

В таблице 5 показан анализ стоков выпуска № 1.

Таблица 5

Анализ стоков выпуска № 1 АО «Москокс» за 2007 год

Определяемые ингредиенты	ПДК, мг/дм ³	Кол-во анализов	Выше ПДК	Обнаружена концентрация, мг/дм ³		
				средняя	min	max
рН	6,5–8,5	24	4	7,3	2,0	10,5
Нефтепродукты	0,05	24	24	1,94	0,19	5,10
Фенолы	0,001	24	24	0,151	0,017	1,653
Цианиды	0,05	24	7	0,05	0,00	0,23
Взвешенные в-ва	10,75	24	22	89,64	2,30	526,9
Азот аммонийный	0,40	24	22	4,57	0,30	11,20
Сульфаты	100	24	21	222	51	453
Хлориды	300	24	7	301	42	1650
Сухой остаток	1000	24	16	1547	447	5228

Приоритетными примесями охарактеризованных стоков для предприятия являются нефтепродукты и фенолы. Осредненные по данным таблицы 5 величины концентрации фенолов - 0,151 мг/л; нефтепродуктов - 1,94 мг/л; хлоридов - 301 мг/л. С сопоставительной целью в аналогичных условиях изучена очистка этих стоков (кинетики и динамики сорбции их органических примесей) образцами коммерчески доступных марок углей.

Сточная вода полимерного производства ООО «Производственная компания «Киндекор». Образец производственных стоков ООО «ПК Киндекор», рекомендованный руководством этой компании для выполнения исследований, представлял собой представительную (усредненную по времени отбора) пробу воды, из ванн охлаждения сформованного из расплава изделия (плинтус потолочный из вспененного полистирола). Кинетика очистки этого стока от органических примесей активным углем ДПУ изучена и сопоставлена с таковой активного угля БАУ-А в идентичных условиях контакта фаз.

Модельные смеси паров бутанола с воздухом. Оценка пригодности и эффективности использования активного угля ДПУ для решения широкого круга задач рекуперации паров летучих органических растворителей (ЛОР) из их паровоздушных смесей в адсорберах периодического действия в работе выполнена путем сопоставительного изучения (с использованием этого поглотителя и активных углей БАУ-А и АР-В) кинетики и равновесия адсорбции на примере поглощения представителя этих ЛОР – бутанола. Наряду с этим изучено поведение активного угля ДПУ при его циклическом использовании в данной технологии.

2.2. Экспериментальные установки, приемы и аналитические методики

2.2.1. Приготовление сернокислотного раствора (щёлока)

Обработку измельченных и высушенных в сушильном шкафу до постоянной массы фрагментов ППУ производили концентрированной H_2SO_4 , взятой на аналитических весах навеске, заданный объем раствора серной кислоты. Массовые отношения «щелок: серная кислота» изучены в пределах (1:1) – (1:12). Критериями приготовления щелока служили оптимальное сочетание степени растворимости ППУ в серной кислоте и затраченного времени контакта фаз. Перемешивание смеси проводили периодически вручную стеклянной палочкой в фарфоровой чашке для обеспечения максимального смачивания ППУ, сопровождаемого частичным растворением его обрезков в кислоте с образованием щелока.

Ускорение этого процесса, завершаемого полным растворением ППУ, достигали в сушильном шкафу, выдерживая реакцию систему при 100 °С в течение 5-60 минут. Получаемый щелок представлял собой однородную вязкую смесь черного цвета плотностью 0,95 г/см³.

2.2.2. Приготовление, исследование реологии и формование сырьевых композиций

Для приготовления сырьевой пасты использовали взятые в массовых отношениях от (1:0,5) до (1:0,8) муку ДСП, высушенную в сушильном шкафу до постоянной массы, различных фракций (< 100-500 мкм) и полученный щёлок.

Исследование реологии паст выполнено так называемом «Приборе Д.М. Толстого» по шкале микрометра, по указанной методике [100].

На рис. 3 показана кинематическая схема прибора Толстого, описание которой приведено в [101].

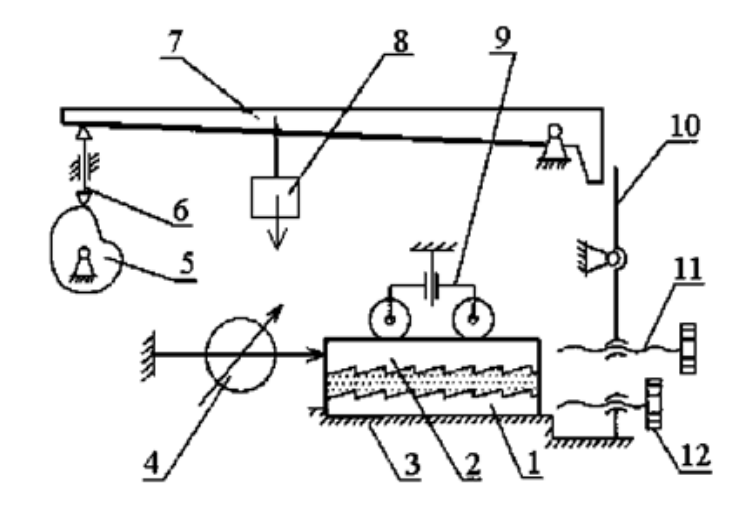


Рис. 3. Кинематическая схема прибора Д.М. Толстого:
1,2 – рифленые пластины, 3 – гнездо, 4 – индикатор час. типа, 5 – кулачок, 6 – упор, 7 – рычаг, 8 – груз, 9 – ограничитель, 10 – промежуточный рычаг, 11, 12 – винт

Согласно С.П. Ничипоренко [102] существует возможность установления способности пасты к формованию в целом. Для этого необходимо создать условия наиболее схожие к экструзионным: $\tau = 1000$ с (время деформации), $P = 2$ МПа (напряжение сдвига). В таком случае возможно оценить соотношение различных деформаций, в результате чего определить условный тип пасты по структурно-механическим показателям.

Свежеприготовленную сырьевую пасту формовали в одночервячном горизонтальном шнековом экструдере, однократно пропуская её через фильеру с $d = 0,35$ см из тефлона. Далее их разрезали, получая гранулы длиной 1 - 1,5 см. Длина рабочей зоны экструдера – 120 мм, шнек имел диаметр 50 мм, крутящий

момент – 200 Н·м, частота вращения – 16 об/мин, марка редуктора китайского производства – HR-37, электродвигатель 0,37 кВт.

2.2.3. Пиролиз сырых гранул

Процесс пиролиза (карбонизации) сырых гранул изучен с использованием экспериментальной установки (рис. 4), смонтированной в вытяжном шкафу лаборатории.

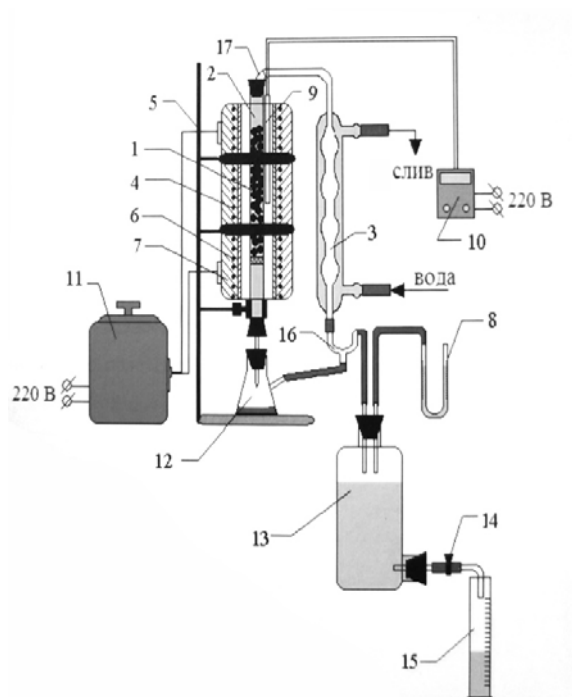


Рис. 4. Схема экспериментальной установки для изучения процессов карбонизации: 1 – навеска испытуемого образца; 2 – реактор; 3 — теплоизоляция; 8 – U-образный манометр; 9 – термопара; 10 – милливольтметр; 11 – ЛАТР; 12 – приемник конденсата; 13 – емкость-аспиратор; 14 – тубус; 15 – мерный цилиндр; 16 – разделитель фаз; 17 – крышка реактора

Основным её элементом является кварцевый реактор 2, помещенный в вертикальную трубчатую печь с регулируемым электронагревом 4. Температурный режим в зоне пиролиза задавали с помощью автотрансформатора

11. Предварительно взвешенную на аналитических весах навеску гранул 1 (около 50 г) помещали на сетку-держатель в реактор 2, который изолировали от атмосферы. Реактор помещали в керамическую печь 4 с нихромовой обмоткой 6 и асбестовой теплоизоляцией 7, закрепленную на штативе 5 и начинали нагрев печи 4 в заданном режиме. Температуру в печи контролировали посредством хромель-алюмелевой термопары 9, подключенной к милливольтметру 10.

Испытуемые образцы нагревали с выбранной в опыте интенсивностью до необходимой в эксперименте температуры. Через водяной холодильник 3 конденсировали газы пиролиза, с установленным на его выходе отделителем 16. Выделившийся конденсат собирали в приёмник 12. Неконденсирующиеся пары и газы поступали в бутылку 13 (аспиратор), заполненную насыщенным раствором NaCl. манометром 8 и тубусом с краном 14, с помощью 14 и манометром, обозначенным 8, поддерживали равенство уровней жидкости в обоих коленах манометра с целью устранения избыточного давления в системе. Объём выделившихся газов и паров оценивали количеством раствора, вытесняемого из аспиратора в мерный цилиндр 15. После извлечения остывшего карбонизата из реактора, производили взвешивание. Температуру в опытах увеличивали со скоростью 5, 10 и 20 °С/мин до ее конечных значений в интервале 500-800 °С, после чего систему изотермически выдерживали в течение 10-60 мин.

По разнице массы образца до (m_1) и после (m_2) пиролиза находили выход карбонизата в %:

$$B_{карб} = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 .$$

Аналогично через массу конденсата $m_{конд}$ определяли его выход:

$$B_{конд} = \frac{m_{конд}}{m_1} \cdot 100 \% .$$

Массовый выход газов определяли, как разность:

$$B_{газ} = 100\% - B_{карб} - B_{конд} .$$

2.2.4. Активация карбонизата

Процесс активации водяным паром карбонизата, полученного в оптимальных условиях пиролиза сырых гранул, изучен на смонтированной в вытяжном шкафу лаборатории экспериментальной установке (рисунок 5).

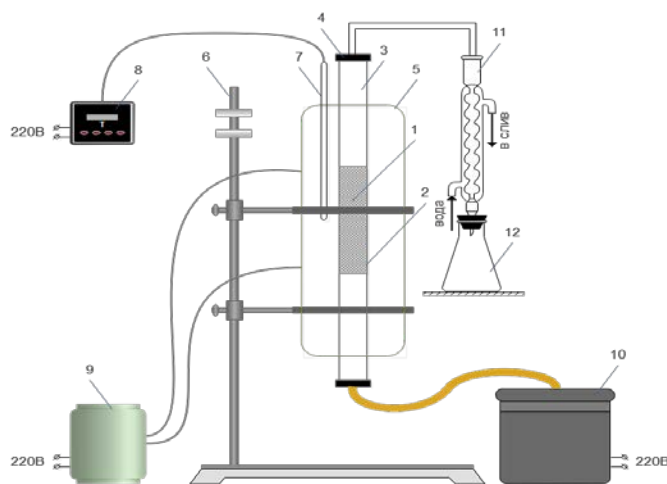


Рис. 5. Схема установки процессов активации водяным паром:
1 – навеска карбонизата, 2 – сетчатый цилиндр, 3 – реактор, 4 –
крышки, 5 – электрическая печь, 6 – штатив, 7 – термопара, 8 –
милливольтметр, 9 – ЛАТР, 10 – парогенератор, 11 - обратный холодильник,
12 – аспиратор, 13 – емкость для сбора конденсата

Основным элементом установки является фиксированная на штативе 6 вертикальная керамическая трубчатая печь 5 высотой 40 и диаметром 6 см, имеющая обмотку из нихромовой проволоки, позволяющую регулировать электронагрев, и асбестовую теплоизоляцию. Посредством милливольтметра и подключенной к нему термопары (Cr-Al) следили за уровнем температуры в печи.

Предварительно взвешенную навеску карбонизата (10 г) загружали в сетчатый цилиндр (латунная сетка) 2, который помещали в стальной реактор печи, снабженный крышками 4 со штуцерами, фиксировали в печи 5 и, присоединив к охарактеризованным ниже магистралям, начинали его нагрев. При достижении температуры печи в 200 °С с нижнего торца в реактор подавали насыщенный

водяной пар, обеспечивая его удельный расход в 8 г на 1 г получаемого активного угля за все время активации. Подвод пара к реактору выполнен через короткий резиновый шланг с асбестовой теплоизоляцией от парогенератора, производительность которого откалибрована по числу электронагревателей (ТЭНов), включенных в работу. Водяной пар с парогазовыми продуктами активации удалялся через крышку 4 реактора. Этот поток направляли в обратный водяной холодильник 11 для конденсации его ожижаемых компонентов и их аккумуляирования в сборнике 13, а затем в аспиратор 12 неконденсирующихся парогазов. По достижении заданной конечной температуры активации и обеспечении необходимой длительности изотермической выдержки целевого продукта электронагрев печи через ЛАТР 9 выключали, оставляя ее остывать. При температуре в печи в 200 °С подачу водяного пара прекращали.

С целью установления оптимального сочетания значений основных факторов процесса активации карбонизата водяным паром проводили серию экспериментов при скорости нагрева 5, 10, 15 и 20 °С/мин до конечной температуры 800-1000 °С и выдержки при конечной температуре в течение 10–60 мин. По остывании реактора активные угли извлекали и взвешивали. По разнице масс образца до (m_3) и после (m_4) активации находили выход продукта активации в %.

Основной параметр, характеризующий полноту активации, – степень обгара α , % вычисляли по формуле

$$\alpha = \left(1 - \frac{m_{\text{актив.угля}}}{m_{\text{карб}}} \right) \cdot 100, \text{ где } m_{\text{актив.угля}} - \text{масса АУ; } m_{\text{карб}} - \text{масса карбонизата.}$$

2.2.5. Очистка воздуха от паров н-бутанола

Сопоставительная эффективность очистки ПВС бутанола в работе изучена с использованием активных углей ДПУ, АР-В и БАУ-А на лабораторной установке, принципиальную схему которой отражает рис. 6.

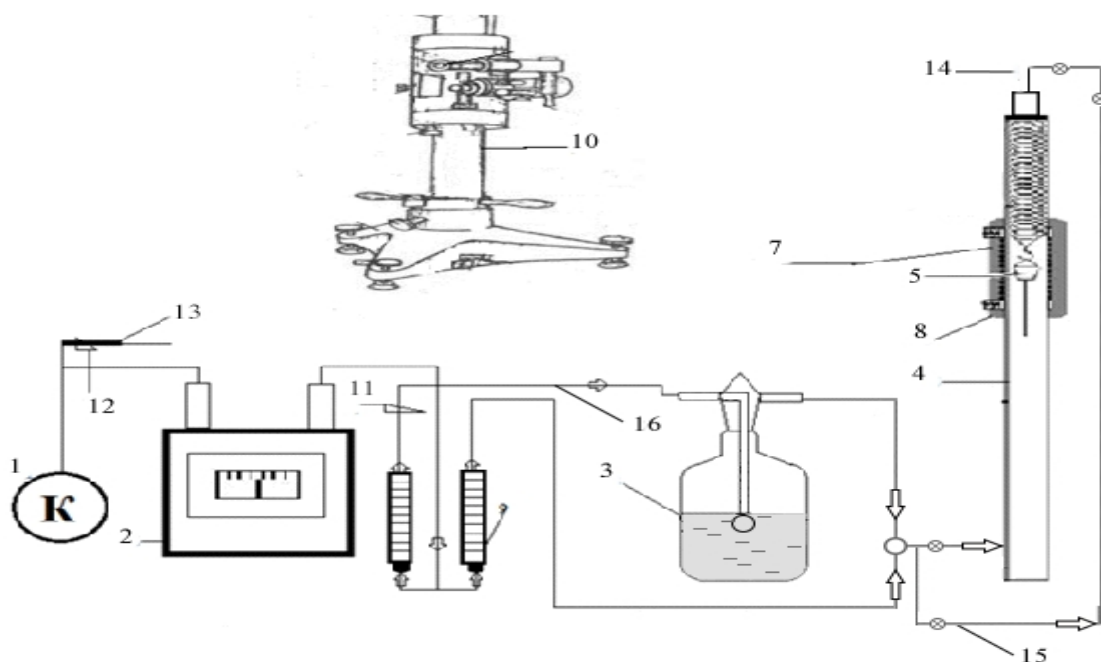


Рис 6. Схема экспериментальной установки для изучения кинетики и равновесия угледсорбционного извлечения паров н-бутанола из воздуха:
1 - компрессор, 2 - газовый счетчик, 3 – барботер с н -бутанолом, 4 -
стеклянная трубка, 5 - «корзинка для исследуемого образца», 6 - кварцевая
пружина, 7 - нагревательный элемент (обмотка), 8 - теплоизоляция, 9 –
ротаметры, 10 – катетометр, 11 и 12 – зажимы, 13 - отвод воздуха, 14 - штуцер
для эвакуации паровоздушной смеси из трубки, 15 – байпасная линия, 16 –
линия с барботажем

Экспериментальная установка, моделирующая процессы адсорбции н-бутанола из паровоздушного потока активным углем, состоит из закреплённых на лабораторном штативе стеклянной трубки 4, воздушного газосчетчика 2 и барботёра 3, внешнего компрессора 1, двух ротаметров 9, соединенных непосредственно с расходомером и стеклянной трубкой, а также катетометром; Прокачку воздуха через установку осуществляли внешним компрессором, вертикальные перемещение корзинки с образцом измеряли с помощью катетометра КМ-6, предназначенного для измерения вертикальных отрезков на недоступных для непосредственного измерения объектах. Изменение массы

образца происходит за счет поглощения паров бутанола из смеси с воздухом. По изменению массы образца рассчитывали величину адсорбции.

До начала эксперимента и запуска установки, необходимо откалибровать кварцевую пружину и ротаметры. В дальнейшем с помощью калибровочного графика ротаметра определяли положение поплавка при заданном расходе в условиях изменившихся величин температуры и давления.

Исследуемый активный уголь обезгаживали в муфельной печи при 200-250 °С в течение двух часов с последующим размещением горячего угля в эксикаторе. После остывания образца отбирали его навеску массой приблизительно 0,03–0,04 г и взвешивали её на аналитических весах с точностью до четвёртого знака после запятой. Из трубки установки (рис. 6) извлекали пробку с закрепленной на ней спиралью, помещали навеску исследуемого угля в сетчатую корзинку, после чего пробку со спиралью и навеской в корзинке возвращали на место. Замер смещения во времени эксперимента отслеживаемого элемента (кончика маркера спирали) производили при выключенном секундомере и направлении паровоздушной смеси по байпасной линии в обход трубки. Величину поглощения н-бутанола оценивали с привлечением калибровочного графика пружины.

Включив компрессор, устанавливали нужное значение расхода на газовом счетчике. Исследования проводили при различных концентрациях паров бутанола в ПВС. Для этого разбавляли поток бутанола максимальной концентрации потоком свежего воздуха в различных соотношениях. Исследования проводили при концентрации ПВС 20, 40, 60, 80 и 100 % (последнее значение соответствовало упругости насыщенного пара бутанола при комнатной температуре).

Полученные экспериментальные данные являлись основой для построения соответствующих кинетических кривых. Демонстрируемые последними предельные величины поглощения явились базой для оценки равновесия в изученных системах «адсорбент – ПВС».

2.2.6. Очистка сточных вод с территории коксохимического производства

Очистку поверхностных стоков адсорбентами на основе растительных компонентов АО «МОСКОКС» контролировали с помощью хроматографа. Используемый прибор- газовый хроматограф модели «ЦВЕТ-500М» (рисунок 7). Интенсивность перемешивания поддерживали на уровне $Re_m \sim 10000$. Степень очистки контролировали по начальному и конечному содержанию органического С в пробе.

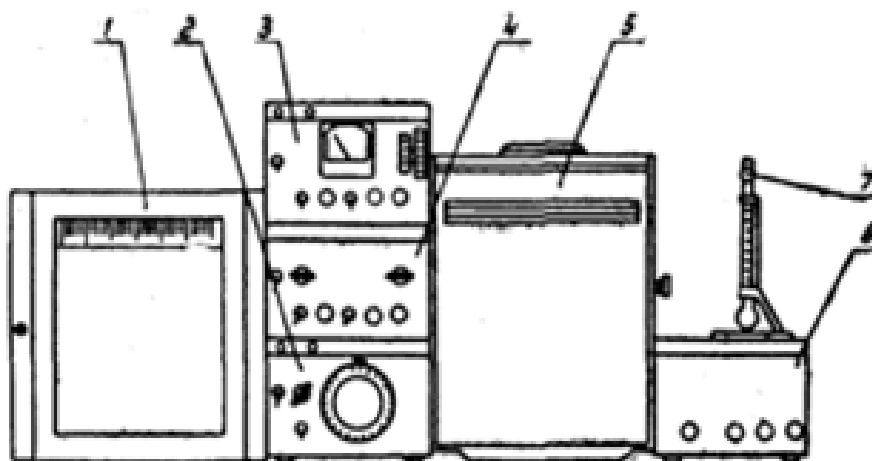


Рис. 7. Хроматограф «ЦВЕТ 500М»:

- 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 исследовании динамики адсорбции изучали эффективность очистки сточной воды при пропускании ее через неподвижный слой зерен поглотителя. Исследование велось на экспериментальной установке лабораторных масштабов, схема которой представлена на рис. 8.

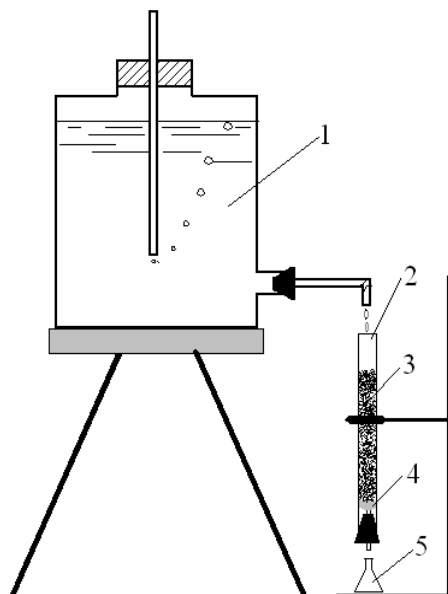


Рис. 8. Экспериментальная установка для изучения динамики сорбции:

1 — сосуд Мариотта; 2 — стеклянная трубка; 3 — слой активного угля; 4 — стекловата; 5 — емкость для отбора пробы

Трубка 2 загружалась активным углем на определенную высоту. Чтобы он не высыпался, снизу помещался кусочек стекловаты 4. Постоянство расхода сточной воды (линейная скорость 11,56 м/час) через трубку обеспечивалась сосудом Мариотта. Пробы отбирались через определенные интервалы времени, пропускаясь через фильтр Шотта и анализировались на газовом хроматографе. В результате получали выходные кривые в виде зависимости общего углерода от времени, по которому фиксировали, в частности, время защитного действия слоя - момент проскока $\tau_{пр}$. Динамику адсорбции изучали на примере БАУ-А и ДПУ.

Применение уравнения Майклса – Трейбла [105], в котором $\Delta\tau = \tau_p - \tau_{пр}$, позволило определить L_0 – величину работающего слоя адсорбентов:

$$L_0 = L \cdot \frac{\Delta\tau}{\tau_p - (1-\varphi)\Delta\tau}$$

Подлежащие определению ХПК стоки содержат значительные количества хлоридов (см. табл. 1), что учитывали при анализе с использованием как арбитражного, так и ускоренного методов, детально охарактеризованных в [103, 104]. Величину ХПК (в мг O_2 /л) определяли по формуле

$$\text{ХПК} = [(a - b) \cdot N \cdot 8 \cdot 1000] / V,$$

где a – объем раствора соли Мора, израсходованного в холостом опыте, мл; b – объем того же раствора, израсходованного на титрование пробы; N –

нормальность титрованного раствора соли Мора; V – объем анализируемой сточной воды, мл; 8 – эквивалент кислорода.

2.2.7. Очистка сточных вод полимерного производства

Сопоставительная эффективность очистки охарактеризованных выше стоков полимерного производства ООО «ПК «Киндекор» экспериментально выявлена с использованием активных углей ДПУ и БАУ-А. Оценочным показателем содержания органических загрязняющих веществ в обрабатываемой воде служила концентрация ОУ, определяемая согласно 2.2.6.

2.2.8. Вопросы регенерации насыщенного поглотителя и эффективности его циклического использования

Из известных способов десорбции уловленных растворителей для низкокипящего (86 °С) бутанола выбрана обработка горячим воздухом. С целью изучения кинетики термической десорбции бутанола из насыщенного им исследуемого угля серию опытов провели на модифицированной установке (рис. 6), трубку-реактор которой снабдили внешним кольцевым электронагревателем (печью), перемещаемым по ее высоте. Порядок выполнения каждого эксперимента включал поглощение паров бутанола из его ПВС навеской угля до полного насыщения, регенерацию насыщенного поглотителя нагревом с одновременной отдувкой десорбирующихся паров потоком воздуха до прекращения изменения массы образца исследуемого угля.

Показания катетометра фиксировали сразу после размещения в области нахождения испытуемого образца разогретой кольцевой печи, затем через 1, 3 и 5 мин., далее – каждые 5 мин., спустя 40 мин. – каждые 10 мин. Удельные расходы ПВС ($p/p_s \sim 1,0$) при насыщении и воздуха при регенерации угля

составляли 1,61 и 0,3 л/(ч·см²) соответственно, длительность процесса сорбции – 120 мин., температура процесса десорбции – 120 °С. Полученные данные служили основой для построения соответствующих кинетических кривых. Аналогичный подход использован при исследовании эффективности циклического использования активного угля.

2.3. Аналитические средства и методики

2.3.1. Термографические исследования

Характеристики поведения сырьевых и целевых материалов под воздействием температуры в работе получены с использованием дериватографа Q - 1200 системы Паулик, Паулик, Эрдей (г. Будапешт) в атмосфере баллонного азота при нагревании образцов со скоростью ~ 9 °С/мин до 900 °С. Начальное напряжение электрического тока, направляемого на печь прибора, составляло 130 В. Чувствительность гальванометров ДТА (дифференциального термического) и ДТГ (дифференциального термогравиметрического) была равной 1/10 от максимальной.

Нижняя часть каждой термограммы представляет разлинованную на 100 делений шкалу ТГ (термогравиметрии), причем цена деления на различных термограммах имеет свое значение в мг. Верхняя часть термограммы имеет неравномерно штрихованную шкалу температур, на которой каждая утолщенная линия ограничивает отрезок, соответствующий 100 °С. Здесь фиксированы: температурная кривая Т, характеризующая температуру анализируемого образца в процессе испытания, а также кривые ДТА и ДТГ, располагающиеся в средней и верхней зонах верхней части термограммы соответственно. Кривая ДТГ является первой производной по кривой ТГ и обеспечивает более точную расшифровку наличия и характера ее перегибов. Кривая ДТА отражает тепловые превращения испытуемого образца относительно инертного вещества (Al₂O₃) при их равномерном нагревании в печи прибора.

Материалы, результирующие охарактеризованные выше термографические

испытания, после остывания печи прибора до комнатной температуры с прекращенной подачей азота и извлечения из тиглей были исследованы в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева методом РФЛА. Электронное изображение поверхности образцов получено с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL 1610LV (JEOL, Япония) с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy (Oxford Instruments, Великобритания).

2.3.2. Определение объёмов сорбирующих пор адсорбентов

Определение суммарного объёма пор адсорбентов проводили по методу, описанному в [106].

Адсорбционный объём пор определен методом молекулярных щупов – эксикаторным методом при 20 °С [107, 108]. Навеску адсорбента помещали в заранее взвешенный открытый бюкс, который ставили на 7 суток в эксикатор с сосудом, содержащим тестовое вещество (бензол, в частности). Затем бюкс, плотно закрыв крышкой, доставали из эксикатора и взвешивали.

Объём сорбирующих пор по бензолу V_{SC6H6} (см³/г) определяли, как

$$V_{SC6H6} = \frac{G - G_0}{G \rho_{C6H6}}, \text{ где } G_0 - \text{масса навески, г; } G - \text{масса навески с бензолом, г; } \rho_{C6H6} -$$

плотность бензола, $\rho_{C6H6} = 0,879 \text{ г/см}^3$ (при 20 °С) [109].

Аналогично проводили определение объёма сорбирующих пор по тетрахлорметану ($\rho_{CCl4} = 1,595 \text{ г/см}^3$) и воде ($\rho_{H2O} = 1 \text{ г/см}^3$).

2.3.3. Определение адсорбционной активности карбонизатов и активных углей по метиленовому голубому и по йоду

Методики определения адсорбционной активности карбонизатов и активных углей по метиленовому голубому и по йоду подробно описаны в [106].

2.3.4. Определение ионообменной ёмкости активного угля и кислородсодержащих функциональных групп методом Боема

Ионообменную ёмкость активного угля определяли общепринятым химическим методом в статических условиях с помощью водных растворов NaOH и HCl, и последующей нейтрализацией. Определение кислородсодержащих функциональных групп проводили методом Боема, описанном в [110].

2.3.5. Измерение рН водной вытяжки и точки нулевого заряда

Определение водородного показателя рН водной вытяжки активного угля проводили по методике, описанной в ГОСТ 4453-74 [111]. Активированный уголь диспергируют в подходящем объеме дистиллированной воды и хранят при комнатной температуре до достижения равновесия (около 48 ч). Значение рН измеряли стеклянным электродом. Плато на графике равновесия рН соответствует $pH_{ТНЗ}$ [112].

2.3.6. Определение массовой доли золы

Данное определение массовой доли золы проводили в соответствии с ГОСТ 12596-67 по методу, описанному в [106].

2.4. Элементный анализ

Содержание углерода, водорода, азота и серы в соответствующих образцах определено методом высокотемпературного элементного CHNS анализа на приборе Flash 2000 («Thermo Scientific», Венгрия). Стандарт для построения калибровочной кривой - сульфаниламид. Навеска образца при анализе 2-3 мг.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Термографическое исследование сырья и продуктов на его основе

Информация, значимая для выполненных с использованием дериватографа испытаний исследуемых объектов в атмосфере азота, охарактеризована в табл. 6.

Таблица 6

Объекты, условия термографических испытаний и величины остатков материалов при 900 °С

Название объекта	Величина навески, мг	Цена деления шкалы ТГ, мг	Выход остатка, % масс.
Порошок ДСП	299,8	5	2,435
ППУ	191,9	2	0
Щелок	1320,9	10	12,755±0,115
Сырьевая паста	565,2	5	22,15
Карбонизат	579,4	5	72,64
Активный уголь*	336,4	2	53,03

Примечание: * - величина обгара 70 %

Термограммы ППУ и полученного на его основе сернокислотного щелока представлены на рис. № 9.

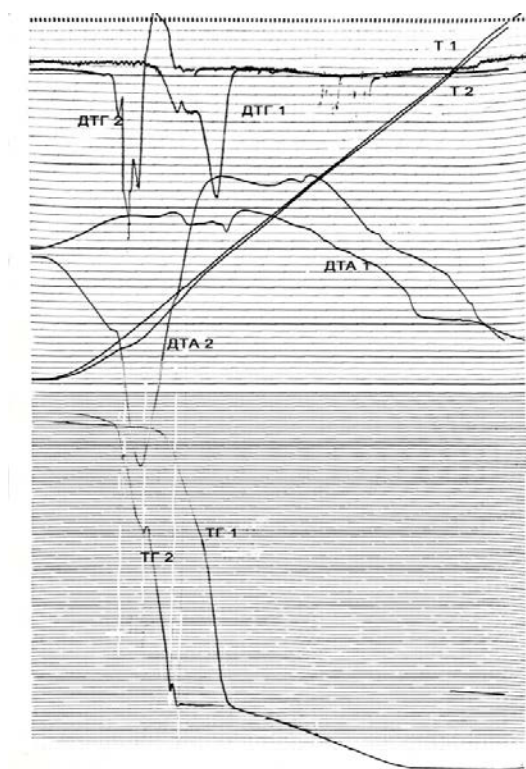


Рис. 9. Термограммы ППУ (1) и полученного на его основе сернокислотного щелока (2).

Как следует из данных рис. 9, температурная кривая Т1 имеет обычный характер, какие-либо ее особенности отсутствуют. Кривую Т2 характеризует выраженное отклонение вниз в области ~100-220 °С, обусловленное эндотермическим эффектом существенного размера, отражаемым кривой ДТА2. Судя по кривой ТГ1, потеря массы испытуемым образцом ППУ начинается при ~30 °С и к

~150 °C составляет ~3,4 мг или 1,77 %. Далее некоторое время масса образца остается практически неизменной до ~245 °C, что характерно, как отмечено Fabris H.J., для полиуретанов [113]. В интервале 200–250 °C деструкция протекает с умеренной скоростью, о чем свидетельствуют, в частности, и данные работы [114]. В районе ~245 °C начинается резкое ускорение термического разложения образца, происходящее в три этапа. На первом из них до ~350 °C образец теряет 70 мг (или 36,48 %). При ~350 °C интенсивность разложения еще более возрастает: вплоть до ~410 °C образец теряет еще 86 мг или 44,82 % своей массы. В районе ~410 °C распад образца резко замедляется: до ~580 °C он теряет еще 16 мг или 8,34 %, затем интенсивность потери массы становится чуть более высокой и до ~755 °C потеря массы увеличивается еще на ~20 мг или 10,42 %. При более высоких температурах масса испытуемого образца остается постоянной. Таким образом, при нагревании в защитной атмосфере азота до 900 °C образец практически полностью разлагается.

Кривая ДТГ1 рис. 9 демонстрирует в начале нагрева образца очень слабое отклонение вниз с нечетко фиксируемым минимумом при ~60 °C. В области ~245–410 °C отклонение той же направленности имеет форму четкого сложного пика с минимумами при ~280, 300 и 370 °C, подтверждающими характер кривой ТГ1. При более высоких температурах кривая ДТГ1 следует основной линии, демонстрируя слабое отклонение вниз с нечетко выраженным минимумом в районе ~600 °C, также подтверждающим характер кривой ТГ1.

Кривая ДТА1 на всем протяжении времени изменения массы образца фиксирует значительный экзотермический эффект достаточно сложной формы с целым рядом перегибов вплоть до ~755 °C, когда она начинает следовать основной линии. Небольшие по величине эндотермические проявления на этой кривой в области ~245–430 °C очевидно связаны с участками наиболее большой и интенсивной потери массы, фиксируемой кривой ТГ1.

В целом термические эффекты (пики) кривой ДТА1 аналогичны таковым подобных материалов, охарактеризованным в работах [115, 116].

Результаты выполненного анализа пенополиуретана в целом не противоречат литературным данным [117]. Наиболее общий механизм термической деструкции пенополиуретана представляется таковым: в атмосфере N_2 первая стадия – разрыв уретановой группы с образованием изоцианата и спирта [118], протекающий при 150-400 °С в зависимости от строения полимера. На второй стадии происходит экзотермическая димеризация изоцианата и реакция со спиртами, которая даёт относительно стабильные замещенные амиды. Разложение полиолов происходит при температурах выше 400 °С [119] до летучих продуктов и небольших количеств угля [120].

Согласно кривой ТГ2 рис. 9 заметная потеря массы образца сернокислотного щелока начинается при примерно 40 °С и прогрессивно ускоряется к ~120 °С (при этом потеря массы составляет 40 мг или 3,03 % от массы навески). Вслед за этим имеет место четырехступенчатая и резко возрастающая по интенсивности потеря массы в интервале ~120-285 °С. Характерной ее особенностью в этом температурном интервале являются небольшие (10-20 мг или 0,76-1,51 %), но четко выраженные увеличения массы в конце каждой из этих ступеней, указывающие на возможное протекание процессов окисления, перекрываемых (заглушаемых), тем не менее, процессами термического разложения исследуемой композиции. Вероятным окислителем здесь может являться кислород, присутствующий в баллонном азоте (согласно его паспорту) в количестве до 0,5 % по объему.

Существо процессов окисления полиуретанов характеризует информация, изложенная в работах [121, 122, 123]. Вследствие этого, молекулярная масса полиуретана увеличивается.

Первая из названных ступеней характеризуется максимальной интенсивностью потери массы (90 мг или 6,81 %) и соответствует увеличению температуры с ~120 до ~130 °С. Вторая ступень потери массы (225 г или 17,03 %) несколько менее интенсивна по сравнению с первой и соответствует температурному интервалу ~130-165 °С. Третья ступень потери массы (500 мг или

37,85 %) по интенсивности близка первой из характеризуемых четырех ступеней и принадлежит интервалу температур $\sim 170-260$ °С. Наконец четвертую из этих ступеней характеризует потеря массы (60 мг или 4,54 %), примерно аналогичная по интенсивности третьей ступени и соответствующая температурной области $\sim 265-285$ °С. Выше 285 °С вплоть до ~ 380 °С масса испытуемого образца остается практически неизменной, но при ~ 380 °С имеет место настолько резкое сокращение массы, что ее репер покидает пределы поля термограммы, оставляя неопределенным поведение кривой ТГ2 вплоть до ~ 840 °С, когда этот факт был обнаружен оператором. Предпринятое последним вмешательство в процесс автоматической записи термограммы, связанное с быстрым изменением (сокращением) массы изначально взятой на аналитических весах прибора навески, обеспечило возврат репера кривой ТГ2 в поле термограммы и фиксацию весьма малого (~ 10 мг или 0,76 %) сокращения массы образца на участке $\sim 840-900$ °С.

В соответствии с протокольной записью настоящего исследования, выполняемого в токе (атмосфере) баллонного азота, начальная масса испытуемого образца, оцененная на аналитических весах прибора (дериватографа), составила $1330-(13,7 \cdot 0,2) = 1327$ мг. Шкала ТГ2 термограммы оценена в 1000 мг. Согласно фиксированной термограммой кривой ТГ2 потеря массы к ~ 380 °С составила $(88-6) \cdot 10 = 820$ мг или 62,08 %. Названное выше вмешательство в запись кривой ТГ обуславливает очередную и не фиксированную этой кривой в области $\sim 380-840$ °С потерю массы в размере 330 мг. Потеря массы на заключительном участке кривой ТГ2 составляет, как отмечено выше, около 10 мг. Таким образом, с некоторым огрублением суммарная потеря массы испытуемым образцом сернокислотного щелока составляет $820+330+10 = 1160$ мг или 87,82 %, а оцененный по разности остаток – $1327-1160 = 167$ мг или 12,64 %. Взвешивание тигля с остатком на аналитических весах прибора позволило установить, что масса остывшего остатка составляет $(1000-83 \cdot 10) = 170$ мг или 12,87 %, что весьма близко к указанному выше значению (167 мг).

При удалении из прибора остывшего тигля с остатком обнаружены застывшие потеки вещества бежевого цвета на внутренних и наружных поверхностях тигля и на поверхности его опорных керамических шайб. Эти потеки оказались крайне непрочными и рассыпались в тончайший порошок при извлечении тигля и его последующей очистке. Данное обстоятельство не позволило дополнительной количественной оценки массы остатка на лабораторных аналитических весах.

В области, соответствующей четко выраженному изменению массы исследуемого материала, температурная кривая T2 демонстрирует, как отмечено выше, существенное отклонение от линейного характера, обусловленное большой эндотермичностью процесса деструкции и тем обстоятельством, что прибор фиксирует температуру внутри испытуемого образца.

Представляющая собой первую производную по кривой TГ2, кривая ДТГ2 четко подтверждает изменения последней в виде слабого в начале нагрева отклонения вниз от основной линии, сопряженного с сильным отклонением той же направленности, имеющим четыре перекрывающие друг друга минимума (минимум наиболее глубокого из них соответствует ~ 135 °С), и переходящим в пиковое отклонение вверх от основной линии (его максимум находится вне поля термограммы и по этой причине ею не фиксирован). При более высоких температурах вплоть до 900 °С кривая ДТГ2 практически следует ее основной линии, демонстрируя слабое и растянутое отклонение вниз с нечетким минимумом в районе ~ 600 °С.

Кривая ДТА2 испытуемого образца, начиная практически с комнатной температуры, демонстрирует обширный эндотермический эффект с четко выраженным минимумом при ~ 150 °С. Этот эффект в температурной области около 280-300 °С перекрывает также весьма обширное экзотермическое превращение с рядом максимумов, соответствующих примерно 380, 510 и 555 °С, и перегибов при ~ 690 , 730, 810 и 850 °С. К 900 °С это экзотермическое превращение завершается, и кривая ДТА2 следует основной линии.

Сопоставление термограмм ППУ и сернокислотного щелока на его основе позволяет сделать некоторые заключения. Прежде всего, обращает на себя внимание тот факт, что обработка ППУ концентрированной H_2SO_4 приводит к более раннему и при более низких температурах разложению ее продукта по сравнению с ППУ. Амидная группа ППУ, проявляя основные свойства, обуславливает возможность протекания реакции с серной кислотой по следующему механизму:



Как известно, повышению выхода углеродного остатка в процессах пиролитической обработке углеродсодержащего сырья способствует, наряду с низким темпом нагрева, понижение энергии активации деструкции полимера, а также температуры начала его разложения [117]. Этого достигают и с применением гидролитических агентов, таких как сильные кислоты типа H_2SO_4 [4, 124].

Наряду с этим характер интенсивного термического распада названного щелока приобретает, как отмечено выше, четко выраженную ступенчатость, прерываемую в конце каждой ступени небольшими, но четко выраженными увеличениями массы.

Кроме того, согласно кривым ДТА рис. 9, довольно обширная и возрастающая экзотермика в начальной стадии нагрева ППУ в случае щелока перекрыта глубокой и носящей пиковый характер эндотермикой, очевидно обусловленной воздействием на ППУ концентрированной H_2SO_4 и составом образующегося продукта. Пик на кривой ДТА2 с максимумом при температуре около $340\text{ }^\circ\text{C}$, вероятно обусловлен кипением азеотропной смеси серной кислоты с водой, сопровождающимся ее разложением.

Материалы, результирующие охарактеризованные выше термографические испытания, после остывания печи прибора до комнатной температуры с прекращенной подачей азота и извлечения из тиглей были исследованы в ЦКП

РХТУ им. Д.И. Менделеева методом РФЛА. На рис. 10 представлено изображение поверхности продукта пиролиза образца ПШУ.

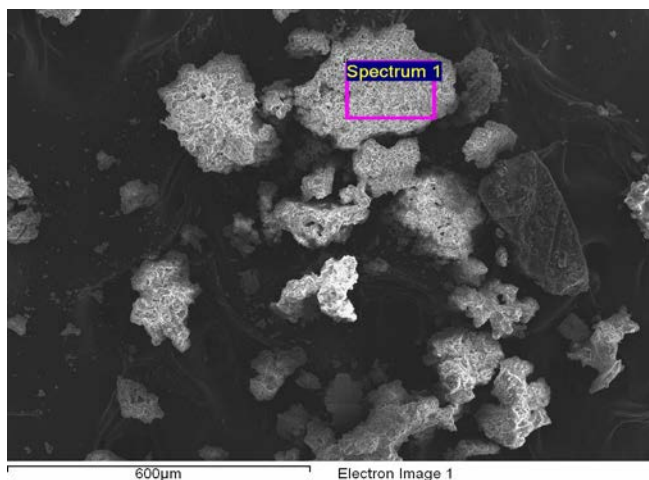


Рис. 10 Электронное изображение поверхности продукта пиролиза ПШУ, подвергнутого термообработке в тигле печи дериватографа в потоке азота

Представленное на рис. 10 изображение позволяет констатировать, что поверхность образца характеризуют разноразмерные фрагменты неправильной формы с поперечниками, не превышающими 300 мкм, а сама поверхность свидетельствует о наличии преимущественно крупных пор неодинаковых размеров и форм.

Аналогично приведенной выше, микрофотография остатка пиролитической обработки образца щелока в тигле печи дериватографа представлена на рис. 11.

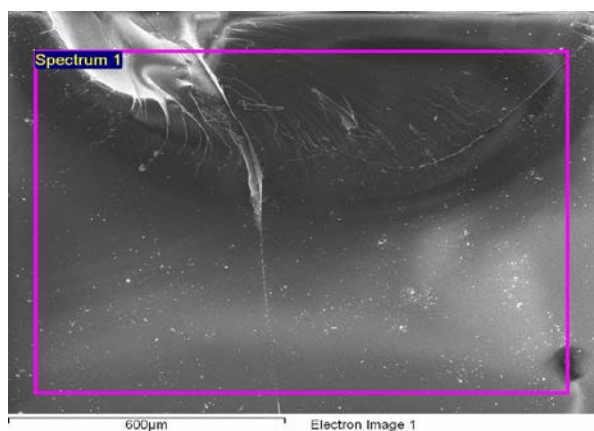


Рис. 11. Электронное изображение поверхности продукта пиролиза щелока в тигле печи дериватографа в потоке азота

Представленное на рис. 11 изображение характеризует спекшийся фрагмент, свидетельствуя о том, что щелок при нагревании вследствие физико-химической трансформации, фиксированной термограммой рис. 9, вероятно превратился в расплав, при остывании затвердевший. Поверхность характеризуемого фрагмента неоднородна. На ее темном фоне фиксировано наличие светлых относительно небольших размеров включений округлой и нитевидной формы наряду со значительно более крупным объектом неправильной формы (размером примерно 500 мкм), похожим на растекшуюся при падении каплю. Такая картина, вероятно, может быть связана с неполным взаимодействием ППУ с серной кислотой в охарактеризованных выше условиях, обуславливающих формирование продукта, не имеющего строго униформенного физического и, возможно, химического состава. Термограммы порошка ДСП и сырьевой композиции на его основе иллюстрируют данные рис. 12.

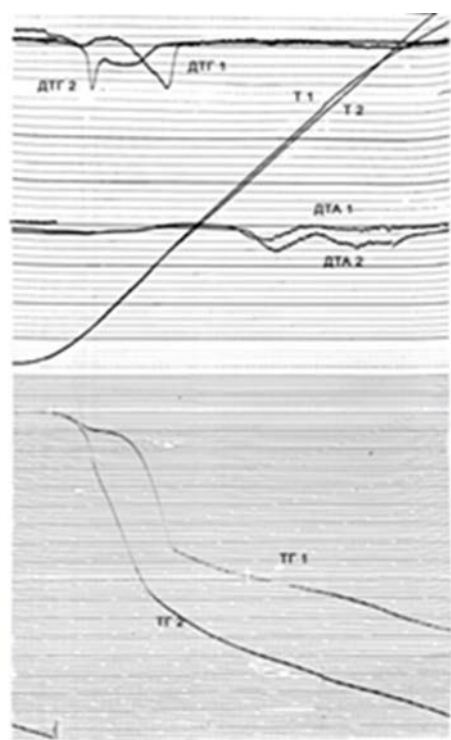


Рис. 12. Термограммы порошка ДСП (1) и сырьевой композиции на его основе (2).

В соответствии с термограммой порошка ДСП рис. 12 фиксируемое кривой ТГ1 начало снижения массы соответствует практически комнатной температуре и достигает, плавно увеличиваясь к ~ 160 °С, примерно 25 мг или 8,34 %, что вероятно соответствует влагосодержанию испытуемого образца. В районе ~ 175 °С потеря массы прогрессивно увеличивается, составляя к ~ 355 °С еще 160 мг или 53,37 %. В основе пиролиза древесины лежат свободно радикальные реакции

термодеструкции гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина, протекающие соответственно при 200-260, 240-350 и 250-400 °С [125]. Отсюда следует, что лигнин обладает большей устойчивостью к распаду при нагревании, чем целлюлоза и ДСП, что зависит от элементного состава лигнина и его строения. Экспериментально установлено, что чем больше содержание углерода в древесном топливе, тем выше температура начала экзотермической реакции [126, 127]. Различные химические добавки уменьшают энергию активации реакций пиролиза древесины и ее компонентов, снижают температуру начала их разложения и могут направлять процесс в сторону преимущественного образования целевого продукта [125]. Таким образом, очевидно, что более низкая температура начала разложения ДСП связана с наличием связующих полимеров.

Выше ~355 °С интенсивность потери массы резко и прогрессивно падает вплоть до ~510 °С, когда сама потеря составляет ~35 мг или 11,67 %. На участке ~510-680 °С сокращение массы становится линейным и достигает еще ~25 мг или 8,34 %. На заключительном участке (~510-900°С) кривая ТГ1 демонстрирует вначале (до ~790 °С) прогрессивно увеличивающуюся, а затем прогрессивно сокращающуюся интенсивность потери образцом массы. Величина этой потери составляет около 47,5 мг или 15,84 %. Общую потерю массы порошком ДСП представляют ~292,5 г или 97,565 %.

При нагревании древесины теплом, подводимым извне, внутренняя энергия молекул веществ, входящих в ее состав, увеличивается до тех пор, пока температура не достигнет 280—300°. По достижении этой температуры тепло, сообщенное древесине, превращается в химическую работу; молекулы приобретают подвижность и при данной температуре способность к разрыву, с отщеплением углеродсодержащих групп и с образованием новых веществ, с меньшим молекулярным весом. Следует полагать, что оторвавшиеся углеродсодержащие группы и осколки молекул соединяются между собой, образуя более простые вещества, чем составные части древесины. Эти простые вещества в дальнейшем, под влиянием высокой температуры, уплотняются и

полимеризуются, образуя новые, весьма разнообразные вещества, являющиеся уже более устойчивыми к воздействию высоких температур [126, 127].

Температурная кривая термограммы Т1 демонстрирует выше 660 °С несколько замедленный нагрев образца, обусловленный некоторым падением напряжения в лабораторной электросети, фиксированное вольтметром блока питания прибора.

Кривая ДТГ1 термограммы порошка ДСП в начале нагрева проявляет небольшое отклонение вниз с минимумом при ~100 °С, а затем более глубокое отклонение той же направленности с минимумом при ~320 °С, следуя далее основной линии, имеющей слабое отклонение вниз в интервале ~715-810 °С. В целом ее характер полностью подтверждает характер изменения кривой ТГ1.

Кривую ДТА1 порошка ДСП характеризует очень слабый эндотермический эффект в области ~35-350 °С с нечетким минимумом при ~120 °С, гораздо более выраженный эндотермический эффект в интервале ~440-655 °С с минимумом при ~560 °С и слабо выраженный эндотермический эффект между ~655 и ~810 °С с минимумом при ~750 °С.

Тигель испытуемого образца после его извлечения из остывшей до комнатной температуры печи прибора практически пуст, хотя внутри его в нижней части стенок и на кармане для термопары имеется налет с темно-зеленым оттенком, что свидетельствует о возможном присутствии, в частности, окрашенных соединений железа. Их наличие обусловлено возможным попаданием в древесную муку частиц металла при дроблении и измельчении фрагментов ДСП с использованием шлифовальной машинки. В азоте, нагнетаемом в печь прибора в процессе исследования, присутствует до 0,5 % по объему кислорода, поэтому в условиях эксперимента возможно частичное окисление даже элементного железа.

Тепловая картина поведения порошка ДСП, судя по кривой ДТА1 термограммы рис. 12, много проще таковой для ППУ и щелока.

Сырьевая композиция в виде лежалой формованной пасты в соответствии с рис. 12 демонстрирует согласно кривой ТГ2 начало потери массы при ~40 °С.

Выше этой температуры потеря плавно и прогрессивно увеличивается до ~110 °С, где составляет около 30 мг или примерно 5,31 %, и максимально ускоряется, составляя к ~140 °С еще 40 мг или 7,08 %. В районе ~140 °С интенсивность сокращения массы образца становится несколько меньшей, но практически равномерной, а сокращение массы в интервале ~140-280 °С имеет место в количестве примерно 172,5 мг или 30,52 %. Выше ~280 °С интенсивность потери массы резко падает и прогрессивно замедляется, сопровождаясь к ~660 °С очередным снижением массы на приблизительно 110 мг или 19,46 %. Последующее нагревание до 900 °С приводит к равномерному снижению массы образца в количестве 70 мг или 12,385 %. Суммарное сокращение массы сырьевой композиции при ее нагревании до 900 °С в атмосфере азота составляет 440 мг или 77,85 %.

На температурной кривой T2 термограммы сырьевой композиции какие-либо особенности, характеризующие ее неординарность, отсутствуют.

Кривую ДТГ2 термограммы сырьевой композиции в начале нагрева характеризует начинающееся при ~35°С пиковое отклонение вниз с минимумом при ~125 °С, перекрываемое далее несколько более обширным отклонением той же направленности с минимумом при ~210 °С.

Снижение температуры начала разложения сырьевой композиции на основе ДСП, в сравнении с индивидуальным порошком ДСП, обусловлено вводом химических добавок, при этом важное влияние оказывает серная кислота [4, 125]. Корейскими учеными было проведено исследование совместного пиролиза отходов древесной щепы с полимером [129]. В работе показано, что при совместном пиролизе древесной щепы с полимером новые комплексы не обнаруживаются, но полученный продукт значительно улучшил свои свойства, в сравнении с однокомпонентным пиролизом. Содержание углерода и водорода увеличилось, а кислорода напротив уменьшено.

Оба эти отклонения хорошо согласуются с участками наиболее интенсивной потери образцом массы, фиксируемыми кривой ТГ2. При температурах выше ~300 °С кривая ДТГ2 следует основной линии.

Кривую ДТА2 сырьевой композиции характеризует весьма слабый эндотермический эффект в области от комнатной температуры до ~350 °С с нечетким минимумом при ~120 °С, существенно более отчетливый эндотермический эффект в интервале ~440-650 °С с минимумом при ~570 °С и несколько менее выраженный эндотермический эффект в интервале ~650-900 °С с минимумом при ~730 °С.

Изложенные результаты указывают на то, что содержание влаги в воздушно сухой композиции составляет 5,31 %. Естественна также необходимость экспериментального изучения термической переработки сырьевой композиции в защитной атмосфере, гарантирующей наибольший выход целевого продукта. При этом наиболее целесообразно изучение процессов пиролиза сырья при температурах ориентировочно от 300 °С до 700 °С, где максимально возможно обеспечение наиболее рационального сочетания параметров, влияющих на показатели качества и выход целевого продукта этой стадии производства активных углей из данного сырья. Литературные данные, в том числе публикации иностранных ученых [29, 128, 129], также свидетельствуют о необходимости обратить внимание, на область температур, близких 500-800 °С при пиролизе в защитной атмосфере.

Рис. 13 дает представление о поверхности образца лежалой формованной сырьевой пасты, подвергнутой термообработке в тигле печи дериватографа в потоке азота, остывшего при ограниченном доступе воздуха в тигле печи дериватографа.

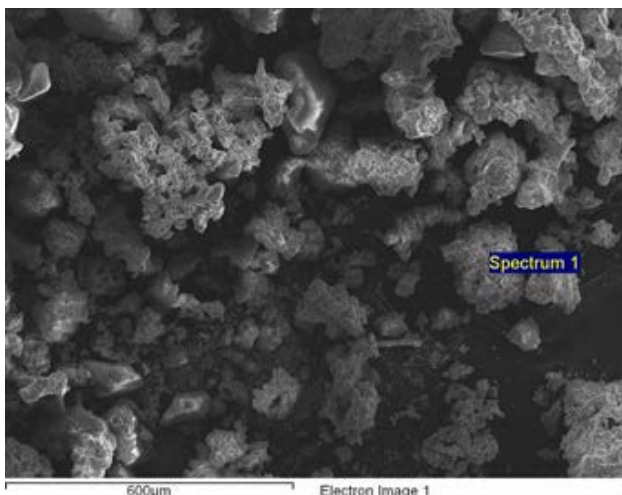


Рис. 13. Электронное изображение поверхности продукта пиролиза лежалой формованной сырьевой пасты, подвергнутой термообработке в тигле печи дериватографа в потоке азота

Анализ фотографии рис. 13 дает основание заключить, что образец характеризует наличие пористости, сформированной разноразмерными фрагментами, образованными кристаллоподобными сростками (друзами) со сколами и разломами. Пустоты между ними представляют собой в основном крупные поры, отдельные из которых имеют размеры, достигающие ~500 мкм.

Сравнение термограмм ППУ, щелока, порошка ДСП и сырьевой композиции, представленных на рис. 9 и 12, позволяет выявить весьма близкую схожесть кривых ТГ, ДТГ и ДТА лишь для термограмм сырьевой композиции и порошка ДСП, свидетельствующую, таким образом, о преобладающем и определяющем вкладе последнего в термическое поведение сырьевой композиции. Его массовое содержание в ней составляет 42,2 %, при этом содержание ППУ – 22,2 %.

В тигле после остывания обнаружен не спекшийся остаток, имеющий красноватый оттенок, что, возможно, связано с образованием оксида железа(III) (Fe_2O_3) – гематита. Возникновение железа в образце сырьевой композиции может быть связано как с названными выше обстоятельствами, так и с тем, что формование паст выполнено в стальном экструдере.

На рис. 14 сопоставлены термограммы продукта пиролиза карбонизата и полученного из него активного угля.

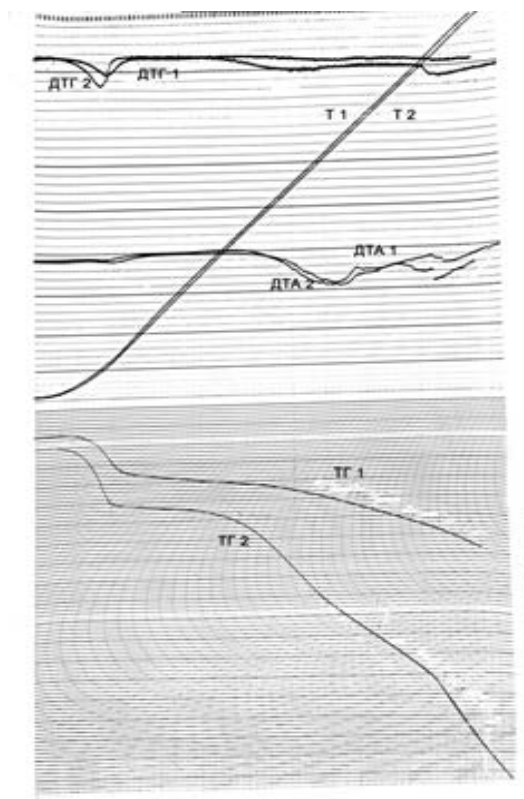


Рис. 14. Термограммы карбонизата (1) и полученного из него активного угля (2)

Потеря массы образцом карбонизата, как видно из кривой ТГ1 рис. 14, начинается при температуре порядка 30 °С и прогрессивно и интенсивно увеличивается до ~140 °С, составляя примерно 48,5 мг или 8,37 %, что вероятно соответствует содержанию влаги в карбонизате. В интервале ~140-540 °С интенсивность сокращения массы резко уменьшается и близка к линейной, само оно равно 30 мг или 5,18 %. При более высоких температурах процесс разложения испытуемого материала вновь прогрессивно увеличивается, приводя к 900 °С к сокращению массы еще на 56 мг или 9,665 %. В целом карбонизат теряет массу в результате термической деструкции в охарактеризованных условиях в количестве ~158,5 мг или 27,36 %.

Температурная кривая Т1 термограммы карбонизата не имеет каких-либо специфических особенностей.

Кривая ДТГ1 термограммы карбонизата рис. 14 в области температур от практически комнатной до ~200 °С имеет отклонение вниз от основной линии с четко выраженным минимумом при ~125 °С, соответствующее участку наиболее интенсивной потери массы образцом, фиксируемой кривой ТГ1. При более высоких температурах, начиная с ~400 °С, кривая ДТГ1 фиксирует два отклонения той же направленности с нечетко выраженными минимумами при ~600 и ~840 °С, подтверждающие охарактеризованный выше двухступенчатый термический распад испытуемого материала в этой температурной области, фиксированный кривой ТГ1.

Кривая ДТА1 образца карбонизата в температурной области ~30-240 °С имеет слабо выраженное эндотермическое отклонение с минимумом при ~135 °С, а при температурах выше ~440 °С еще два последовательных эндотермических отклонения с минимумами при ~630 и 820 °С. Все эти тепловые эффекты соответствуют характеру потери образцом массы, фиксированному кривыми ТГ1 и ДТГ1.

При остывании тигля в печи дериватографа при прекращенной подаче в тигельное пространство азота очевидно происходит по крайней мере частичное окисление (сгорание) прокаленного до 900 °С материала, так как после извлечения тигля с испытуемым веществом из остывшей печи прибора масса в нем прокаленного остатка (269,5 мг или 46,51 %) существенно ниже таковой (429,9 мг или 74,2 %), оцененной согласно кривой ТГ1 термограммы. К такому же выводу приводит и то обстоятельство, что остаток в остывшем тигле имеет бежево-коричневую окраску в небольшой толщине верхнего слоя, тогда как в более глубоких слоях он имеет черный цвет.

Указанная выше потеря массы карбонизата (27,36 %) свидетельствует о дополнительном его обезлетучивании в условиях прокаливания в защитной атмосфере азота. Тепловое и массовое поведение карбонизата весьма схоже с таковым порошка ДСП и сырьевой композиции на его основе, что еще раз указывает на определяющую роль этого порошка в термическом поведении целевых продуктов его переработки.

Итак, в карбонизате 8,37 % влаги. При этом наиболее целесообразно выполнение исследований парогазовой активации при температурах не ниже 800 °С. Наряду с этим в результате анализа литературных данных российских и зарубежных ученых в данной области [29, 128, 129, 130] можно заключить, что исследование процесса активации следует проводить в области температур 700-900 °С.

Температурная кривая Т2 термограммы активного угля не имеет каких-либо изъятий.

Изменение массы испытуемого образца активного угля при его нагревании в атмосфере азота начинается согласно кривой ТГ2 рис. 14 практически с комнатной температуры и с возрастающей интенсивностью продолжается до ~ 120 °С. На этом участке образец теряет примерно 30 мг или $\sim 8,92$ % своей массы, что вероятно может соответствовать его влагосодержанию. В районе ~ 120 °С интенсивность разложения образца резко падает, вновь возрастая в районе ~ 425 °С. Потеря массы на участке $\sim 120-425$ °С равна ~ 12 мг или 3,57 %. Следующий участок кривой ТГ2 характеризуется очередным увеличением интенсивности разложения образца: на отрезке $\sim 425-600$ °С образец теряет еще ~ 40 мг или 11,89 % своей массы. На очередном участке кривой ТГ2 в интервале $\sim 600-800$ °С интенсивность потери массы еще раз несколько замедляется: образец теряет очередные ~ 40 мг или 11,89 % своей массы. На завершающем этапе нагревания при $\sim 800-900$ °С масса образца вновь сокращается с увеличенной интенсивностью, составляя ~ 38 мг или 11,3 %. Таким образом, 46,97 % — это общая потеря массы.

На кривой ДТГ2 термограммы активного угля при изменении температуры от практически комнатной до ~ 200 °С фиксировано слабое отклонение вниз от основной линии с четко выраженным минимумом при ~ 110 °С, соответствующее участку максимально интенсивной потери массы образцом на кривой ТГ2. При более высоких температурах, начиная с ~ 400 °С, заметны нечетко выраженные минимумы при ~ 570 и ~ 820 °С, соответствующие термическому распаду испытуемого материала в этой температурной области, фиксированному кривой ТГ2.

Кривая ДТА2 термограммы активного угля рис. 14 в температурной области $\sim 30-240$ °С имеет слабо выраженное эндотермическое отклонение с минимумом при ~ 110 °С. При более высоких температурах, начиная с ~ 400 °С, эту кривую характеризуют три отклонения той же направленности с нечетко выраженными минимумами при $\sim 570, 720$ и ~ 835 °С, подтверждающие трехступенчатый

термический распад испытуемого материала в этой температурной области, фиксированный кривой ТГ2.

Остаток в тигле после его остывания в атмосфере с ограниченным доступом воздуха в верхних слоях имеет черный цвет, в нижних – коричневатый. Термографические картины образцов карбонизата и активного угля весьма схожи; наиболее существенные различия состоят в количестве ступеней термического распада испытуемых материалов, фиксируемом соответствующими кривыми ТГ: у карбонизата их три, а у активного угля – пять. Таким образом, определяющий вклад порошка ДСП в термографическое поведение конечной продукции подчеркивается и термограммой активного угля.

3.2. Условия приготовления и формования сырья

Технология производства активных углей на основе отходной мебели предполагает ряд стадий. Первый этап – это приготовление сырьевой композиции (пасты), второй - ее формование. При этом основные требования к виду сырья: массовому отношению компонентов (серной кислоты, древесно-стружечных плит и пенополиуретана, размеру фракции древесно-стружечных плит, а также способности их смеси к формованию.

3.2.1. Приготовление щелока на базе ПШУ и серной кислоты

Определяющее влияние на процессы растворения и деструкции пенополиуретана оказывают отношение его массы к массе серной кислоты, температурные условия, а также время контакта твердой и жидкой фаз. Эти параметры определяют физико-химические свойства конечного продукта – сернокислотного щелока [4].

Процесс приготовления щелока достаточно подробно описан в главе 2. Массовые соотношения исходных компонентов (пенополиуретана и серной

кислоты) для приготовления щелока в пределах по массе $m_{\text{ППУ}} : m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1:(0,8-11)$ и зависимость растворимости ППУ в H_2SO_4 конц. (92,5 %) от времени контакта фаз при различной температуре термообработки (при комнатной температуре и нагреве до $100\text{ }^\circ\text{C}$) приведены в табл. 7.

Таблица 7

Зависимость растворимости ППУ в H_2SO_4 конц. от времени контакта фаз

При комнатной температуре (20-22 °C)						
№ образца	$m_{\text{ППУ}} : m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	Растворимость ППУ в H_2SO_4 конц. В момент времени τ (мин.), %				
		5	15	30	45	60
1	1 : 1,5	1	5	10	10	10
2	1 : 2,5	5	10	10	10	10
3	1 : 3,5	10	20	30	30	30
4	1 : 4,5	20	40	50	60	60
5	1 : 7,0	40	60	80	90	100
6	1 : 9,0	50	80	95	100	100
7	1 : 11,0	80	95	100	100	100
С термообработкой (100 °C)						
№ образца	$m_{\text{ППУ}} : m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	Растворимость ППУ в H_2SO_4 конц. В момент времени τ (мин.), %				
		5	15	30	45	60
8	1 : 0,8	5	5	10	10	10
9	1 : 1,0	15	30	40	50	50
10	1 : 1,2	20	50	75	90	100
11	1 : 1,6	30	60	80	95	100
12	1 : 1,8	30	70	90	100	100
13	1 : 2,0	50	80	95	100	100
14	1 : 2,5	70	95	100	100	100

Данные табл. 7 с целью большей наглядности представлены в виде графических зависимостей на рис. 15-16.

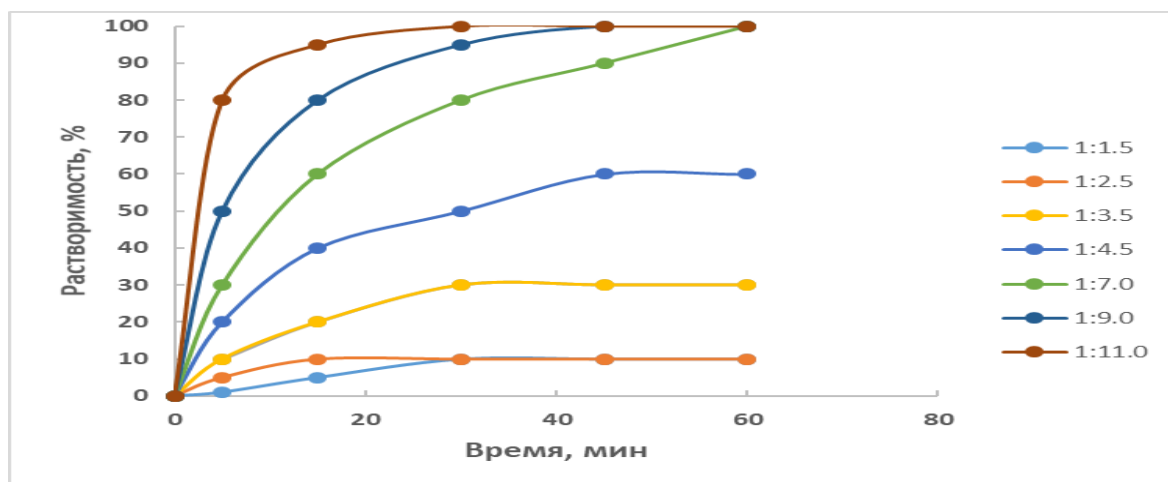


Рис. 15. Зависимость растворимости ППУ в H_2SO_4 конц. от времени контакта фаз при различных отношениях масс компонентов при температуре 20-22 °C

Формальное описание полученных кинетических кривых рис. 15 возможно с использованием уравнений подобных представленным ниже: $r=10[1 - \exp(-0,06 \cdot \tau)]$ для $m_{\text{ППУ}} : m_{H_2SO_4} = 1 : 1,5$; $r=10[1 - \exp(-0,15 \cdot \tau)]$ для $m_{\text{ППУ}} : m_{H_2SO_4} = 1 : 2,5$; $r=30[1 - \exp(-0,085 \cdot \tau)]$ для $m_{\text{ППУ}} : m_{H_2SO_4} = 1 : 3,5$; $r=60[1 - \exp(-0,065 \cdot \tau)]$ для $m_{\text{ППУ}} : m_{H_2SO_4} = 1 : 4,5$; $r=100[1 - \exp(-0,06 \cdot \tau)]$ для $m_{\text{ППУ}} : m_{H_2SO_4} = 1 : 7,0$; $r=100[1 - \exp(-0,1 \cdot \tau)]$ для $m_{\text{ППУ}} : m_{H_2SO_4} = 1 : 9,0$; $r=100[1 - \exp(-0,28 \cdot \tau)]$ для $m_{\text{ППУ}} : m_{H_2SO_4} = 1 : 11,0$, (где r – растворимость, τ – время).

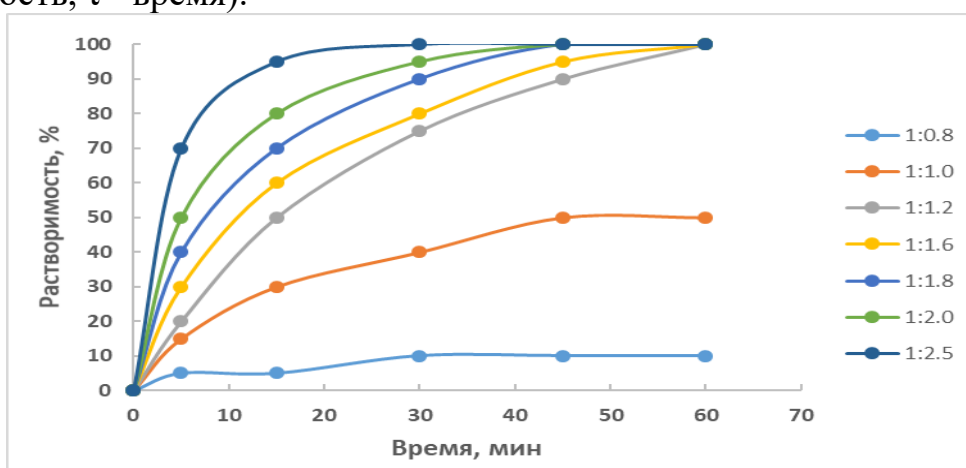


Рис. 16. Зависимость растворимости ППУ в H_2SO_4 конц. от времени контакта фаз при различных отношениях масс компонентов при температуре 100 °C

Уравнения, формально описывающие кинетические кривые рис. 16 представлены ниже: $r=10[1 - \exp(-0,06 \cdot \tau)]$ для $m_{\text{ППУ}} : m_{H_2SO_4} = 1 : 0,8$; $r=50[1 - \exp(-0,065 \cdot \tau)]$ для $m_{\text{ППУ}} : m_{H_2SO_4} = 1 : 1,0$; $r=100[1 - \exp(-0,048 \cdot \tau)]$ для $m_{\text{ППУ}} : m_{H_2SO_4} = 1 : 1,2$; $r=100[1 - \exp(-0,061 \cdot \tau)]$ для $m_{\text{ППУ}} : m_{H_2SO_4} = 1 : 1,6$; $r=100[1 - \exp(-0,081 \cdot \tau)]$ для $m_{\text{ППУ}} : m_{H_2SO_4} = 1 : 1,8$; $r=100[1 - \exp(-0,12 \cdot \tau)]$ для $m_{\text{ППУ}} : m_{H_2SO_4} = 1 : 2,0$; $r=100[1 - \exp(-0,22 \cdot \tau)]$ для $m_{\text{ППУ}} : m_{H_2SO_4} = 1 : 2,5$, (где r – растворимость, τ – время).

Представленная информация указывает на возрастание скорости растворения ППУ с увеличением общего количества серной кислоты в реакционной смеси. С технологических позиций наиболее подходящее соотношение компонентов для приготовления щелока без термообработки соответствует образцам 5 и 6, т.е. соотношение $m_{\text{ППУ}} : m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 : (7,0-9,0)$. В образцах 1-4 растворения идет крайне медленно. При массовом соотношении компонентов 1:11 щелок получается очень жидкий, растекается по чашке Петри, что свидетельствует о слишком большом количестве серной кислоты в образце. Однородность щелока обеспечивается в приемлемые промежутки времени в образцах 10-14, т.е. при соотношении компонентов в диапазоне $m_{\text{ППУ}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4}=1:(1,2-2,5)$. В образцах 8 и 9 фиксировано лишь частичное смачивание фрагментов ППУ, следовательно, данные образцы не пригодны для приготовления щелока.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что целесообразно получать щелок при нагревании смеси, т.к. время приготовления его значительно сокращается, а также появляется возможность значительного сокращения количества концентрированной серной кислоты (в 3-7,5 раз) в составе паст.

Таким образом, изложенное выше позволяет выявить оптимальные для процесса условия смешения компонентов щелока на базе ППУ и серной кислоты. Исходя из задачи получения щелока оптимальной консистенции, снижения содержания серной кислоты в композиции, а также сокращения времени на его получение, как оптимальный выбран диапазон массового соотношения $m_{\text{ППУ}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1:(1,2-1,8)$, при этом процесс контакта ППУ и H_2SO_4 технически оптимально проводить на завершающей его стадии при нагревании.

3.2.2. Приготовление сырьевых композиций и исследование их реологических свойств

Для приготовления сырьевых композиций в образцы щелоков заданного соотношения $m_{\text{ППУ}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1:(1,2-1,8)$ постепенно вводили порошок ДСП (фракция ≤ 100 мкм), перемешивая смесь стеклянной палочкой. Данную операцию контролировали визуально, стремясь получить однородную, густую и хорошо формуемую сырьевую композицию. Массовые соотношения щелока и муки ДСП в их смесях меняли в некоторых пределах, обеспечивающих возможность гомогенизации сырьевой пасты. Последняя при соотношениях $m_{\text{щелок}}:m_{\text{ДСП}} \leq 1:0,5$ растекается, исключая саму возможность получения формованных гранул. При названных соотношениях $\geq 1:1,0$ смешение и дальнейшее формование затруднено и даже невозможно вследствие высокой жесткости получаемых паст.

Таким образом, руководствуясь требованием обеспечения максимальной гомогенизации рассматриваемых трехкомпонентных смесей, выявлены их составы (соотношения), при которых возможно образование качественных паст для формования из них сырцовых гранул указанным выше способом. В этой связи для изучения процесса формования паст целесообразно исследовать образцы, приготовленные с соотношением $(m_{\text{ППУ}} : m_{\text{H}_2\text{SO}_4}) : m_{\text{ДСП}} = [1 : (1,2-1,8)] : (0,5-1,0)$.

На прочность получаемых активных углей, как известно [10], могут влиять метод формования сырья. В случае преобладания пластических, процесс экструзии проводится наиболее эффективно. Отличия энергии активации термической деструкции паст показывают изменения при их созревании во времени [132]. Поэтому явилось необходимым исследовать свойства образца в процессе созревания по истечении определённого времени.

Методики приготовления паст и исследования их реологии описаны в разделе 2.2.2. Ниже охарактеризованы реологические свойства пасты, полученной смешиванием компонентов оптимального массового состава сырьевой

композиции (ППУ:H₂SO₄):ДСП = (1:1,6):0,7, свежеприготовленной и вылежанной в течении одной недели в эксикаторе.

Результаты обработки кривых течения образцов пасты в виде величин модулей упругости (E₁) и эластичности (E₂), времени релаксации, пластической вязкости (η₁), предела текучести (P_{к1}), двух видов деформации (относительной (ε) и приведенной (ε')), представленные в табл. 8 и 9.

Таблица 8

Константы для паст состава (ППУ:H₂SO₄):ДСП = (1:1,6):0,7

Время вылеживания пасты	E ₁	E ₂	η ₁	n	λ	Θ	P _{к1}
	МПа	МПа	ГПа·с	·10 ⁻⁶ с ⁻¹	б/р	Сек	кПа
Свеже- приготовленная	1,33	0,33	2,70	7,30	0,80	2700	1,92
1 неделя	1,53	0,50	3,33	7,00	0,66	2400	2,10

Таблица 9

**Деформации и структурно-механический тип паст состава
(ППУ:H₂SO₄):ДСП = (1:1,6):0,7**

Время вылеживания	ε' _{эласт}	ε' _{упруг}	ε' _{пласт}	ε _{упруг}	ε _{эласт}	ε _{пласт}	Тип
	б/р	б/р	б/р	%	%	%	
Свеже- приготовленная	6,1	1,5	0,7	18	73,5	8,5	2
1 неделя	4,0	1,3	0,5	20	69,0	11,0	2

Т.о. обе пасты имеют достаточно высокие значения модулей эластичности, пластической вязкости и упругости. Сравнение полученных показателей с подобными показателями растительного сырья, говорят о значительном превосходстве паст из отходного сырья определенного состава [132].

Таким образом, вывод, практический важный для разрабатываемой технологии, состоит в том, что время вылеживания по отношению к данному виду сырьевых паст не имеет существенного влияния на их структурно-механический тип и, следовательно, не сказывается на качестве формованных образцов, обеспечивая эффективность самого процесса формования. В этой связи, руководствуясь целесообразностью минимизации длительности реализации характеризуемого этапа разрабатываемой технологии, исследование влияния на его продукты длительности вылеживания образцов не представляется необходимым.

3.2.3. Экструзионное формование сырьевых композиций в шнековом агрегате

Массовые отношения $m_{\text{ДСП}}/m_{\text{щелок}}$ меняли в охарактеризованных выше пределах, перерабатывая получаемые пасты в шнековом экструдере при 60 об/мин.

При приготовлении сырьевых паст муку ДСП с кратностью ее доли 0,1 вводили в наиболее плотный из щелоков, полученных при каждом исследуемом отношении $m_{\text{ППУ}}/m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, обеспечиваемом с шагом 0,2 (то есть 1:1,2, 1:1,4, 1:1,6, 1:1,8). Наибольшим количеством добавляемого указанным способом порошка ДСП являлось, как отмечено выше, таковое, не обеспечивающее удовлетворительного формования выходящего из экструдера продукта.

Результаты выполненных наблюдений за смешением и формованием образцов с различными свойствами и составом сырья перед и после формования в шнековом экструдере отражены в табл. 10.

Таблица 10

Результаты гранулирования сырьевых паст в шнековом экструдере

Влияние массового отношения ППУ : кислота		
$\leq 1 : 1,2$	1 : (1,2-1,8)	$\geq 1 : 2,0$
Смачивание происходит не равномерно	Щелок однородный	Гранулы в их массе слипаются
Влияние фракции ДСП		
≤ 100 мкм	≤ 500 мкм	≤ 1000 мкм
Эластичные, прочные гранулы с гладкой поверхностью	Эластичные, прочные гранулы	Формование затруднено гранулы не однородны
Влияние массового отношения щёлок : ДСП		
$\leq 1 : 0,4$	1 : (0,6 - 0,7)	$\geq 1 : 0,8$
Растекающиеся гранулы, не пригодны для работы	Качественные гранулы, формование оптимально	Формование осложнено

Выявлено оптимальное соотношение щелока к муке ДСП [1:(0,6-0,7)], при котором формование не осложнено, происходит равномерно, а на выходе экструдера получаются качественные, гладкие, сухие, прочные стренги (гранулы). Выходящие за эти граничные условия соотношения не пригодны для формования паст в шнековом экструдере: при значениях $\leq 0,4$ гранулы растекаются (получение прочных продуктов не представляется возможным), а при $\geq 0,8$ гранулы на выходе из экструдера рассыпаются.

Руководствуясь высоким качеством гранул и малым сопротивлением сырьевой композиции формованию, в результате исследования, как оптимальная,

выбрана композиция свежеприготовленных сырьевых паст состава ($m_{\text{ППУ}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$):
 $m_{\text{ДСП}} = [1:(1,2-1,8)]:(0,6-0,7)$.

3.3. Установление рациональных условий пиролиза сырьевых композиций

Цель исследований пиролитической переработки сырцовых гранул заключалась в установлении значений ключевых параметров этого процесса, обеспечивающих при минимальных энергетических затратах получение целевых продуктов удовлетворительного качества с максимально возможным выходом.

Принимая во внимание сведения литературных источников [29, 128-130], а так же полученных данных в процессе изучения термографии образцов, исследование влияния ключевых факторов процесса пиролиза, таких как интенсивность нагревания, конечная температура пиролиза и длительность изотермической выдержки, на сочетание показателей качества и выхода целевого продукта проведено в диапазоне температур 500 – 800 °С при длительности изотермической выдержки от 0 до 60 мин. для композиций, содержащих муку ДСП фракций ≤ 500 мкм. Масса навесок сырых гранул в каждом эксперименте составляла $50 \pm 0,1$ г, интенсивность их нагревания – 10 - 20 °С/мин.

3.3.1. Результаты оценочных экспериментов по влиянию состава сырьевой композиции на выход и свойства продуктов пиролиза

Формованные образцы исследуемых паст, содержащие муку ДСП фракции ≤ 100 мкм, подвергали пиролизу непосредственно после приготовления в предварительно выбранных с использованием информации работ [4, 5, 10] условиях: - скорость нагревания 10 °С/мин; - конечная температура пиролиза 800 °С; - изотермическая выдержка при этой температуре 60 минут. Целевой выход, насыпная плотность, суммарный объем пор по воде, четырёххлористому углероду

и объем сорбирующих пор по бензолу явились ключевыми параметрами оценки качества получаемых продуктов (карбонизатов).

Данные, характеризующие объем газов, выделившихся при пиролизе, отражены в таблице 11.

Таблица 11

Объем выделившихся газов пиролиза паст различного состава*

Образец	Соотношение ППУ:H ₂ SO ₄ , вес. ч.	Соотношение щелок:ДСП, вес. ч.	Условное содержание ППУ в пасте, масс. %	Объем выделившихся газов, мл
1	1 : 1,2	1 : 0,6	23,9	3870
2		1 : 0,7	28,4	4820
3	1 : 1,4	1 : 0,6	26,0	4250
4		1 : 0,7	24,5	4150
5	1 : 1,6	1 : 0,6	24,0	3880
6		1 : 0,7	22,6	3720
7	1 : 1,8	1 : 0,6	22,3	3700
8		1 : 0,7	21,0	2350

* относительная погрешность определений 5 %

Графическая интерпретация существа табл. 11, представленная на рис. 17, свидетельствует о наличии четкой закономерности, выражающейся в росте объема выделяющихся газов пиролиза с увеличением массового содержания ППУ в сырьевой композиции. Уравнение кривой, формально описывающее приведенную на рис. 17 зависимость $V=204,45x+0,3033$.

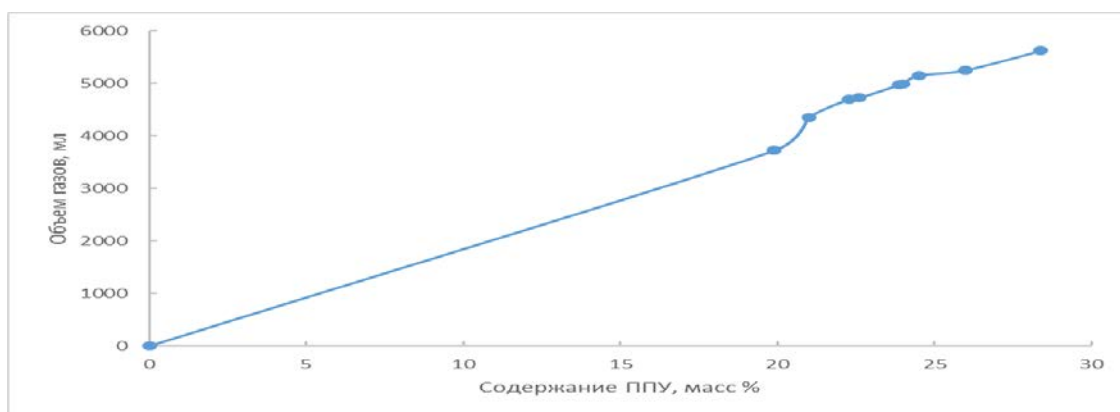


Рис. 17. Зависимость объёма выделившихся газов карбонизации от содержания ППУ в сырьевых композициях

В табл. 12 представлен ряд показателей процессов пиролиза сырьевых композиций в зависимости от массового отношения $m_{\text{щелок}}/m_{\text{ДСП}}$ при различных значениях $m_{\text{ППУ}}/m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$.

Таблица 12

Некоторые показатели процесса пиролиза сырьевых композиций при скорости нагрева 10 °С/мин. с изотермической выдержкой 1 час при конечной температуре 800 °С (относительная погрешность определения - 8 %)

Образец	Соотношение ППУ: H ₂ SO ₄ , вес. ч.	Соотношение щелок: ДСП, вес. ч.	Условное содерж H ₂ SO ₄ в пасте, масс. %	V _{карб.} , масс.%	V _{конд.} , масс.%	V _{газа} , масс.%
1	1 : 1,2	1 : 0,6	42,8	27,56	31,54	40,30
2		1 : 0,7	34,1	27,31	39,33	33,36
3	1 : 1,4	1 : 0,6	36,5	27,15	34,99	37,86
4		1 : 0,7	34,3	27,53	40,13	31,94
5	1 : 1,6	1 : 0,6	38,5	26,87	34,00	39,13
6		1 : 0,7	36,2	28,07	38,90	33,03
7	1 : 1,8	1 : 0,6	40,2	25,39	40,80	33,81
8		1 : 0,7	37,8	26,56	41,55	31,89

Как следует из данных табл. 12, с увеличением содержания муки ДСП в сырьевой композиции выход конденсата и карбонизата увеличивается, а объём выделившихся газов, напротив, уменьшается.

Данные рис. 18 представляют зависимость выхода карбонизата от условного содержания серной кислоты в сырьевой пасте.

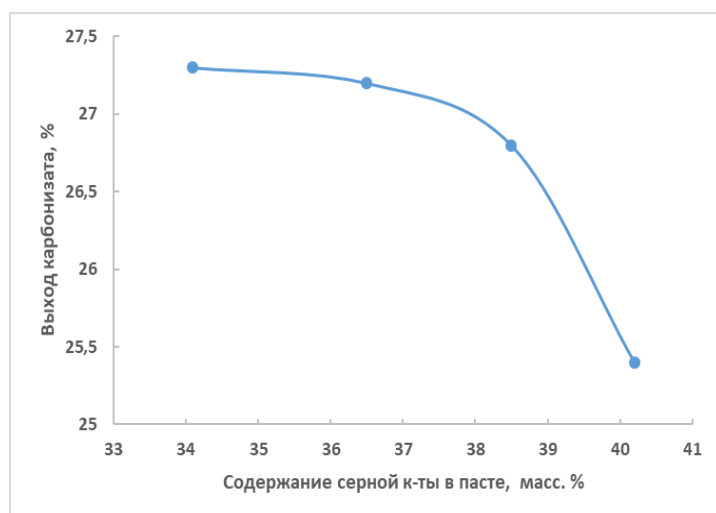


Рис. 18. Зависимость выхода карбонизата от условного массового содержания серной кислоты в сырьевой композиции

Уравнение кривой, формально описывающее приведенную на рис. 18 зависимость, $y = - 0,0217x^3 + 2,3345x^2 - 83,601x + 1025,1$. При увеличении массы (доли) серной кислоты, использованной для приготовления сырьевой композиции, выход карбонизата уменьшается. С учетом представленных наблюдений можно указать, что с увеличением названной доли доля муки ДСП, определяющей величину накопления углерода в целевом продукте пиролиза, уменьшается.

Качество целевых продуктов пиролиза оценивали по ряду основных показателей: объем пор по индивидуальным веществам, суммарный объем пор, выход карбонизата, насыпная плотность продукта.

Объем сорбирующих пор по какому-либо веществу примерно соответствует доле пор с размерами порядка размера молекул адсорбируемого вещества. Так критический диаметр молекул воды равен 0,27 нм, бензола – 0,60 нм, четыреххлористого углерода – 0,69 нм, то есть приведенные размеры молекул могут служить оценкой размеров сорбирующих пор адсорбента [106].

Данные, характеризующие свойства карбонизатов [выход, V_{Σ} - суммарный объем пор по H_2O , $V_{sC_6H_6}$ - объем пор по бензолу, четырёххлористому углероду V_{sCCl_4} - объем пор по четырёххлористому углероду и V_{sH_2O} - по воде.] в зависимости от состава сырьевых композиций, отражены в табл. 13.

Таблица 13

Технические характеристики целевых продуктов пиролиза паст различного состава при скорости нагревания 10 °С/мин. с изотермической выдержкой в течение часа при конечной температуре 800 °С*

Образец	Соотношение ППУ: H_2SO_4 , вес. ч.	Соотношение щелок: ДСП, вес. ч.	$V_{карб.}$, %	$V_s CCl_4$, $см^3/г$	$V_s C_6H_6$, $см^3/г$	$V_s H_2O$, $см^3/г$	V_{Σ} , $см^3/г$
1	1 : 1,2	1 : 0,6	27,56	0,026	0,040	0,119	0,151
2		1 : 0,7	27,31	0,012	0,040	0,097	0,328
3	1 : 1,4	1 : 0,6	27,15	0,009	0,058	0,021	0,343
4		1 : 0,7	27,53	0,018	0,060	0,106	0,329
5	1 : 1,6	1 : 0,6	26,87	0,014	0,060	0,122	0,328
6		1 : 0,7	28,07	0,018	0,060	0,114	0,401
7	1 : 1,8	1 : 0,6	25,39	0,017	0,032	0,141	0,287
8		1 : 0,7	26,56	0,004	0,045	0,131	0,349

* относительная погрешность определений 9 %

Анализ табл. 13 указывает, что наибольшим объемом сорбирующих пор по бензолу обладают образцы с соотношением $(m_{ППУ}:m_{H_2SO_4}):m_{ДСП} = (1:1,6):0,6$ и $(m_{ППУ}:m_{H_2SO_4}):m_{ДСП} = (1:1,6):0,7$. Сравнительные характеристики карбонизатов, полученных пиролизом паст указанных составов, отражены на рис. 19-21.

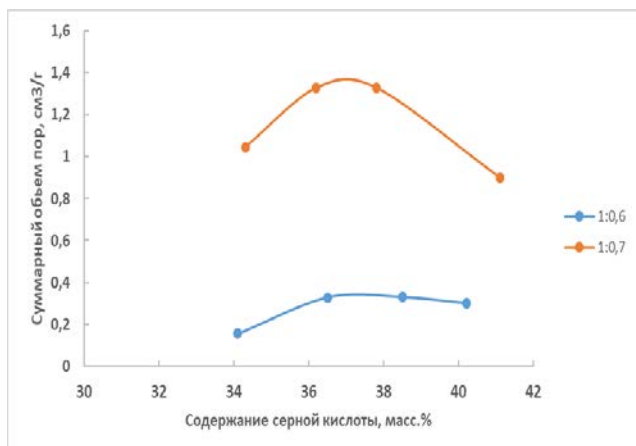


Рис. 19. Зависимость суммарного объема пор карбонизатов от условного содержания серной кислоты в сырьевой пасте при массовых соотношениях $m_{\text{щелок}}:m_{\text{ДСП}}=1:0,6$ и $m_{\text{щелок}}:m_{\text{ДСП}}=1:0,7$

Как видно из рис. 19, у образца с соотношением $m_{\text{щелок}}:m_{\text{ДСП}}=1:0,6$ при увеличении условного содержания кислоты в сырье сначала имеет место небольшой рост V_{Σ} , а затем уменьшение этого параметра. Максимальное его значение соответствует 36 %-ному условному содержанию кислоты в сырьевой композиции. С ростом в последней, доли муки ДСП проявляется тенденция смещения максимума V_{Σ} в сторону увеличения условного содержания кислоты.

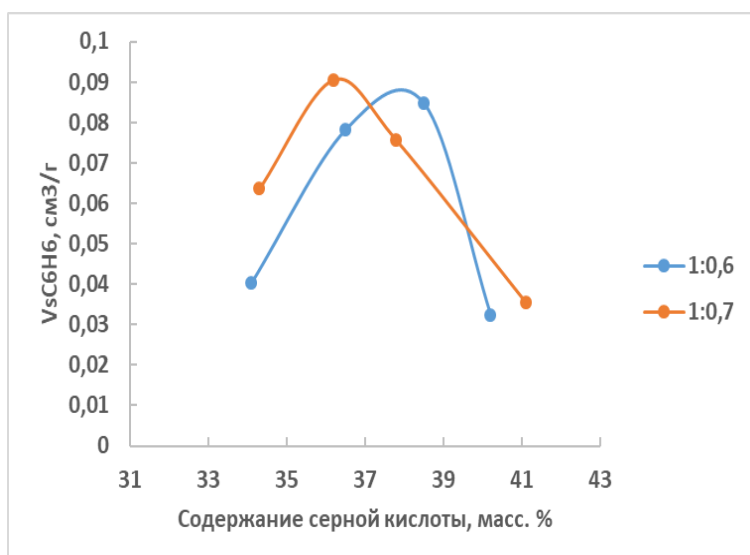


Рис. 20. Зависимость объема сорбирующих пор по бензолу от условного содержания серной кислоты в сырьевой пасте при различном массовом соотношении щелока и ДСП (обозначения как на рис. 19)

Данные рис. 20 свидетельствует, что анализируемая зависимость имеет экстремальный характер с ярко выраженным максимумом. При увеличении условного содержания кислоты в сырьевой пасте на начальном этапе значение $V_{sC_6H_6}$ растет, после чего рост замедляется и затем резко падает. С уменьшением

содержания муки ДСП в сырье максимум $V_{sC_6H_6}$ также смещается в сторону увеличения условного содержания серной кислоты.

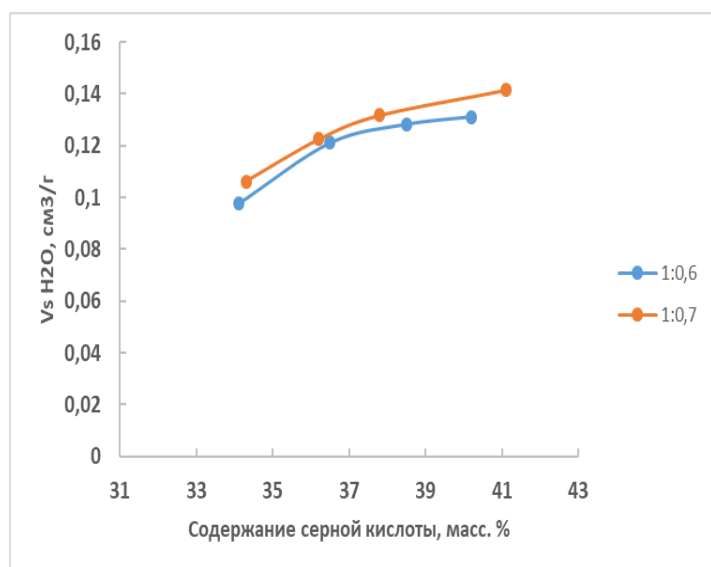


Рис. 21. Зависимость объёма сорбирующих пор по воде от условного содержания серной кислоты в сырьевой пасте (обозначения как на рис. 19)

Как видно из рис. 21, увеличение условного содержания серной кислоты в сырьевой композиции сопровождается практически монотонно замедляющимся ростом объёма сорбирующих пор карбонизата по воде. Несколько большие абсолютные значения V_{sH_2O} свойственны карбонизату, полученному пиролизом сырьевой композиции, характеризующейся соотношением щелока и ДСП = 1:0,7.

Совокупность информации, представленной рис. 19-21, указывает, что повышение содержания муки ДСП с 37,5 % [(1:1,6):0,6] до 41,5 % [(1:1,6):0,7] положительно влияет на пористую структуру получаемых карбонизатов.

Обобщая изложенные выше сведения и преследуя целесообразность обеспечения высокого выхода целевого продукта с удовлетворительным качеством пористой структуры, как следует констатировать в качестве оптимальной сырьевую пасту с составом, выражаемым соотношением $(m_{\text{ППУ}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4}):m_{\text{ДСП}} = (1:1,6):0,7$.

3.3.2. Влияние размера фракции муки ДСП на показатели пористой структуры и прочности карбонизата

Важнейшие показатели качества гранулированных адсорбентов – суммарный объём пор и прочность гранул при истирании – обычно находятся в противоположной взаимозависимости. При фиксированном составе сырьевой композиции их соотношение может определяться как режимом ее пиролиза, так и влиянием фракции муки ДСП.

Данные о влиянии размера фракции муки ДСП, добавляемой в сырьевую композицию ($m_{\text{ППУ}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4}:m_{\text{ДСП}} = (1:1,6):0,7$, на прочность по МИС и на пористость, в режиме пиролиза, выраженном нагревом до 800 °С с интенсивностью 10 °С/мин и изотермической выдержкой при этой температуре в течение часа, представлены в табл. 14.

на показатели пористой структуры и прочности при истирании карбонизатов,

Таблица 14

Технические характеристики карбонизатов, полученных пиролизом паст оптимального состава*

Образец	Фракция ДСП, мкм	Выход, % масс	$V_{\Sigma\text{H}_2\text{O}}$, см ³ /г	V^s , см ³ /г			J_2^{**} , мг/г	$MГ^{***}$, мг/г	P^{****} , %
				$V^s_{\text{C}_6\text{H}_6}$	$V^s_{\text{CCl}_4}$	$V^s_{\text{H}_2\text{O}}$			
1	≤ 100	28,07	0,40	0,060	0,018	0,124	20,01	2,71	92
2	≤ 250	25,77	0,38	0,062	0,090	0,124	19,65	2,65	90
3	≤ 500	26,10	0,40	0,068	0,099	0,225	14,77	2,20	89

* относительная погрешность определения 8 %; ** поглощательная способность по йоду; *** поглощательная способность по метиленовому голубому; **** прочность при истирании

Данные табл. 14 свидетельствуют, что суммарный объём пор по воде полученных карбонизатов слабо связан с размером фракции муки ДСП. Наряду с этим использование крупных фракций муки ДСП весьма положительно сказывается на показателях микропористой структуры карбонизатов – $V^S_{C_6H_6}$, $V^S_{CCl_4}$ и $V^S_{H_2O}$, хотя развитие пористой структуры сопровождается небольшим (от 92 до 89 %) падением прочности карбонизата при истирании, что вполне удовлетворительно согласуется с данными исследований по использованию в качестве сырья для получения активных углей растительных отходов [133, 134]. В целом же, хотя основные показатели пористой структуры карбонизатов и меняются разнопланово в зависимости от размера фракции муки ДСП в сырьевой композиции, доля этих изменений невелика.

Привлечение метода планирования эксперимента для оптимизации разрабатываемой технологии подробно освещено в Приложении 1 настоящей работы. Оценка совместного влияния ряда факторов дала возможность констатировать, что укрупнение фракции ДСП вызывает сокращение выхода жидких продуктов пиролиза.

Таким образом, совокупность результатов анализа данных табл. 14 и цели получения карбонизатов с лучшими техническими характеристиками при минимальных затратах на измельчение сырья (ДСП) в названных условиях пиролиза диктует наибольшую целесообразность переработка паст, содержащих фракцию муки ДСП ≤ 500 мкм.

3.3.3. Влияние уровня температуры на характеристики карбонизатов

В таблице 15 представлена характеристика твердых продуктов пиролиза паст, полученных при оптимальном соотношении сырья ($m_{ППУ}:m_{H_2SO_4}$): $m_{ДСП} = (1:1,6):0,7$, с использованием фракции муки ДСП ≤ 500 мкм, при скорости нагревания 10 °С/мин. Нагрев осуществляли до температуры в печи 500-800 °С, с шестидесяти минутной выдержкой.

Таблица 15

Характеристика твердых продуктов пиролиза паст оптимального состава

Конечная температура, °С:	Выход, % масс	$V_{\Sigma H_2O}$, см ³ /Г	V^s , см ³ /Г			J_2 , мг/Г	МГ, мг/Г
			$V^s_{C_6H_6}$	$V^s_{CCl_4}$	$V^s_{H_2O}$		
500	44,8	0,20	0,020	0,017	0,007	1,33	1,20
600	40,2	0,25	0,039	0,032	0,021	6,92	1,40
700	32,5	0,38	0,071	0,099	0,130	14,00	2,22
800	26,1	0,40	0,068	0,099	0,225	14,77	2,20

* относительная погрешность определений 7 %

Как свидетельствуют данные табл. 15, при температурах пиролиза сырцовых гранул 700–800 °С образуются углеродные матрицы с довольно большим объемом микропор. Наличие максимумов зависимостей показателей сорбирующих пор от температуры вероятно связано с тем, что основное количество летучих соединений выделяется в области 20-500 °С. В температурном интервале от 500 до 700 °С эти процессы замедляются [135]. Однако начинаются сложные пиролитические процессы, в результате которых происходит разрыв алифатических и ациклических связей в полиароматических макромолекулах. При увеличении температуры обработки до 700-800 °С продолжают процессы поликонденсации, в связи с чем теряются O₂, H₂, S и N₂, происходит развитие Суд. микропор и формирование кокса [133].

В целом же заключение об экстремальной зависимости объема сорбирующих пор от температуры карбонизации довольно условно. Эти показатели скорее выходят на плато в температурном диапазоне 700-800 °С, хотя наблюдается некоторое уменьшение пористости карбонизатов при 800 °С, что связано, по-видимому, с выгоранием стенок микропор. Данное явление

фиксировано в научной литературе [136, 137] при пиролизе отходов, а также бурых углей.

Данные табл. 15 указывают на рациональность карбонизации паст оптимального состава в условиях их температурной обработки до 700 °С (60 минут выдержки) при скорости нагрева около 10 °С/мин. и длительности его обработки при этой температуре в течении 60 мин.

3.3.4. Влияние изотермической выдержки

Основные итоги проведенных испытаний по определению длительности влияния уровня температуры окончания процесса пиролиза на выход его целевых продуктов и их поглотительные свойства (в виде величин V_{Σ} , $V_{sC_6H_6}$, V_{sCCl_4} , V_{sH_2O} , J_2 и МГ) отмечены в табл. 16 для образца состава $(m_{ППУ}:m_{H_2SO_4}):m_{ДСП} = (1:1,6):0,7$ при условии нагрева до 700 °С со скоростью 10 °С/мин.

Таблица 16

Технические характеристики карбонизатов, полученных в условиях пиролиза с варьированием времени изотермической выдержки сырьевой композиции $(m_{ППУ}:m_{H_2SO_4}):m_{ДСП} = (1:1,6):0,7$

Показатель	Длительность изотермической выдержки при конечной температуре, мин.:				
	10	20	30	50	60
Выход, %	39,6	38,1	36,0	34,6	32,5
V_{sH_2O} , см ³ /Г	0,067	0,071	0,136	0,134	0,130
V_{sCCl_4} , см ³ /Г	0,032	0,050	0,162	0,145	0,099
$V_{sC_6H_6}$, см ³ /Г	0,022	0,046	0,066	0,069	0,071
V_{Σ} , см ³ /Г	0,25	0,30	0,41	0,41	0,40
J_2 , мг/Г	1,81	5,98	16,24	14,61	14,00
МГ, мг/Г	3,21	3,89	3,50	3,32	2,22

* относительная погрешность определений 5 %

Результаты табл. 16 указывают на достаточно равномерный рост изученных показателей пористой структуры карбонизатов с увеличением длительности изотермической выдержки в пределах 30 минут, однако далее они либо стабилизируются (V_{Σ} , $V_{S_{C_6H_6}}$), либо сокращаются ($V_{S_{H_2O}}$, $V_{S_{CCl_4}}$).

Таким образом, резюмируя проведенное исследование, в качестве рациональных условий реализации процесса пиролиза пасты состава $(m_{ППУ}:m_{H_2SO_4}):m_{ДСП} = (1:1,6):0,7$ следует констатировать интенсивность нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$, конечную температуру $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и длительности изотермической выдержки 30 мин.

3.3.5. Влияние скорости нагрева сырьевой композиции при пиролизе на адсорбционную ёмкость карбонизатов

Практически важным является установление значимости влияния интенсивности роста температуры при пиролизе сырьевых композиций на характеристики карбонизатов. С целью оценки этого фактора выполнена серия экспериментов, в которых скорость карбонизации составляла 5, 10, 15 и $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ при прочих равных условиях.

Ряд технических характеристик карбонизатов, полученных из сырьевой композиции с соотношением $(m_{ППУ}:m_{H_2SO_4}):m_{ДСП} = (1:1,6):0,7$ ее пиролизом с различной скоростью нагрева до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и с последующей изотермической выдержкой в течение 30 мин., иллюстрируют данные табл. 17.

Результаты, приведенные в табл. 17, позволяют сделать вывод, что с увеличением скорости карбонизации объем сорбирующих пор карбонизата по воде уменьшается, тогда как по бензолу и суммарный по воде достигают своего максимума при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$

Технические показатели карбонизатов сырьевых паст*

Показатель	Интенсивность нагревания, °С/мин.:			
	5	10	15	20
B, %	32,1	36,0	37,1	38,0
V _{S H₂O} , см ³ /Г	0,147	0,136	0,137	0,102
V _{S CCl₄} , см ³ /Г	0,151	0,162	0,115	0,113
V _{S C₆H₆} , см ³ /Г	0,048	0,066	0,037	0,035
V _Σ , см ³ /Г	0,380	0,410	0,392	0,390
J ₂ , мг/Г	21,47	19,24	15,09	14,68
МГ, мг/Г	3,40	3,50	5,91	5,74

* относительная погрешность определений 5 %

Адсорбционная активность по йоду убывает с возрастанием скорости нагрева сырья, а адсорбционная емкость по метиленовому голубому принимает максимальное значение при скорости нагрева 15 °С/мин. С увеличением скорости карбонизации выход карбонизата увеличивается.

Совокупность иллюстрируемых данными табл. 17 изменений показателей углеродных остатков пиролиза в зависимости от скорости нагрева сырьевой композиции свидетельствует, что оптимальным значением интенсивности подъёма температуры при пиролизе является величина 10 °С/мин.

Подводя итоги проведенного исследования процесса пиролиза пасты состава (m_{ППУ}:m_{H₂SO₄}):m_{ДСП} = (1:1,6):0,7, можно заключить, что глубина наблюдаемых физико-химических превращений в ходе ее термического разложения определяется скоростью поднятия температуры, конечной температурой процесса и продолжительностью карбонизации при конечной температуре обработки. Рекомендуемые в качестве рациональных условий реализации этого процесса значения технологических параметров, обеспечивающих наиболее возможный выход и максимально возможные при этом поглотительные свойства, являются величиной интенсивности нагревания

сырьевой композиции 10 °С/мин. до 700 °С (выдержка 30мин.), при этом в таблице 18 указаны основные характеристики целевого продукта.

Таблица 18

Технические характеристики карбонизата, полученного в рациональных условиях пиролиза сырьевой композиции

Показатель и его размерность	V_{Σ} , см ³ /Г	V_s H ₂ O, см ³ /Г	V_s CCl ₄ , см ³ /Г	V_s C ₆ H ₆ , см ³ /Г	J ₂ , мг/Г	МГ, мг/Г	П, %	Выход, %
Значение показателя	0,41	0,13	0,162	0,066	16,24	3,50	89	36,0

Полученный карбонизат имеет весьма высокую прочность при истирании (89 %), а характеристика его пористой структуры вполне согласуется с данными работ [4, 82- 85, 138].

На практике при планировании целевых областей, для которых разрабатывается активированный уголь, особое внимание уделяют именно режиму пиролитической обработки сырья. С его помощью можно регулировать прочность при истирании конечного продукта и его пористость [86].

3.3.6. Элементный состав карбонизата сырьевой композиции

Изучение элементного состава карбонизата является неотъемлемой частью исследований. В ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева по нашей заявке определили содержание H₂ в пилотном образце, которое составило 0,8 %, что меньше его наличия (около 4 - 4,8 %) в древесном угле [139]. В этой связи пересчет средних значений массового содержания элементов карбонизата с учетом указанного содержания водорода и с использованием множителя (100-1,1):100=0,989 приводит к величинам (в % масс.), представленным в таблице 19.

Таблица 19

Элементный состав карбонизата сырьевой композиции

	С	N	Н	О	S	Ca	К
Содержание, масс. %	69,40	19,88	0,80	5,89	3,87	0,10	0,06

На рис. 22 приведено электронное изображение поверхности образца карбонизата, подвергнутого пиролизу в тигле печи дериватографа с последующим остыванием при прекращенной подаче азота.

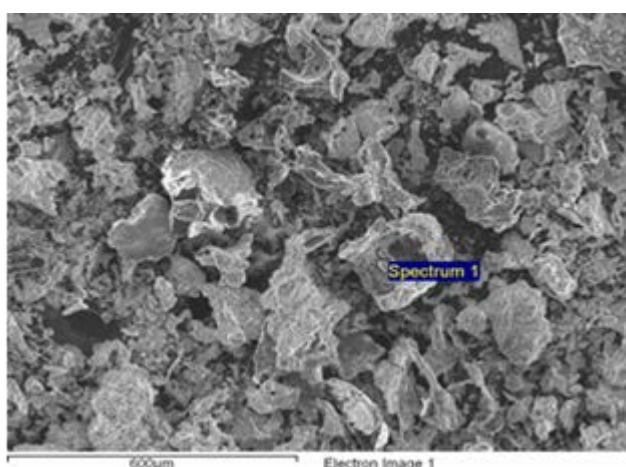


Рис. 22. Микрофотография поверхности образца карбонизата сырьевой композиции, подвергнутого термообработке в тигле печи дериватографа в потоке азота

Представленное на рис. 22 изображение позволяет констатировать, что поверхность образца характеризуют макропоры размером от 8 до 50 мкм. Размер пор этого карбонизата существенно меньше размера пор карбонизата лежалой пасты. Их количество значительно превышает количество таковых лежалой пасты, что позволяет сделать вывод, что поры менее крупных размеров формируются в процессе дополнительной пиролитической обработки образца. В целом поверхность характеризуемого образца представлена разноразмерными фрагментами кускового материала различных неправильных форм с поперечником от 150 до 250 мкм.

Побочные продукты пиролиза - конденсат и неконденсирующиеся газы, оценены лишь в рациональных условиях его реализации.

3.3.7. Побочные продукты и материальный баланс процесса карбонизации сырьевой композиции

Связь выхода неконденсируемых газов пиролиза сырьевой композиции с температурой процесса характеризуют данные рис. 23.

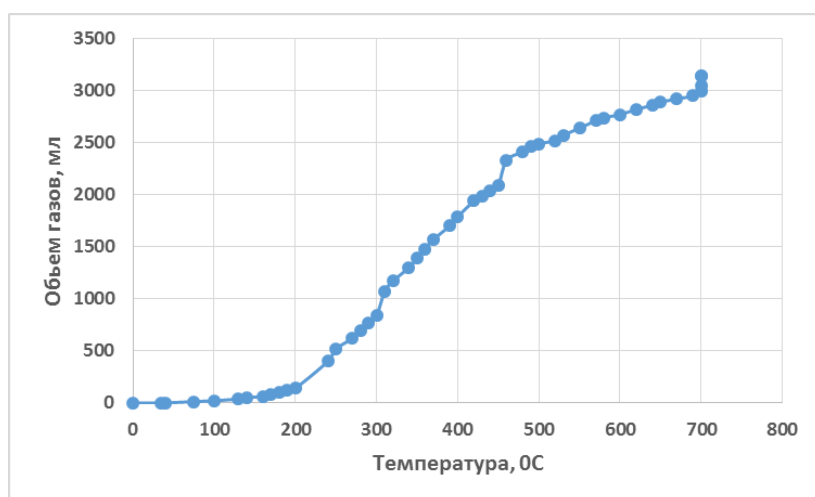


Рис. 23. Зависимость от температуры объёма неконденсируемых газов пиролиза

Уравнение, описывающее кривую зависимости объёма неконденсируемых газов пиролиза от температуры, можно описать следующим уравнением:

$y = -3 \cdot 10^{-5}x^3 + 0,339x^2 - 4,5553x + 76,106$. Скорость выделения газовых продуктов в ходе карбонизации, выражаемая наклоном кривых $V = f(T)$, является показателем интенсивности процесса термической деструкции сырьевой композиции. Удельный объём аккумулированных в аспираторе газов – 120,8 см³/г.

Неконденсированные газы пиролиза определенно содержат некоторое количество горючих компонентов, что подтверждается их возгоранию при поднесении к потоку пламени горелки. Анализ осуществлен методом газовой хроматографии с использованием прибора ЦВЕТ-500М. Идентификация компонентов осуществлена по табличным данным, расчёт концентраций – методом нормировки. Отбор проб осуществлен периодически при повышении температуры в реакторе до 700 °С и поддержании последней постоянной в течение 30 мин. Хроматограммы этих проб представлены на рис. 24.

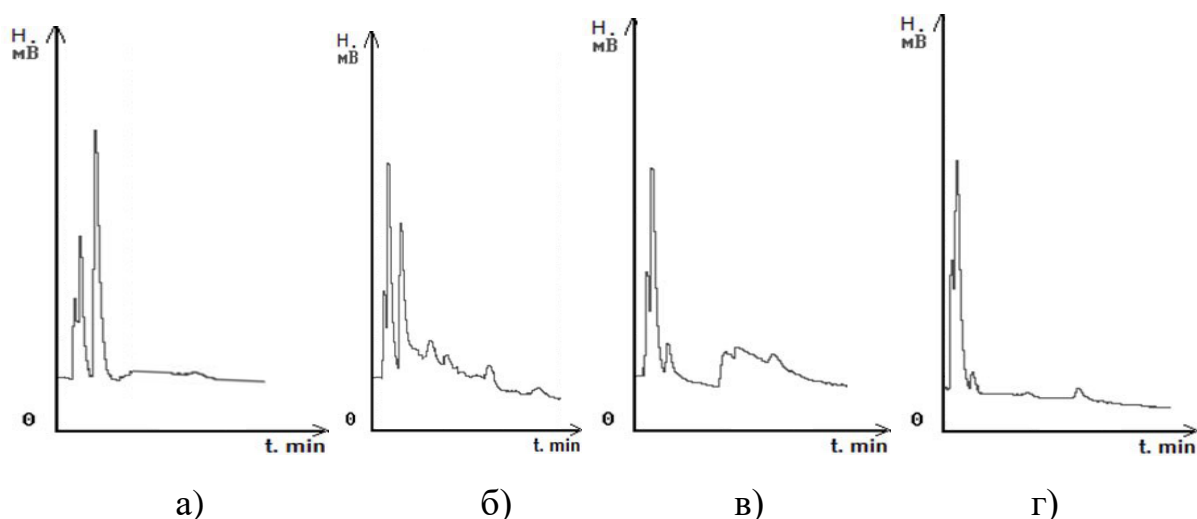


Рис. 24. Хроматограммы проб газов пиролиза: а – 200 °С, б – 500 °С, в – 700 °С, г – 700 °С (30мин), газ-носитель водород

Результаты расшифровки хроматограмм рис. 24, условия выхода и итоги обсчета ее пиков сведены в табл. 20.

Таблица 20

Анализ газов пиролиза сырьевой композиции

Температура, °С	Компонент	Время, мин : с	Высота пика, мВ	Концентрация, об. %
200	н/о	1:29,9	1408,14	34,36
	CO ₂	4:03	2689,86	65,63
500	CH ₄	2:20	4487,62	48,33
	CO ₂	4:31	3480,94	37,49
	C ₂ H ₄	9:35	542,87	4,87
	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₆	12:27	179,13	1,92
	NH ₃	19:51	373,93	4,03
	COS	28:11	310,23	3,34
700	CH ₄	2:21	4636,05	91,24
	CO ₂	4:36	444,75	8,75
700 (после выдержки в теч. 30 мин.)	CH ₄	2:21	4922,41	88,32
	CO ₂	4:37	237,22	4,25
	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₆	12:26	134,02	2,40
	NH ₃	19:54	279,44	5,01

Графическую интерпретацию данных табл. 20 представляет рис. 25.

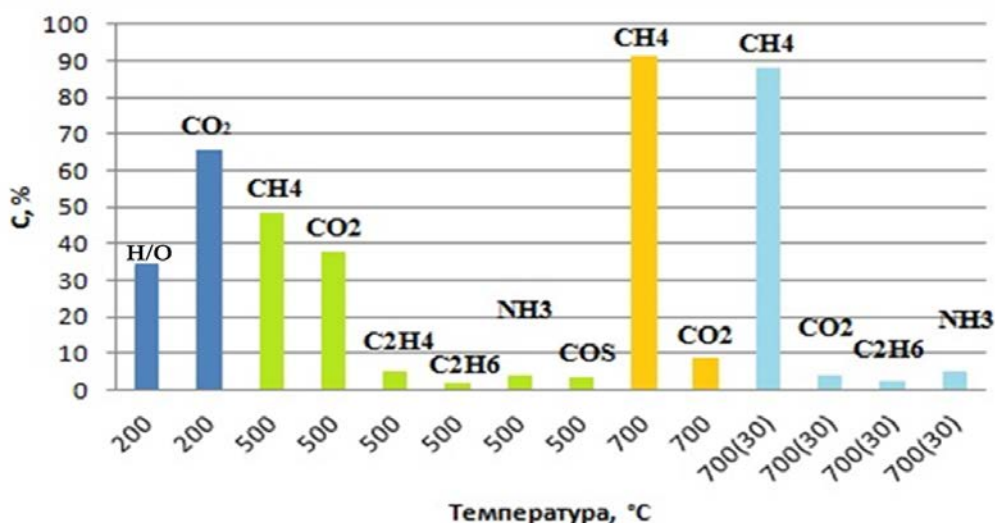


Рис. 25. Изменение состава неконденсируемых газов пиролиза сырьевой пасты в зависимости от температуры процесса

На начальном этапе карбонизации (200 °C) неконденсируемые газы представлены заполняющим систему воздухом, регистрируемым как смесь азота и кислорода, а также диоксидом углерода (CO₂). По данным [126] при данной температуре происходит испарение воды. При 500 °C в газах доминирует CH₄. Суммарная газовая смесь содержит NH₃, углеводороды, COS.

Согласно данным табл. 20 и рис. 25, серу- и азотсодержащие компоненты содержатся в характеризующих газах в сравнительно небольшом количестве - 3,34 и 5,01 об. % соответственно. Полученные результаты указывают на возможность обезвреживания этих газов для частичной компенсации энергетических потерь на производстве. Наряду с этим следует подчеркнуть, что неконденсируемым газам свойственны качественные и количественные различия состава на охарактеризованных этапах реализации процесса пиролиза.

Хроматограммы неконденсируемых газов пиролиза сырьевой композиции, полученные с использованием азота в качестве газа-носителя, приведены на рисунке 26.

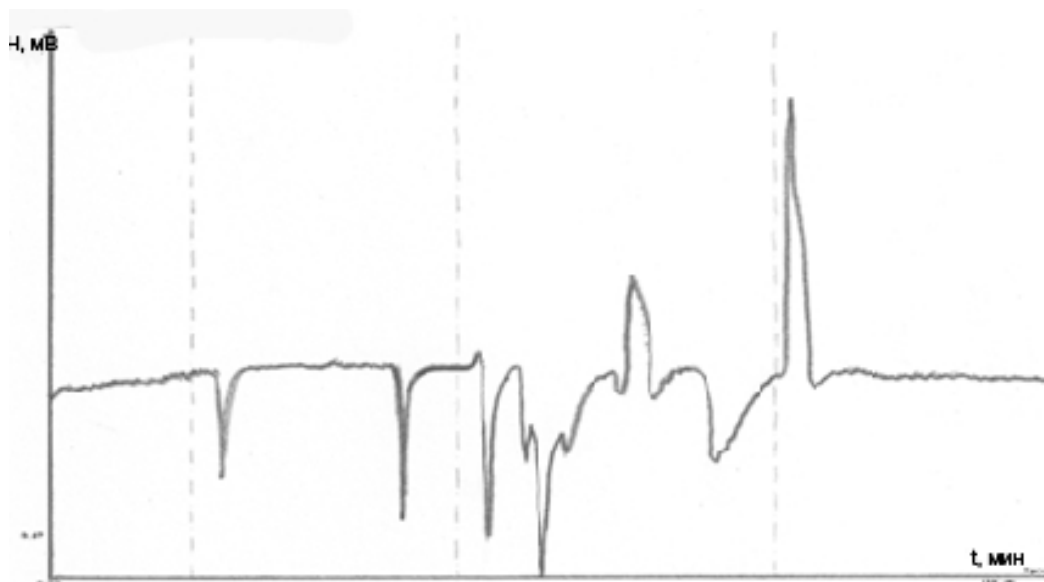


Рис. 26. Пики газовых компонентов в процессе пиролиза сырьевой композиции (газ-носитель азот)

Условия выхода и результаты обсчета пиков хроматограммы сведены в таблице 21.

Таблица 21
Результаты анализа данных хроматограмм рис. 26

Температура, °С	Компонент	Время, мин : с	Высота пика, мВ	Концентрация, об. %
200	CO ₂	4:20	631,33	72,02
350	CO ₂	4:48	915,28	100,00
500	CH ₄	2:55	84,0	15,10
	CO ₂	4:18	995,8	84,90
600	CH ₄	1:49	185,0	39,10
	CO ₂	4:20	736,32	73,98
	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	1,85	169,12	13,92
700	H ₂	1:45	664,7	2,13
	CO ₂	4:20	736,32	83,98

Данные табл. 21 свидетельствуют, что на протяжении всего процесса пиролиза в газах на фоне (N₂) доминирует CO₂, выделяющийся в большом

количестве. При 500-600 °С в них фиксирован метан (15-40 % по объему). Суммарная газовая смесь содержит также H_2 и непредельные углеводороды.

Высокая доля в газах CO_2 может быть частично связана с наличием в составе сырьевой композиции ППУ и продуктов его растворения в H_2SO_4 . Как известно из литературных источников [121, 140], в результате термической деструкции полиуретанов образуется смесь CO_2 , CO , HCN , простых углеводородов, ацетонитрила, пропионитрила, пиррола, пиридина, анилина, бензонитрила и др.

Другим компонентом сырьевой композиции является мука ДСП. Согласно [127, 135], удельные выходы продуктов термического разложения древесины составляют (в %): уголь - 37,83, смола отстойная - 11,79, смола растворимая и другие органические вещества - 8,03, уксусная кислота - 3,5, метанол - 0,88, ацетон - 0,18, метилацетат - 0,01, вода - 22,2, а также газы - всего 14,69 % (в том числе: CO_2 - 10,13, CO - 3,14, CH_4 - 0,59, C_2H_4 - 0,23), потери составили - 0,82 %. Нельзя исключать и влияния на состав неконденсируемых газов (а также конденсата) присутствующих в использованной древесной муке материалов в виде связующих и облагораживающих изделия из ДСП добавок.

Характеризуя неконденсируемые газы пиролиза, следует отметить, что при пиролизе углеродсодержащего сырья в присутствии концентрированной H_2SO_4 , как показано в [141], имеет место выделение в газовую фазу серосодержащих соединений в виде таких продуктов окислительно-восстановительных реакций, как H_2S , SO_2 , SO_3 , COS , CS_2 , элементная сера. Также в водной фазе могут присутствовать такие анионы как SO_4^{2-} , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} .

Анализируя полученные данные, итоги которых отмечены в табл. 20-21, констатировано, что определяемые углеводороды представлены в основном 3 компонентами в порядке убывания концентрации: метан > этан > этен. Относительно высокое содержание горючих компонентов при приравнивании их теплоты сгорания таковой природного газа позволяет путем простых расчетов оценить тепловую энергию сжигания пиролизного газа в 21,75 МДж/м³. При этом

известно, что теплота сгорания природного газа 31,8-35, 6 МДж/м³ [142].

Несомненную важность представляет идентификация компонентов конденсата, выполненная в работе с использованием газового хроматографа с масс-селективным детектором Agilent 5977А комбинированным методом - газовой хроматографии и масс-спектрометрии на хроматомасс-спектрометре, позволяющем не только разделить весьма сложную смесь, но и определить качественные и количественные показатели состава анализируемого продукта.

Хроматограмма образца конденсата представлена на рис. 27.

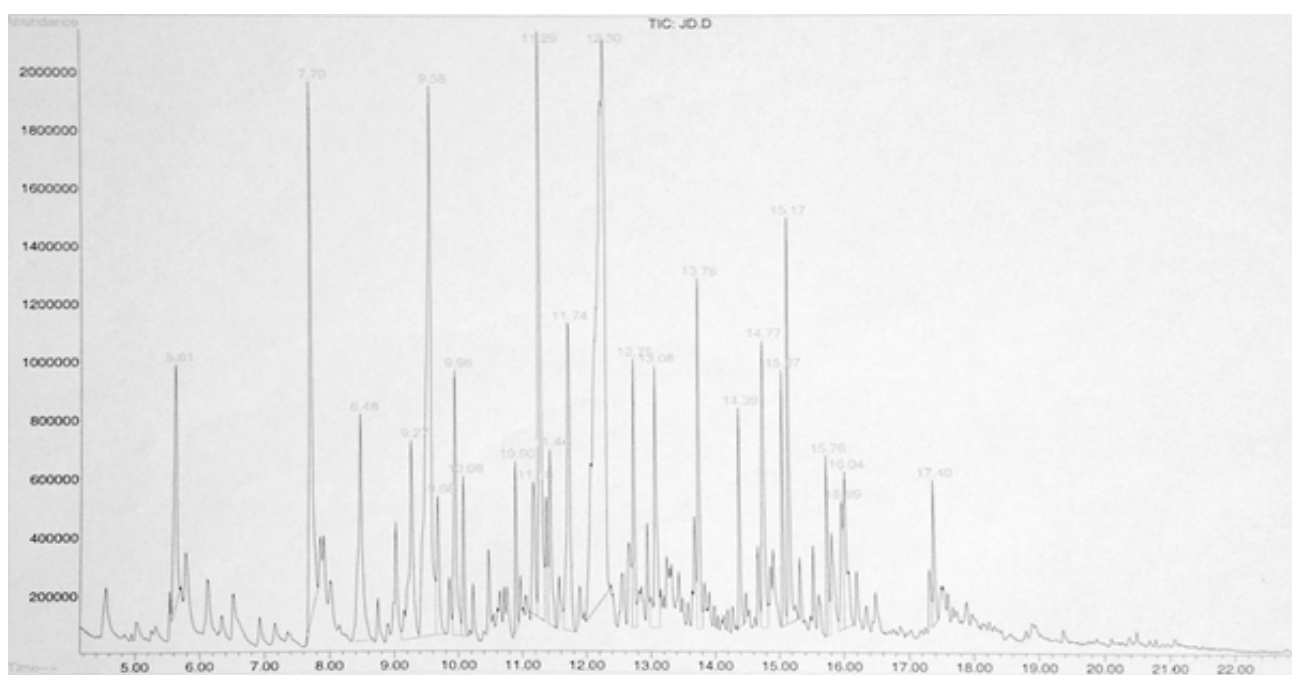


Рис. 27. Хроматограмма конденсата пиролиза сырьевой композиции

Пиролизный конденсат плотностью 0,82 г/см³ (выход 23,5 %) представляет собой мутную, не расслаивающуюся при хранении жидкость светло-коричневого цвета с рН в кислой области - смесь окрашенной водной и смолоподобной органической фаз. Последняя согласно [143] может содержать алкены, спирты, первичные и вторичные амины и иные продукты термодеструкции ППУ и ДСП. Как явствует из хроматограммы на рис. 27, конденсат пиролиза гораздо более сложен по составу, чем неконденсируемые газы. В табл. 22 охарактеризован

состав органических соединений, фиксированных представленной выше (рис. 27) хроматограммой.

Таблица 22

Характеристика пиков хроматограммы конденсата

№ пика	Время удерживания, мин	Высота пика, мВ	Содержание в пробе, об. %
1	5,611	831707	3,146
2	7,704	1846838	6,397
3	8,482	771781	4,032
4	9,266	676658	3,557
5	9,578	1921726	12,285
6	9,679	476380	1,678
7	9,956	907678	3,021
8	10,080	544540	1,360
9	10,899	574524	1,172
10	11,182	458683	1,771
11	11,288	2034530	7,021
12	11,441	591503	1,981
13	11,736	1060702	4,594
14	12,302	1919812	22,589
15	12,744	907683	2,258
16	13,080	884418	3,135
17	13,764	1197236	3,155
18	14,395	738650	1,635
19	14,773	980011	3,435
20	15,073	867248	1,824
21	15,168	1401388	3,637
22	15,757	607047	1,425
23	15,987	436091	1,569
24	16,040	531462	2,161
25	17,402	487138	1,165

Расшифровка данных табл. 22 с привлечением библиотек хроматографа и информации интернета позволила заключить, что в составе конденсата присутствуют (в % об.) следующие органические соединения: 6,397 - пиридин (C_5H_5N), 12,285 - 2-метил-пентандинитрил, 3,021 - 3-метил-2-пиридинамин, 22,589 - карболактам (гексагидро-2Н-азепин-2-он), 3,435 – м-толуамид, 3,637 - N-

метил-п-толуамид. Среди них пиридин и карболактамы представляют собой ценное и основное сырье в синтезе красителей, лекарственных веществ [144] и полиамида-6 (нейлон, капрон) [145] соответственно.

Результаты перегонки конденсата пиролиза представлены в табл. 23.

Таблица 23

Фракционный состав конденсата пиролиза сырьевой композиции

№ фракции	Температура кипения, °С	Массовая доля фракции, %	Примечание
1	96-100	75,06	водная фаза
2	102-105	13,15	фиксированные точки кипения выражены слабо
3	106-110	1,37	
4	111-124	1,53	
5	125-175	0,72	
6	>175	8,17	не перегоняемый остаток (смола)

Графическая интерпретация данных табл. 23, представленная на рис. 28, свидетельствует, что основная масса конденсата улетучивается при температурах до 200 °С.

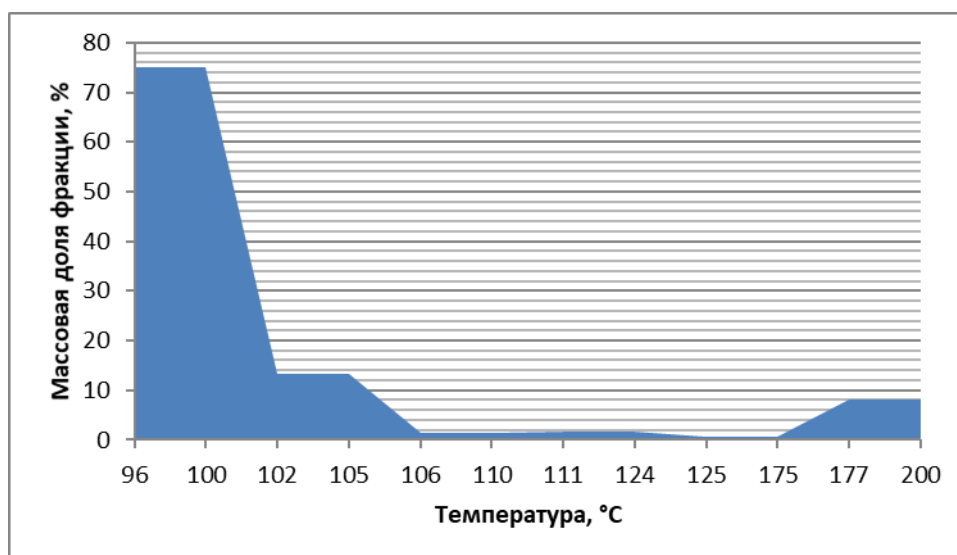


Рис. 28. Диаграмма изменения массовой доли фракций от температуры

Результаты анализа данных табл. 23 и рис. 28 позволяют сделать вывод, что основной составляющей является водная фаза (75,06 масс. %), органическая фаза составляет 23,95 масс.%. Она окрашена в бледно-желтый цвет, прозрачна и имеет $pH \approx 5,5$. не позволяют выделить каких-либо индивидуальных компонентов. Индивидуальных веществ выделены не удалось.

Исходя из состава сырьевой композиции, можно предположить наличие в конденсате пиролиза таких классов соединений, как спирты, кислоты, кетоны, результирующие разложение сырья (муки ДСП, ППУ, серной кислоты, продукты взаимодействия H_2SO_4 с ППУ и ДСП) при нагревании. При пиролизе хвойных пород древесины (а именно их чаще используют в мебельном производстве) в жижке содержатся кислоты (2,9 %), фенолы, спирты, альдегиды, кетоны (0,7 %), наряду с - нелетучими смолистыми веществами - отстойная смола (5,6 %) и растворимая смола (5,0 %). Основной же составляющей жижки является вода (82,3 %) [58].

Для каждой полученной фракции методом высокотемпературного элементного CHNS анализа на приборе Flash 2000 («Thermo Scientific», Венгрия) определено содержание углерода, водорода, азота и серы (таблица 24). Определения выполнены в научно-образовательном подразделении «Лаборатория

инновационных аддитивных технологий» (ЛИАТ) на базе Московского государственного технологического университета «СТАНКИН».

Таблица 24

Элементный анализ (масс. доли) фракций перегонки пиролитического конденсата

№ фракции согласно табл. 23	С	Н	N	S	О
1	2,3	8,8	0,2	-	88,7
2	3,0	5,5	1,3	-	90,2
3	16,2	7,3	15,3	2,0	59,2
4	7,5	4,7	5,7	0,8	81,3
5	5,2	7,3	4,3	0,6	82,6
6	41,1	5,5	8,5	19,2	25,7

Нельзя также исключить, исходя из возможности образования при пиролизе ППУ NH₃ и аминов [146] и их химической активности, возможности обнаружения этих соединений в пиролитическом конденсате.

Низшая теплота сгорания органической части конденсата, оцененная по формуле Менделеева [135] $Q_H = 339,4C + 1257H - 108,9 \cdot (O - S + N) - 25,1 \cdot (9H + W)$ (где С, Н, О, S, W - процентное содержание углерода, водорода, кислорода, серы и влаги соответственно), составляет 118728,2 кДж/кг, что предполагает возможность его использования в качестве топлива или его компонента, связующего для дорожных покрытий и, вероятно, агента защиты древесины от гниения. Для сравнения: теплотворная способность древесины хвойных пород при влажности до 25 % составляет 4435-4445 ккал/кг (18568,46 кДж/кг) [135].

Ориентировочный материальный баланс процесса карбонизации сырьевой композиции по усреднённым массам продуктов (данные 5 идентичных опытов, масса газов оценена по разнице) характеризуют данные табл. 25. Исходя из литературных данных по усредненному составу газов [58], а также применяя закон Авогадро, оценены объемы газов при нормальных условиях (н.у.), а также их массу с учетом пересчета $[49,6 - (49,6 \cdot 0,0868) = 45, 29\text{г}]$.

Материальный баланс стадии карбонизации

Приход, г	Расход, г
Сырье: Паста	Продукты: Карбонизат 17,85 Конденсат 11,65 Неконденсирующиеся парогaзы 19,60 Потери 0,50
Итого: 49,60	Итого: 49,60
Приход, % масс.	Расход, % масс.
Сырье: Паста	Продукты: Карбонизат 36,00 Конденсат 23,50 Неконденсирующиеся парогaзы 30,60 Потери 1,0
Итого: 100,00	Итого: 100,00

Целевой продукт пиролиза сырьевой композиции - карбонизат (его выход равен 36,0 масс. %) представляет собой ровные гранулы цилиндрической формы размером 1 x 0,3 см темно-серого цвета с металлическим отблеском. Насыпная плотность 0,52 г/см³, прочность при истирании по МИС - 89 %.

3.4. Активация образцов

Карбонизат сырьевой композиции оптимального состава [(m_{ППУ}:m_{H₂SO₄}):m_{ДСП} = (1:1,6):0,7]. Исследования выполнены при изменении скорости нагревания в пределах 15-25 °С/мин. с обеспечением конечных температур 750-850 °С и времени изотермической выдержки при этих температурах 10-60 мин. при удельном расходе водяного пара 8-10 г на 1 г целевого продукта с целью констатирования рациональных условий воздействия на карбонизат.

В табл. 26. приведены полученные значения пористости ДПУ, полученные при оценке влияния интенсивности нагрева образца в реакторе лабораторных масштабов. Начальные условия проведения активации для выявления наиболее рациональной скорости нагрева, выбраны с учетом выполненных термографических исследований, охарактеризованных выше, а также литературных данных [4, 10, 11, 147]: конечная температура процесса – 800 °С (время выдержки 60 мин), удельный расход пара 8-10 г на 1 г активированного угля.

Таблица 26

**Влияние интенсивности нагрева карбонизата
в процессе активации водяным паром**

Характеристика	Значение при скорости нагрева в °С/мин.:		
	15	20	25
Обгар, %	59,72	60,07	62,00
V_{Σ} , см ³ /г	0,765	0,78	0,77
V_{H_2O} , см ³ /г	0,20	0,21	0,20
V_{CCl_4} , см ³ /г	0,39	0,39	0,38
$V_{C_6H_6}$, см ³ /г	0,40	0,41	0,40
J_2 , мг/г	54,30	56,50	53,90
МГ, мг/г	110,50	120,90	115,81

Анализа данных таблицы 26 позволяет сделать вывод, что интенсивность нагревания в изученном интервале слабо влияет на анализируемые показатели получаемых активных углей. Руководствуясь характером изменения совокупности изученных величин, следует констатировать целесообразность активация карбонизата при его нагревании с интенсивностью 20 °С/мин.

Данные о пористой структуре активных углей ДПУ, полученных при различных температурных условиях, представлены в таблице 27.

Сводная таблица основных характеристик структуры пор АУ

Образец		Обгар, %	Сумм. объем пор активата V_{Σ} , см ³ /г	Объем пор по индивидуальному веществу V_S , см ³ /г			Сорбц. активн. карб. по йоду F, мг/г	Адсорб. активн. активата по МГ Амг, мг/г
				°С	мин	H ₂ O		
750	10	20,0	0,459	0,2373	0,1900	0,2000	7,2	6,51
	30	27,2	0,588	0,2391	0,1958	0,2649	18,0	7,29
	45	37,2	0,608	0,2388	0,2300	0,3400	18,9	46,3
	60	53,1	0,830	0,2673	0,2980	0,3646	28,1	75,4
800	10	53,5	0,651	0,2673	0,2038	0,3321	39,9	50,59
	30	57,7	0,660	0,2160	0,2900	0,4070	55,5	50,45
	60	60,0	0,777	0,2087	0,3906	0,4066	56,5	120,90
850	10	57,0	0,808	0,2156	0,4200	0,3000	49,9	86,59
	30	64,5	0,860	0,2341	0,4263	0,4070	58,5	150,45
	60	74,7	0,900	0,2041	0,4300	0,4550	100,0	233,20

Данные табл. 27 свидетельствуют о развитии в целевом продукте с прогрессирующей активацией карбонизата как величины V_{Σ} , так и других изученных показателей пористой структуры (кроме V_{SH_2O}), сопровождаемом сокращением выхода целевого продукта. При этом факт уменьшения значения V_{SH_2O} указывает на деградацию микропор размером $\leq 1,5$ нм, сопровождаемую их трансформацией в поры больших размеров. Совокупность этих обстоятельств определяет целесообразность выдержки обрабатываемого материала при 800 °С в диапазоне 30-60 мин., определяющем обычно практикуемые величины выхода

целевого продукта на базе древесных отходов, хотя отражаемые данными тенденции указывают на принципиальную возможность получения активных углей с меньшим выходом, но с более высокими показателями V_{SCCl_4} , J_2 и МГ.

Увеличение температуры активации сверх $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ сокращает выход целевого продукта, его прочность и наличие в нем микропор, одновременно приводя к существенному росту поглощения J_2 и МГ. Однако дальнейшее увеличение температуры процесса активации (свыше $850\text{ }^{\circ}\text{C}$) не представляется необходимым из экономических и практических соображений, т.к. обгар составит свыше 75 %. Ансамбль соображений практического и экономического плана позволяет полагать условия процесса активации $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ (выдержка 60 мин.), интенсивность нагревания $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в качестве близким к рациональным. Полученный в этих условиях активный уголь представляет собой гранулы цилиндрической формы размером $0,5 \times 0,2$ см черного цвета. Насыпная плотность $0,32\text{ г}/\text{см}^3$, прочность при истирании по МИС около 70 %. Ряд технических характеристик этого продукта, названного ДПУ (древеснополиуретановым), представлен в табл. 28.

Таблица 28

Характеристика ДПУ*

	$V_{SC_6H_6}$, см ³ /г	V_{SCCl_4} , см ³ /г	V_{SH_2O} , см ³ /г	V_{Σ} , см ³ /г	J_2 , мг/г	МГ, мг/г
Значение показателя	0,46	0,43	0,20	0,90	100,0	233,2

* прочность при истирании по МИС около 70 %, выход (%) по отношению к сырьевой композиции 10,2

** влагосодержание сырьевой композиции 32 %, величина обгара 75 %

Резюмируя полученные данные можно сделать вывод о том, что получение АУ из фрагментов утильной мебели на базе компонентов ТБО/ТКО в виде фрагментов ДСП и ППУ, а также H_2SO_4 в условиях, обеспечивающих

рациональный баланс удовлетворительного выхода и достаточно высоких поглотительных свойств получаемых углей (сорбентов) по сравнению с таковыми, полученными из иных отходов [4, 10, 11, 133, 147]. Активный уголь ДПУ обладает комплексом свойств, обещающих ему при условии организации промышленного производства конкурентоспособность на современном рынке углеродных адсорбентов. Необходимо отметить так же возможность вовлечения существенной части твердых бытовых/коммунальных отходов в производство адсорбентов.

3.4.1. Пористая структура целевых продуктов термической переработки сырьевой композиции

Для сопоставления физико-химических характеристик и оценки эксплуатационных свойств активных углей важную роль имеет информация о параметрах их пористой структуры: объеме и размерах пор, распределении их по размерам и т.п. [10]. С этой целью с использованием специального оборудования ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева (установки ASAP 2020 Micromeritics) изучены изотермы низкотемпературной адсорбции азота образцами полученных карбонизата и активных углей с обгаром 50, 60, 70 и 75 %.

По десорбционным ветвям соответствующих изотерм определены объемы мезопор (с размером 1,6-50 нм) и определено распределение пор по размерам по методу Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖ) [148]. Показатели пористой структуры (удельная поверхность, объем микропор ($V_{ми}$), объем мезопор ($V_{ме}$), характеристическая энергия адсорбции (E_a)) оценены с привлечением теоретических представлений Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), Дубинина-Радущкевича (Д/Р) и Дубинина-Астахова (Д/А) [34, 105], объем сорбционного пространства по бензолу (W_s) определен эксикаторным методом [105].

На рис. 29 в качестве иллюстрационного примера представлены изотермы, полученные при исследовании карбонизата.

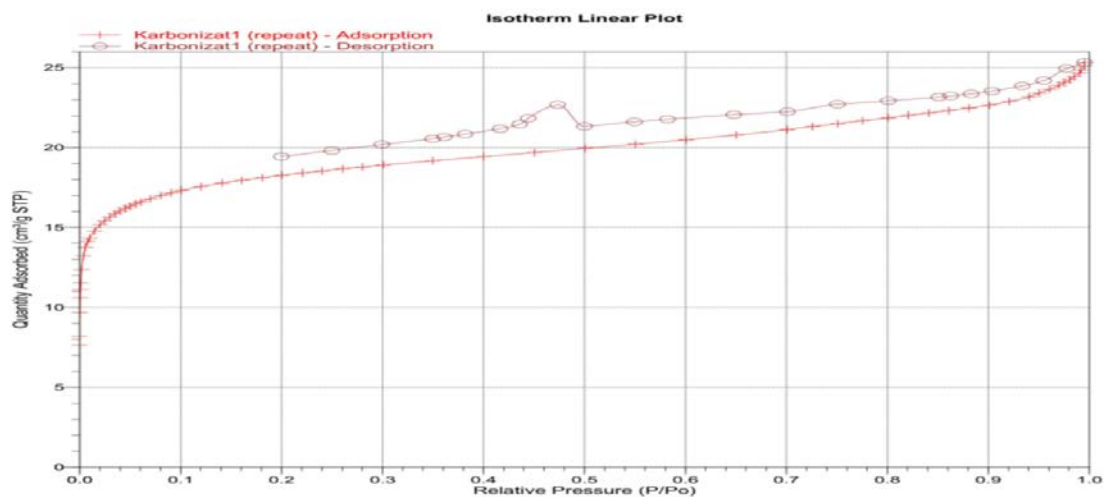


Рис. 29. Изотермы адсорбции - десорбции азота при 77 К образцом карбонизата

Как очевидно из данных рис. 29, по известной классификации BDDT изотерма адсорбции принадлежит к четвертому структурному типу [107]. Такой вид изотерм по классификации Дубинина М.М. [149] обычно свойствен твердым телам, имеющим мезопоры. Карбонизат характеризуют крутая форма изотермы в области малых относительных давлений азота и выраженный гистерезис, петля которого разомкнута. Первая из этих особенностей свидетельствует о сильном взаимодействии адсорбента с адсорбатом. Нетипичным для основной массы адсорбентов является затруднение процесса десорбции и наличия мезопор. Подобное явление отмечено в работах [11, 112]. В работах [150, 151] его связывают с хемосорбцией азота.

Обычно при проведении названных измерений имеет место физическая адсорбция, когда поглощаемый азот фиксируется на поверхностных участках испытуемого образца любой химической природы [152]. Не следует этому ситуация (рис. 29), обусловленная вероятным наличием на поверхности карбонизата кислотных центров, могущих взаимодействовать с азотом, молекулы которого обладают квадрупольным моментом [153].

Детальная информация по равновесию в изученных системах «азот-адсорбент» представлена в приложении 3.

Изотермы адсорбции азота всеми образцами полученных активных углей ДПУ принадлежат к IV типу согласно классификации BDDT [107]. Характерным признаком изотерм данного вида является наличие петли гистерезиса (H4 типа) в поле десорбции с относительным давлением выше 0,5, что связано с капиллярной конденсацией в мезопорах [154]. Все изотермы характеризуют замкнутые петли гистерезиса, что, вероятно, связано с блокировкой центров карбонизата, химически активных в отношении азота, продуктами его деструкции в процессе активации, как это отмечено в работах [150,151]. Сравнение изотерм для образцов карбонизата и активных углей указывает на возрастание адсорбционной способности последних (на порядок для угля ДПУ с обгаром 75 %), обусловленное изменением как объема и структуры пор, так и, по-видимому, свойств поверхности этих материалов. Отмечены линейные участки изотерм. При этом с ростом равновесного давления увеличивается и величина адсорбции. Переход к этим линейным участкам для активных углей менее резок, чем у карбонизата.

Эти обстоятельства свидетельствуют об определенной трансформации существа сорбционного процесса, связанной в первую очередь с полимолекулярной адсорбцией в области средних заполнений, реализующейся лишь при наличии в адсорбенте мезопор. Действенность этого свидетельства подтверждают представленные на рис. 30 кривые распределения пор по размерам, наглядно демонстрирующие названную трансформацию структуры пор карбонизата при его прогрессирующей активации и отражающие состояние первичной и вторичной супрамолекулярной структуры характеризуемых объектов.

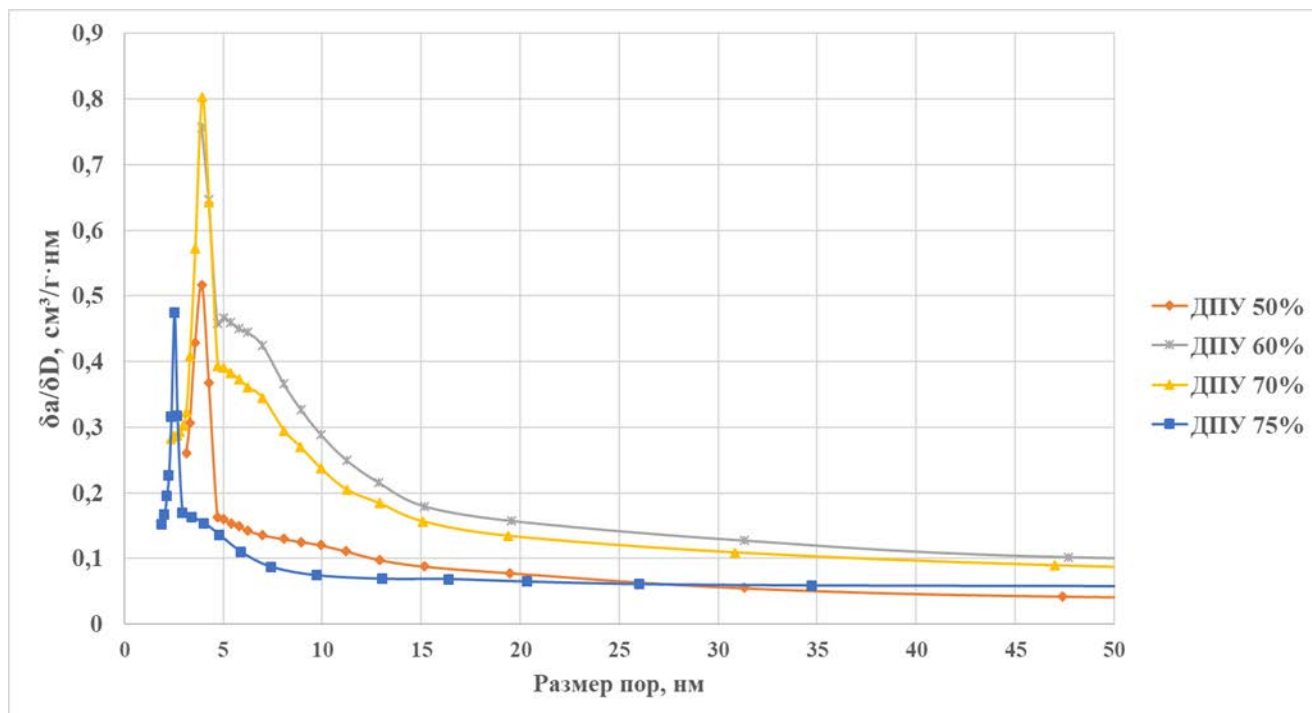


Рис. 30. Дифференциальные кривые распределения мезопор активных углей ДПУ с обгаром 50, 60, 70 и 75 % по размерам

Анализ представленного распределения пор по размерам в целом указывает на примерную равномерность характера мезопористой структуры изученных образцов активных углей в интервале $\sim 15-50$ нм, вырождающуюся с ростом обгара адсорбента. Область меньших размеров характеризует выраженная тенденция сокращения величины (объема, площади) пиков и смещения максимумов их кривых распределения в диапазоне $\sim 2,5-4,5$ нм в сторону меньших размеров с увеличением обгара получаемого активного угля. При этом при величине обгара 75 % максимум пика соответствует $\sim 2,5$ нм.

Таким образом, характеризуемую трансформацию можно интерпретировать как обусловленный возникновением и развитием новых пор в массе карбонизированного материала процесс упорядочивания его пористой структуры при прогрессирующей активации.

Как следует из полученных в работе данных, при некотором наличии мезопор в карбонизате (рис. 2.2 приложения 2), таковые в значительном количестве присутствуют в активных углях.

Очевидно, что процесс активации сопряжен как с трансформацией переходных пор карбонизата, так и с образованием в активном угле новых мезо- и микропор, а также с выгоранием стенок между последними.

Эволюцию пористой структуры продуктов термообработки сырьевой композиции, полученных в рациональных условиях характеризуют данные табл. 29. Анализ данных табл. 29 позволяет дополнить сделанные выше выводы: прогрессирующая активация сопряжена с перестройкой пористой структуры образующегося активного угля, выражающейся не только в увеличении объема микро- и мезопор, но и одновременно в некотором сокращении объема макропор. Преобладание же сорбирующих пор при этом не меняется.

Таблица 29

Сравнительная характеристика пористой структуры целевых продуктов

Показатель	Карбо- низат	Активный уголь ДПУ с обгаром, %:			
		50	60	70	75
T (°C) / τ (мин.)	700/30	750/60	800/60	850/30	850/60
Суд *по БЭТ, м ² /г	68	810	850	996	1047
V _{мезо} **, см ³ /г	0,0018	0,180	0,370	0,380	0,200
V _{микро} (Дубинин- Радущкевич), см ³ /г	0,0279	0,330	0,350	0,400	0,460
V _{микро} (Дубинин- Астахов), см ³ /г	0,0303	0,300	0,340	0,380	0,440
V _Σ , см ³ /г	0,1800	0,740	0,800	0,800	0,800
W _S , см ³ /г (по C ₆ H ₆)	0,066	0,365	0,407	0,407	0,455
Характеристическая энергия адсорбции E _а ,, кДж/моль	19,89	19,40	17,20	17,50	20,85
Выход***, %	36	17,0	13,6	10,2	9,0

* по БЭТ, **ВН метод (десорбционная ветвь изотермы) [148], ***по отношению к сырьевой пасте (влагосодержание пасты 32 %)

Информация настоящего раздела и приложения 3 свидетельствует, что равновесие низкотемпературной адсорбции азота (как для карбонизата, так и для активных углей с обгарами 50-75 %) удовлетворительно описывается моделями как Дубинина-Радушкевича, так и Дубинина-Астахова, а картины пористой структуры, оцененные по этим моделям, близки: величина объема микропор отличается в среднем на 3,0 - 9,0 %.

Как известно, молекула бензола имеет гораздо больший размер, по сравнению с молекулой азота, поэтому они не могут заполнить поры, размеры которых субмолекулярны [151]. В табл. 29 отмечено некоторое различие в величинах сорбционного объема W_S (по C_6H_6) с объемом микропор по азоту.

Разноплановость во влиянии микро- и мезо- пор в развитии суммарной пористости указывает на целесообразность выбора условий процесса активации, ориентированных на задачи прикладного использования получаемых активных углей.

3.4.2. Элементный состав активных углей ДПУ

Элементный состав активного угля, с обгаром 75 %, выполненный в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, представлен в табл. 30 и 31.

Таблица 30

Элементный состав активного угля в объеме

Элемент	Весовой, %	Атомный, %
C	89,47	93,72
O	8,65	5,49
N	0,73	0,30
Al	0,12	0,05
Mg	0,03	0,01
S	0,97	0,43
Итоги	100,0	100,0

Элементный состав поверхности активного угля

Элемент	Весовой, %	Атомный, %
C	88,14	92,81
O	8,17	5,59
N	1,28	0,64
S	0,97	0,29
Al	0,16	0,11
Ca	0,58	0,23
Fe	0,43	0,10
Mg	0,27	0,23
Итого	100,0	100,0

Сравнение элементного состава активного угля с карбонизатом (табл. 19) показывает, что содержание углерода закономерно возрастает. Основной составляющей активного угля, как в объеме, так и на поверхности, является углерод (около 89 % от общей массы). Содержание кислорода также повышается до ~ 8 %, при этом азота сократилось с 24,7 до 1,28 %. Повышенное содержание кислорода свидетельствует о наличии поверхностных оксидов. При этом, исходя из исследований Боема [110], можно предположить наличие карбоксильных и фенольных групп, которые часто присутствуют в эквивалентных количествах. Полученные активные угли характеризует зольность, достигающая 13 %, что согласуется с данными для активных углей, полученных из лигнин-целлюлозного сырья [155, 156].

3.4.3. Материальный баланс процесса активации

Примерный материальный баланс процесса активации установлен в специально выполненном эксперименте с навеской карбонизата 4,06 г. при ее обработке с удельным расходом водяного пара 8 г на 1 г целевого продукта в названных выше рациональных условиях с обеспечением обгара 70 %.

С учетом литературных данных, в составе неконденсированных газов, отмечены этен, метан, водород и диоксид углерода, причем в равных количествах [10]. Применяя к этим данным закон Авогадро масса этих газов в сумме составит около 5,18 г.

Полученные данные сведены в табл. 32.

Таблица 32

Ориентировочный материальный баланс стадии активации

Приход (сырье):	г	% масс.	Расход (продукты):	г	% масс.
Карбонизат	4,06	25,0	Активный уголь	1,22	7,67
Водяной пар	12,20	75,0	Конденсат	10,50	66,04
			Неконденсирующиеся парагазы	5,18	26,29
Итого:	16,26	100	Итого:	16,90	100

Анализ таблицы 32 показывает, что расхождение по статьям составило всего 0,64 г, что является вполне удовлетворительным.

3.4.4. Побочные продукты операции активации

Побочные продукты парогазовой активации водяным паром оценены в процессе производства ДПУ в названных выше рациональных условиях.

Паровой конденсат операции активации карбонизата, аккумулированный к ее завершению, прозрачен, показатель ОУ 50, рН ~7,5, плотность конденсата составила 1 г/см³. Эти данные определяют потенциальную возможность ее использования для производства водяного пара для собственных производственных нужд.

На рисунке 31 показаны результаты выполненного газохроматографического анализов проб газов, неконденсированных в процессе активации.

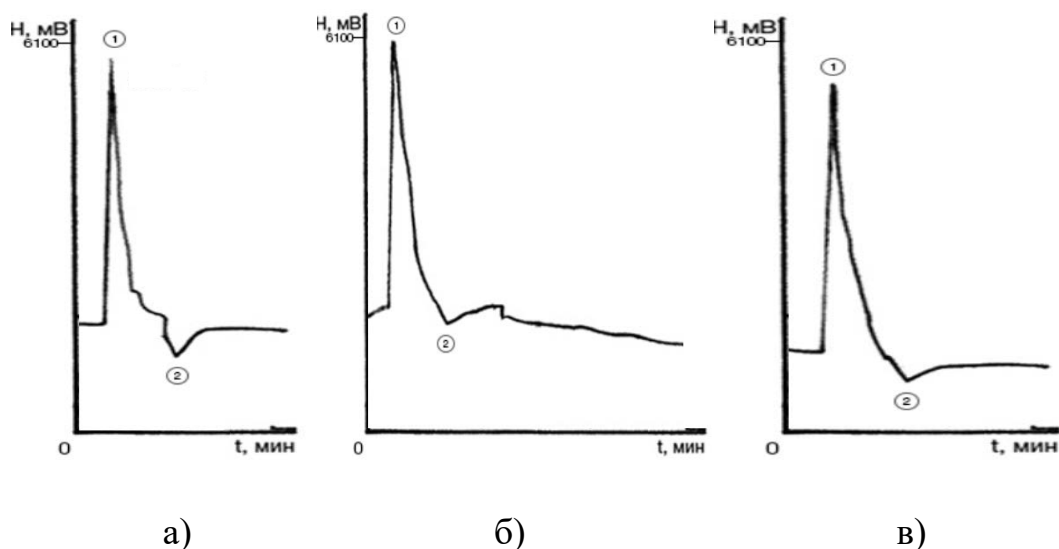


Рис. 31. Хроматограммы отобранных при различных температурах проб (а - 650 °С, б - 750 °С, в - 800 °С) в процессе активации.

В табл. 33 охарактеризованы принадлежности пиков хроматограммы рис. 31 и объемная доля газов в испытуемой пробе.

Таблица 33

К расшифровке данных рис. 31

Температура процесса, °С	№ пика	Газ	$H_{\text{пика}}$, мВ	Доля газа, об. %
650	1	H ₂	5465,05	23,11
	2	CO ₂	248,54	39,00
750	1	H ₂	5438,31	32,16
	2	CO ₂	376,34	30,82
800	1	H ₂	5987,45	39,81
	2	CO ₂	376,43	21,89

Данные табл. 33 согласуются с литературными данными [157, 158], что может позволить обезвреживать газы активации при избытке воздуха 5 % до CO₂ и H₂O, а тепло образующихся дымовых газов использовать для получения активирующего водяного пара.

3.5. Эксплуатационные свойства активного угля ДПУ

Поглотительная способность активного угля ДПУ сопоставлена в плане его прикладного использования с таковой активных углей на древесной и каменноугольной основе.

3.5.1. Оценка выщелачивания в дистиллированной воде и ионообменной способности активного угля ДПУ

Удобная для сопоставления и достаточно детальная информация о свойствах активного угля на древесной/растительной основе изложена в работе [14, 112], где представлены характеристики активного угля, полученного из оболочек бобовых стручков. Ряд показателей его пористой структуры и таковой угля ДПУ представлен в табл. 34.

Таблица 34

Сравнительная характеристика активных углей

Параметр	ДПУ	Уголь из оболочек бобовых стручков	ОУ-Б
Уд. поверхность (по БЭТ), m^2/g	996	258	-
Сумм. объем пор, $V_{сумм.}, cm^3/g$	0,80	0,21	0,7-0,8
$V_{микро}^b, cm^3/g$	0,40	0,08	0,28-0,29
$V_{мезо}^b, cm^3/g$	0,38	0,01	0,13-0,18
pH водной вытяжки	10,00	10,70	4-6
pH _{тнз} (pH точки нулевого заряда)	6,70	11,90	-
Массовая доля водорастворимой золы, %	2,10	1,98	-

a - изотерма адсорбции; b - ВН метод

В соответствии с приведенным в табл. 34 значением рН точки нулевого заряда ($pH_{\text{тнз}}=6,70$), указывающим на характер поверхности активного угля, уголь ДПУ является основным адсорбентом. Активные угли с гетероатомами (такими как O, S и N) могут иметь поверхностные функциональные группы, а значит и ионообменные свойства, которые определяют согласно [159] кислотно-основным титрованием. Результаты такого титрования представлены в табл. 35.

Таблица 35

Ионообменные свойства активного угля ДПУ

Раствор для определения	СОЕ, ммоль-экв/г	
NaOH	СОЕ _к	1,2
H ₂ SO ₄	СОЕ _а	3,4

Идентификация и количественное определение кислородсодержащих групп сопоставляемых адсорбентов выполнены с использованием метода Боема [110]. Результаты определений наряду со сравнительной характеристикой пористой структуры этих адсорбентов представлены в табл. 36.

Таблица 36

**Кислородсодержащие поверхностные группы (ммоль-экв/г)
сопоставляемых углей**

Показатель	ДПУ	Уголь из оболочек бобовых стручков
Кислотные группы ^а :		
Фенольные	1,10	0,21
Карбоксильные	1,18	1,52

а - метод Боема

Анализ данных табл. 35 и 36 позволяет заключить, что поверхность активного угля ДПУ имеет небольшое количество основных групп по сравнению с активным углем на основе бобовых стручков. Активный уголь ДПУ в большей степени проявляет анионообменные свойства. При этом величина его СОЕ_а

превосходит таковую активных углей, полученных из технического лигнина (1,0 ммоль-экв/г) [160], однако уступает этому показателю синтетических ионитов с сульфо- и карбоксильными группами (4,7 ммоль-экв/г), но сопоставима с ним для ионообменных смол с аминогруппами (3,8 ммоль-экв/г) [2].

3.5.2. Кинетика и равновесие адсорбции паров н-бутанола из паровоздушных смесей (ПВС)

Практически важным является изучение эксплуатационных свойств активного угля ДПУ в решении прикладных задач, применительно, в частности, к очистке от ЛОР (летучих органических растворителей). Эффективность такого использования угля ДПУ в работе сопоставлена с таковой активных углей отечественного производства на древесной и каменноугольной основе (БАУ-А и АР-В), на примере извлечения паров н-бутанола из его паровоздушных смесей.

Параметры пористой структуры, сопоставляемых углей по данным [53, 160 - 163] представлены в табл. 37.

Таблица 37

Пористая структура АУ, сопоставляемых процессе исследования

Марка АУ	Зольность, %	Объем пор, см ³ /г			Прочность при истирании, %	Удельная поверхность, м ² /г
		V _Σ	V _{микро}	V _{мезо}		
ДПУ	13	0,80	0,40	0,38	65-70	966-1047
АР-В	8-10	0,55	0,25	0,04	75	730-800
БАУ-А	6	1,71	0,24	0,09	60-75	400-500

Анализируя данные табл. 37, удельная поверхность по БЭТ угля ДПУ сравнима с таковой угля АР-В, ориентированного на рекуперацию паров ЛОР, и превышает этот показатель угля БАУ-А на древесной основе.

Объемы микро- и мезопор угля ДПУ также максимальны. Уголь ДПУ, однако, обладает достаточно высокой зольностью (13 %), поэтому его отмеченный выше основной характер может быть связан и с минеральной составляющей. Близкое содержание золы имеет активный уголь, полученный из пробкового порошка [155, 156].

Кинетика насыщения парами ЛОР изучена на установке с пружинными микровесами с использованием названных активных углей при комнатной температуре и удельном расходе 2,1 л/(см²·мин), исключая внешнедиффузионное торможение и проиллюстрирована в таблице 38 [105].

Таблица 38

Сопоставительная оценка адсорбционной способности АУ.

Сорбция из ПВС (н-бутанол)

Время процесса, мин.	Величина удельного поглощения А, г/г		
	ДПУ	БАУ	АР-В
1	2	3	4
$p/p_s = 0,1$			
0	0	0	0
2	0,09	0,05	0,05
5	0,18	0,10	0,12
1	2	3	4
10	0,26	0,15	0,18
15	0,30	0,15	0,20
20	0,31	0,15	0,21
25	0,31	0,15	0,21
$p/p_s = 0,3$			
0	0	0	0
2	0,09	0,06	0,07
5	0,20	0,14	0,15
10	0,30	0,19	0,22
15	0,35	0,20	0,25

1	2	3	4
20	0,37	0,20	0,255
25	0,38	0,20	0,255
$p/p_s = 0,5$			
0	0	0	0
2	0,12	0,08	0,09
5	0,23	0,15	0,17
10	0,32	0,20	0,23
15	0,37	0,21	0,26
20	0,40	0,21	0,26
25	0,40	0,21	0,26
$p/p_s = 0,8$			
0	0	0	0
2	0,15	0,11	0,12
5	0,27	0,17	0,20
10	0,35	0,21	0,26
15	0,39	0,22	0,27
20	0,41	0,22	0,27
25	0,41	0,22	0,27
$p/p_s = 1,0$			
0	0	0	0
2	0,23	0,11	0,15
5	0,34	0,19	0,22
10	0,39	0,22	0,27
15	0,40	0,23	0,28
20	0,42	0,23	0,28

Характер изученных кинетических зависимостей более наглядно отражен на рис. 32 – 37.

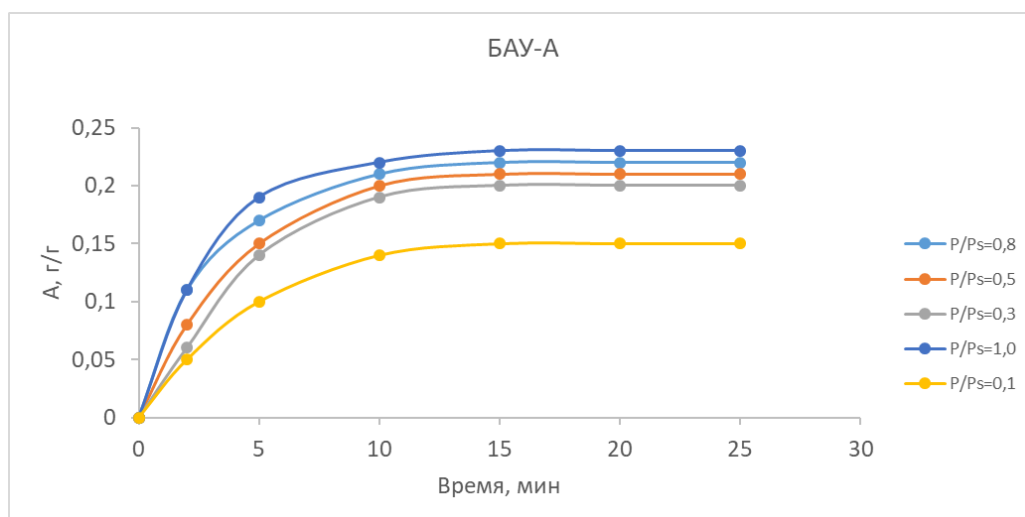


Рис. 32. Кинетические кривые адсорбции паров н-бутанола активным углем БАУ-А

Формальное описание полученных кинетических кривых рис. 32 возможно с использованием уравнений подобных представленным ниже:

$a=0,23[1 - \exp(-0,34 \cdot \tau)]$ для $p/ps = 1,0$; $a=0,22[1 - \exp(-0,31 \cdot \tau)]$ для $p/ps = 0,8$;
 $a=0,21[1 - \exp(-0,26 \cdot \tau)]$ для $p/ps = 0,5$, $a=0,2[1 - \exp(-0,221 \cdot \tau)]$ для $p/ps = 0,3$;
 $a=0,15[1 - \exp(-0,22 \cdot \tau)]$ для $p/ps = 0,1$, (где a – величина поглощения, τ - время).

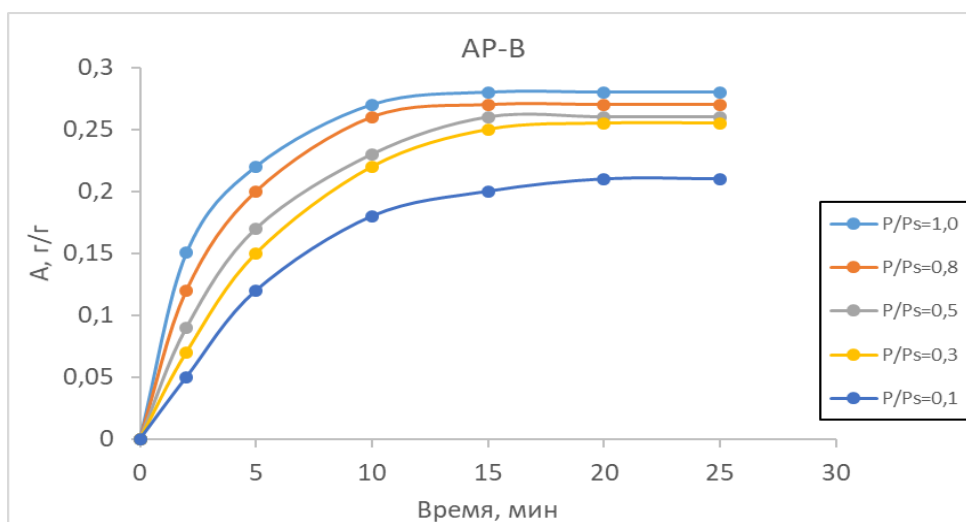


Рис. 33. Кинетические кривые адсорбции паров н-бутанола активным углем АР-В

Формальное описание полученных кинетических кривых рис. 33 возможно с использованием уравнений подобных представленным ниже:

$a=0,28[1 - \exp(-0,33 \cdot \tau)]$ для $p/p_s = 1,0$, $a=0,27[1 - \exp(-0,28 \cdot \tau)]$ для $p/p_s = 0,8$;
 $a=0,26[1 - \exp(-0,22 \cdot \tau)]$ для $p/p_s = 0,5$, $a=0,255[1 - \exp(-0,19 \cdot \tau)]$ для $p/p_s = 0,3$;
 $a=0,21[1 - \exp(-0,18 \cdot \tau)]$ для $p/p_s = 0,1$, (где a – величина поглощения, τ - время).

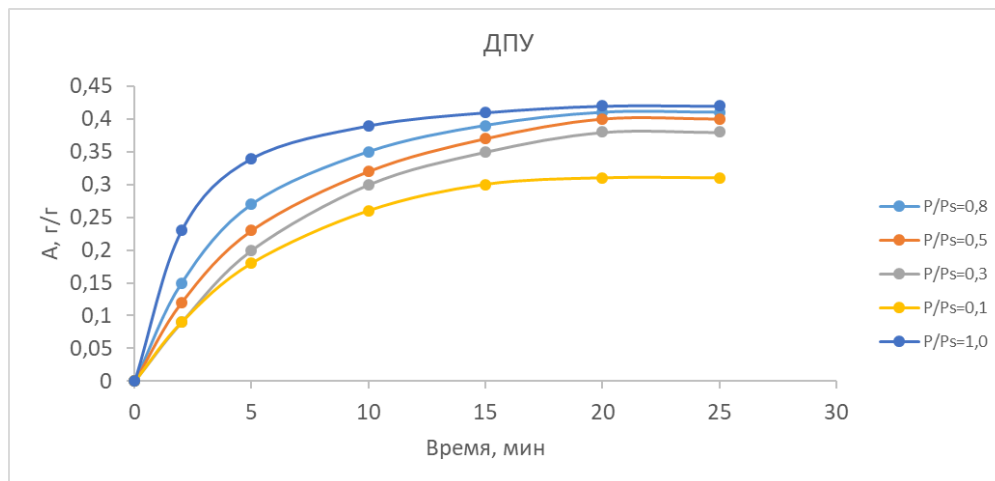


Рис. 34. Кинетические кривые адсорбции паров н-бутанола активным углем ДПУ

Формальное описание полученных кинетических кривых, представленных на рис. 34, возможно с использованием уравнений подобных представленным ниже:
 $a=0,42[1 - \exp(-0,35 \cdot \tau)]$ для $p/p_s = 1,0$, $a=0,41[1 - \exp(-0,21 \cdot \tau)]$ для $p/p_s = 0,8$;
 $a=0,40[1 - \exp(-0,17 \cdot \tau)]$ для $p/p_s = 0,5$, $a=0,38[1 - \exp(-0,15 \cdot \tau)]$ для $p/p_s = 0,3$;
 $a=0,31[1 - \exp(-0,17 \cdot \tau)]$ для $p/p_s = 0,1$, (где a – величина поглощения, τ - время).

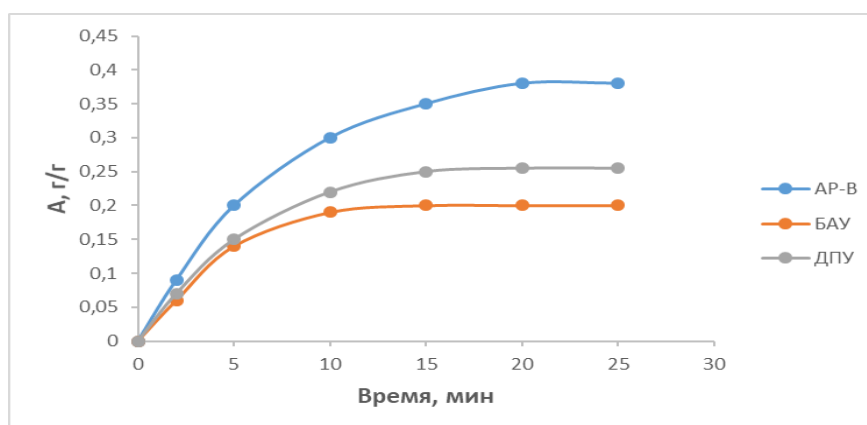


Рис. 35. Кинетические кривые адсорбции активными углями AP-B, ДПУ, БАУ-А при $p/p_s = 0,3$

Формальное описание полученных кинетических кривых рис. 35 возможно с использованием уравнений подобных представленным ниже: $a=0,255[1 - \exp(-0,19 \cdot \tau)]$ для ДПУ, $a=0,2[1 - \exp(-0,24 \cdot \tau)]$ для БАУ; $a=0,38[1 - \exp(-0,15 \cdot \tau)]$ для АР-В, (где a – величина поглощения, τ - время).

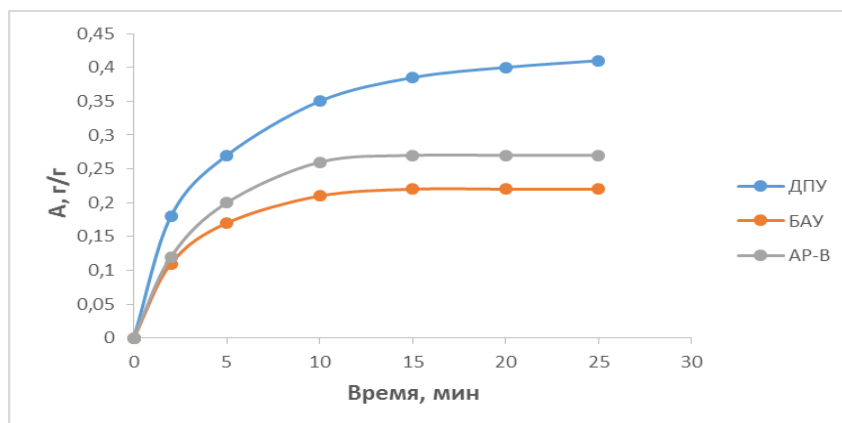


Рис. 36. Кинетические кривые адсорбции активными углями АР-В, ДПУ, БАУ-А при $p/p_s = 0,8$

Формальное описание полученных кинетических кривых возможно с использованием уравнений подобных представленным ниже для описания данных рис. 36: $a=0,41 [1 - \exp(-0,21 \cdot \tau)]$ для ДПУ, $a=0,22[1 - \exp(-0,3 \cdot \tau)]$ для БАУ; $a=0,27 [1 - \exp(-0,3 \cdot \tau)]$ для АР-В, (где a – величина поглощения, τ - время).

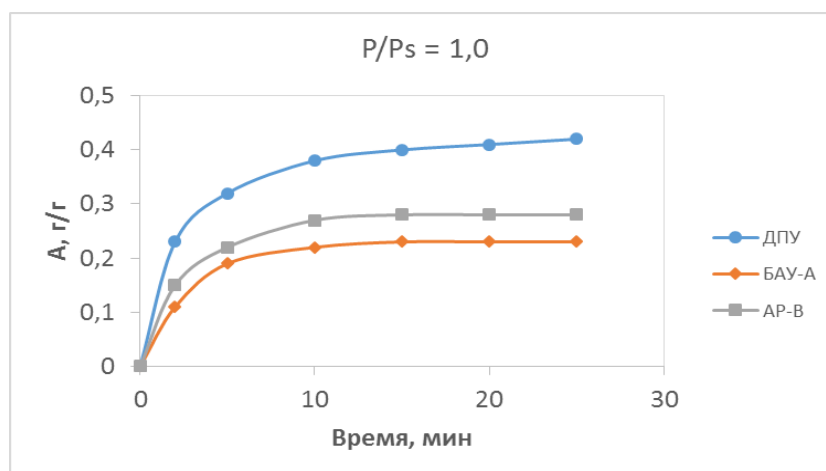


Рис. 37. Кинетические кривые адсорбции активными углями АР-В, ДПУ, БАУ-А при $p/p_s = 1,0$

Формальное описание полученных кинетических кривых рис. 37 возможно с использованием уравнений подобных представленным ниже: $a=0,42[1 - \exp(-0,26 \cdot \tau)]$ для активного угля ДПУ; $a=0,23[1 - \exp(-0,32 \cdot \tau)]$ для угля БАУ; $a=0,28[1 - \exp(-0,32 \cdot \tau)]$ для угля АР-В, (где a – величина поглощения, τ - время).

Из информации табл. 40 и рис. 37 следует, что в условиях выполненного эксперимента уголь БАУ насыщается наиболее быстро (за 8-10 мин.), менее интенсивно происходит насыщение угля АР-В (за 10-15 мин.), насыщение угля ДПУ требует 15 мин. вне зависимости от содержания бутанола в ПВС. Такое поведение испытанных образцов, очевидно, обусловлено особенностями их пористой структуры (табл. 37).

Величины насыщения, соответствующие конечным (равновесным) участкам охарактеризованных кинетических кривых, дают основание для построения изотерм адсорбции, представленных на рис. 38.

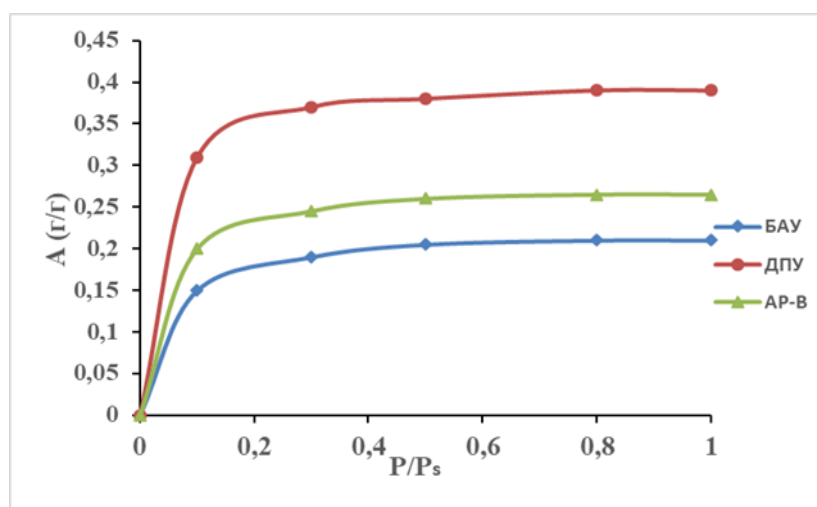


Рис. 38. Сопоставление равновесных кривых активных углей ДПУ, БАУ-А и АР-В

При сопоставлении адсорбционной способности активных углей БАУ-А (на основе древесины березы), АР-В (на каменноугольной основе) и ДПУ (древесно-полиуретановая основа) ярко выражено различие предельной адсорбции, как это ярко иллюстрирует рис. 38, образуют восходящую последовательность $0,25 < 0,27$

$< 0,39$ г/г. Изотермы рис. 38 удовлетворительно аппроксимирует термическое уравнение адсорбции, известное в литературе как уравнение Дубинина-Радушкевича [105]:

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

где A – дифференциальная максимальная мольная работа адсорбции, A_0 – дифференциальная мольная работа адсорбции, B – константа, характеризующая пористую структуру адсорбента, β – коэффициент подобия (или аффинности), T – температура, P – давление пара, P_s – давление насыщенного пара адсорбтива.

Рис. 39 характеризует результат обработки изотерм рис. 38 в координатах этого уравнения.

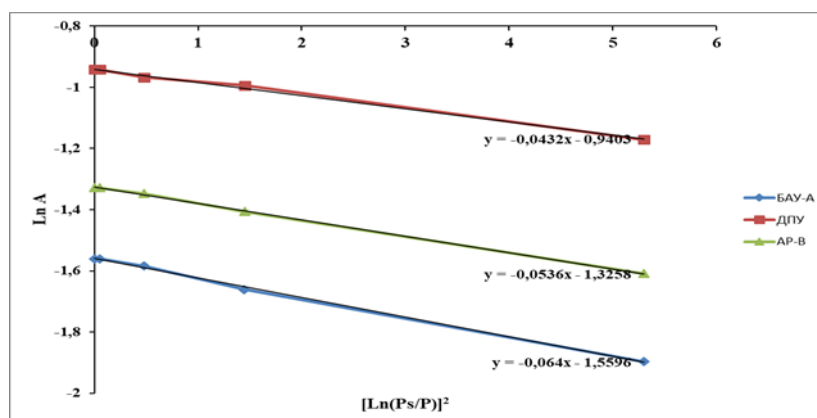


Рис. 39. Изотермы рис. 38 в координатах линейной формы уравнения Дубинина-Радушкевича

Отношение BT^2/β^2 представляет тангенс угла наклона изотерм рис. 39, его величина составляет для углей БАУ, АР-В и ДПУ - 0,085, 0,0378 и 0,0473 соответственно. Параметр B отражает преобладающий размер микропор, причем чем меньше B , тем тоньше микропоры [105].

Охарактеризованные данные свидетельствуют, что постановке задачи очищения воздушных масс от паров летучих органических растворителей,

активный уголь ДПУ обладает почти вдвое большей адсорбционной ёмкостью по бутанолу, чем названные угли промышленного производства, что свидетельствует о его очевидном преимуществе в данном процессе. Однако немаловажным в подобных исследованиях являются вопросы принципиальной возможности регенерации и использования поглотителя в циклическом процессе.

Информация об изменении свойств активных углей в процессе их циклического использования чрезвычайно важна [68]. В то же время прогнозирование такого процесса лишь на основании однократной регенерации осложнено неравномерностью изменения свойств восстановленного сорбента от цикла к циклу. Более того, значения адсорбции и потерь угля в первом цикле регенерации, видимо, не могут служить надежным критерием оценки многоциклового использования сорбента [68]. В этой связи для установления пригодности исследуемого угля к использованию, в частности в аппаратах и установках периодического действия, и величины его рабочей адсорбционной ёмкости по бутанолу проведено моделирование характеризуемого циклического процесса для условий, исключающих выемку образца угля из адсорбера установки.

Для сопоставления активности угля ДПУ с таковой угля БАУ-А с использованием установки в виде трубчатой электропечи с пружинными весами изучено их поведение в 10 адсорбционно-десорбционных циклах, реализованных в идентичном режиме: удельный расход ПВС при сорбции 2,1 л/(см²·мин); температура процесса адсорбции 20 °С; температура процесса десорбции 120 °С; удельный расход воздуха при десорбции 0,3 л/(см²·мин).

Трубчатая электропечь установки располагалась таким образом, чтобы при своем перемещении корзинка с образцом угля всегда находилась в зоне нагрева при необходимости его регенерации (десорбции). Результаты моделирования сведены в табл. 39 и 40.

**Результаты моделирования периодического процесса рекуперации
бутанола из его ПВС активным углем ДПУ**

τ, мин	L, мм	A, г/г	τ, мин	L, мм	A, г/г	τ, мин	L, мм	A, г/г
0	27,56	0	115	28,00	0,425	250	27,25	0,058
1	27,60	0,229	120	28,00	0,425	255	27,16	0,014
3	27,71	0,283	121	27,50	0,180	260	27,14	0,004
5	27,80	0,327	123	27,31	0,087	261	27,59	0,224
10	27,92	0,385	125	27,23	0,048	263	27,73	0,337
15	27,92	0,385	130	27,16	0,014	265	27,82	0,400
20	27,92	0,385	135	27,16	0,014	270	27,95	0,429
21	27,78	0,317	136	27,56	0,209	275	27,96	0,429
23	27,68	0,268	138	27,73	0,293	280	27,96	0,190
25	27,54	0,200	140	27,82	0,337	281	27,52	0,087
30	27,35	0,107	145	27,95	0,400	283	27,31	0,082
35	27,14	0,004	150	27,98	0,415	285	27,30	0,014
36	27,59	0,224	155	27,98	0,415	290	27,16	0,004
38	27,73	0,293	156	27,75	0,302	295	27,14	0,229
40	27,82	0,337	158	27,41	0,136	296	27,60	0,302
45	27,91	0,381	160	27,20	0,033	298	27,75	0,337
50	27,95	0,400	165	27,16	0,014	300	27,82	0,400
55	27,95	0,400	170	27,14	0,004	305	27,93	0,420
56	27,29	0,077	175	27,59	0,224	310	27,95	0,420
58	27,19	0,029	180	27,63	0,244	315	27,95	0,175
60	27,15	0,009	185	27,85	0,351	316	27,49	0,112
65	27,14	0,004	190	27,95	0,400	318	27,36	0,014
66	27,59	0,224	195	27,95	0,400	320	27,16	0,014
68	27,73	0,293	200	27,95	0,400	325	27,16	0,004
70	27,82	0,337	201	27,51	0,185	330	27,16	0,224
75	27,95	0,400	203	27,31	0,087	331	27,59	0,293
80	28,01	0,429	205	27,16	0,014	333	27,73	0,351
85	28,01	0,429	210	27,15	0,009	335	27,85	0,400
86	27,80	0,327	215	27,15	0,009	340	27,90	0,405
88	27,31	0,087	220	27,61	0,234	345	27,92	0,405
90	27,20	0,033	225	27,73	0,293	350	27,92	0,156
95	27,16	0,014	230	27,82	0,337	351	27,45	0,087
100	27,14	0,004	235	27,98	0,415	353	27,31	0,033
101	27,62	0,239	240	27,99	0,420	355	27,20	0,004
103	27,70	0,278	245	27,99	0,420	360	27,14	0,004
105	27,82	0,337	246	27,53	0,195	365	27,14	0,004
110	27,94	0,395	248	27,31	0,087	370	27,14	0,004

Таблица 40

**Результаты моделирования периодического процесса рекуперации бутанола
из его ПВС активным углем БАУ-А**

τ , мин	L, мм	A, г/г	τ , мин	L, мм	A, г/г	τ , мин	L, мм	A, г/г
0	27,02	0	100	27,03	0,011	190	27,20	0,194
1	27,15	0,141	101	27,11	0,097	195	27,24	0,237
3	27,20	0,194	103	27,20	0,194	200	27,24	0,237
5	27,22	0,216	105	27,23	0,227	201	27,14	0,130
10	27,24	0,250	110	27,24	0,237	203	27,10	0,087
15	27,24	0,250	115	27,24	0,237	205	27,08	0,065
16	27,24	0,250	116	27,20	0,194	210	27,02	0,001
18	27,13	0,119	118	27,13	0,119	215	27,02	0,001
20	27,11	0,097	120	27,09	0,076	220	27,02	0,001
25	27,06	0,044	125	27,02	0,001	221	27,14	0,130
30	27,03	0,011	126	27,02	0,001	223	27,18	0,173
35	27,02	0,001	128	27,18	0,173	225	27,21	0,205
40	27,02	0,001	130	27,21	0,205	230	27,23	0,230
41	27,02	0,001	135	27,24	0,237	235	27,23	0,230
43	27,12	0,108	140	27,24	0,237	236	27,15	0,141
45	27,16	0,151	145	27,24	0,237	238	27,10	0,087
50	27,22	0,216	146	27,20	0,194	240	27,08	0,065
55	27,23	0,230	148	27,12	0,108	245	27,06	0,044
60	27,23	0,230	150	27,02	0,001	250	27,03	0,011
61	27,20	0,194	155	27,02	0,001	255	27,03	0,011
63	27,13	0,119	160	27,15	0,141	256	27,13	0,119
65	27,09	0,076	161	27,22	0,216	258	27,19	0,184
70	27,02	0,001	163	27,23	0,227	260	27,21	0,205
71	27,02	0,001	165	27,23	0,227	265	27,24	0,240
73	27,02	0,001	170	27,23	0,227	270	27,24	0,240
75	27,09	0,076	171	27,19	0,184	275	27,24	0,237
80	27,19	0,184	173	27,13	0,119	280	27,18	0,173
85	27,24	0,240	175	27,02	0,001	281	27,11	0,097
90	27,24	0,240	180	27,02	0,001	283	27,07	0,054
91	27,23	0,230	185	27,02	0,001	285	27,02	0,001
93	27,13	0,119	186	27,11	0,097	290	27,02	0,001
95	27,03	0,011	188	27,15	0,141	295	27,02	0,001

Примечание: τ – время процесса; L – показания катетометра; A – величина адсорбции)

Данные табл. 39 и 40 для наглядности интерпретированы на рис. 40-41 в виде диаграмм, характеризующих кинетику адсорбции-десорбции бутанола на исследуемых углях в циклическом режиме процесса.

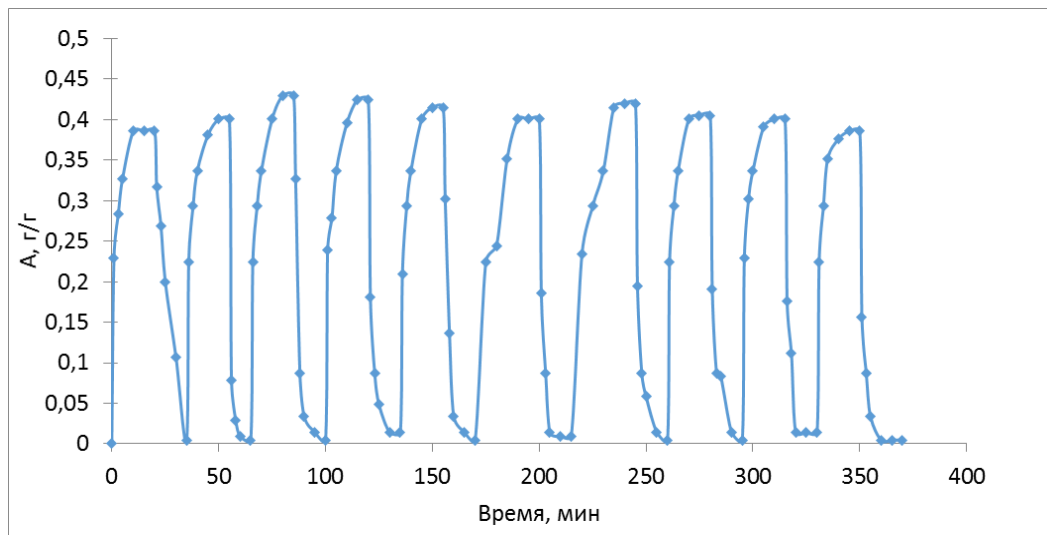


Рис. 40. Кинетика циклического использования активного угля ДПУ при извлечении паров бутанола из его ПВС (температура процесса сорбции 20 °С, десорбции 120 °С)

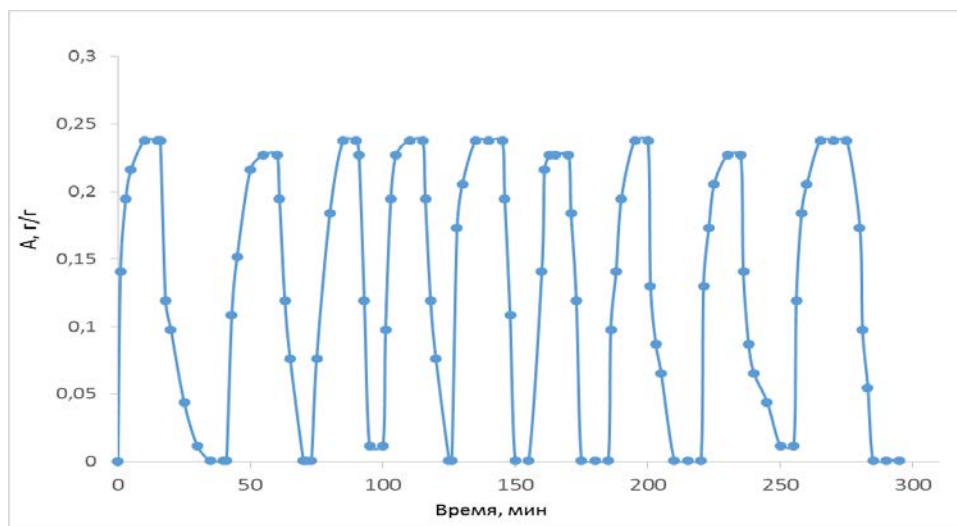


Рис. 41. Кинетика циклического использования активного угля БАУ-А при извлечении паров бутанола из его ПВС (температура процесса сорбции 20 °С, десорбции 120 °С)

Результаты выполненного моделирования свидетельствуют, что поглотительная способность угля БАУ по бутанолу стабильна во всех 10-ти циклах и составляет 0,23-0,24 г/г. Для угля ДПУ характерно увеличение адсорбционной способности после 1-го (на 3,89 %) и 2-го (на 8,5 % от начальной величины 0,385 г/г, существенно превышающей таковую угля БАУ) цикла регенерации, после чего далее уголь демонстрирует практическую стабильность своей поглотительной способности. Наиболее значимой причиной этого явления, вероятно, является способность адсорбированного бутанола к каталитическому термическому крекированию с образованием некоторого количества активного углерода [164].

Полная десорбция бутанола в циклах 1-10 занимала 15 мин. Таким образом, активный уголь ДПУ обладает более чем в полтора раза большей адсорбционной ёмкостью по бутанолу в сравнении с углем БАУ-А. Наряду с этим оба угля характеризует близкая длительность десорбции (в пределах 15-20 мин.).

В целом, учитывая близкие величины прочности при истирании обоих углей, изложенное выше позволяет заключить, что уголь ДПУ пригоден к использованию в рекуперационных установках с термической регенерацией.

3.5.3. Оценка эффективности использования активного угля ДПУ для очистки сточной воды с территории коксохимического производства

Традиционной областью прикладного использования активных углей наряду с обработкой газовых выбросов, содержащих загрязняющие вещества органической природы, является очистка от примесей такой же природы разнообразных производственных сточных вод. В этой связи в настоящей работе выполнена сопоставительная оценка эффективности использования активного угля ДПУ для очистки стоков двух разномасштабных производственных объектов.

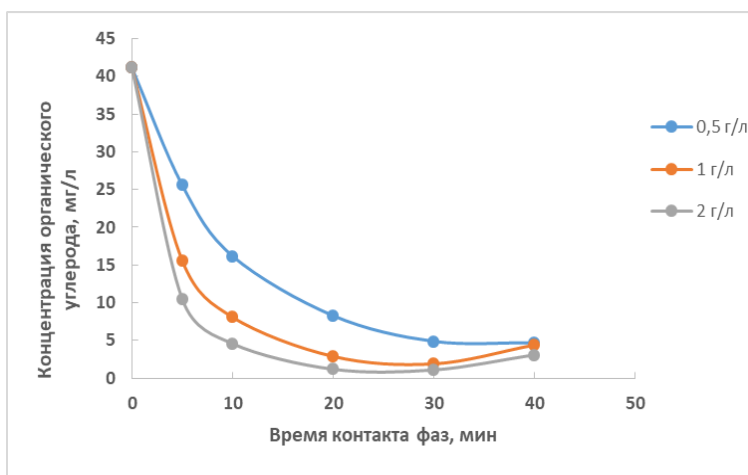
Сточная вода АО «Москокс»

Задача изыскания дешевых и эффективных приемов очистки и обезвреживания стоков с территории коксохимических производств, охарактеризованных в подразделе 2.1.2, до настоящего времени продолжает оставаться актуальной для АО «Москокс». Часть экспериментов с этими стоками выполнена в турбулентном режиме контакта фаз, исключая влияние на процесс фактора внешней диффузии [165, 166], с использованием активного угля ДПУ с обгаром 70 %. Приоритетными загрязняющими веществами этих стоков являются, как отмечено выше, фенолы и нефтепродукты, для извлечения которых необходимы угли с развитой системой как микро-, так и мезопор. Опыты проведены с разными дозами (0,5, 1 и 2 г/л) формованного (размер гранул 1.0-3.6 мм) и порошкового (зерна фракции < 1 мм) угля при температуре жидкой фазы ~20 °С. Их результаты представлены в табл. 41 и с целью наглядности дублированы в виде графических зависимостей на рис. 42.

Таблица 41

Кинетика очистки сточной воды различными дозами гранулированного активного угля ДПУ

№ опыта	Время контакта фаз, мин.	Концентрация органического углерода (мг/л) в сточной воде при дозе угля (г/л):		
		0,5	1	2
1	0	41,15	41,15	41,15
2	5	25,6	15,6	10,5
3	10	16,2	8,1	4,6
4	20	8,3	2,9	1,2
5	30	4,9	1,9	1,1
6	40	4,7	4,4	3,1



**Рис. 42. Кинетика
очистки сточной воды
различными дозами
гранулированного активного
угля ДПУ**

Как следует из этих данных, специфичным условием характеризуемой очистки является необходимость соблюдения времени контакта фаз, не превышающего 20-30 мин, что лимитировано последующим возрастанием загрязнения обрабатываемого стока. Согласно полученным данным, наибольшую степень очистки демонстрирует доза активного угля 2 г/л в пределах 30 мин. Далее происходит определенный рост концентрации общего углерода. Наряду с этим, требуемую степень очистки обеспечивает и доза угля в 1 г/л уже при контакте фаз в течение 10 мин. Результаты опытов с порошковым активным углем дозой 1 и 2 г/л при тех же условиях очистки представлены в табл. 42 и графически иллюстрированы на рис. 42.

Таблица 42

**Кинетика очистки образца сточной воды различными дозами порошкового
активного угля ДПУ**

№ опыта	Время контакта фаз, мин.	Концентрация органического углерода (мг/л) в сточной воде в зависимости от дозы (г/л) порошкового активного угля ДПУ:	
		1	2
1	0	41,5	41,5
2	5	25,1	17,9
3	10	12,6	0,9
4	20	14,8	3,4
5	30	14,8	3,4

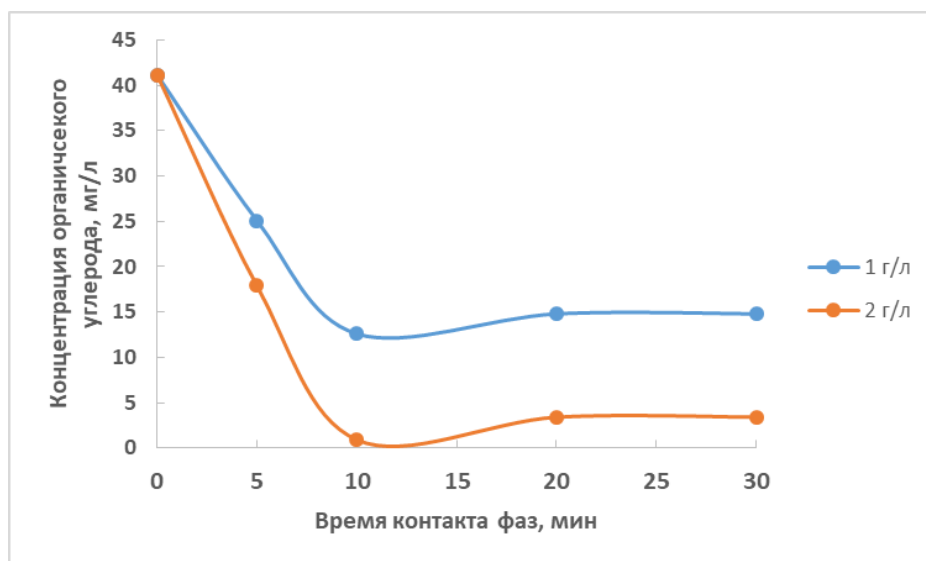


Рис. 43. Зависимости концентрации органического углерода в сточной воде от времени контакта с ней порошкового активного угля

Анализ данных табл. 42 и рис. 43 позволяет констатировать, что порошковый активный уголь дозой 2 г/л очищает сточную воду до требуемых кондиций в течении 10 мин. Дальнейший контакт фаз, как и при использовании гранулированного угля, демонстрирует тенденцию увеличения концентрации органического углерода. При дозе 1 г/л очистка идет медленнее, обеспечивая при длительности 20 мин. 30 %-ную степень очистки, тогда как при дозе 2 г/л она составляет 97,4 %.

С сопоставительной целью аналогичные эксперименты выполнены с углями марки БАУ и АГ-3. Характеристики пористой структуры этих углей сопоставлены в табл. 43 согласно [53].

Таблица 43

Сравнительная характеристика пористой структуры активных углей

Марка угля	Объем пор V_{Σ} , см ³ /г			Удельная поверхность, м ² /г
	V_{Σ}	$V_{\text{микро}}$	$V_{\text{мезо}}$	
ДПУ	0,80	0,40	0,38	966-1046
АГ-3	0,75-0,95	0,25-0,28	0,1-0,15	800-1000
БАУ-А	1,65-1,8	0,22-0,25	0,08-0,1	400-500

Результаты сопоставления данных дают возможность констатировать, что по величине удельной поверхности активный уголь из отходов (ДПУ) не уступает подобной величине АГ-3 на каменноугольной основе и превышающую этот показатель угля БАУ-А, получаемого из древесины березы. Объемы микро- и мезопор угля ДПУ также значительно выше. Результаты контакта со сточной водой АО «Москок» сопоставляемых углей дозой 1 г/л приведены в табл. 44, а их графическая интерпретация - на рис. 44.

Таблица 44

Кинетика очистки образца сточной воды сопоставляемыми углями

№ опыта	Время контакта фаз, мин.	Концентрация органического углерода (мг/л) при использовании угля:		
		БАУ	ДПУ	АГ-3
1	0	41,15	41,15	41,15
2	5	34,8	15,6	29,4
3	10	29,5	8,1	22,3
4	20	22,9	2,9	14,7
5	30	20,6	1,9	11,9
6	40	20,6	4,4	11,9

* относительная погрешность определения 8 %

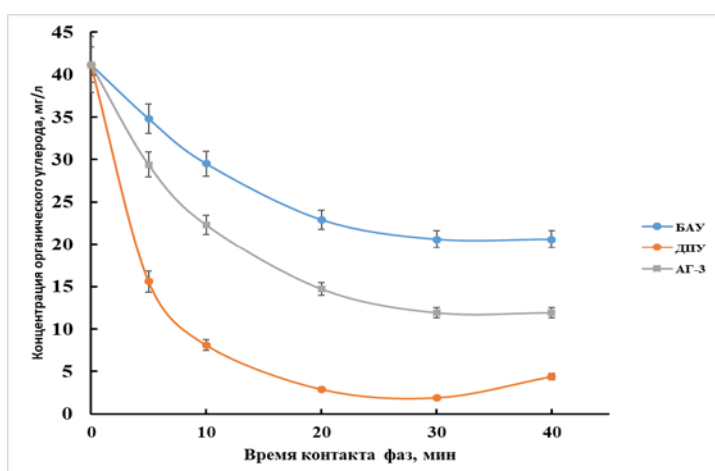


Рис. 44. Кинетика очистки сточной воды с территории АО «Москок» активным углем ДПУ, БАУ и АГ-3: доза 1 г/л, фракция 0,3 - 1 см, $Re_M \geq 10^4$, температура 20 °С.

Из анализа данных табл. 44 и рис. 44 следует, что очистка стока углем БАУ наименее эффективна. Контакт воды с углем АГ-3 в течение 30-40 мин. обеспечивает остаточную концентрацию органического углерода 11,9 мг/л. Использование же активного угля ДПУ в течение ~30 мин. обеспечивает остаточную концентрацию органического углерода на уровне 1,9 мг/л.

Отмеченное в выполненных экспериментах увеличение загрязнения обрабатываемого стока после обеспечения максимальной глубины очистки связано, как представляется, с вероятным явлением вытеснительной десорбции, отмеченным в научно-технической литературе [68, 167-169].

Так, в частности, в работе [164] отмечено, что подобная конкуренция может быть обусловлена требующим определенного времени вытеснением из пористого углеродного материала одних, относительно плохо, но изначально быстрее адсорбирующихся компонентов загрязняющих веществ (вероятно, в силу сферических или иных факторов), другими, лучше поглощаемыми органическими примесями. По-видимому, эти, вытесняемые (десорбируемые) другими, углеводороды и обеспечивают увеличение концентрации органического углерода.

Значение ХПК взятой сточной воды составляло 90 мг O_2 /л. Ее обработка в течение 20 мин. активным углём ДПУ дозой 1 г/л обеспечила его снижение до 21 мг O_2 /л. При этом концентрация ООУ изменилась с 41 до 1,9 мг/л.

Таким образом, этот адсорбент обеспечивает высокую степень очистки сточной воды. Нормативное значение показателя ХПК для воды водоемов рыбохозяйственного назначения регламентировано величиной 30 мг O_2 /л [170]. Именно такой уровень ХПК обеспечивает активный уголь ДПУ в течении 30 минутного контакта фаз, что свидетельствует о его пригодности для очистки названных стоков от загрязняющих примесей органической природы.

Очистка названных стоков АО «Моксокс» изучена в работе и в динамических условиях (при пропускании сточной воды через слой зерен угля высотой 25 см). С сопоставительной целью в аналогичных условиях использован уголь БАУ-А.

Расход сточной воды поддерживали постоянным и равным 3,14 л/час. Эксперимент проведен в колонке внутренним диаметром 1,86 см. Полученные результаты отражают данные табл. 45, графически представленные на рис. 45.

Таблица 45

Показатели выходных кривых динамики очистки сточной воды АО «Москок» активными углями ДПУ и БАУ (размер фракции 0,3-1 мм)

τ, мин	Концентрация органического углерода, мг/л	
	ДПУ	БАУ
1	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0	0
35	0	0
40	0	0
45	0	8
50	0	22
55	0	31
60	0	39
65	2	41
70	27,6	41
75	36,5	-
80	41	-
85	41	-
90	41	-

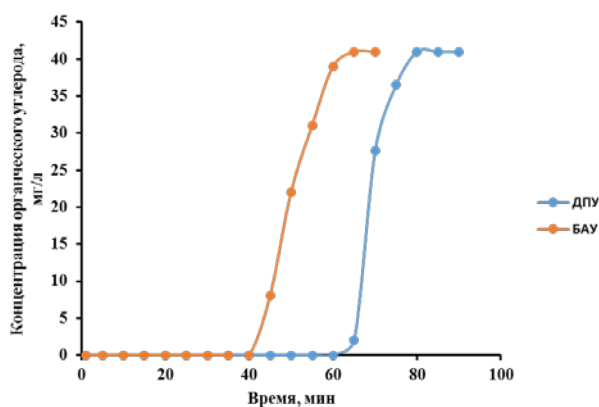


Рис. 45. Выходные кривые динамики очистки стока АО «Москок» активными углями ДПУ и БАУ

Как следует из данных рис. 45, время защитного действия зерен активного угля на основе древесины березы составило 0,45 ч., в то же время таковое адсорбента на основе отходов мебели - 0,65 ч., что в полтора раза меньше. По выходным кривым при извлечении примесей в неподвижном слое адсорбентов ДПУ и БАУ-А рассчитаны коэффициенты симметричности выходных кривых ϕ , величины работающего слоя L_0 , а также степень использования адсорбционной емкости слоя – α [12]. Для адсорбента БАУ- А эти значения составили 0,48, 13,3 и 0,74 соответственно. Для угля на основе отходной древесины – 0,40, 7,94, 0,87 соответственно.

Анализ экспериментально полученных и рассчитанных данных сопоставления углей свидетельствует о значительной эффективности и конкурентоспособности адсорбента ДПУ при использовании его в процессах очистки сточных вод АО «Москокс».

3.5.4. Извлечение симазина из водного раствора

Поисками прикладных направлений использования активного угля ДПУ обнаружена высокая эффективность его применения для извлечения из водных растворов симазина. Это вещество в качестве селективного системного гербицида широко используют в сельском хозяйстве в качестве средства подавления роста злаковых трав и широколиственных сорняков. Симазин адсорбируется почвенными минералами из-за своей низкой растворимости в воде, а степень его вымывания из почвы невелика, а за счет, в основном, бактерий происходит деградация [171, 172]. Эти обстоятельства обуславливают длительное сохранение симазина в почвах сельскохозяйственных угодий, сопряженное с его поступлением в продукцию сельскохозяйственного производства. Таким образом, актуальность обезвреживания сельскохозяйственных угодий от остаточного симазина и продуктов его деградации представляют актуальную задачу, которую удастся эффективно решать с использованием активных углей [173-176].

Выполненными экспериментальными оценками в работе обнаружено, что поглотительная способность по симазину активного угля ДПУ оказалась существенно выше таковой активного угля, полученному по запатентованной технологии [177]. Поглощение симазина из водного раствора активным углем ДПУ оценено с привлечением методики Мухина В.М., аналогичной стандартной методике ОАО «НИИ КВОВ». Согласно этой методике готовят водный раствор симазина с концентрацией 12 мг/л. Затем в 1 литр этого раствора добавляют 5 г угля и перемешивают содержимое в течение 30 мин. После этого уголь отфильтровывают от раствора и определяют остаточную концентрацию симазина с использованием жидкостного хроматографа. Адсорбционную способность по симазину определяют по формуле $A = [(C_{исх} - C_{ост}) \times 1] / m$, где A - адсорбционная способность, мг/г; $C_{исх}$ и $C_{ост}$ - исходная и остаточная концентрация симазина, мг/л; 1 - один литр раствора; m - масса навески активного угля, г.

Согласно выполненным определениям активный уголь ДПУ имеет адсорбционную способность по симазину 0,02-0,04 мг/г, в то время как таковая активного угля, полученного согласно [177], составляет 0,01 мг/г. По итогам рассмотрения заявки на предполагаемое изобретение Роспатентом получен патент РФ [178].

3.5.5. Оценка эффективности очистки сточной воды полимерного производства

Смешанная пористая структура полученного в настоящей работе адсорбента предполагает возможность его использования для поглощения веществ из жидкой фазы в решении достаточно широкого спектра прикладных задач. Цель испытаний заключалась в определении условий, обеспечивающих максимальную очистку образца названных сточных вод, отобранного 14.11.2017 г., от растворённых органических соединений активным углем ДПУ. Для сравнения эффективности очистки по критерию органического углерода использован охарактеризованный выше уголь БАУ-А.

Кинетика адсорбции изучена при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой твердой и жидкой фаз в целях исключения внешнедиффузионного торможения при температуре 22 ± 2 °С в течение 30 мин. в стакане объемом 150 см³ со 100 мл сточной воды с использованием различных доз активного угля в виде частиц фракции 1-2 мм. Пробы водно-угольной суспензии в процессе эксперимента отбирали периодически с максимально быстрым разделением их фаз на фильтре Шотта.

Результаты этих исследований, представленные в табл. 46, позволяют констатировать характерную особенность изученных процессов, обусловленную специфическими свойствами обеих фаз и кинетикой их взаимодействия в указанных условиях перемешивания. Начальная концентрация органического углерода в испытуемом образце сточной воды составляла 50 мг/л.

Таблица 46

Кинетика очистки стока углем ДПУ

Доза угля, г/л	Концентрация органического углерода (мг/л) при времени контакта фаз (мин):					
	5	10	15	20	25	30
0,5	30	24,5	22	21,3	20,6	20,6
1	24,5	17,5	15	13,1	12,3	12,3
2	12,2	4,4	2,6	2	1,5	1,5

* относительная погрешность определения 5 %

Более наглядно иллюстрированы данные таблицы 46 на рисунке 46. Уже к 5 минуте уровень загрязнения резко снижается, при этом к 30 минутам достигается максимальная степень очистки. Дальнейшее проведение процесса нецелесообразно.

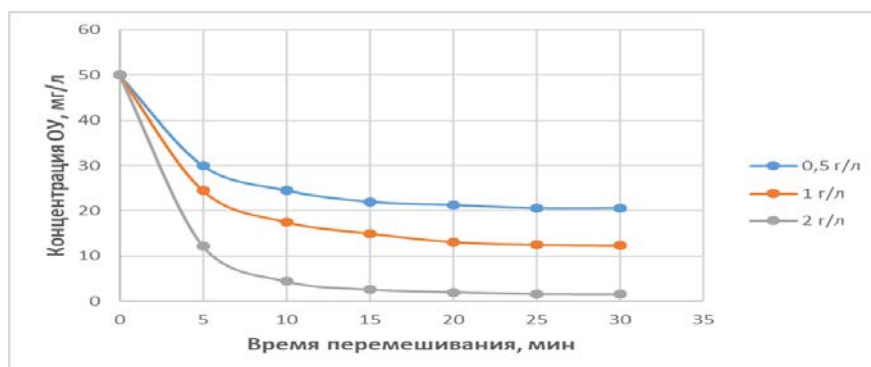


Рис. 46. Кинетика очистки сточной воды различными дозами угля ДПУ

Результаты исследования кинетики углеадсорбционной очистки образца той же сточной воды с использованием зерен активного угля БАУ-А фракции 1-2 мм, выполненного в аналогичных условиях контакта фаз с сравнительной целью, сопоставлены с таковыми для угля ДПУ в табл. 47.

Таблица 47

Сопоставительные результаты тридцатиминутной обработки сточной воды углями БАУ-А (числитель) и ДПУ (знаменатель), фракции 1-2 мм, $Re_m \geq 10^4$

Доза АУ, г/л	Концентрация органического углерода, мг/л		Степень очистки, %
	сточная вода	очищенная вода	
0,5	50	20,0/10,0	60,0/78,1
1,0		12,5/6,6	75,0/85,7
2,0		1,6/0,5	96,8/98,9

Показатель рН очищенной воды равен 7,0. Данные табл. 47 свидетельствуют, что активный уголь ДПУ дозой 2 г/л обеспечивает очистку сточной воды ООО «ПК Киндекор» от растворённых органических примесей на 98,9 %. Таким образом, можно заключить, что этот факт позволяет сброс данной сточной воды в городскую канализацию [170]. На самом предприятии также возможно ее использование. Очистку в пределах 96,8 % показал уголь БАУ-А при дозе 2 г/л, что сопоставимо с таковой величины очистки угля ДПУ. Полученные результаты в целом показывают, что полученный согласно охарактеризованной выше технологии активный уголь ДПУ конкурентоспособен в процессах доочистки сточных вод ООО ПК Киндекор от органических соединений.

Глава 4. Технические аспекты технологии активных углей ДПУ и ее технико-экономическое обоснование

4.1. Основы принципиальной аппаратурно-технологической схемы производства активных углей ДПУ

Охарактеризованные ниже оценки и расчеты ориентированы на производство 500 т /год активных углей ДПУ. При разработке его аппаратурно-технологической схемы исходили из принципов организации ресурсосбережения, ориентированных на минимизацию энергопотребления и рекуперацию серы с получением относительно ценных побочных продуктов ($CS_{2техн}$ и H_2SO_4).

На рис. 47 представлена принципиальная аппаратурно - технологическая схема производства гранулированного активного угля ДПУ, полученном на основе древесных фрагментов утильной мебели, отходного ППУ и серной кислоты. Согласно предлагаемой компоновке производство включает отделения подготовки сырья, приготовления и гранулирования сырьевой композиции (пасты), пиролиза сырцового гранулята и активации водяным паром полученного карбонизата, утилизации и обезвреживания побочных продуктов, фасовки и затаривания товарной продукции. Спецификация оборудования схемы рис. 47 приведена в табл. 48.

Таблица 48

Спецификация оборудования

№ поз.	Наименование	Кол-во	№ поз.	Наименование	Кол-во
1	2	3	1	2	3
1	Дробилка (шредер)	1	16	Печь активации	1
2	Расходная ёмкость ДСП	1	17	Топка	2
3	Расходная ёмкость ППУ	1	18	Котёл-утилизатор	1
4	Напорная ёмкость H_2SO_4	1	19	Конденсатор	1
5	Расходная ёмкость H_2SO_4	1	20	Котёл-утилизатор	2
6	Ножевая дробилка	1	21	Конденсатор серы	1
7	Вибрационное сито	1	22	Кристаллизатор серы	1

1	2	3	1	2	3
8	Расходная ёмкость ДСП	1	23	Конденсатор	1
9	Весовой дозатор	2	24	Сборник конденсата	1
10	Реактор	1	25	Вертикальный адсорбер	2
11	Конденсатор	1	26	Барабанный охладитель	1
12	Шнековый экструдер	1	27	Классификатор	1
13	Накопительная ёмкость	1	28	Бункер активного угля	1
14	Расходная ёмкость	1	29	Бункер угольной пыли	1
15	Печь карбонизации	1	30	Отделение затаривания и склад готовой продукции	1

Отделение подготовки сырья включает процессы измельчения, сушки и фракционирования ДСП, приготовления щёлока (раствора пенополиуретана в серной кислоте) и дозированного смешения этих компонентов. Расходные ёмкости для ДСП и ППУ и напорные ёмкости для жидкостей наполняют ежедневно, малые расходные ёмкости рассчитаны на часовой расход.

Фрагменты отходов мебельных ДСП загружают в дробилку типа шредер 1, служащую для предварительного измельчения крупногабаритных отходов различной формы. Получаемый продукт загружают в расходную ёмкость 2, откуда направляют на доизмельчение в ножевую дробилку 6. Фракцию частиц ДСП ≤ 500 мкм, прошедшую через сито 7, направляют в расходную ёмкость 8, фракцию > 500 мкм возвращают в дробилку. Концентрированную 92,5 % серную кислоту заливают в заданном объёме в расходную ёмкость 5 и далее в реактор 10, в котором периодически готовят щёлок. С этой целью смесь ППУ и серной кислоты нагревают глухим паром до температуры 100 °С и перемешивают в течение 30 минут. Образующиеся при этом пары через газоотвод направляют в конденсатор 11 с целью конденсации и возврата в реактор.

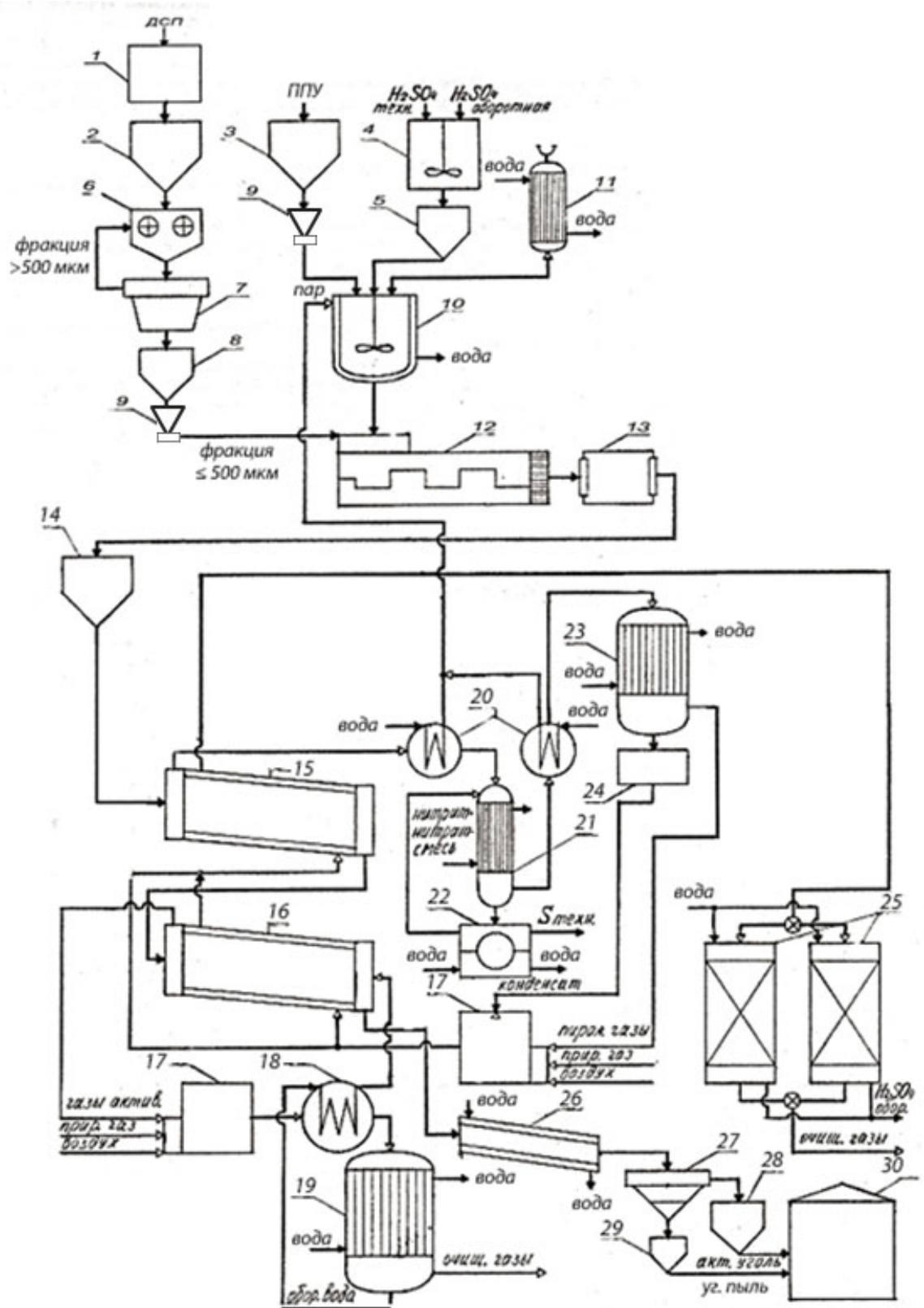


Рис. 47. Принципиальная аппаратурно - технологическая схема производства гранулированного активного угля ДПУ

Экструдер шнекового типа 12 один раз в час заполняют дозированными объемами последовательно вводимых щёлока и порошка ДСП. Здесь осуществляют смешение компонентов с образованием пасты и её экструдирование продавливанием через насадку (фильерную пластину) с отверстиями диаметром 2-4 мм. Полученные стренги разрезают ножом гильотинного типа (на схеме не показан), а образующиеся сырые гранулы аккумулируют в накопительной емкости 13.

В отделении термической обработки гранул в непрерывном режиме осуществляют пиролиз сырых гранул и активацию получаемого карбонизата водяным паром. Сырые гранулы из емкости 13 направляют ленточным транспортёром (на схеме не показан) в расходную ёмкость 14 и далее с дозированным расходом в печь пиролиза (барабанная). При таком варианте устройства печи контакт между сырьем и теплоносителем полностью исключен. Максимальная температура в печи составляет 700 °С, карбонизация продолжается 30 минут. Полученный в печи 15 карбонизат обрабатывают водяным паром в печи 16 активации (барабанная). Продолжительность процесса активации обеспечивают в пределах 30-60 мин. в зависимости от требуемой степени обгара продукта. Выходящий из печи 16 активный уголь после охлаждения в аппарате 26 передают в отделение подготовки товарной продукции. В межрубное пространство печей карбонизации и активации (последовательно) противотоком поступает тепло в виде дымовых газов, необходимое для операций пиролиза и активации.

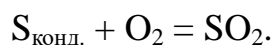
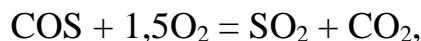
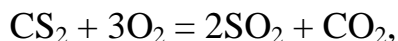
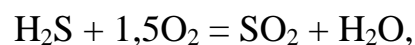
В отделении утилизации и обезвреживания побочных продуктов предусмотрена система очистки и обезвреживания отходящих газов процессов термической обработки целевых материалов, предусматривающая максимальное извлечение ценных компонентов, термическое обезвреживание токсичных веществ и использование теплоты дымовых газов. Газы карбонизации (пиролизные газы) содержат соединения серы (H_2S , SO_2 , CS_2 , COS), элементную S, CO, CH_4 , HCN и летучую органику. Их подают в систему сероотделения,

включающую два малых котла-утилизатора 20 (которые вырабатывают пар, направляемый на приготовление щёлоча), конденсатор 21 и кристаллизатор серы 22. Конденсатор служит для выделения жидкой серы (т. кипения 445 °С) и охлаждается высокотемпературным теплоносителем (нитрит-нитратной смесью). В кристаллизаторе с водяным охлаждением получают чешуйчатую серу технической категории.

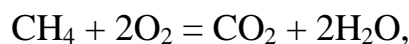
После отделения серы газы карбонизации с температурой около 200 °С направляют в конденсатор 23, где их них выделяют водяной конденсат (в количестве около 10 % от массы сырья), загрязнённый водорастворимыми токсичными соединениями. Его собирают в ёмкость 24, откуда подают для обезвреживания в топку сжигания пиролизных газов 17.

Обработанные таким образом пиролизные газы, представляющие собой смесь горючих (CH_4 , CO , H_2S , COS , летучая органика) и негорючих (CO_2 , SO_2 , H_2O) веществ, также направляют в топку 17. Сжигание их имеет целью термическое обезвреживание названных горючих загрязняющих веществ с одновременным использованием тепла получаемых дымовых газов, содержащих 2-4 % об. SO_2 , для обеспечения в печах 15 и 16 необходимой температуры. Подачей воздуха с 5 % избытком в топке развивают температуру порядка 1100-1200 °С, что обеспечивает полное сгорание всех горючих токсичных соединений. Использование природного газа необходимо при запуске производства и в случае возможного дефицита тепла. Нагретые до 700 дымовые газы используют для последовательного обогрева печей активации 16 и карбонизации 15 (для регулирования теплового режима предусмотрен также независимый обогрев каждой печи), их температура снижается, после чего их направляют на установку улавливания SO_2 .

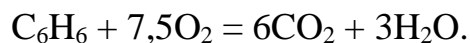
Угледсорбционная установка обезвреживания дымовых газов состоит из двух попеременно работающих адсорберов 25, обеспечивающих очистку от SO_2 до санитарных норм. Диоксид серы, сероводород, сульфид углерода содержится в отходящих дымовых газах печи пиролиза, в частности, по реакциям:



В качестве адсорбента для улавливания SO_2 рационально использовать российский активный уголь ВСК [179]. Температура адсорбции $75\text{ }^\circ\text{C}$, степень очистки принята равной 98 %. При регенерации углеродного поглотителя осуществляют рекуперацию SO_2 с получением разбавленной (20-30 %-ной) серной кислоты. Подобный метод рекуперации описан в [2]. Очищенный в адсорберах газ, состоящий из CO_2 , N_2 , O_2 и H_2O , оксиды азота на уровне 0,04 об %, периодический проскок SO_2 эвакуируют в атмосферу. Имеют место и реакции окисления других его горючих компонентов:



В условиях отсутствия достоверной информации о составе органической части конденсата пиролиза можно допустить по аналогии с работой [180], что она представлена ароматическими углеводородами, в частности, бензолом, сжигание которого приводит к образованию CO_2 и H_2O :



В водной части конденсата содержится аммонийный азот, который при окислении образует оксиды NO_x - подлежащий учёту компонент дымовых газов.

Выходящий из печи активации 16 поток представляет собой смесь избыточного водяного пара и горючих газов – CO , H_2 , CH_4 и др. В топке 17 (для газов активации) их сжигают при избытке воздуха 5 % до CO_2 и H_2O , а тепло образующихся дымовых газов используют для получения активирующего водяного пара в котле-утилизаторе 18 (при необходимости часть этих дымовых газов можно направить на обогрев печей 15-16). Конденсация избыточного пара в теплообменнике 19 даёт возможность получать горячую воду для

производственных нужд. Очищенные дымовые газы (CO_2 , N_2 , O_2 , H_2O с примесью NO_x) выбрасывают в атмосферу.

Охлажденный до 30-50 °С активный уголь из аппарата 26 направляют в отделение подготовки, фасовки и затаривания товарной продукции. Здесь на классификаторе 27 производят его разделение на целевые фракции, собираемые в отдельных бункерах 28 и 29. Фракционированный адсорбент взвешивают, затаривают в мешки или барабаны с полиэтиленовыми вкладышами и отправляют на склад готовой продукции 30.

Следует подчеркнуть, что охарактеризованную технологию отличает замкнутость основных потоков и практическое отсутствие поступления загрязняющих веществ в объекты окружающей среды [11].

4.2. Технологическое и экономическое обоснование технологии производства активных углей ДПУ

Интенсивный рост производства обуславливает увеличение потребления природных ресурсов, сопряженное с образованием значительных количеств отходов, обуславливающих некоторые экологические вопросы. Наряду с этим значительная часть твердых отходов, и, в частности ТБО/ТКО, может быть эффективно использована с сокращением затрат на производство единицы той или иной продукции в 2-3 раза. К продукции, получаемой из отходов, принадлежат активные угли, широко применяемые в многочисленных сферах человеческой деятельности. Эффективность переработки с этой целью целого ряда полимерсодержащих отходов подтверждена разработками, выполненными в том числе в РХТУ им. Д.И. Менделеева [84, 177, 181]. Компоненты ТБО в виде фрагментов деревянной утильной мебели, практически не находящие полезного использования и сжигаемые или захораниваемые в настоящее время на свалках и полигонах, могут служить, как представляется на основании охарактеризованных выше результатов выполненных экспериментальных исследований,

потенциальным сырьем для производства активных углей достаточно высокого качества. В этой связи практически важными являются оценки показателей экономической эффективности их производства, охарактеризованные ниже применительно к гипотетическому получению 500 т/год углей ДПУ.

Основные экономические и экологические расчёты, связанные с гипотетическим производством активного угля ДПУ, приведены в приложении 2 данной работы. расчёты Существует ориентировочных расчетов, связанных с технико-экономической оценкой предлагаемого производства, охарактеризовано в приложении 2 настоящей работы. Проектируемую установку планируется разместить в промзоне «Руднево» на территории одной из крупнейших в России мусоросортировочной станции.

Калькуляция себестоимости 1 кг активного угля ДПУ, а также основные показатели коммерческой эффективности производства 500 т/год угля ДПУ с утилизацией побочных продуктов пиролиза представлены в таблицах 49-50.

Таблица 49

Калькуляция себестоимости 1 кг активного угля ДПУ

Статьи расходов	Ед.	Цена за ед., руб.	Бюджет производства ДПУ в год		Затраты на производство ДПУ (Руб./кг)	
			Кол-во	Итого, руб.	Ед. расх.	Итого, руб.
1	2	3	4	5	6	7
1. Сырье и мат-лы:						
а) отходы ДСП	кг	1,96	945000	1852200	1,89	3,70
б) отходы ППУ	кг	1,02	520000	530400	1,04	1,06
в) серная кислота	кг	2,4	830000	1992000	1,66	3,98
Итого	руб.					8,74
2.Вспом.мат-лы						
Охлажд. вода	л	0,02	250000	5000	0,5	0,01
3.Топливо на технол. цели						
Природный газ	м ³	3,43	55000	188650	0,11	0,38

1	2	3	4	5	6	7
5.Энергия на технол. цели						
Электроэнергия	кВт·ч	3,59	2200000	6700000	4,4	15,80
6.ЗП плата основных рабочих	руб.	30 тыс.	18·12	6480000		12,96
7.Единый соц. налог (26% ЗП)	руб.	7800	18·12	1684800		3,37
8.Подготовка и освоение пр-ва	руб.			777600		1,55
9.Содержание и эксплуатация оборудования	руб.			4419342		8,84
11.Цех. расходы	руб.			1533510		3,07
Итого цех. себест	руб.					54,72
12. Общезаводские расходы	руб.			3448500		6,89
14.Прочие произв. расходы	руб.			758670		1,52
Итого	руб.			1883000		8,41
Себест. пр-ва	руб.					63,13
Попутная продукция						
а) Сера техн.	кг	2,05	-12000	-49200	-0,024	-0,05
б)Серная к-та разб.	кг	0,72	-854500	-615240	-1,709	-1,23
Производственная себестоимость	руб.					61,85
15. Внепроизв. расходы (3% от ПС)	руб.					1,85
Всего	руб.					63,70

Таблица 50

**Основные показатели коммерческой эффективности производства
500 т/год угля ДПУ с утилизацией побочных продуктов пиролиза**

№	Наименование показателей	Единица измерения	Показатели проекта
1	Годовой выпуск продукции	т	500
2	Валовая прибыль	млн. руб.	9,3
3	Налоги	млн. руб.	2,3
4	Численность работающих	чел.	21
5	Капитальные затраты	млн. руб.	57,4
6	Себестоимость активного угля ДПУ	руб./кг	63,7
7	Рентабельность продукции	%	30,3
8	Рентабельность производства	%	88
9	Срок окупаемости капитальных затрат	лет	5
10	Амортизационные отчисления	млн. руб.	1,87
11	Предотвращаемый экологический ущерб	млн. руб./год	8,37
12	Предотвращаемые экологические платежи	млн. руб./год	0,13

Организация охарактеризованного производства производительностью 500 т/год активного угля ДПУ может быть экономически целесообразной. Приведенные показатели свидетельствуют и о возможности обеспечения существенной экологической эффективности при реализации предлагаемого решения проблемы вовлечения в материальное производство весомой части ТБО/ТКО. Весьма благоприятными обстоятельствами, свидетельствующими в пользу такой реализации, является низкая себестоимость производства угля ДПУ (около 63 руб./кг) по сравнению с таковой угля БАУ-А (300 руб./кг) [182] и высокий спрос на недорогие активные угли широкого спектра применения.

Выводы

1. Обоснована принципиальная возможность переработки крупнотоннажных составляющих ТБО в виде вышедшей из употребления мягкой мебели (ДСП, ППУ), с использованием серной кислоты на активные угли различного качества путем пиролиза приготавливаемой на их основе сырьевой композиции (пасты) и активации его науглероженного продукта водяным паром.

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

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

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

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

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

7. С использованием активных углей марок БАУ (на основе древесины березы), угля на основе оболочек бобовых стручков, а также углей АГ-3 и АР-Б (на каменноугольной основе) с сопоставительной целью исследованы процессы очистки сточных вод полимерного производства ООО «КИНДЕКОР» и таковых с территории АО «Москокс», а также воздуха от паров ЛОР (с использованием н-бутанола), результаты которых свидетельствуют о высокой эффективности угля ДПУ при извлечении органических загрязняющих веществ из газовых и жидких сред. Установлена высокая величина поглотительной способности активного угля ДПУ при извлечении симазина из его водных растворов (0,02-0,04 мг/г).

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

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

Список литературы

1. Голубчиков С.Н. ТБО – главная опасность для экологии Подмосковья. [Электронный ресурс] URL: <http://istra-da.ru/2012/02/649/> (дата обращения: 7.03.15).
2. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2007. 800 с.
3. Твердые бытовые отходы. Утилизация и переработка бытовых отходов. Вторичное сырье. [Электронный ресурс] URL: <http://www.solidwaste.ru/> (дата обращения: 7.03.15).
4. Хомутов А.Н. Основы технологии активных углей из отходов полиуретанполиамидных тканей и торфа: Дис. ... к.т.н. М., 2005. 161 с.
5. Храмова Г.Б. Разработка технологии получения активных углей из отходов органопластиков: Дис. ... к.т.н. М., 1992. 157 с.
6. Бергер Л.-М. Пиролитическая переработка полимерных отходов: Дис. ... к.т.н. М., 1992. 170 с.
7. Сурков А.А, Балабенко Н.А., Глушанкова И.С. Утилизация полимерных отходов полипропилена и поликарбоната с получением углеродных сорбентов. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Урбанистика, 2012. № 1. С. 89-96
8. Васюков, В.В., Вайсман Я.И. Термическая утилизация отработанных автополимеров с получением наносорбционных материалов // Экология и промышленность России. 2012. № 3. С. 4-8.
9. Нистратов А.В., Клушин В.Н., Александрова К.И. Разработка микропористых активных углей из отходов полиуретановых материалов // Успехи в химии и химической технологии. Том XXVIII. 2014. № 5. С. 54-56.
10. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
11. Нистратов А.В. Разработка технологии активных углей на торфополимерной

- основе с утилизацией побочных продуктов пиролиза: Дис. ...к.т.н. М., 2013. 220 с.
12. Экология города: Учебное пособие / Под ред. проф. В.В. Денисова. М.: ИКЦ "МарТ", Ростов н/Д: Издательский центр "МарТ", 2008. 832 с. (Серия "Учебный курс").
13. Классификация и ассортимент мебели. [Электронный ресурс] URL: <http://www.znaytovar.ru/new481.html> (дата обращения: 7.03.15).
14. Каталог. Кухни. Напольные шкафы. [Электронный ресурс] URL: <http://www.ikea.com> (дата обращения: 10.04.15).
15. Виды покрытия ДСП. [Электронный ресурс] URL: <http://masterim.net/coverings/> (дата обращения: 10.04.15).
16. Мальцев В.В., Николаев В.Г. Древесно-плитные материалы. Взгляд химика-эколога. [Электронный ресурс] URL: <http://www.ecrushim.ru/> (дата обращения: 10.04.15).
17. Абрамова Ж.И., Бройтман А.Я., Гадаскина И.Д. Вредные вещества в промышленности. Л.: Химия, 1976. 592 с.
18. Рынок мебели 2014: итоги года и прогноз развития до 2018 с учетом вступления России в ВТО. [Электронный ресурс] URL: <http://marketing.rbc.ru/research/562949994315397.shtml> (дата обращения: 17.04.15).
19. Вокруг нуля. // Мебельный бизнес, № 6 (131), август 2014 г. [Электронный ресурс] URL: <http://www.promebel.com/ru/headings/?articleID=12696> (дата обращения: 17.04.15).
20. «Нормативы рациональной обеспеченности населения и сроки службы предметов культурно-бытового и хозяйственного назначения», утверждены 18 августа 1988 года Министерством торговли СССР, Госпланом СССР и Государственным комитетом по науке и технике СССР. [Электронный ресурс] URL: <http://mosopen.ru/> (дата обращения: 27.04.15).
21. Постановление Правительства Москвы от 12 января 1999 г. N 16 (ППМ) "Об утверждении норм накопления бытовых отходов и крупногабаритного мусора". [Электронный ресурс] URL: <http://mosopen.ru/> (дата обращения: 27.04.15).

22. Нормы накопления ТБО. Основные понятия. [Электронный ресурс] URL: <http://tbo-24.ru/> (дата обращения: 17.03.16).
23. Краткий анализ современного состояния и тенденций решения проблемы твердых бытовых отходов в мировой практике. Проблема твердых бытовых отходов. [Электронный ресурс] URL: <http://www.recyclers.ru> (дата обращения: 17.03.16).
24. Sultersic Z., Mohareb A., Chaouch M., Petrissans M., Petril Marko, Gerardin P. Prediction of the decay resistance of heat treated wood on the basis of its elemental composition // Polym. Degrad. Stab, 2010, v. 95, № 1, p. 94-97.
25. Nicolas B., Roland El H., Mounir C. Investigation of the chemical modifications of beech wood lignin during heal treatment // Polym. Degrad. Stab, 2010, v. 95. № 9, p. 1721-1726.
26. Юрьев Ю.Л. Древесный уголь. Справочник., Екатеринбург: Изд-во «Сократ», 2007. 184 с.
27. Ермоленко Н.Ф., Яцевская М.И. Влияние условий получения на пористую структуру и прочность активных углей из уплотненной древесины // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности: Сб. трудов. Пермь, 1975. вып. 3 С. 122-127.
28. Способ получения древесного угля и горючего газа и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2225428, опубл. 10.03.04, бюл. № 7.
29. Способ получения активированного угля из древесных опилок и мелкой щепы. Патент РФ № 2104926, опубл. 20.02.98, бюл. № 5.
30. Установка и способ для получения углеродного сорбента. Патент РФ № 2148013, опубл. 27.04.2000, бюл. № 12.
31. Комплекс средств для получения активированного угля с печью для дожигания сопутствующих продуктов. Патент РФ № 2174097, опубл. 27.09.01, бюл. № 27.
32. Способ и устройство для получения древесного и активного угля. Патент РФ № 2225836, опубл. 20.03.04, бюл. № 8.

33. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 308 с.
34. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.
35. Дрожалина Н.А. Углеродные молекулярные сита на основе торфа. – Минск: Наука и техника, 1984. 153 с.
36. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2183192, опубл. 10.06.02, бюл. № 16.
37. Способ получения угля из гидролизного лигнина. Патент РФ № 1663009, опубл. 15.07.91, бюл. № 26.
38. Способ получения активированного угля. Патент РФ № 2051096, опубл. 27.12.95, бюл. № 36.
39. ТУ 6-16-28-1504-92 Модифицирование, прессование, дробление гидролизного целлюлознолигнина с последующей карбонизацией и парогазовой активацией. [Электронный ресурс] URL: <http://chemanalytica.com> (дата обращения: 7.03.15).
40. Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л. Пористые углеродные материалы, полученные из лигнина, антрацита и графита с использованием слоя шлака и частиц катализатора. Ж. Сиб. Федер. Ун-та. Химия. 2009. т. 2. № 2. С. 93-101.
41. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько Н.В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. М. Наука и техника. 1982, 272 с.
42. Способ получения наноструктурированного углеродного материала с высокой удельной поверхностью и микропористостью. Патент РФ № 2311227, опубл. 27.11.2007, бюл. № 33.
43. Ahmad A. A., Nameed B. H. Effect of preparation conditions of activated carbon from bamboo waste for real textile wastewater. J. Hazardous Mater. 2010. v. 173. № 1-3. p.487-493.
44. Циганова С.И., Королькова И.В., Чесноков Н.В. Формирование пористой структуры углеродных материалов при карбонизации микрокристаллической

целлюлозы, модифицированной фосфорной кислотой и гидроксидом калия // Химия растительного сырья. 2010. № 1. С. 57-62.

45. Zuo Sonofin, Yang Jianriao, Liu Junli. Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material // Fuel Process Technol. 2009. v. 90. № 7-8. P. 994-1001.

46. Deiana A.C., Sardella M.F., Silva H., Amaya A., Tancredi N. J. Use of grape stalk. A waste of viticulture industry, to obtain activated carbon // Hazardous Mater. 2009. V. 172. № 1. p. 13-19.

47. Jasienko-Halat M., Rysz S. Otrzymywanie węgla aktywnych z wierzby energetycznej. Cz. 1. Aktywacja fizyczna. Przem. chem. 2010. v. 89. № 7. p. 1-3.

48. Богданович Н.И. Тепловой расчет пиролиза древесины// Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал. 1998. № 2-3. С. 120-132.

49. Способ получения гранулированного угля. А.с. СССР № 320448, опубл. 14.01.1972, бюл. № 34.

50. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях // Химия растительного сырья. 2000. № 2. с. 5–15.

51. Ахмина Е.И. Состояние разработок и перспектива промышленного производства углеродных адсорбентов из гидролизного лигнина // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука, 1983. с. 48-58.

52. ТР 6-16-2246-78. Производство углей сернистокалиевой активации. Электросталь, ЭХМЗ, 1978. 130 с.

53. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог. Под общ. ред. В.М. Мухина. М.: Руда и металлы, 2003. 280 с.

54. Белецкая М.Г. Синтез углеродных адсорбентов методом термохимической активации гидролизного лигнина с использованием гидроксида натрия: Дис. ... к.т.н. Архангельск, 2014. 153 с.

55. Guo Shenghuu, Peng Jinhttt, Li Wei, Yanp Kunbtn. Effects of CO₂ activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons. *Appl. Surface Sci.* 2009. v. 255. № 20. p. 8443-8449.
56. Afranc G., Achaw O-W. Effect of the concentration of inherent mineral elements on the adsorption capacity of coconut shell-based activated carbons. *Bioresour. Technol.* 2008. v. 99. № 14. p. 6678-6682.
57. Yang Kun-bin, Peng Jin-hui, Xia Hong-ying. *Carbon Tech.* Preparation of active carbon from a shell of coconuts with activation by carbon dioxide. 2010. v. 29. № 1. p. 20-23.
58. Гордон Л.В., Скворцов С.О., Лисов В.И., Технология и оборудование лесохимических производств. - М.: Лесная промышленность, 1988. 360 с.
59. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Химия древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность, 1978. 368 с.
60. Боровиков А.М., Уголев Б.Н. Справочник по древесине. М.: Лесная промышленность, 1989. 296 с.
61. Пиролиз древесины. Часть 2. [Электронный ресурс] URL: <http://www.woodtechnology.ru/obrabotka-drevesiny/ximicheskaya-obrabotka-drevesiny/piroliz-drevesiny.html/2> (дата обращения: 7.03.15).
62. Ковернинский И.Н. Основы технологии химической переработки древесины. [Электронный ресурс] URL: http://ppechi.ucoz.ru/publ/kharakteristika_produktoy_piroliza_i_ikh_primenenie/1-1 (дата обращения: 7.03.15).
63. Ковернинский И.Н. Основы технологии химической переработки древесины. М.: Лесн. пром-ть, 1984. 184 с.
64. Uzunova S.A., Uzunov I.M., Vassilev S.V. Preparation of low-ash-content porous carbonaceous material from rice husks. // *Buig. Chem. Comman.* 2010. v. 42. № 2. p. 130-137.

65. Lukaszewicz Jerzy P., Wesolowski Radoslaw P. Fabrication of molecular- sieve-type carbons from *Salix viminalis* // *Microporous and Mesoporous Mater.* 2008. v. 116. № 1-3. p. 723-726.
66. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2415808, опубл. 10.02.2011, бюл. № 5.
67. Лукин В.Д, Анцыпович И.С, Регенерация адсорбентов. Л.: Химия, 1983. 214 с.
68. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
69. Qing-Song Liu, Peng Wang, Shan-Shan Zhao, Wei Zhang. Treatment of an industrial chemical waste - water using a granular activated carbon adsorption microwave regeneration process // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 2012. v. 87. № 7. p. 1004–1009.
70. Пенополиуретан. [Электронный ресурс] URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Пенополиуретан> (дата обращения: 7.03.15).
71. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование пенополиуретанов. М.: Химия, 1990. 288 с.
72. Пенополиуретан (ППУ) – полимер № 1 в мире! [Электронный ресурс] URL: <http://www.poliuretan.ru/penopoliuretan.htm> (дата обращения: 7.03.15).
73. Полиуретаны. Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, т. 4, 1995. С. 30-33.
74. Виды покрытия ДСП. [Электронный ресурс] URL: <http://masterim.net/coverings/> (дата обращения: 7.03.15).
75. Neue Recycling-Technology fur PUR Schuh-Techn. Int. 1993. 87, № 7 - 8, p. 20.
76. Обзор рынка переработки отходов // ТВЕРДЫЕ БЫТОВЫЕ ОТХОДЫ № 5. Издательство: Концепция связи XXI век. Москва, 2015. С. 42-46.
77. Способ переработки твердых отходов производства пенополиуретана. Патент РФ № 2386649, опубл. 20.04.2010, бюл. № 27.
78. Милицкова Е.А., Дмитриев А.С. Утилизация отходов пластмасс. М., 2003. 125 с.

79. Dias J.M., Alwim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F. et al. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous phase treatment: a review // *Journal of Environmental Management*. 2007. v. 85. № 4. p. 833-846.
80. Евсеев Л.Д. О пожароопасности пенополиуретанов // *Кровельные и изоляционные материалы*. 2009. № 4. С. 8-11.
81. Gunko V.M., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Charmas B., Oleszczuk P. Carbon adsorbents from waste ion-exchange resins // *Carbon*. 2005. v. 43. p. 1143-1150.
82. Bratek K., Bratek W., Kulazynski M. Carbon adsorbents from waste ion-exchange resin // *Carbon*. 2002. v. 40. p. 2213-2220.
83. Horikawa T., Hayashi J., Muroyama K. Preparation of molecular sieving carbon from waste resin by chemical vapor deposition // *Carbon*. 2002. v. 40. p. 709-714.
84. Hayashi J., Yamamoto N., Horikawa T., Muroyama K., Gomes V.G. Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K_2CO_3 -treated waste polyurethane // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. v. 281. p. 437-443.
85. You S.Y., Park Y.H., Park C.R. Preparation and properties of activated carbon fabric from acrylic fabric waste // *Carbon*. 2000. v. 38. p. 1453-1460.
86. Клушин В.Н., Родионов А.И., Кесельман И.Л. Углеродные адсорбенты на основе полимерсодержащих отходов. -М.: Биоларус, 1993. 141 с.
87. Клушин В. Н., Хомутов А. Н., Клушин Д. В. и др. Получение адсорбентов из отходов, не находящихся использования // *Экология производства. Химия и нефтехимия. Ежеквартальный специализированный бюллетень*. 2006. № 3. с. 8-11.
88. Клушин В.Н., Крупеня С.И., Пономарева В.Л. и др. Использование отходов производства АБС-сополимеров для сорбционной очистки сточных вод // *Химическая промышленность*. 1988. № 5. С. 60-62.
89. Мухин В.М., Зубова И.Д., Гурьянов В.В., Курилкин А.А., Гостев В.С. Новые технологии получения активных углей из реактопластов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. т. 9. вып. 2. С. 191-195.

90. Камушкин Н.А. Новые технологии получения активных углей из реактопластов // ЖПХ. 2000. т. 45. № 3. С. 45- 51.
91. Лимонов Н.Ф., Глушанкова И.С., Фарберова Е.А., Зорина Е.И. Получение углеродных сорбентов из фенолформальдегидной смолы сферической грануляции. // Фундаментальные исследования. 2013. № 10. с. 3342-3346.
92. Мухин В.М., Гурьянов В.В., Зубова И.Д., Курилкин А.А. Получение и свойства активных углей из реактопластов // Материалы 13 Всероссийского симпозиума «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности. Приоритетная проблема - синтез нанопористых материалов». Москва-Клязьма, 20-24.04.09. М: ИФХЭ РАН. 2009. с. 115.
93. Wang Jin-Fu, Gu Jin-ling. Tansu jishu. Receiving and properties of microporous absorbent carbon on the basis of phenolic pitch// Carbon Techn. 2009. v. 28. № 3. p. 23-26.
94. Jeon Mi-Jin, Choi Suek Joo, Yoo Kyung-Seun, Ryu Changkook, Park Sung Hoon, Lee Jong Min, Jeon Jong-Ki, Park Young-Kwon, Kim Seungdo. Copyrolysis of block polypropylene with waste wood chip // Korean J. Chem. Eng. 2011. v. 28. № 2. p. 497-501.
95. Method for producing activated carbon from waste PET. Spain, pat. № 2277565, publ. 01.07.2007.
96. Method for manufacturing activated carbon from waste and manufacturing device. Japan, pat. № JP2001220121, publ. 14.08.2001.
97. Method and apparatus for producing activated carbon from waste. Japan, pat. № JP2000239010, publ. 05.09.2000.
98. Пономарев А.А. Синтезы и реакции фурановых веществ. Саратов: Изд-во. Саратовского университета, 1960. 244 с.
99. 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.

100. Кербер М.Л. Лабораторный практикум по физико-химическим основам переработки пластических масс. М.: МХТИ, 1980. 81 с.
101. Кузнецов О.А., Волошин Е.В., Сагитов Р.Ф. Реология пищевых масс: Учебное пособие. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. 106 с.
102. Ничипоренко С.П. Основные вопросы теории процессов обработки и формования керамических масс. Киев, 1960. 109 с.
103. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. Москва, Химия, 1984. 448 с.
104. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.
105. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. Москва, Химия, 1984, 592 с.
106. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. Свойства и методы испытаний. Справочник. Л.: Химия, 1972. 57 с.
107. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1970. 408 с.
108. Андриянцева С.А., Бондаренко А.В., Петухова Г.А. Экспресс-метод исследования изотермы адсорбции бензола углеродными гидрофобными материалами. Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 1. 114-118 с.
109. Большая советская энциклопедия / гл. ред. А.М. Прохоров. 3-е изд. М.: Советская энциклопедия, 1969—1978 с.
110. Boehm. H.P. Chemical identification of surface group // *Advances in Catalysis and Related Subjects*, vol. 16, Academic Press, New York. 1966. pp. 179–274.
111. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. [Электронный ресурс] URL: <http://gostrf.com/normadata/1/4294823/4294823851.pdf> (дата обращения: 7.03.16).
112. Budinova T., Savova D. , Tsyntsarski B. Biomass waste derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions from aqueous solutions // *Applied Surface Science*. 2009. pp. 4650-4657.

113. Fabris H.J., Reegen S., Klemperer D. Thermal and oxidative stability of urethanes. *Advances in urethane science and technology* // Westport: Technomic Publication, 1976. Vol.4. P.89. P. 111.
114. Simon. J. Thermal stability of polyurethanes // *Chromatographia*. 1988. Vol.25. P. 99–106.
115. Hayashi J., Yamamoto N., Horikawa T., Muroyama K., Gomes V.G. J. *Colloid Interface Sci.* 2005. v. 281. № 2. p. 437–443.
116. Полиуретаны. Энциклопедия полимеров, т. 3., 1977. С. 63-70
117. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров / М.Т. Брык. - Москва: Химия, 1989. 192 с.
118. Berta M. Effect of chemical structure on combustion and thermal behavior of polyurethane elastomer layered silicate nanocomposites // *Camino. Polym. Degrad. Stabil.* 2006. Vol. 91. P. 1179–1191.
119. Gaboriaud F., Vantelon J.P. Mechanism of thermal degradation of polyurethane base don MDI and propoxylated trimethylol propane // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1982. Vol. 20. P.2063–2071.
120. Napier D.H., Wong T.W. Toxic products from the combustion and pyrolysis of polyurethane foams // *Br. Polym. J.* 1972. Vol. 4. P. 45–52.
121. Нестеров С.В., Бакирова И.Н., Самуилов Я.Д. Термическая и термоокислительная деструкция полиуретанов: механизмы протекания, факторы влияния и основные методы повышения термической стабильности. Обзор по материалам отечественных и зарубежных публикаций // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 14. с. 10-23.
122. Chattopadhyay D., Dean C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes // *Progress in Polymer Science*. 2009. vol. 34. P. 1068–1133.
123. Servay T., Voelkel R., Schmiedberger H., Lehmann S. Thermal oxidation of the methylene diphenylene unit in MDI-TPU // *Polymer*. 2000. Vol. 41. P. 5247–5256.
124. Стрелко В.В., Плаченков Т.Г. // *Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности*. М., 1983. С. 172-185.

125. Гордон Л.В., Скворцов С.О., Лисов В.И. Технология и оборудование лесохимических производств, 5 изд., М., 1988. 357 с.
126. Козлов В.Н. Пиролиз древесины. М., 1952. 619 с.
127. Корякин В.И., Термическое разложение древесины, 2 изд., М., 1962. 294 с.
128. Mi-Jin Jeon, Suek Joo Choi, Kyung-Seun Yoo. Coprolysis of block polypropylene with waste wood chip. Korean J. Chem. Eng. № 28(2). 2011. P. 497-501.
129. Способ приготовления активированного угля из растительного сырья. Патент РФ № 2237013, Опубликовано: 27.09.2004. Бюл. 27.
130. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2391290, Опубликовано: 10.06.2010. Бюл. № 16.
131. Хомутов А.Н., Клушин В.Н., Нистратов А.В. Оценка реологических свойств торфополимерной пасты, используемой для получения высокопрочных гранулированных активных углей // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. Вып. 9, С. 1503-1507.
132. Левитин А.Т. Исследование структурно-реологических свойств торфяных оснований // Физикохимия торфа и сапропеля, проблема их переработки и комплексного использования: Мат.7-ой Междунар. н.-т. конф.31 мая-2 июня 1994. Ч.1. Тверь, 1994. С. 96-97.
133. Анурова Т.В. Разработка технологии активных углей из растительных отходов и их использования для защиты воздушного бассейна от паров углеводородов: Дис. ... к.т.н. М., 2003. 173 с.
134. Семенович А.В. Сорбционные свойства модифицированной коры: автореферат... к. т. н. Краснодар, 2013. 22 с.
135. Козлов В.Н., Нимвицкий А.А. Технология пирогенетической переработки древесины. Москва-Ленинград, Гослесбумиздат, 1954. 620 с.
136. Ануров С.А. Синтез и свойства углеродных адсорбентов из бурых углей // Коллоидный журнал. 1999. т. 61. № 2. С. 149-157.
137. Камара С. Углеродные адсорбенты из растительного углеродсодержащего сырья гвинеической республики: Дис. ... к.т.н. М., 2002. 137 с.

138. Qiao W.M., Yoon S.H., Mochida I., Yang J.H. Waste polyvinylchloride derived pitch as a precursor to develop carbon fibers and activated carbon fibers //Waste management. 2007. V. 27. № 12. P. 1884–1890.
139. Древесина. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, т. 2. С. 116-117.
140. Самуилов А.Я., Зенитова Л.А., Бакирова И.Н., Самуилов Я. Д. Термодинамические параметры реакций уретанообразования и сопутствующих им процессов // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 8, С. 1342-1345.
141. Valenruela Calahorro C., Marcia Garcia A., Bernatte Garcia A. Study of sulfur introduction in activated carbon // Carbon. 1990. V. 28. № 2. P. 321-335.
142. ГОСТ Р 8.577-2000. Теплота объемная сгорания природного газа. [Электронный ресурс] URL: <http://www.ruscable.ru/doc/docgost/files/13258618749.pdf>. (Дата обращения 26.05.2017г.).
143. Pieliowski K., Kulesza K., Pearce E. Thermal degradation studies on rigid polyurethane foams blown with pentane // Journal Apply Polymer Science. 2003. Vol. 88. P. 2319–2330.
144. Пиридин. [Электронный ресурс] URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/пиридин>. (дата обращения: 25.05.17г.).
145. Карболакам. [Электронный ресурс] URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/карболакам> (дата обращения: 25.05.17г.).
146. Соколов Л.Б., Герасимов В.Д. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975. 256 с.
147. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2562984, опубл. 10.09.2015 Бюл. № 25.
148. Barrett E. P. et al. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 373–380.

149. Соловьева и др. / Сорбционные свойства железосиликатов, используемых как компоненты окислительной системы / Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 1
150. Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг, Клушин В.Н., Нистратов А.В., Киреев С.Г. Мухин В.М. Эволюция пористой структуры карбонизата кокосового ореха при активации // Сорбционные и хроматографические процессы, 2016, т. 16, № 5, С. 280-284
151. Тху Аунг Си, Вин Мьинт Со, Клушин В.Н., Нистратов А.В., Киреев С.Г., Мухин В.М. Исследование пористой структуры активного угля из рисовой шелухи // Сорбционные и хроматографические процессы, 2017, т. 17, № 1, С. 916-923
152. Брукхофф Й.К., Линсен Б.Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. С. 23-81.
153. 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.
154. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press, London. 1999. pp. 1-25.
155. Carrot P.J.M., Ribeiro-Carrot M.M.L., Lima R.P. Preparation of Activated Carbon "Membranes" by Physical and Chemical Activation of Cork. Carbon. Vol. 37. 1999. pp. 515–517.
156. Mestre A.S., Pires J., Nogueira J.M.F., Carvalho A.P. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. Carbon. Vol. 45. 2007. pp.1979–1988.
157. Рихе А.Н. Основы технологии органических веществ. М., 1959. 532с.
158. Глинка Н.Л. Общая химия, 30-е изд., испр. М.: 2003. 728 с.
159. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // Carbon. V.40. 2000. pp. 145-149.

160. Зайцев Ю.П., Ставицкая С.С., Бражник Д.В. Поглощение сероводорода на исходных и модифицированных углях из технического лигнина // ЖПХ. 2013. Т.86. Вып. 7. С. 1095-1101.
161. Зенькова Е.В., Клушин В.Н., Осипова А.С. Эффективность углеадсорбционной доочистки стоков с территории коксохимического производства // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 2. С. 26-29.
162. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый марки БАУ-А.
163. ГОСТ 8703-74. Уголь активный рекуперационный.
164. Д. Жермен. Каталитические превращения углеводородов. М. Мир, 1972. 312с.
165. Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И. // Исследование кинетики массопереноса в процессе экстрагирования бересты // Лесной журнал. 2013. № 4. С. 119–128.
166. Рудобашта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980. 248 с.
167. Зубахин Н.П., Клушин В.Н., Старостин К. Г., Нистратов А.В. Условия и особенности очистки стоков коксохимического производства углеродными адсорбентами // Кокс и химия. 2015. № 2. С. 39-43.
168. Кельцев А.В. Исследование процесса очистки сточных вод коксохимического производства углеродистыми сорбентами: Автореф. Дис... к. т. н. М., 1977. 16 с.
169. Жанабергенова Д.Р., Мещанинова Ю.О. Определение поглотительной способности наиболее известных адсорбентов // Молодой ученый. 2015. № 11. с. 492-497.
170. САНПИН 2.1.5.980-00 «Гигиенические требования к охране поверхностных вод». Электронный ресурс. URL: https://ohranatruda.ru/ot_biblio/normativ/data_normativ/8/8514/. (дата обращения: 12.05.17).
171. Симазин. Электронный ресурс. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/симазин>, (дата обращения 25.10.2015).

172. Симазин. Электронный ресурс. URL: <http://agro-chemicals.ru/1-5-simazine/170131> (дата обращения 25.10.2015).
173. Способ защиты почв от остатков пестицидов. Патент РФ № 2476277. Опубликовано 27.02.2013 Бюл. № 6.
174. Способ получения активного угля для защиты сельскохозяйственных культур от остатков пестицидов в почве. Патент РФ № 2167102 Опубликовано: 20.05.2001 Бюл. № 14.
175. Способ получения активного угля для детоксикации кормов. Патент РФ № 2291104. Опубликовано 27.02.2013 Бюл. № 6.
176. Способ повышения плодородия почв. Патент РФ № 2147394. Опубликовано: 20.04.2000 Бюл. № 11.
177. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2346889. Опубликовано: 20.02.2009. Бюл. № 5.
178. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2602264. Опубликовано: 10.11.2016. Бюл. № 31.
179. Официальный сайт ЭНПО «Неорганика» [Электронный ресурс]. URL: www.neorganika.ru/index.php/price.html.
180. Глузман Л.Д., Эдельман И.И. Лабораторный контроль коксохимического производства. М.: Металлургия, 1988. 472 с.
181. Kartel M.T., Sych N.V., Tsyba M.M. et al. Preparation of porous carbons by chemical activation of polyethylene terephthalate. Carbon. 2006. V. 44, p. 1019-1022.
182. БАУ. [Электронный ресурс]. URL: http://msk.pulscen.ru/products/ooo_sbv_grupp_ugol_aktivirovanny_berezovy_marki_bau_a_0_5_kg_30387767 (дата обращения 08.10.2017).
183. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. 279 с.
184. Бурмистров К.И., Кошкин Л.И., Маркина Н.С. и др. Методические указания по выполнению экономической части дипломного проекта (работы) для студентов

всех химико-технологических специальностей. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1995. 64 с.

185. Тарасова Н.П., Ермоленко Б.В., Зайцев В.А., Макаров С.В. «Охрана окружающей среды» в дипломных проектах и работах: учебное пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. 218 с.

186. Инженерно-экологический справочник. Т. 1. / А.С. Тимонин. Калуга: Издательство Н.Ф. Бочкаревой, 2003. 917 с.

187. Ермоленко Б. В. Эколого-экономический анализ в задачах управления проектами: учеб. пособие. Издание второе, переработанное и дополненное / Б. В. Ермоленко. М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017.

Приложение 1

Изучение вопроса планирования эксперимента.

Обработка данных эксперимента.

1. По составу сырья

Переменные – x_i : время смачивания ППУ с серной кислотой (x_2)

$\tau = 0; 30; 60$ мин;

фракция ДСП (0-100; 100-300; 300-500 мкм),

выраженная через максимальный размер частиц (x_3) $r_{\max} = 100; 300; 500$ мкм.

Постоянные - $c_k = 92,5$ %;

относительное содержание кислоты $m_k:m_b = 1,6$;

относительное содержание ДСП $m_{\text{ДСП}}:m_{\text{щ}} = 0,7$;

2. По режиму обработки:

- скорость нагревания $\Delta T = 10$ °С/мин;

- конечная температура $T_k = 700$ °С;

переменные – x_i : время вылеживания в сутках (x_1) $t_{\text{выл}} = 0; 7; 14$

$x_1 = (W - 30)/30$; $x_2 = (r_{\max} - 300)/200$; $x_3 = (t_{\text{выл}} - 7)/7$;

Интервал варьирования факторов (I_j)

$I_1=30$,

$I_2=200$,

$I_3=7$

$\bar{y} = (y' + y'')/2$ – среднее значение y по 2 параллельным опытам;

$x_0 = \text{const}$.

$N = 2^k = 2^3 = 8$,

где N - число опытов полнофакторного эксперимента, k - число факторов.

Таблица 1.1

Кодированные и натуральные факторы пиролиза

№ опыта	Факторы											
	натуральные			кодированные								
	$\tau_{\text{выл}},$ сут	$\tau_{\text{смач}},$ мин	$\Gamma_{\text{max}},$ мкм	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_2x_3	x_1x_3	$x_1x_2x_3$	
1	0	0	100	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	
2	0	0	500	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	
3	0	60	100	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	
4	0	60	500	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	
5	14	0	100	+1	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	
6	14	0	500	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	
7	14	60	100	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	
8	14	60	500	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	

Таблица 1.2

Данные по продуктам пиролиза (априорная информация)

№ опыта	$V_{\text{карб}}, \text{ масс. } \%$			$V_{\text{конд}}, \text{ масс. } \%$			$V_{\text{газ}}, \text{ см}^3/\Gamma$		
	y'_I	y''_I	\bar{y}_I	y'_{II}	y''_{II}	\bar{y}_{II}	y'_{III}	y''_{III}	\bar{y}_{III}
1	29,7	30,1	29,6	38,9	36,4	37,6	32,0	40,0	36,0
2	33,6	33,0	33,3	23,9	25,5	24,7	40,0	38,0	39,0
3	38,0	28,3	33,1	38,2	40,7	39,4	40,0	39,3	39,6
4	38,5	32,5	35,5	26,3	25,7	26,0	38,6	32,4	35,5
5	35,2	35,6	35,4	29,2	38,2	33,7	33,5	33,9	33,7
6	33,5	32,1	32,8	24,0	25,6	24,8	32,0	32,9	32,4
7	36,3	30,0	33,1	35,7	38,1	36,9	39,0	40,0	39,5
8	39,0	22,3	30,6	27,2	32,8	30,0	32,5	35,0	33,7

1) Расчёт дисперсий опытов (разброс значений относительно среднего)

$$s_i^2 = \frac{\sum_{q=1}^n (y_{iq} - \bar{y}_i)^2}{n(n-1)}$$

для у_I

$$s_1^2 = 0,26; s_2^2 = 0,18; s_3^2 = 47,05; s_4^2 = 18; s_5^2 = 0,08; s_6^2 = 0,98; s_7^2 = 19,84; s_8^2 = 139,44;$$

для у_{II}

$$s_1^2 = 3,13; s_2^2 = 1,28; s_3^2 = 3,125; s_4^2 = 0,18; s_5^2 = 40,5; s_6^2 = 1,28; s_7^2 = 2,88; s_8^2 = 15,68;$$

для у_{III}

$$s_1^2 = 31,76; s_2^2 = 2,0; s_3^2 = 0,245; s_4^2 = 19,22; s_5^2 = 0,08; s_6^2 = 0,405; s_7^2 = 0,5; s_8^2 = 3,125.$$

2) Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена

$$G = \frac{s_{max}^2}{\sum_{i=1}^N s_i^2},$$

$$s_{max}^2 - \text{максимальная дисперсия. для у}_I G = 139,44/225,84 =$$

$$= 0,617 < 0,68 \text{ (табл.знач. [165])} - \text{дисперсии однородны}$$

для у_{II} $G = 40,5/68,05 = 0,59 < 0,68$ – дисперсии однородны, т.е. по всем максимумам не так сильно отличается от остальных.

для у_{III} $G = 31,76/57,335 = 0,554 < 0,68$ – дисперсии однородны

3) Дисперсии воспроизводимости

$$s_{(y)}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N s_i^2}{N}$$

$$\text{Для у}_I s_{(y)}^2 = 225,84/8 = 28,23$$

$$\text{для у}_II s_{(y)}^2 = 68,05/8 = 8,5$$

$$\text{для у}_III s_{(y)}^2 = 57,33/8 = 7,16$$

4) Определение коэффициентов уравнения линейной регрессии. Ряд Тейлора.

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{23} x_2 x_3 + b_{13} x_1 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3$$

$$b_j = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ji} \bar{y}_i}{N}$$

$$b_{uj} = \frac{\sum_{i=1}^N x_{ui} x_{ji} \bar{y}_i}{N}$$

Таблица 1.3

Расчётная матрица эксперимента по определению выходов продуктов пиролиза

№ опыта	Факторы								Выходные переменные		
	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_2x_3	x_1x_3	$x_1x_2x_3$	\bar{y}_I	\bar{y}_{II}	\bar{y}_{III}
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	29,6	37,6	36,0
2	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	33,3	24,7	39,0
3	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	33,1	39,4	39,6
4	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	35,5	26,0	35,5
5	+1	+1	-1	-1	-1	+1	-1	+1	35,4	33,7	33,7
6	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	32,8	24,8	32,4
7	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	33,1	36,9	39,5
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	30,6	30,0	33,7

для y_I

а) линейные эффекты

$$b_0 = (29,6+33,3+33,1+35,5+35,4+32,8+33,15+30,65)/8 = 32,94;$$

$$b_1 = 0,06; b_2 = 0,16; b_3 = 0,12;$$

б) эффекты взаимодействия $b_{12} = -1,26; b_{23} = -1,40; b_{13} = -0,15; b_{123} = 0,18$

для y_{II}

а) линейные эффекты

$$b_0 = (32+27,4+39,45+26+33,7+24,8+36,9+30)/8 = 31,64;$$

$$b_1 = -0,29; b_2 = 1,44; b_3 = -5,27;$$

б) эффекты взаимодействия $b_{12} = 0,66; b_{23} = 1,32; b_{13} = 0,18; b_{123} = 0,32;$

для y_{III}

а) линейные эффекты

$$b_0 = 36,2; b_1 = -1,35; b_2 = 0,90; b_3 = -1,02;$$

б) эффекты взаимодействия $b_{12} = 0,87; b_{23} = -0,73; b_{13} = -1,45; b_{123} = 0,33.$

б) Проверка значимости коэффициентов уравнений регрессии

$$s_{(bj)}^2 = \frac{s_{(y)}^2}{N} \quad \Delta b_j = \pm t s_{(bj)}$$

Для y_I $s_{(bj)}^2 = 28,23/8 = 3,52$; $s_{(bj)} = 1,878$

для y_{II} $s_{(bj)}^2 = 8,5/8 = 1,0625$; $s_{(bj)} = 1,031$

для y_{III} $s_{(bj)}^2 = 7,6/8 = 0,896$; $s_{(bj)} = 0,946$

$N-(k+1) = 8 - (0+1) = 7$ – число степеней свободы-разность между числом опытов и числом коэффициентов (констант), которые уже вычислены. дисперсии адекватности

$(k+1)$ – число значимых коэффициентов регрессии искомого уравнения, включая свободный член уравнения.

Критерий Стьюдента t (вероятность не попасть в интервал (уровень значимости $\alpha=0,05$; $f=N=7$) = 2,237 (табл.знач.).

для $y_I = V_{\text{карб}}$

доверительный интервал для коэффициентов $\Delta b_j = \pm 2,237 \cdot 1,878 = \pm 4,20$

$b_0 > \Delta b_j$ – значимый коэффициент;

$b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{23}, b_{13}, b_{123} < \Delta b_j$ – незначимые коэффициенты.

Уравнение линейной регрессии

$$y_I = 32,94 - \text{линейное. Полином нулевой степени.}$$

для $y_{II} = V_{\text{конд}}$

доверительный интервал для коэффициентов $\Delta b_j = \pm 2,237 \cdot 1,031 = \pm 2,3$

$b_0, b_3 > \Delta b_j$ – значимые коэффициенты;

$b_1, b_2, b_{12}, b_{23}, b_{13}, b_{123} < \Delta b_j$ – незначимые коэффициенты.

Уравнение линейной регрессии

$$y_{II} = 31,64 - 5,27x_3 - \text{линейное}$$

для $y_{III} = V_{\text{газ}}$

доверительный интервал для коэффициентов $\Delta b_j = \pm 2,237 \cdot 0,946 = \pm 2,11$

$b_0, > \Delta b_j$ – значимые коэффициенты;

$b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{23}, b_{13}, b_{123} < \Delta b_j$ – незначимые коэффициенты.

Уравнение линейной регрессии

$$y_{III} = 36,2 - \text{линейное}$$

Таблица 1.4

Дисперсии адекватности.

№ опыта	V _{карб} , масс. %				V _{конд} , масс. %				V _{газ} , см ³ /г			
	\bar{y}_I	\hat{y}_I	Δy_I	$(\Delta y_I)^2$	\bar{y}_{II}	\hat{y}_{II}	Δy_{II}	$(\Delta y_{II})^2$	\bar{y}_{III}	\hat{y}_{III}	Δy_{III}	$(\Delta y_{III})^2$
1	29,6	32,9	3,34	11,14	37,6	36,9	-0,69	0,48	36,01	36,2	0,18	0,03
2	33,3	32,9	-0,36	0,13	24,7	26,3	1,67	2,79	39,00	36,2	-2,80	7,84
3	33,1	32,9	-0,16	0,03	39,4	36,9	-2,54	6,45	39,65	36,2	-3,45	11,90
4	35,5	32,9	-2,56	6,57	26,0	26,3	0,37	0,14	35,50	36,2	0,70	0,49
5	35,4	32,9	-2,46	6,06	33,7	36,9	3,21	10,30	33,70	36,2	2,50	6,25
6	32,8	32,9	0,14	0,02	24,8	26,3	1,58	2,50	32,45	36,2	3,75	14,06
7	33,1	32,9	-0,21	0,05	36,9	36,9	0,01	0,00	39,50	36,2	-3,30	10,89
8	30,6	32,9	2,29	5,23	30,0	26,3	-3,62	13,10	33,75	36,2	2,45	6,00

для $y_{I\sigma_{ad}}^2 = 29,22/7 = 4,17$; для $y_{II\sigma_{ad}}^2 = 35,76/7 = 5,11$; для $y_{III\sigma_{ad}}^2 = 57,47/7 = 8,21$

Критерий Фишера для $y_I F = 4,17/28,23 = 0,15 < 3,8$ (табл.знач.) – модель адекватна

для $y_{II} F = 5,11/8,5 = 0,6 < 3,8$ – модель адекватна, для $y_{III} F = 8,21/7,16 = 1,14 < 3,8$

– модель адекватна. Значимость постоянного коэффициента для объема газов пиролиза. Объемный выход конденсата сокращается при условии укрупнения фракции ДСП.

Приложение 2

Материалы технико-экономического обоснования к реализации процесса производства активного угля ДПУ

Эколого-экономические аспекты производства без утилизации отходов

$$Y_{\text{отх}} = Z_{\text{отх}} + Y_{\text{тер}} + Y_{\text{атм}} + Y_{\text{вод}}$$

$$Z_{\text{отх}} = Z_{\text{про}} + Z_{\text{тр}} + Z_{\text{усз}} = (Z_{\text{про}} + Z_{\text{тр}} \cdot L + C_{\text{усз}} + E_{\text{н}} \cdot K_{\text{усз}}) \cdot A_{\text{отх}}$$

$$A_{\text{отх}} = 1465 \text{ т.}$$

$$Z_{\text{отх}} = 2672160 \text{ руб./год}$$

$$Y_{\text{отх}} = q \cdot Y_{\text{п}} \cdot M_{\text{п}}$$

$$Y_{\text{отх}} = q \cdot Y_{\text{п}} \cdot M_{\text{п}} = 8790000 \text{ руб./год}$$

$$\text{ЭЭУ 1} = Z_{\text{отх}} + Y_{\text{отх}} = 2672160 + 8790000 = 11462160 \text{ руб./год.}$$

Расчет платежей

$$\text{Пл}_{\text{отх санк}}^{\text{отх}} = \text{Пл}_{\text{отх}}^{\text{отх}} \cdot k_{\text{пов}} \cdot k_{\text{пюн}} \cdot m^{\text{отх}} = 663,2 \cdot 1465 \cdot 1 = 1489905 \text{ руб./год}$$

$$A(\text{SO}_2) = 16,4, \quad A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49, \quad A(\text{NO}_2) = 26;$$

$$\varphi = 1 + \Delta T / 75 = 1 + 25 / 75 = 1,33;$$

$$f = 100 \cdot 4 / (100 + \varphi H) \cdot (1 + u) = 100 \cdot 4 / (100 + 1,33 \cdot 25) \cdot (1 + 3) = 0,75;$$

$$\sigma_{\text{аз}} = 0,75 \sigma_{\text{пр}} + 0,25 \sigma_{\text{гор}} = 5$$

$$m_{\text{SO}_2} = 1,82 \text{ т/год}; \quad m_{\text{NO}_2} = 113,5 \text{ т/год.}$$

$$M_i = A_i m_i:$$

$$M(\text{SO}_2) = 16,4 \cdot 1,82 = 29,85 \text{ усл.т/год}, \quad M(\text{NO}_2) = 2951 \text{ усл.т/год.}$$

$$\text{ЭЭУ 2} = 3,64 \cdot 144 \cdot 5 \cdot 0,75 \cdot (29,85 + 2951) = 5859158 \text{ руб./год.}$$

$$\Delta \text{ЭЭУ} = 11462160 - 5859158 = 5603001 \text{ руб./год.}$$

$$\text{Пл}_{\text{атм}} = \sum [\text{Пл}_{i}^{\text{н}} \cdot \text{ПДВ}_i + 5 \cdot \text{Пл}_{i}^{\text{л}} \cdot (M_i - \text{ПДВ}_i)] \cdot k_{\text{пюн}} \cdot k_{\text{пов}}$$

$$\text{Пл}_{\text{SO}_2}^{\text{н}} = \text{Пл}_{\text{SO}_3}^{\text{н}} = \text{Пл}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{н}} = 42,4 \text{ руб./т}, \quad \text{Пл}_{\text{SO}_2}^{\text{л}} = \text{Пл}_{\text{SO}_3}^{\text{л}} = \text{Пл}_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{л}} = 227 \text{ руб./т};$$

$$\text{Пл}_{\text{NO}_2}^{\text{н}} = 138,8 \text{ руб./т}, \quad \text{Пл}_{\text{NO}_2}^{\text{л}} = 694 \text{ руб./т.}$$

$$C_{mi} = A M_i F m n \eta / H^2 (V_1 \Delta T)^{1/3} \rightarrow \text{ПДВ}_i = (\text{ПДК}_{\text{мр}i} - C_{\phi i}) H^2 (V_1 \Delta T)^{1/3} / A F m n \eta,$$

$$\text{ПДК}_{\text{мрSO}_2} = \text{ПДК}_{\text{мрH}_2\text{SO}_4} = 0,5 \text{ мг/м}^3; \quad C_{\phi \text{SO}_2} = 0,01 \text{ мг/м}^3;$$

$$\text{ПДК}_{\text{мрNO}_2} = 0,2 \text{ мг/м}^3; \quad C_{\phi\text{NO}_2} = 0,051 \text{ мг/м}^3;$$

$$f = 1000\omega_0^2 D / H^2 \Delta T; \quad v_m = 0,65 \cdot \sqrt[3]{V_1 \Delta T / H}$$

$$V_1 = 2,65 \text{ м}^3/\text{кг}; \quad D = 0,5 \text{ м}; \quad H = 25 \text{ м};$$

$$\omega_0 = 4V_1/\pi D^2 = 4 \cdot 0,218/3,14 \cdot 0,5^2 = 1,1 \text{ м/с}$$

$$f = 1000 \cdot 1,1^2 \cdot 0,5/25^2 \cdot 25 = 0,075 < 100 \rightarrow m = 1/(0,67 + 0,1\sqrt{0,075} + 0,34 \cdot \sqrt[3]{0,075}) = 1,4$$

$$\text{ПДВ}_{\text{SO}_2+\text{H}_2\text{SO}_4} = (0,5 - 0,01) \cdot 25^2 \cdot (0,218 \cdot 25)^{1/3} / 140 \cdot 1 \cdot 1,12 \cdot 2,16 \cdot 1 = 61,5 \text{ т/год}$$

$$\text{ПДВ}_{\text{NO}_2} = (0,085 - 0,051) \cdot 25^2 \cdot (0,218 \cdot 25)^{1/3} / 140 \cdot 1 \cdot 1,12 \cdot 2,16 \cdot 1 = 15,36 \text{ т/год}$$

$$(M_{\text{SO}_2+\text{H}_2\text{SO}_4} < \text{ПДВ}_{\text{SO}_2+\text{H}_2\text{SO}_4}). \quad \text{Пл}_2 = 981420 \text{ руб./год.}$$

$$\Delta \text{Пл} = \text{Пл}_1 - \text{Пл}_2 = 132360 \text{ руб./год}$$

Приложение 3

Изотермы адсорбции

На рис. 3.1 представлена изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ.

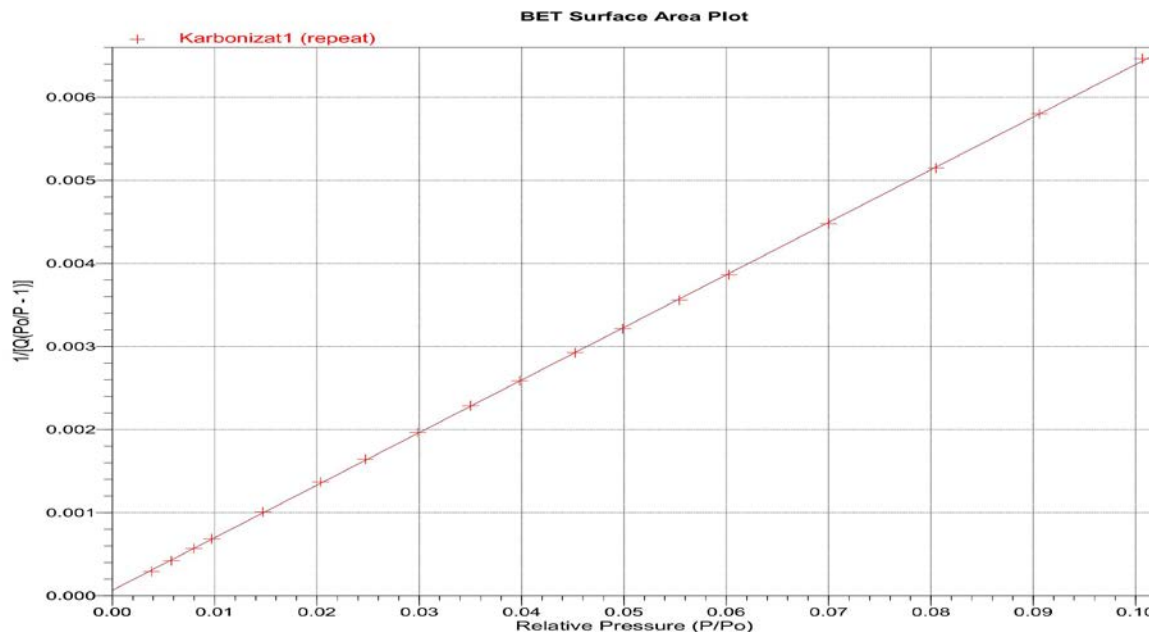


Рис. 3.1. Изотерма адсорбции образца карбонизата оптимального состава ($m_{\text{ППУ}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$): $m_{\text{ДСП}} = (1:1,6):0,7$ в координатах линейной формы уравнения БЭТ.

В расчетах использовались точки, принадлежащие интервалу относительных давлений от 0,02 до 0,10. При больших давлениях наблюдалось отклонение от линейности. Согласно проведенным расчетам удельная поверхность образца составила $68,71 \text{ м}^2/\text{г}$, константа С уравнения БЭТ – 968.

Для характеристики мезопор традиционно используют распределение пор по размерам. Расчет распределения проводился по данным десорбции методом ВЖ, основанном на уравнении Кельвина. Также в расчетах проводилась коррекция с использованием данных о толщине адсорбционной пленки, расчет которой проводился с использованием уравнения CarbonBlackSTSA. Результаты приведены на рис. 3.2-3.3.

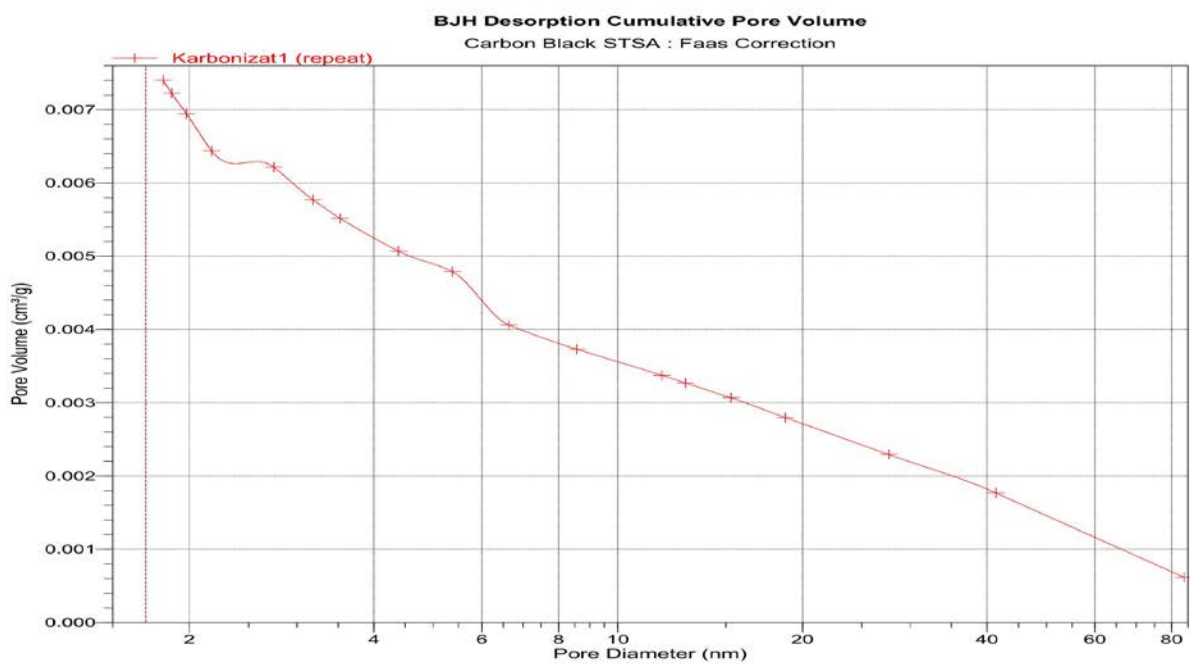


Рис. 3.2. Интегральная кривая распределения мезопор по размерам образца карбонизата оптимального состава ($m_{\text{ППУ}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4}:m_{\text{ДСП}} = (1:1,6):0,7$).

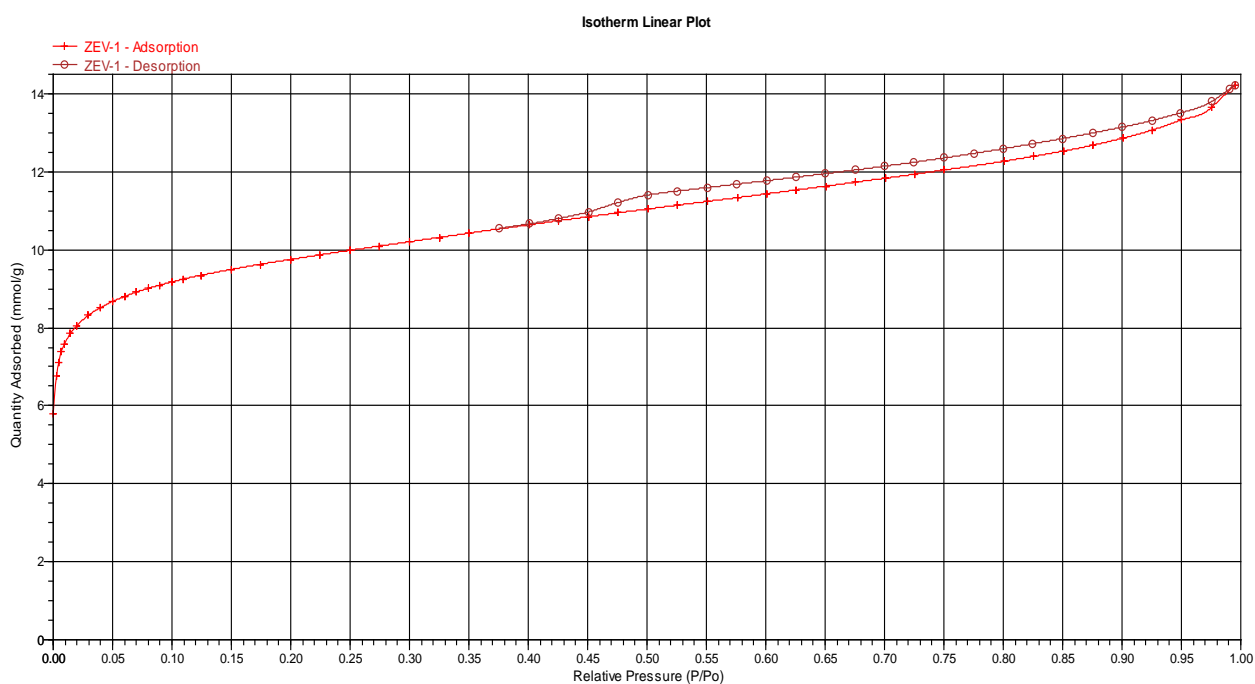


Рис. 3.3. Изотерма адсорбции на активном угле ДПУ (обгар 50%).

На рис. 3.4. представлена изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ.

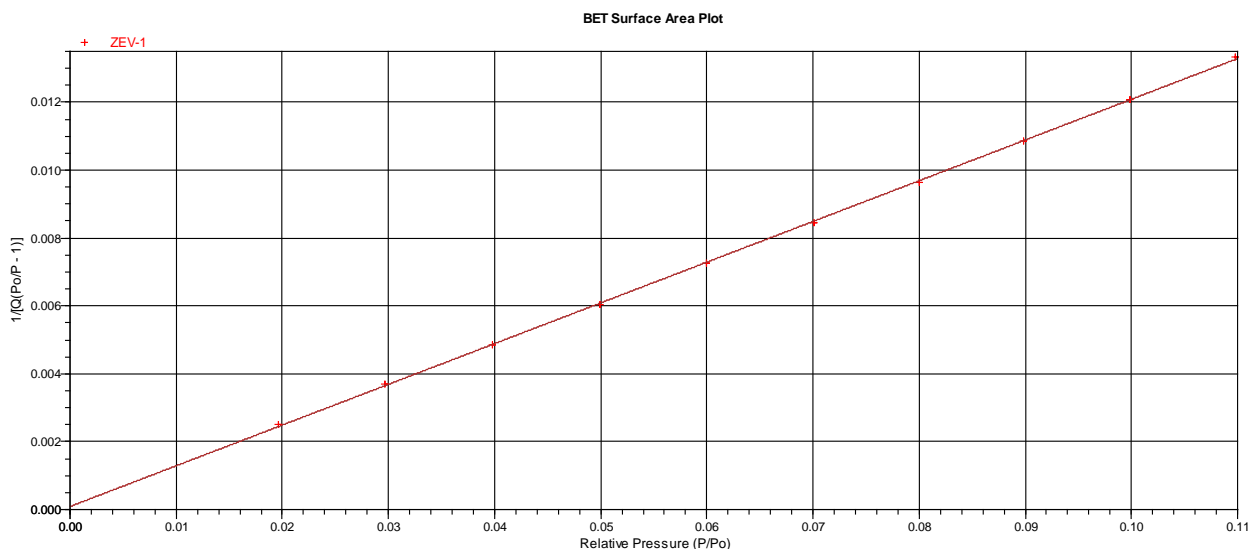


Рис. 3.4. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ на активном угле ДПУ (обгар 50%)

В расчетах использовались точки, принадлежащие интервалу относительных давлений от 0,02 до 0,11. При больших давлениях наблюдалось отклонение от линейности. Согласно проведенным расчетам удельная поверхность образца составила 812,4 м²/г константа С уравнения БЭТ – 1355.

Результаты расчета распределения пор по размерам проведенные по данным десорбции методом ВЖ, основанном на уравнении Кельвина с использованием уравнения CarbonBlackSTSA, приведены на рис. 3.5.

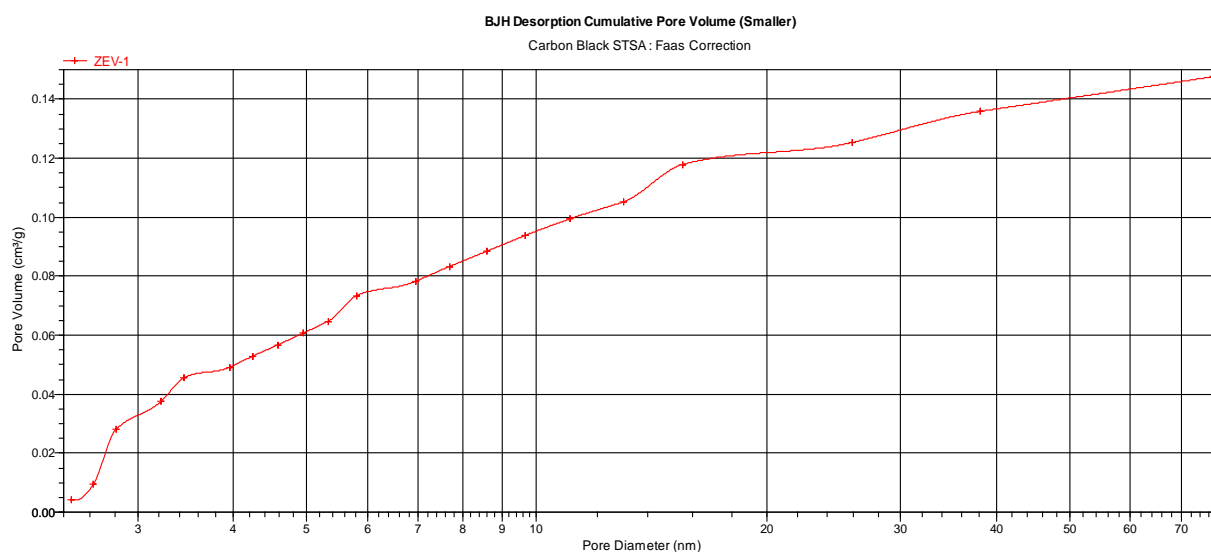


Рис. 3.5. Интегральная кривая распределения мезопор по размерам на активном угле ДПУ (обгар 50%)

Изотерма адсорбции на активном угле ДПУ (обгар 60%) представлена на рис. 3.6.

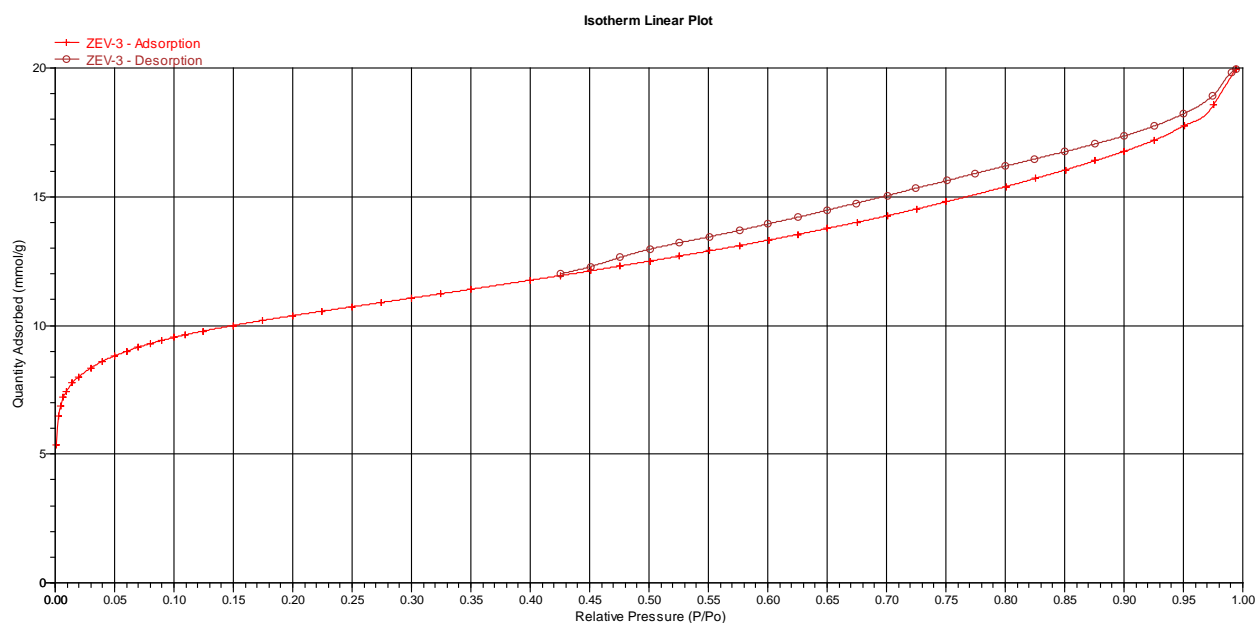


Рис. 3.6. Изотерма адсорбции на активном угле ДПУ (обгар 60%)

На рис. 3.7. представлена изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ.

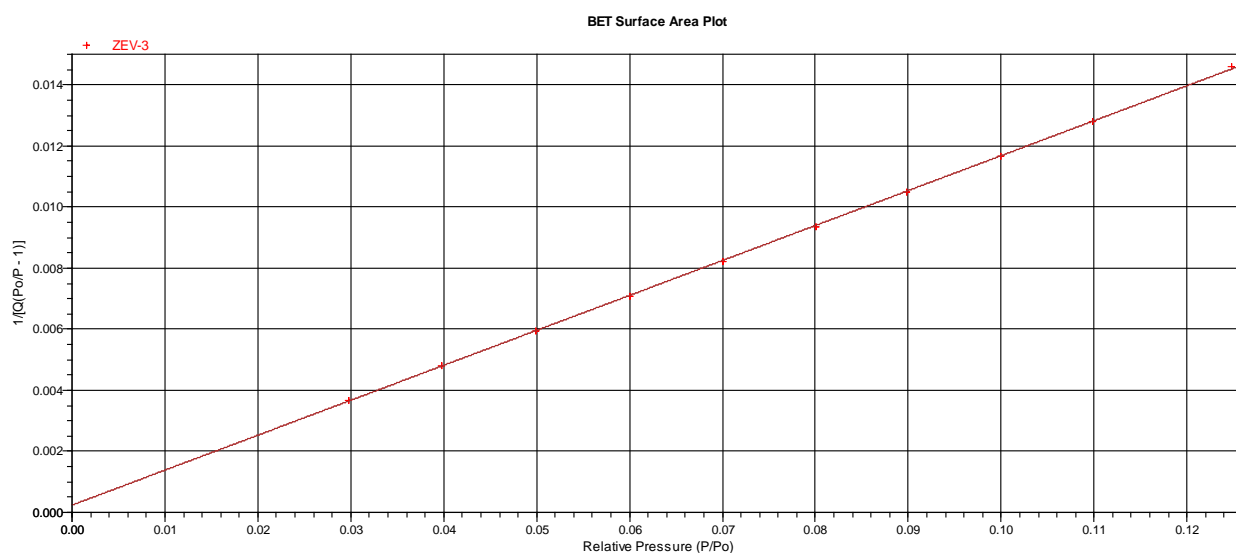


Рис. 3.7. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ на активном угле ДПУ (обгар 60%)

В расчетах использовались точки, принадлежащие интервалу относительных давлений от 0,02 до 0,12. При больших давлениях наблюдалось отклонение от

линейности. Согласно проведенным расчетам удельная поверхность образца составила 851,11 м²/г, константа С уравнения БЭТ – 476.

Для характеристики мезопор традиционно используют распределение пор по размерам. Результаты приведены на рис. 3.8, 3.9.

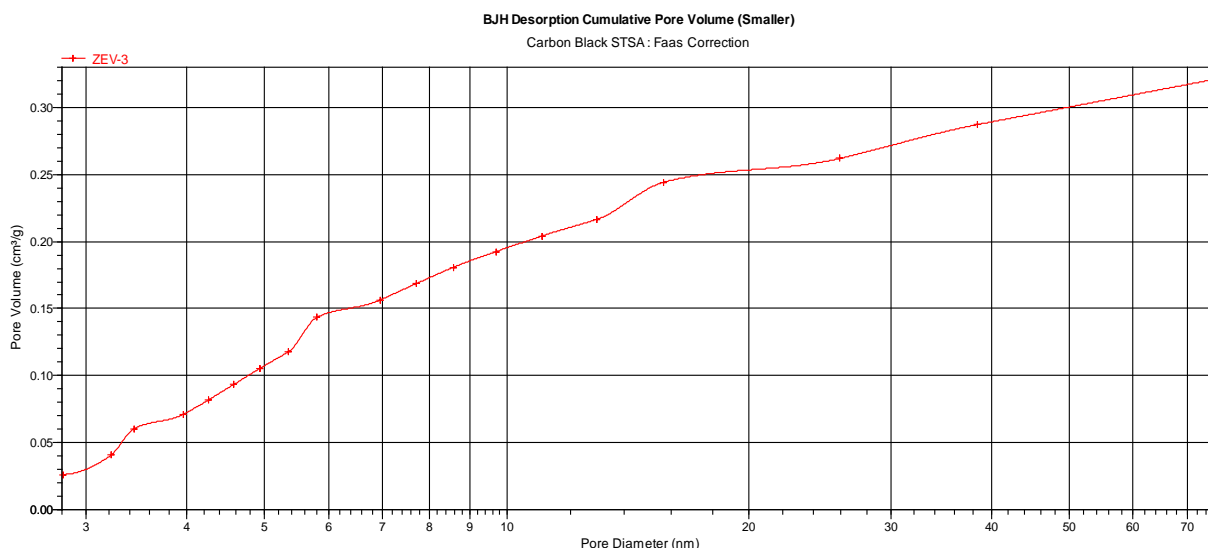


Рис. 3.8. Интегральная кривая распределения мезопор по размерам на активном угле ДПУ (обгар 60%).

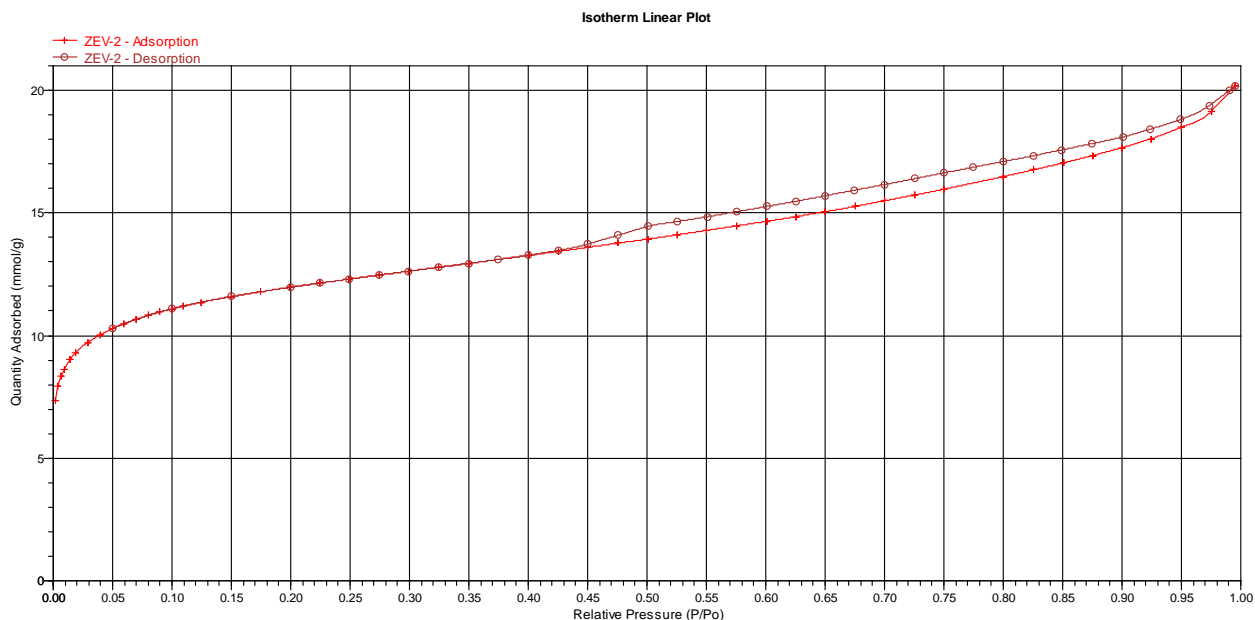


Рис. 3.9. Изотерма адсорбции на активном угле ДПУ (обгар 70%)

На рис. 3.10. представлена изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ.

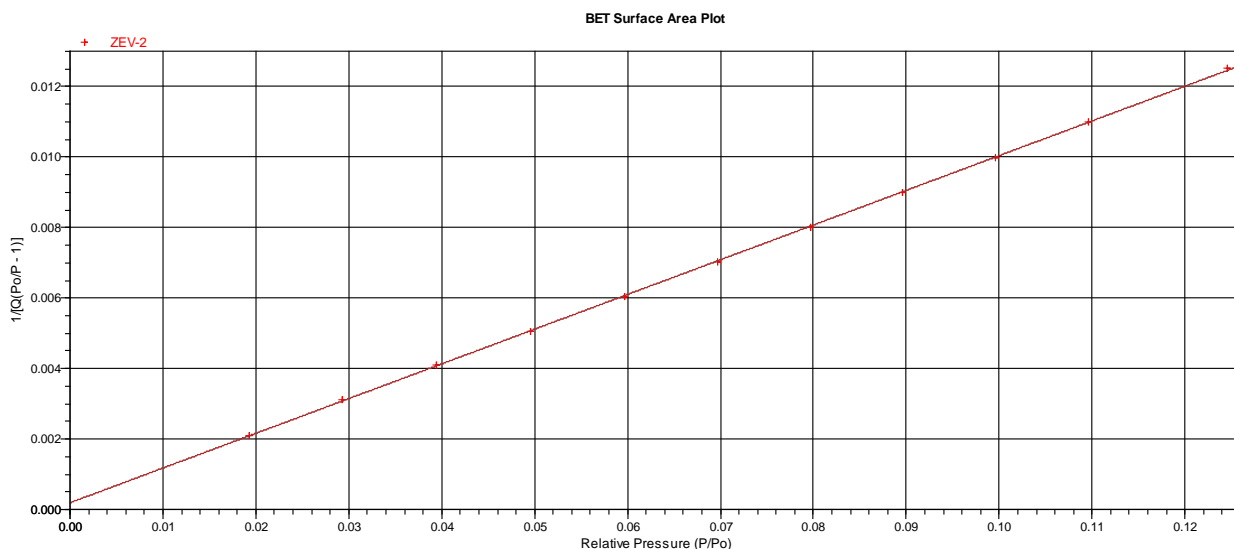


Рис. 3.10. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ на активном угле ДПУ (обгар 70 %)

В расчетах использовались точки, принадлежащие интервалу относительных давлений от 0,02 до 0,12. При больших давлениях наблюдалось отклонение от линейности. Согласно проведенным расчетам удельная поверхность образца составила 993,66 м²/г, константа С уравнения БЭТ – 515.

Для характеристики мезопор традиционно используют распределение пор по размерам. Результаты приведены на рис. 3.11.

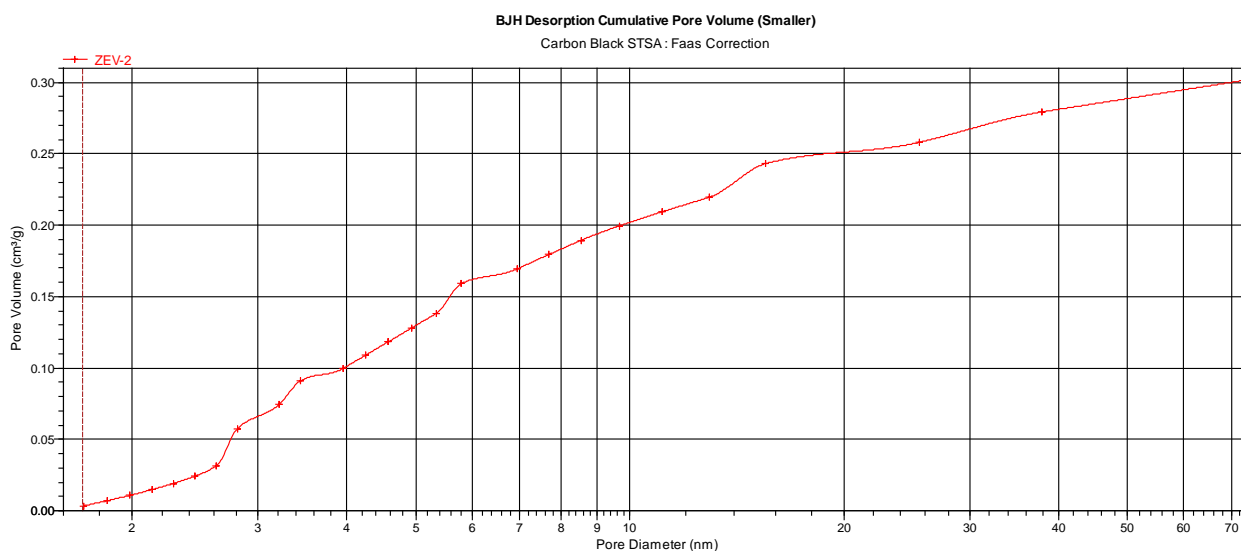


Рис. 3.11. Интегральная кривая распределения мезопор по размерам на активном угле ДПУ (обгар 70 %)

Изотерма в координатах данного уравнения представлена на рис. 3.12.

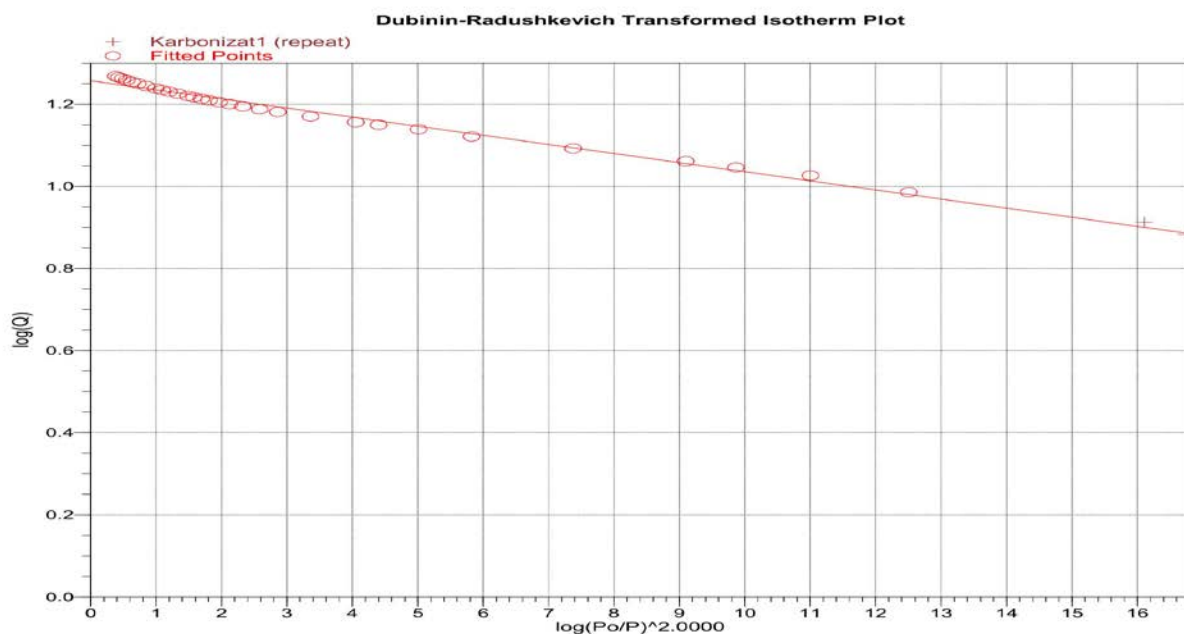


Рис. 3.12. Изотерма адсорбции в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича образца карбонизата оптимального состава ($m_{\text{ППУ}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$): $m_{\text{ДСП}} = (1:1,6):0,7$.

Объем пор, определенный по методу Дубинина-Радушкевича, составляет 0,0279 см³/г., характеристическая энергия адсорбции 19,89 кДж/моль. Объем микропор так же определен согласно уравнению Дубинина-Астахова, изотерма которого в координатах данного уравнения представлена на рис. 3.13.

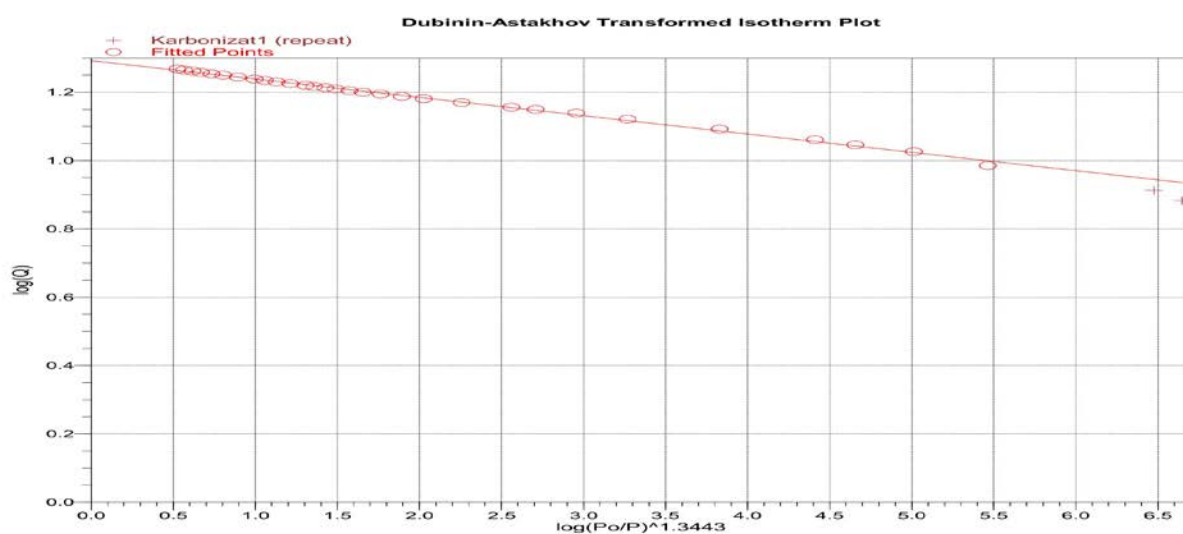


Рис. 3.13. Изотерма адсорбции в координатах уравнения Дубинина – Астахова образца карбонизата оптимального состава ($m_{\text{ППУ}}:m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$): $m_{\text{ДСП}} = (1:1,6):0,7$.

Объем пор, определенный по методу Дубинина - Астахова, составляет 0,0303 см³/г., характеристическая энергия адсорбции 21,29 кДж/моль.

Объем микропор на активном угле ДПУ (обгар 50 %) определен согласно уравнению Дубинина-Радушкевича. Изотерма в координатах данного уравнения представлена на рис. 3.14.

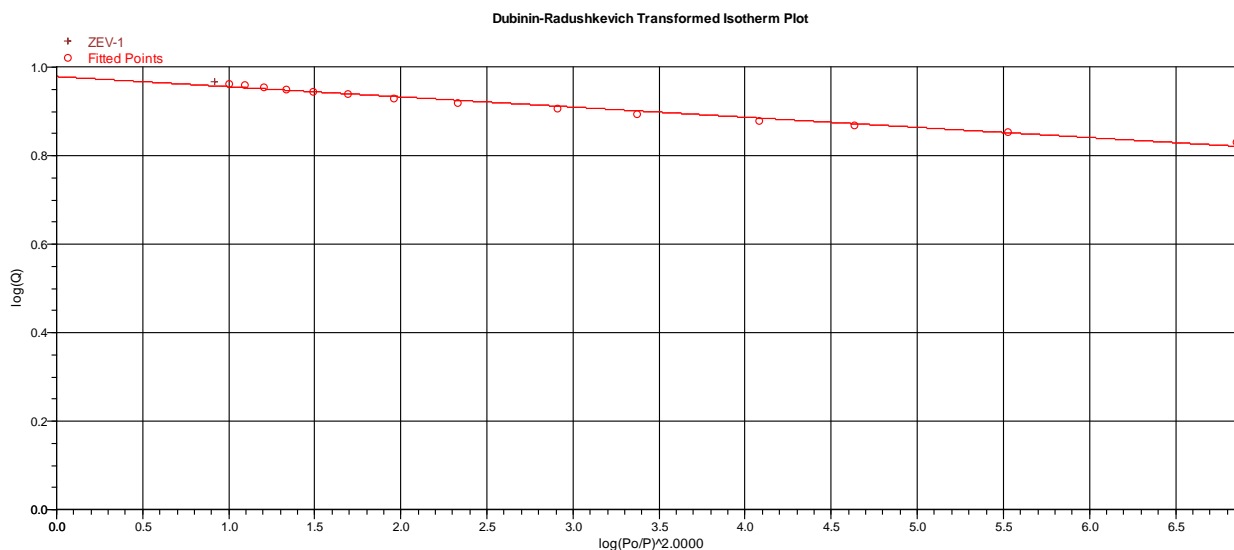


Рис. 3.14. Изотерма адсорбции в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича на активном угле ДПУ (обгар 50 %).

Объем пор, определенный по методу Дубинина-Радушкевича, составляет 0,3300 см³/г, характеристическая энергия адсорбции 19,4 кДж/моль.

Объем микропор определен согласно уравнению Дубинина-Радушкевичана активном угле ДПУ (обгар 60 %). Изотерма в координатах данного уравнения представлена на рис. 3.15.

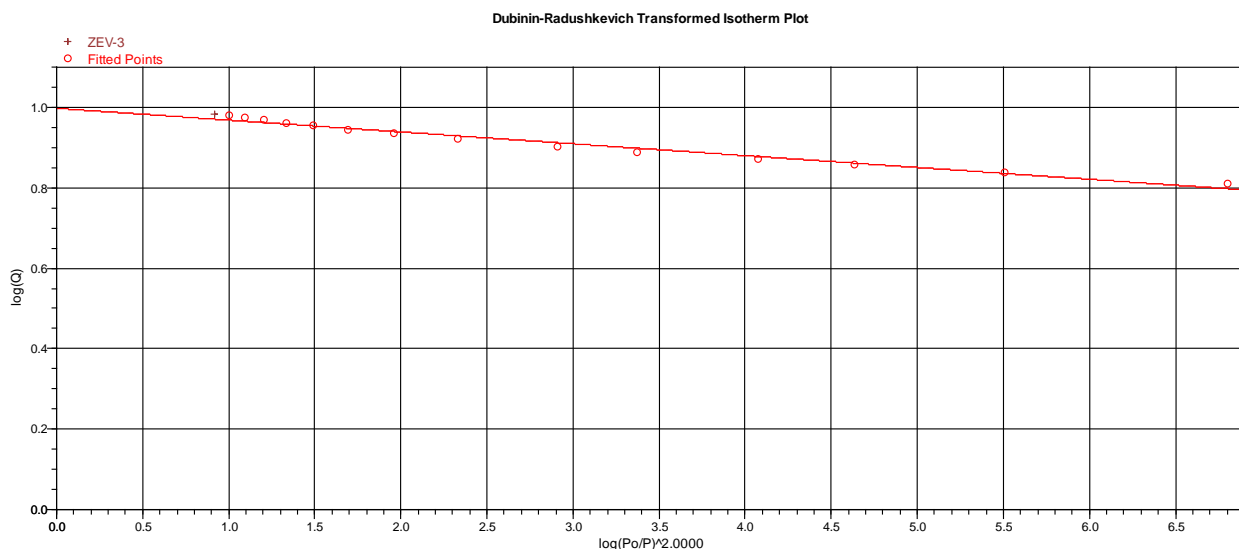


Рис. 3.15. Изотерма адсорбции в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича на активном угле ДПУ (обгар 60 %).

Объем пор, определенный по методу Дубинина-Радушкевича, составляет 0,3447 см³/г, характеристическая энергия адсорбции 17,2 кДж/моль.

Объем микропор на активном угле ДПУ (обгар 70%) определен согласно уравнению Дубинина-Радушкевича. Изотерма в координатах данного уравнения представлена на рис. 3.16.

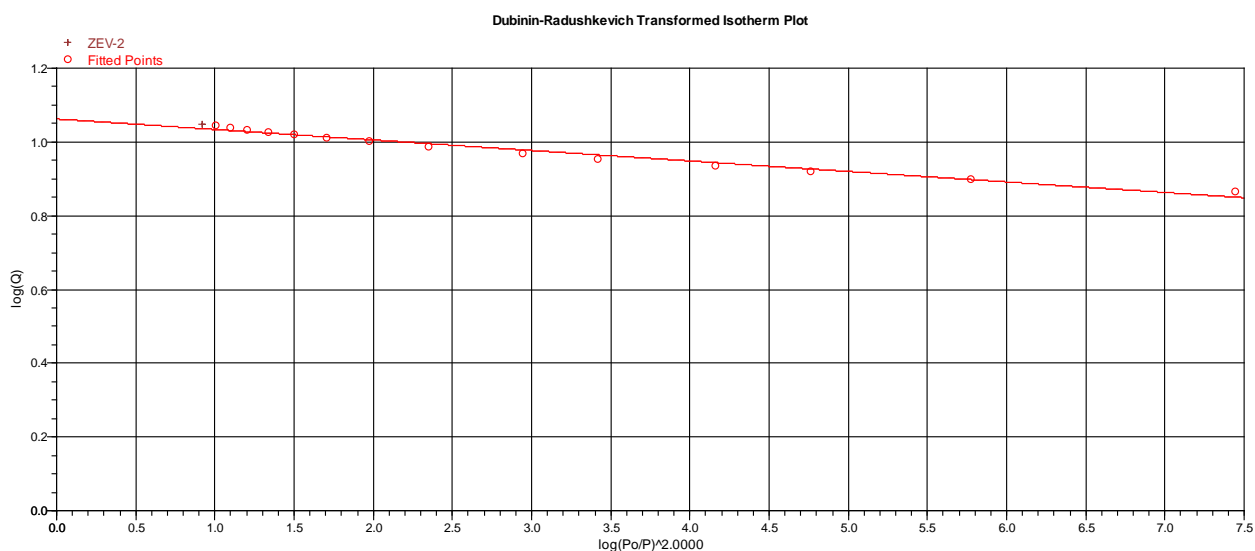


Рис. 3.16. Изотерма адсорбции в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича на активном угле ДПУ (обгар 70 %).

Объем пор, определенный по методу Дубинина-Радушкевича, составляет $0,4002\text{см}^3/\text{г}$, характеристическая энергия адсорбции $17,5\text{ кДж/моль}$. Объем микропор на активном угле ДПУ (обгар 75%) определен согласно уравнению Дубинина-Радушкевича. Изотерма в координатах данного уравнения представлена на рис. 3.17.

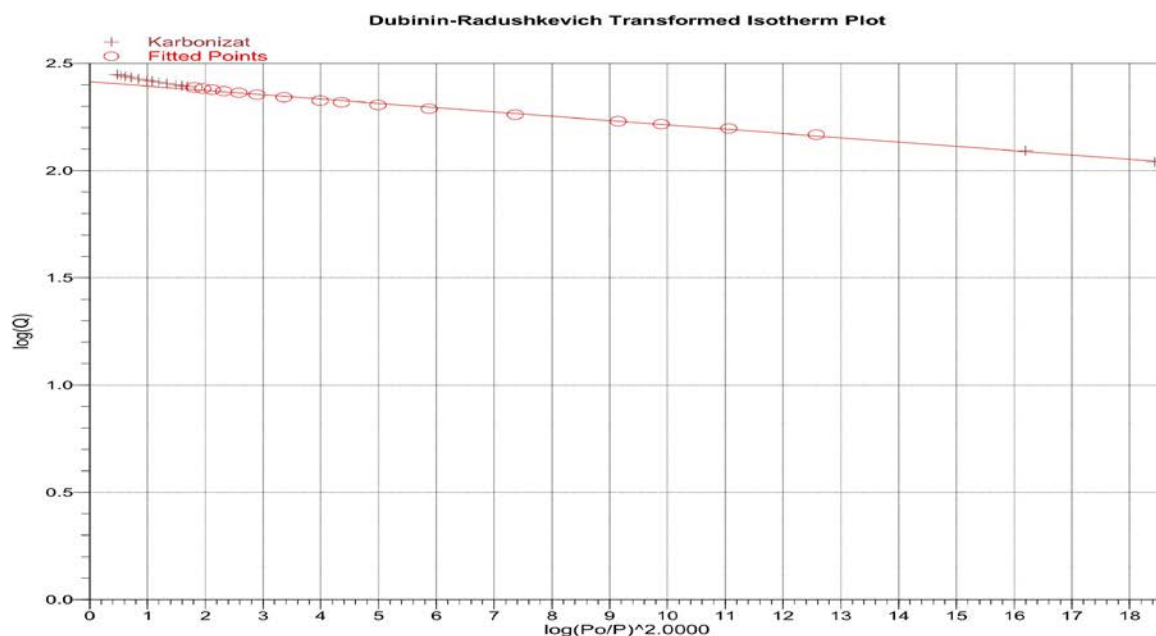


Рис. 3.17. Изотерма адсорбции в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича на активном угле ДПУ (обгар 75 %).

Изотерма адсорбции на активном угле ДПУ (обгар 75 %) представлена на рис. 3.18.

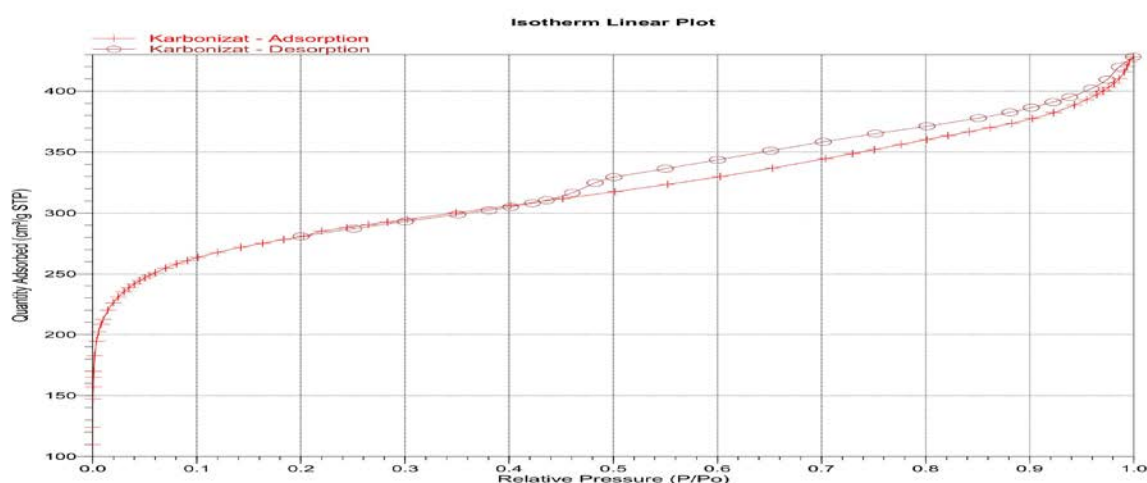


Рис. 3.18. Изотерма адсорбции на активном угле ДПУ (обгар 75%)

На рис. 3.19 представлена изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ.

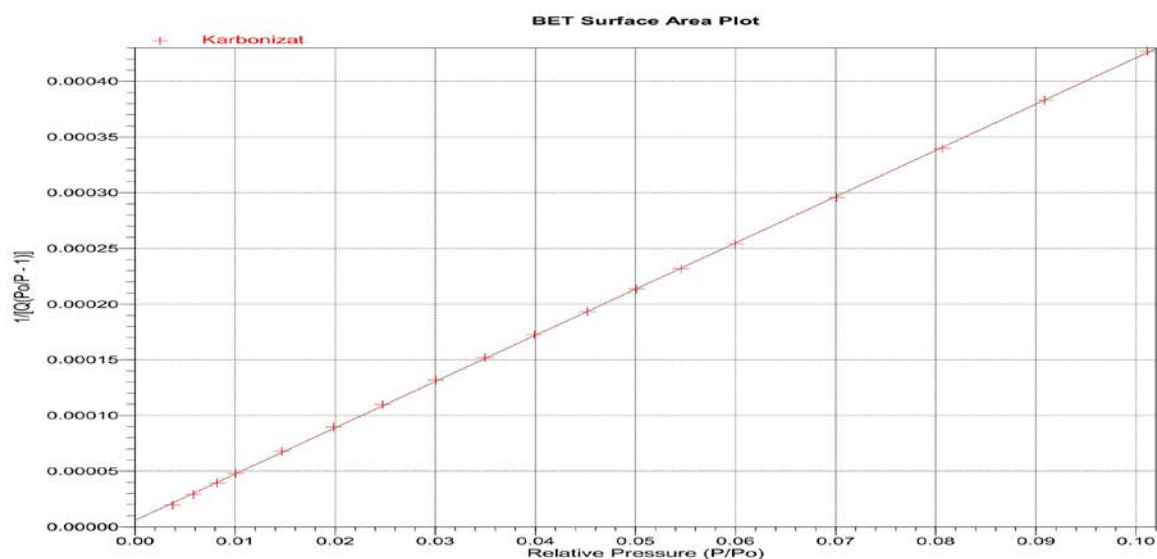


Рис. 3.19. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения БЭТ на активном угле ДПУ (обгар 75%)

Согласно проведенным расчетам удельная поверхность образца составила 1047 м²/г, константа С уравнения БЭТ – 703. Результаты расчета распределения проведённые по данным десорбции методом ВЖ, основанном на уравнении Кельвина, приведены на рис. 3.20.

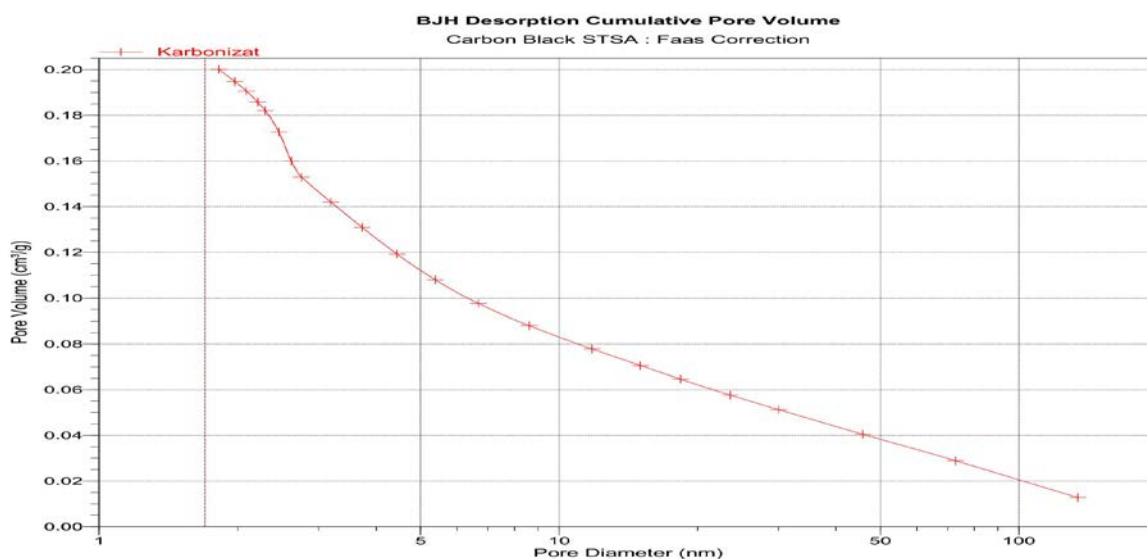


Рис. 3.20. Интегральная кривая распределения мезопор по размерам на активном угле ДПУ (обгар 75%).