

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

**Наинг Линн Сое**

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

по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и  
высокоэнергетических веществ

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор Клушин В.Н.

**Москва – 2019**

## Содержание

№	Наименование раздела	Стр.
1	2	3
	Введение	6
Гл. 1	Аналитический обзор	14
1.1	Древесные ресурсы республики Союз Мьянма	14
1.2	Основные направления использования отходов механической обработки древесины	17
1.3	Общие сведения об активных углях	20
1.3.1	Понятие	20
1.3.2	Структура	21
1.3.3	Сырье и принципы производства	24
1.3.4	Технические характеристики	25
1.3.5	Значение и номенклатура	26
1.4	Производство активных углей на древесной основе	27
1.5	Принципы использования активных углей в решении природоохранных задач	31
1.6	Выводы и задачи исследования	32
Гл. 2	Объекты и методы исследования	35
2.1	Сырье и его характеристика	35
2.2	Объекты угледсорбционной обработки	38
2.2.1	Сточные воды АО «Москокс»	38
2.2.2	Сточные воды производства погонажных полимерных изделий	39
2.2.3	Модельные жидкофазные системы	40
2.2.3.1	Растворы ионов тяжелых металлов	40
2.2.3.2	Система «вода – пленка дизельного топлива»	40
2.2.4	Модельные паровоздушные смеси углеводородов	40

1	2	3
2.2.4.1	Паро-воздушная смесь н-бутанола	41
2.2.4.2	Паро-воздушный смесь метанола	41
2.3	Экспериментальные установки и методики	41
2.3.1	Установка карбонизации сырья	41
2.3.2	Установка активации карбонизата водяным паром	43
2.3.3	Установка для изучения кинетики и равновесия в системе «паро-воздушный смесь – активный уголь»	44
2.3.4	Термографические исследования	45
2.3.5	Контакт и разделение фаз при оценке растворимости в воде углеродных материалов и углеадсорбционной обработке сточных вод	46
2.4	Аналитические средства и методики	46
2.4.1	Приемы оценки пористой структуры	47
2.4.2	Газохроматографическое определение органического углерода в сточных водах	48
2.4.3	Определение сухого и прокаленного остатков	49
2.4.4	Определение зольности	49
2.4.5	Определение содержания влаги	49
2.4.6	Определение насыпной плотности	49
2.4.7	Определение прочности при истирании	49
2.4.8	Особенности оценки результатов выполненных измерений и их достоверность	50
Гл. 3	Разработка основ технологии активных углей на базе древесины железного дерева и исследование свойств целевых и побочных продуктов	51
3.1	Исследование сырья и его подготовка	51
3.2	Исследование рациональных условий пиролиза сырья	59
3.3	Исследование рациональных условий активации карбонизата водяным паром	69

1	2	3
3.4	Побочные продукты пиролиза древесины пуинкадо и активации его зауглероженного продукта водяным паром	87
3.4.1	Газы пиролиза	87
3.4.2	Газы активации	89
3.4.3	Конденсат пиролиза	91
3.4.4	Конденсат активации	92
3.5	Практически важные показатели целевых и побочных продуктов термической переработки древесины железного дерева	92
3.5.1	Технические характеристики	92
3.5.2	Аспекты прикладного использования целевых и побочных продуктов	94
3.5.2.1	Очистка воздуха от паров углеводородов	95
3.5.2.2	Очистка производственных и модельных сточных вод	113
	Очистка сточной воды АО «Москок»	113
	Очистка сточной воды производственной компании «Киндекор»	115
	Удаление пленки дизельного топлива с поверхности воды	115
3.6	Оценка возможных направлений совершенствования поглотительной способности активных углей на базе древесины железного дерева	119
3.6.1	Модифицирование угля паровой активации	119
3.6.2	Обработка модифицированным углем сточной воды АО «Москок»	121
3.6.3	Обработка модифицированным углем сточной воды производственной компании «Киндекор»	124
3.6.4	Возможность регенерации и цикличного использования модифицированного угля	125

1	2	3
3.6.5	Извлечение модифицированным углем ионов тяжелых металлов	126
Гл. 4	К технико-экономической оценке разработанной технологии	128
4.1	Принципиальная аппаратурно-технологическая схема переработки отходов древесины железного дерева на активные угли	128
4.2	Описание эксплуатации аппаратурно-технологической схемы	129
4.3	Технико-экономические показатели планируемого производства активных углей	130
4.3.1	Исходная информация	131
4.3.2	Результаты оценки	132
	Выводы	135
	Список литературы	137

## **Введение**

Образование крупнотоннажных отходов переработки древесины во всех странах сопряжено с рядом известных осложнений экономического и экологического плана. В этой связи обоснование рациональных направлений использования этих отходов весьма важно для соответствующих предприятий. Такое обоснование актуально, в частности, и для Республики Союз Мьянма (далее Мьянма), на многих производствах которой требуют решения вопросы эффективной утилизации весьма значительных масс отходов механической обработки древесины пуинкадо (бирманского железного дерева).

Наряду с этим производственная практика и достаточно многочисленные источники научно-технической информации свидетельствуют о возможности использования древесины ряда плотных пород для производства достаточно дорогостоящей продукции в виде активных углей. Собственными производствами этих адсорбентов страна практически не располагает: имеется лишь компания «Rectangle Co., Ltd», имеющая фабрику в г. Зейявадди (район Таунггунгу), где по японской технологии производят активный уголь преимущественно из бамбука в количестве 20-30 т/год с целью экспорта. Нужду же в дешевых углеродных адсорбентах испытывают многие предприятия развивающейся национальной экономики Мьянмы с целью преимущественно их использования для очистки и обезвреживания производственных выбросов и сбросов, что указывает на высокую потенциальную потребность в этих материалах. Эти обстоятельства обуславливают значимость оценки целесообразности и эффективности получения адсорбентов названного типа на базе указанных отходов национальных производств.

Среди различных технологий активных углей, реализуемых в промышленных масштабах, наиболее доступной в условиях Мьянмы является переработка указанных отходов путем их пиролиза с последующей активацией его зауглероженных продуктов водяным паром.

## **Актуальность предмета исследования**

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

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

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

Исходя из этого, интересы национальной экономики Мьянмы обуславливают рациональность организации и выполнения, прежде всего, научно-исследовательских работ, направленных на оценку эффективности

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

### **Состояние освоенности предмета исследования**

Значительный ряд научно-технических публикаций и источников патентной информации указывает на возможность и эффективность переработки древесины различных пород с получением углеродных адсорбентов, характеризующихся существенным различием величин одноименных эксплуатационных показателей. Наряду с этим в доступных источниках названной информации сведения о качестве указанных отходов, образующихся на предприятиях Мьянмы, и целесообразности их использования в виде сырья для производства активных углей практически отсутствуют.

### **Цель и задачи исследования**

Цель исследования – выявление целесообразности использования отходов механической переработки древесины пуинкадо, образующихся на предприятиях Мьянмы, в качестве сырья для производства активных углей с привлечением, прежде всего, наиболее простой и доступной для условий

страны технологии, базируемой на пиролизе этих отходов и активации получаемых карбонизатов водяным паром.

Достижение данной цели сопряжено с необходимостью решения следующих задач:

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

### **Научная новизна:**

Впервые:

- физическим моделированием процессов пиролиза древесины пуинкадо и активации полученного карбонизата водяным паром при варьировании величин управляющих ими параметров выявлены обосновывающие рациональные условия реализации обеих стадий зависимости выхода и адсорбционной способности целевых продуктов,

позволяющие квалифицировать последние как наиболее активные среди углеродных адсорбентов на древесной основе;

- установлены характерные особенности процессов глубокой очистки производственных сточных вод от ансамбля органических примесей с использованием активных углей на базе древесины пуинкадо путем изучения ее кинетических закономерностей;
- систематическими исследованиями процессов рекуперации паров летучих органических растворителей активными углями, полученными из древесины пуинкадо, выявлена возможность глубокой очистки воздуха, содержащего низкие концентрации метанола.

### **Практическую значимость**

Исследование состоит в том, что:

- показана принципиальная возможность использования отходов механической переработки древесины пуинкадо для получения высококачественных активных углей и разработаны основы технологии их производства пиролизом сырья и активацией его целевого продукта водяным паром;
- установлены величины выхода и технических характеристик целевых и побочных продуктов операций пиролиза и активации, сведены их материальные балансы и сформулированы возможные направления использования и обезвреживания побочных продуктов;
- сопоставительными исследованиями на примере ряда сбросов и выбросов, в частности, коксохимического производства, и имитирующих объектов обоснована перспективность использования полученных активных углей для их глубокой очистки, в том числе на предприятиях национальной экономики Мьянмы;
- показано, что характерные особенности углеадсорбционной очистки многокомпонентных сточных вод связаны с необходимостью ее

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

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

**Концепция и методы исследования** обусловлены целенаправленностью и итогами выполненного литературного обзора, резюмированными постановкой основных задач работы. В качестве сырья использован образец разноразмерных кусковых фрагментов древесины пуинкадо, отобранный на одном из предприятий Мьянмы, занятых лесопилением (разделкой стволовой древесины). Экспериментальные исследования, связанные с термическим воздействием на исследуемые материалы, выполнены с привлечением установок лабораторных масштабов, снабженных средствами КИПиА. При оценке свойств сырья и твердых продуктов его переработки использованы термография, методы оценки влагосодержания, насыпной плотности, прочности при истирании, зольности, выщелачивания в воде, ионообменной способности, суммарного объема пор по воде, объема сорбирующих пор по парам воды, тетрахлорида углерода и бензола, приемы определения сорбционной активности по йоду и красителю метиленовому голубому, низкотемпературной адсорбции азота. Для изучения побочных продуктов пиролиза и активации его карбонизата водяным паром, а также для оценки сопоставительной эффективности использования полученных активных углей для удаления примесей из газовых сред и водных растворов применены различные приемы газовой хроматографии, а также пружинные весы Мак-Бена с фиксацией их показаний катетометром КМ-6.

Полученные результаты доложены и обсуждены на конференциях различного уровня, обобщены в виде ряда публикаций.

**Положения, выносимые на защиту:**

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

**Характер достоверности результатов исследования** связан в основном с точностью операций взвешивания и аналитических методик, в большинстве представляющих собой государственные стандарты и находящих широкое применение в практике химических лабораторий, а также с неизбежными колебаниями в определенных пределах параметров, управляющих операциями пиролиза и активации, и некоторыми потерями

продуктов, извлекаемых из соответствующих реакторов, обусловленных пылеобразованием, спеканием с внутренними стенками реакторов, коррозионным износом последних и некоторыми другими явлениями. Тем не менее, изученные показатели, представляющие собой средние арифметические значения определений двух-трёх идентичных операций, находятся в пределах ~0,2-14,3 % ошибки и сопоставимы с аналогичными данными доступных литературных источников.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты работы представлены и обсуждены на Международных конгрессах и конференциях «Успехи в химии и химической технологии» МКХТ-2017 и 2018 (М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева), Всероссийской молодежной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов» (М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, ноябрь 2017 и октябрь/ноябрь 2018), II-й международной научно-практической конференции «Безопасность природопользования в условиях устойчивого развития» (Иркутск 19-21.11.18, Иркутский госуниверситет), Международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018» (24-27.09.18 Севастополь: Сев. ГУ), III-й Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, Серебряный Плес, 26-30.06.2018).

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

## **Глава 1. Аналитический обзор**

Изложение темы настоящего исследования предопределяет рассмотрение достаточно широкого круга вопросов, включающего анализ проблемы древесных отходов и путей ее решения, общие сведения об активных углях, их сырьевой базе, приемах производства, номенклатуре, пористой структуре, характере поверхности и технических характеристиках этих адсорбентов, информацию об основных направлениях и условиях их использования. Наряду с этим особого внимания требует ансамбль технологических и технических особенностей, связанных с получением поглотителей этого класса из древесины.

### **1.1. Древесные ресурсы республики Союз Мьянма**

Республика Союз Мьянма (далее Мьянма) богата обширными разновидностями природных ресурсов, как возобновляемых, так и невозобновляемых. Среди них лесные ресурсы являются одними из наиболее важных и значимых поставщиков средств, как для национальной экономики, так и для существования населения.

По данным FAO (продовольственная и сельскохозяйственная организация при ООН), Мьянма располагает около 29,0 млн. га лесных земель, в том числе около 994 тыс. га новых насаждений, что составляет 44,2 % общей площади суши государства [1]. Из-за широкого географического расположения территории Мьянмы ее леса очень разнообразны. Они представлены смешанными лиственными (38 % общей площади лесов), холмистыми вечнозелеными (25 %), вечнозелеными (16 %), сухими (10 %), лиственными диптерокарповыми (5 %), а также приливными, пляжными, дюнными и болотными лесами (4 %).

Мьянма является аграрной страной, имеющей развитые лесное и сельское хозяйство, животноводство и рыболовство, причем лесное хозяйство обеспечивает более 50 % ВВП (валовой внутренний продукт - англ. GDP - Gross Domestic Product - рыночная стоимость всех конечных товаров и услуг, произведённых за год во всех отраслях экономики на территории государства) страны. Для национальной экономики экспорт древесины играет важную роль, составляя в последние годы около 10 % общего объема экспортных доходов. Кроме того, леса обеспечивают доход другим экономическим секторам государства, таким как сельское хозяйство, животноводство, энергетика и туризм.

70 % населения Мьянмы в настоящее время проживает в сельской местности, где леса удовлетворяют значительную часть его нужд в пищевом, кормовом, бытовом (в том числе топливном) потреблении, обеспечивая охотничьи угодья и целый ряд возможностей получения побочных доходов. Оценочное потребление дров в Мьянме в 2005 году составило 44,59 млн. м<sup>3</sup>, а среднегодовое потребление топливной древесины в домашних хозяйствах за последнее десятилетие составляло примерно в 1,6 м<sup>3</sup> для городских домохозяйств и 2,8 м<sup>3</sup> для сельских. В целом объем потребления топливной древесины зависит от масштабов сельского хозяйства, размера домашнего хозяйства, наличия замещаемых видов топлива, уровня жизни и погодных условий. Люди в северной и восточной частях страны сжигают дрова для отопления в течение всего холодного сезона. Вторым по важности топливом после дров в стране является древесный уголь. Он представляет собой наиболее распространенное биотопливо в Мьянме.

Промышленность Мьянмы произвела в 2014 году около 6 млн. м<sup>3</sup> стволочной древесины (бревен) стоимостью около 1780,6 млн. US \$. В экспорте древесины из Мьянмы преобладает экспорт бревен, в гораздо меньшей степени экспорт пиломатериалов, хотя страна экспортирует также продукты переработки древесины, такие как фанера, шпон, бумага, мебель. В целом в

экспорте лесной промышленности Мьянмы доминирует ценный бирманский тик. Существует мнение, что обширные природные ансамбли тика сегодня можно увидеть только в Мьянме. Наряду с тиком страна экспортирует и многие другие виды, среди которых следует отметить древесину пуинкадо (*Xylia Dolabriformis Benth*), падук (*Pterocarpus macrocarpus*), тхунк кянт (*Terminalia tomentosa*), резинового дерева (*Hevea brasiliensis*) и др. (последний вид является одним из основных видов, культивируемых на плантациях). Определенное представление о видах экспорта древесины из Мьянмы дают данные табл. 1 [1].

Таблица 1

Виды древесных рынков Мьянмы

№	Страна	Вид древесины
1	Индия	Бревна тика и пуинкадо для местных строительных
2	Китай	Тик( бревно и опилки) и другие дерева (пригодны для мебели)
3	Таиланд	Бревна тик и пуинкадо для реэкспорта и местных строительных
4	Бангладеш	Бревна тика и пуинкадо для местных строительных
5	Вьетнам	Бревна тика для садовой мебели и местных строительных
6	Сингапур	тиковые полы для развития недвижимости и реэкспорта
7	Другие	Бревна/ опилки/ пуинкадо и шпон

Учрежденная в 1995 г. государственная лесная политика Мьянмы определяет шесть основных принципов достижения национальных стратегических целей: 1) эффективное использование древесины и изделий из древесины, 2) создание отраслей деревообрабатывающей промышленности, которые генерируют минимальные отходы и максимум производительности,

3) поощрение использования менее используемых видов древесины и экспорта товаров с добавленной стоимостью на внешние рынки, 4) адекватное местное производство и снабжение для удовлетворения внутренних потребностей, 5) продвижение экспорта готовой древесины на внешние рынки, 6) создание недревесных лесных продуктов и удовлетворение местных потребностей с обеспечением новых рабочих мест [1].

Существо позиций 1, 3 и 4 этого перечня обуславливает, в частности, необходимость выполнения исследований, ориентированных на разработку технологических основ эффективного вовлечения в материальное производство древесных отходов, образование которых сопровождает лесоповальные и лесосечные работы, а также ансамбль операций разделки стволовой древесины и ее переработки в многочисленные изделия разнообразного назначения. Один из вариантов такой разработки вероятно целесообразно ориентировать на производство на указанной основе активных углей, собственными производствами которых страна в настоящее время практически не располагает.

## **1.2. Основные направления использования отходов механической обработки древесины**

Количество отходов деревообрабатывающих производств обусловлено рядом факторов, включающим качество используемой древесины, тип и размеры изготавливаемой продукции, техническую вооруженность предприятия, его мощность и некоторые другие показатели. В деревообработке (производствах пиломатериалов, фанеры) оно составляет 45-63 % от сырья [2].

В современной деревообрабатывающей промышленности, как российской, так и зарубежной, реализовано значительное число технологических проектов, связанных с утилизацией отходов механической

обработки древесины в виде кусковых обрезков, щепы, стружек, опилок, муки и т.п. Среди них можно выделить в основном три направления, ориентированные на производство соответственно изделий и материалов строительного назначения, химических продуктов и топлив. Физическая чистота, доступность и степень использования названных видов отходов древесины различны. Обычно наиболее предпочтительны для указанной утилизации отходы (прежде всего кусковые обрезки), образующиеся на деревообрабатывающих предприятиях вследствие минимального содержания в них загрязняющих веществ. Напротив, фрагменты, например, вышедшей из эксплуатации деревянной мебели наряду с выполненными из древесины элементами тары, упаковки и других видов бывшей в употреблении деревянной продукции, составляющие до 5 % массы ТБО, образующихся в городах и населенных пунктах, по очевидным причинам менее предпочтительны для этих целей [3- 5].

Широкие масштабы приобрело, в частности, в России, продолжающее интенсивно развиваться производство древесностружечных плит, в 2014 г. составившее 6662,8 тыс. м<sup>3</sup> и обусловившее, например, увеличение объема производства мебели с 2012 до 2014 г. в 1,7 раза [6]. Использование 1 млн. м<sup>3</sup> изготовленных из отходов древесно-плитных (древесностружечных, древесноволокнистых, цементно-стружечных, гипсоволокнистых, гипсоопилочных) изделий обеспечивает экономию 54 тыс. м<sup>3</sup> деловых пиломатериалов. Использование плитных изделий из различных древеснопластических масс обеспечивало, например, в СССР экономическую эффективность в размере 2,5 тыс. руб/т [7].

Однако полезное использование, например, древесных опилок в России находится на уровне ~30 % от объема образования (основное их количество удаляют в отвалы, вывозят на свалки, бесконтрольно сжигают). Наряду с этим данные отходы, заменяющие до 40 % массы сырья в российском гидролизном производстве, позволяют произвести путем химических превращений

ансамбль ценных материалов. Из 1 т опилок обеспечивают получение 185 л этилового спирта, 70 кг углекислоты, 44 кг белковых дрожжей кормового назначения, 5-6 кг фурфурола и определенные количества другой ценной продукции [4, 7, 8].

Получение гаммы полезных продуктов обеспечивает и пиролиз (сухая перегонка) древесных отходов – один из древнейших технологических процессов в истории человечества [8, 9]. Так, в частности, переработкой этим приемом 1 м<sup>3</sup> отходов древесины березы получают до 6 л метилового спирта, до 15 кг смолы, обеспечивающей возможность выработки скипидара и канифоли, до 20 л уксусной кислоты, до 100 кг древесного угля наряду с определенными количествами других веществ [8, 10]. В целом в современных технологиях пиролиза этого сырья влажностью 15 % получают 22-23 % газообразных, 50-55 % сконденсированных (жижка) и 24-25 % твердых продуктов. Последние (древесный уголь) можно использовать для получения активных углей [8, 11, 12]. Неконденсирующиеся газообразные продукты пиролиза древесины содержат в % по объему примерно 45-55 CO<sub>2</sub>, 28-32 CO, от 8 до 21 CH<sub>4</sub>, 1,5-3,0 других углеводородов и 1-2 H<sub>2</sub>. Их теплота сгорания составляет приблизительно от 3 до 15 Мдж/м<sup>3</sup> в зависимости от ряда факторов.

Все большие масштабы в России и в других странах приобретает переработка отходов древесины в топливные брикеты (пеллеты, гранулы) различной формы и размеров [13]. Данные технологии позволяют, например, из 1 м<sup>3</sup> сухих хвойных опилок насыпной массой 150-200 кг получать брикетированное топливо с размерами, обычно составляющими 150-350 мм по длине и 50-90 мм по диаметру, хотя производят брикеты и других форм и размеров. Они имеют существенно большую гравиметрическую плотность (350-800 кг/м<sup>3</sup>) и теплотворную способность, не уступающую таковой ископаемого бурого угля, а также мазута, и достигающую 40 Ккал/кг [14]. Брикетирование дисперсных отходов древесины существенно улучшает условия их хранения и транспортирования, загрузку формованных отходов в

топочную камеру и эффективность их сжигания, сокращает негативное воздействие процесса сжигания на окружающую среду.

Технология этих процессов, на практике весьма многообразно оформленных в аппаратурном отношении, обычно включает ансамбль последовательно выполняемых операций измельчения, сушки, доизмельчения, увлажнения, прессования, охлаждения, фасовки и упаковки [15].

Брикетированием смесовых композиций дисперсных древесных отходов с магнезиальными вяжущими материалами получают различные профилированные изделия строительного назначения, характеризующиеся бактерицидными свойствами [4].

Значительное внимание уделяется вопросам газификации древесины и сельскохозяйственных отходов [16-18].

Достаточно широкое использование дисперсные отходы древесины (опилки, стружки) находят в процессах уборки помещений и в сельскохозяйственных производствах (подстилки в животноводстве, добавки в некоторые корма, агенты структурирования почвы, материалы для компостирования с целью приготовления удобрений), в ряде случаев образуя при этом загрязненные отходы [19]. Отмечают, однако, что древесные отходы на 95 % состоят из клеточных оболочек, содержащих 44-46 % целлюлозы, 20-30 % лигнина, 15-17 % гемицеллюлозы, а также 13-15 % жиров, смол, воска и белков, включая, таким образом, много углерода (~49,5 %) и сравнительно мало (0,1-1,2 %) азота. В этой связи эффективность их отдельного самостоятельного использования в качестве удобрений сравнительно мала.

### **1.3. Общие сведения об активных углях**

#### **1.3.1 Понятие**

В настоящее время активные угли – твердые пористые вещества с высоким содержанием углерода – относят к группе микрокристаллических

разновидностей переходных форм углерода [20, 21]. Их рыхлая структура включает мельчайшие углеродные частицы, представляющие собой кристаллиты (микрофибриллы) с поперечником 1-3 нм, состоящие из плоскостей (слоев, сеток) протяженностью 2-3 нм шестичленных графитовых колец, ориентация которых относительно друг друга нарушена по сравнению с таковой у графита, а также от 1/3 до 2/3 аморфного углерода. Плоскости таких углеродных сеток связаны силами Ван-Дер-Ваальса и краевыми сшивками, образуемыми водородными связями и гетероатомами. В отличие от графита, у которого расстояние между плоскостями углеродных сеток составляет 0,354 нм, в кристаллитах активных углей оно находится по рентгенографическим данным, опубликованным в различных источниках, в пределах 0,342-0,414 нм, а высота пачек слоев равна 1,0-1,3 нм [20].

### 1.3.2 Структура

Хаотичная масса аморфного углерода и графитовых кристаллитов активных углей образует их своеобразную и необычную структуру, характеризующуюся зазорами между отдельными фрагментами в виде трещин и щелей различной протяженности, формы и размеров (шириной примерно  $10^{-8}$ - $10^{-10}$  м), называемых порами, что наглядно иллюстрируют фотографии рис. 1, полученные с привлечением электронной микроскопии [22].

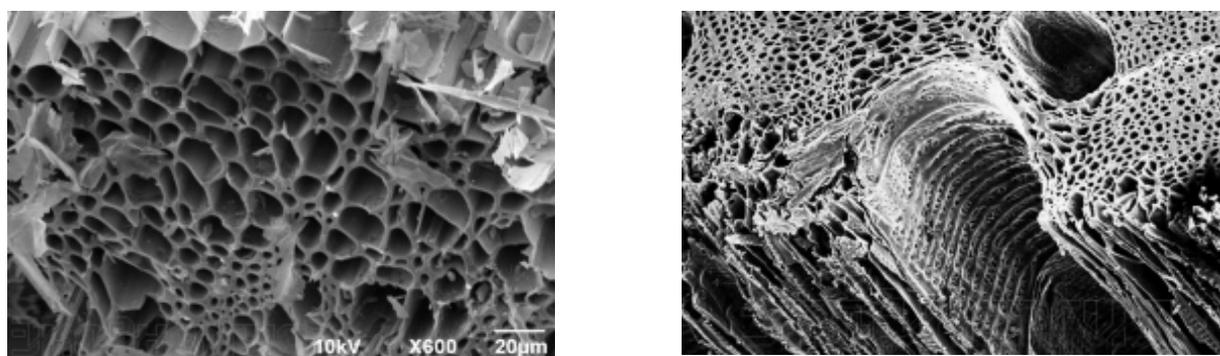


Рис. 1. Фрагменты пористой структуры древесного активного угля при сильном увеличении

Количество пор в активных углях обычно весьма велико, вследствие чего они имеют сильно развитую удельную поверхность  $S_{уд}$ , наиболее часто оцениваемую величинами 500-1500 м<sup>2</sup>/г, и высокую поглотительную (сорбционную) способность. Именно эти свойства и определяют, прежде всего, эффективное использование активных углей в обширном ансамбле процессов разделения и очистки газовых и жидких сред и решения многих смежных задач [12, 20, 23, 24].

Академик РАН СССР Дубинин М.М., активно занимавшийся теоретическими и прикладными вопросами адсорбции, в середине XX века предложил классифицировать поры адсорбентов тремя разновидностями в виде микропор, переходных или мезопор и макропор [23]. Позже Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC) установлена несколько иная классификация пор по размерам [25].

При описании пористой структуры используют, в частности, термин «радиус кривизны», характеризуемый величиной, обратной кривизне и выражающий соответствие кривой относительно прямой [26].

Поры с диаметром до 0,4 нм называют субмикропорами. Поры с диаметром от 0,4 до 2,0 нм носят название микропор, они принадлежат к наиболее мелким эффективным порам активных углей и характеризуются радиусами кривизны не более 1,5-1,6 нм. Их поперечники соизмеримы с размерами поглощаемых молекул. Удельный объем микропор ( $V_{ми}$ ) у активных углей обычно составляет 0,2-0,6 см<sup>3</sup>/г. Микропоры отличает наличие адсорбционного потенциала (поля), значительно превосходящего вследствие узости пор и пересечения полей (сил Ван-Дер-Ваальса) противоположных и соседних стенок потенциал, свойственный поверхности более крупных мезо- и макропор, или непористых частиц сажи. Именно это обуславливает первоочередное поглощение молекул целевых компонентов в микропорах активных углей и их определяющую роль в процессах физической адсорбции. Для микропор щелевидной формы размеры выражают полушириной –  $x$ . К

микропорам относят поры с  $x < 0,6-0,7$  нм, а также более крупные поры ( $0,6-0,7 < x < 1,5-1,6$  нм), называемые супермикропорами [23].

Величина  $S_{уд}$  микропор может составлять порядка 90 % от всего значения  $S_{уд}$  активных углей. У лучших марок активных углей значения  $S_{уд}$  могут составлять 1800-2200 м<sup>2</sup>/г [24]. Столь значительные величины связаны с их развитой полидисперсной пористой структурой с полимодальным распределением объема пор по размерам: кривая распределения имеет несколько узких максимумов [20, 27].

Поры с диаметром от 2 до 50 нм называют мезопорами. Радиусы кривизны этих переходных пор находятся в пределах от 1,5-1,6 до 100-200 нм. Их заполнение парами веществ с молекулами обычных размеров происходит путем моно- и полимолекулярной адсорбции, могущей завершаться капиллярной конденсацией, то есть объемным заполнением. Мезопоры обычно имеют удельный объем ( $V_{ме}$ ) в пределах 0,02-0,10 см<sup>3</sup>/г и величину удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) от 20 до 70 м<sup>2</sup>/г. У отдельных активных углей (так называемых осветляющих) с большими величинами обгара, ориентированных на поглощение из растворов крупных молекул окрашенных примесей и адсорбцию паров высоких концентраций, величина  $V_{ме}$  может достигать 0,7 см<sup>3</sup>/г, а значение  $S_{уд}$  – 200-450 м<sup>2</sup>/г [12]. Согласно размерам отверстий мезопор различают ряд их разновидностей с характерными видами диффузии в них газов [28]. Микропоры эффективны для адсорбции молекул небольшого размера, мезопоры – более крупных органических молекул [12, 24].

Макропоры - поры с диаметром более 50 нм характеризуют величины  $x$  более 100-200 нм. Они представляют собой крупные микротрещины в зернах углей и кратеры на их внешней (контурной) поверхности. Величины удельных объема и поверхности для них составляют 0,2-0,8 см<sup>3</sup>/г и 0,5-2 м<sup>2</sup>/г соответственно. Малые значения последней определяют ничтожность адсорбции в этих порах. Макропоры, как и мезопоры, являясь наряду с микропорами в адсорбционно-десорбционных процессах местами фиксации целевых компонентов, одновременно выполняют для последних и роль

транспортных каналов. Следует отметить, что среди всех охарактеризованных видов пор могут присутствовать недоступные (нераскрытые), тупиковые, открытые и сквозные [21, 24].

Наиболее всесторонними моделями строения активных углей в настоящее время считают пачечно-бахромчатую модель Касаточкина В.И. (так называемый «паучок») и турбостратную модель Уоррена В.Е., характеризующую трехмерной разупорядоченностью параллельных друг другу графитоподобных плоскостей [21, 23]. Наличие в активных углях упорядоченной графитовой структуры связывают с их заметной электропроводностью [20].

### **1.3.3 Сырье и принципы производства**

Наиболее используемым сырьем для производства активных углей в настоящее время являются обычно характеризующиеся высоким содержанием летучих веществ материалы преимущественно органического происхождения - древесина, каменный и битуминозный уголь различных месторождений, синтетические полимеры, нефтяные и каменноугольные пеки, торф, скорлупа многих орехов, оболочки фруктовых косточек и тому подобные растительные материалы. Для получения качественных углеродных адсорбентов такое сырье обычно подвергают обугливанню (зауглероживанию) путем пиролиза после чего получаемые твердые продукты (карбонизаты) активируют обработкой водяным паром, углекислым газом, смесями пара и CO<sub>2</sub>, иногда воздухом и другими газами при высоких температурах (800-850 °С, в ряде технологий выше) [12, 20, 22-24].

Цель операции активации заключается во вскрытии образовавшихся при пиролизе, но заполненных его смолоподобными продуктами (закрытых) пор карбонизированного материала. Использование в качестве активирующего агента воздуха обычно приводит к существенному снижению выхода активного угля [20, 29, 30].

Другой прием получения активных углей заключается в химической активации сырья, предварительно пропитанного (импрегнированного) растворами хлорида цинка, карбоната или гидроксида калия и иных веществ, путем пиролиза обычно высушенного импрегната с последующей отмывкой целевого продукта от избытка активатора, причем образующиеся промывочные растворы осложняют такие технологии [31].

Наряду с этим производства активных углей названными приемами сопряжены с образованием парогазовых потоков, при конденсации которых в значительных количествах образуются жидкие продукты и неконденсирующиеся газы, требующие утилизации и обезвреживания.

В настоящее время установлено, что используемое сырье оказывает определяющее влияние на структуру пор получаемых из него активных углей. Так, например, активные угли, получаемые из скорлупы кокосовых орехов, отличает большая доля микропор шириной  $< 2$  нм, угли же на базе каменного угля характеризует большая доля переходных или мезопор шириной 2-50 нм, а активным углям на основе древесины свойственна большая доля макропор шириной  $> 50$  нм [20, 32].

#### **1.3.4 Технические характеристики**

Области применения (назначения) и качество адсорбентов, как промышленных активных углей, так и углеродных адсорбентов иного производства, характеризуют совокупностью технических показателей, отражающих их поглотительную способность, гранулометрический состав, наличие минеральных примесей (зольность) и влаги, насыпную плотность, механическую прочность, пористую структуру (включая удельную поверхность) и, в ряде случаев, ансамбль других свойств [12]. Именно их совокупность обеспечивает обоснованную целесообразность выбора характеризованного адсорбента для решения конкретных прикладных задач [33].

Важнейшими эксплуатационными показателями активных углей являются йодное число (йодный индекс), поглотительная способность по красителю метиленовому голубому, механическая прочность (в России обычно выражаемая как определяемая с привлечением стандартного оборудования прочность при истирании),

### **1.3.5 Значение и номенклатура**

Активный (активированный) уголь - пористый материал с высоким содержанием углерода находит широчайшее использование в различных сферах хозяйственной деятельности. В настоящее время практически нельзя указать экономическую область, где он не находит применения. Активный уголь используют в решении важнейших задач противогазовой техники, здравоохранения, разделения газов и жидкостей, их санитарной очистки, повышения урожайности ансамбля сельскохозяйственных культур, детоксикации земельных угодий, увеличения продуктивности животноводства и птицеводства, производства катализаторов и их носителей, совокупности большого числа других отраслей экономики [20, 31, 34, 35].

Функционирующие предприятия, производящие активные угли, обычно представляют собой достаточно крупнотоннажные производства, информация о которых и выпускаемой ими продукции доступна в интернете, специальных каталогах и ряде публикаций, например, в работах [23, 35].

Мощности крупнейших производителей активных углей находятся в разных районах земного шара и преимущественно в индустриально развитых странах. Так, производства компаний Calgon (Chemviron), Westvaco и ICI функционируют в США, таковые компании Cabot (Norit) – в Голландии, ряда других компаний расположены в Англии, Германии, Китае, Франции и Японии. В России по итогам 2014 г производство активного угля составило почти 8 тыс. т [35, 36].

Мировое производство активных углей развивается интенсивно. В 1977 г оно составляло около 300 тыс. т (из которых примерно треть была представлена продукцией предприятий Северной Америки и Европы) [37]. В последние годы различные источники оценивали его близким 1250 тыс. т/год [35] с ожидаемым ростом потребления к 2017 г свыше 2 млн. т/год [36].

Получаемые промышленностью активные угли классифицируют по широкому кругу различных показателей, не всегда одинаковых у различных производителей (общепринятая классификация отсутствует). Согласно области применения, например, различают газовые, рекуперационные, осветляющие и угли - носители катализаторов и хемосорбентов. Внешний вид фрагментов, составляющих массу выпускаемых углей, служит основанием для разделения их на формованные, экструдированные, дробленые (угли с неправильной формой частиц) и порошковые, а также угли в виде углеродных волокон и тканей [23]. Определенное представление о таких показателях активных углей российского и зарубежного производства дают работы [12, 30, 38].

#### **1.4 Производство активных углей на древесной основе**

Основы промышленного производства активных углей на древесной базе согласно [30] заложены в начале XX века. Упрощенно процесс сводят к охарактеризованным выше стадиям карбонизации сырья и активации его зауглероженного продукта водяным паром и газами (при физическом активировании) или к термической обработке (пиролизу) сырья с предварительно введенными в него добавками различной химической природы (при химическом активировании). Специфика используемого сырья, как на это указано выше, сказывается, как на параметрах стадий пиролиза и активации, так и на показателях качества получаемых активных углей [39].

Исследователями университета г. Меделины (Колумбия) [40] оценена возможность утилизации отходов производства мебели с использованием

прочной, легкой и удобной в обработке древесины кедра (*Cedrela Angustifolia*) и тика (*Tectona Grandis*) путем их переработки в активные угли. Представленные в табл. 2 и 3 результаты, полученные с использованием термографии и низкотемпературной адсорбции азота, указывают, что отходы древесины кедра и тика могут быть использованы для производства активированных углей достаточно высокого качества. Их адсорбционная способность оценена путем поглощения красителей метиленового синего и конго красного из их водных растворов.

Таблица 2

Свойства биомассы

Биомасса	Влажность, %	Проксимальный анализ, масс. %		
		Летучие вещества	Фиксированный углерод	Зольность
Кедр	6,02	83,76	15,41	0,83
Тик	5,02	83,92	15,67	0,41

Таблица 3

Свойства карбонизатов и активного угля

Материал	$S_{уд}$ (БЭТ), $m^2/g$	Диаметр пор, нм	Суммарный объём пор, $cm^3/g$
Карбонизат кедра	378,92	2,19	0,21
Карбонизат тика	311,51	0,17	0,17
АУ(кедр)	1375,67	2,73	0,94
АУ(тик)	996,65	2,55	0,63

Меняя условия переработки древесного сырья, обеспечивают, как это иллюстрируют данные табл. 4 [38], получение целевых продуктов с

различными свойствами, что позволяет управлять их качеством и величиной выхода.

Таблица 4

Условия получения и характеристики древесных и активных углей

Показатель	Вариант процесса		
	1	2	3
Условия получения древесных углей:			
- влажность древесины, %	6,6	6,6	6,6
- усредненный диаметр куска древесины, мм	10	35	10
- скорость нагрева до 500 °С, °С/мин	10	10	2
Характеристика древесных углей:			
- выход по нелетучему углероду, % от массы абсолютно сухой древесины	25,0	25,2	27,4
- удельная поверхность (по тепловой адсорбции аргона), м <sup>2</sup> /г	128	435	30
- удельный объем, см <sup>3</sup> /г:	1,386	2,368	0,991
макропор	0,031	0,031	0,031
мезопор	0,133	0,141	0,128
микропор	0,164	0,172	0,159
Характеристика активных углей:			
- выход, % от массы абсолютно сухой древесины	19,2	18,2	23,0
- обгар угля (по нелетучему углероду), %	30	37	24
- удельный объем, см <sup>3</sup> /г:			
макропор	0,199	0,204	0,177
мезопор	0,068	0,077	0,067
микропор	1,923	2,419	1,566
-предельный объем адсорбционного пространства, см <sup>3</sup> /г	0,267	0,381	0,244

Авторами работы [41] охарактеризована возможность переработки древесных отходов путем пиролиза и активации (в том числе химической с использованием фосфорной кислоты) в активные угли для решения задач защиты окружающей среды от техногенного загрязнения. Показано, что из древесных отходов может быть получен активный уголь, имеющий удельную поверхность и объем пор, величины которых сопоставимы с аналогичными показателями широко используемого коммерческого активного угля «Calgon Filtrasorb® 400». По сравнению с последним он проявляет отличительную химию поверхности, выражаемую в наличии функциональных групп с соответствующими показателями кислотности и основности. Эффективность его использования (применительно, в частности, к промышленным сточным водам) в работе оценена путем исследования адсорбции трех разных классов красителей из их водных растворов. Полученные результаты свидетельствуют о быстрой кинетике их поглощения, высокой адсорбционной способности полученного из древесины активного угля и значимости его поверхностной химии в адсорбции различных красителей. Авторы полагают правдоподобным, что, используя ряд органических отходов и различные приемы их активации, могут быть получены активные угли с конкретными физико-химическими свойствами для селективной адсорбции приоритетных загрязняющих веществ.

Значительный перечень исследований, связанных с получением активных углей из отходов переработки древесины путем их химической активации и оценкой качества полученных адсорбентов, приведен в работе [42]. Решению задачи получения ионообменных активных углей из древесины, импрегнированной раствором фосфорной кислоты, путем совмещения операций карбонизации, активации и окисления посвящена работа [43].

Согласно [44] в Китае с XV века из частей стволов бамбука возрастом не менее 5 лет, подвергая их пиролизу при температурах 800-1200 °С, производят дробленые переходнопористые активные угли с величиной  $S_{уд} \sim 600 \text{ м}^2/\text{г}$ . Из микрофибрилл бамбука прядением получают нити, карбонизацией которых

при 1200 °С производят уникальные углеродные волокна. Такие волокна долговечны, прекрасно поглощают вредные вещества и запахи, характеризуясь великолепной газопроницаемостью. Кроме этого, они гипоаллергенны, обладают антибактериальными и противогрибковыми свойствами и устойчивы к стирке.

Активные угли удовлетворительного качества могут быть получены из щепы саксаула, не находящей иного использования, кроме как топливного. В соответствии с [45] термическую обработку щепы саксаула без доступа воздуха проводят при 750-850 °С, обеспечивая интенсивность ее нагревания, составляющую 26 °С/мин. Активацию получаемого продукта такого пиролиза осуществляют при указанной конечной температуре этого процесса в течение 30-45 мин водяным паром. Выход активного угля в названных условиях термической переработки щепы саксаула весьма высок и находится в пределах 22-30 %, его удельная поверхность составляет 1000-2100 м<sup>2</sup>/г, поглощательная способность по йоду – 60-96 %, пористость – 0,96-3,96 см<sup>3</sup>/г.

Таким образом, охарактеризованные примеры свидетельствуют, что древесина многих пород различных деревьев и ее отходы могут служить сырьем для получения активных углей с ансамблем технических показателей, величины которых, как и характер поверхности, меняются в достаточно широких пределах.

## **1.5 Принципы использования активных углей в решении природоохранных задач**

Практика использования активных углей и других углеродных адсорбентов в решении ансамбля проблем защиты окружающей среды от техногенного загрязнения, широко освещенная в многочисленных публикациях [20, 35, 46], продиктована совокупностью конкретных задач, условий и возможностей соответствующих производств.

При применении дисперсных адсорбентов для обработки ПВС, особенно с целью их дезодорации, контакт фаз осуществляют инжектированием их порошков или водных суспензий в обрабатываемые потоки с последующим отделением насыщенного поглотителя различными способами. Проблемы рекуперации ЛОР из их ПВС и углеадсорбционной очистки парогазовых (паровоздушных) потоков наиболее часто решают их фильтрованием через стационарные слои зеренных поглотителей. Реже практикуют использование движущихся и кипящих слоев зерен этих материалов в агрегатах различных конструкций, а также активированных углеродных волокон [20, 35, 46-49].

Одним из приемов обработки природных вод с целью подготовки питьевой воды, особенно в период паводка, является так называемое углевание – контактирование их при перемешивании в течение определенного времени с дисперсными активными углями. Наряду с этим в практике водоподготовки широко используют и фильтрование воды через слой зерен активных углей. Аналогичные приемы привлекают и для очистки производственных сточных вод [50].

Зеренные и формованные адсорбенты обычно являются сравнительно дорогостоящими материалами. По этой причине и ряду смежных обстоятельств насыщенные поглотители стремятся различными способами регенерировать, а отработанные – реактивировать с целью повторного (циклического) использования [51]. Порошковые угли обычно используют однократно в связи с тем, что процессы их регенерации и особенно реактивации связаны со значительными потерями этих адсорбентов вследствие больших величин обгаров.

## **1.6. Выводы и задачи исследования**

Проведенный аналитический обзор доступных источников научно-технической информации позволяет констатировать его существование в виде выводов, представляемых следующими основными позициями:

- реализация национальной лесной политики Мьянмы сопряжена с изысканием и обоснованием направлений рационального использования отходов механической обработки древесины ценных пород, к которым принадлежит пуинкадо – бирманское железное дерево;
- древесина многих пород деревьев потенциально может служить сырьем для получения достаточно дорогостоящей продукции – активных углей различного качества;
- многие производства Мьянмы характеризуют содержащиеся загрязняющие вещества выбросы и сбросы, эвакуируемые в окружающую среду без необходимого эффективного обезвреживания, обычно обеспечиваемого использованием активных углей;
- национальная экономика Мьянмы практически не располагает собственным производством активных углей, хотя испытывает острую потребность в этих материалах, удовлетворение которой лимитирует их высокая стоимость на мировом рынке;
- перечисленные обстоятельства определяют целесообразность экспериментального обоснования условий и эффективности переработки в активные угли отходов механической обработки древесины пуинкадо в плане возможной перспективы ее реализации в условиях Мьянмы.

Достижение поставленной цели сопряжено с выполнением комплекса задач, выражаемых следующим перечнем:

- выполнение термографических исследований отходов древесины железного дерева с целью установления особенностей их термического и термоокислительного разложения;
- установление определяющих целесообразное сочетание выхода и свойств рациональных условий пиролиза названных отходов и активации полученного карбонизата водяным паром;

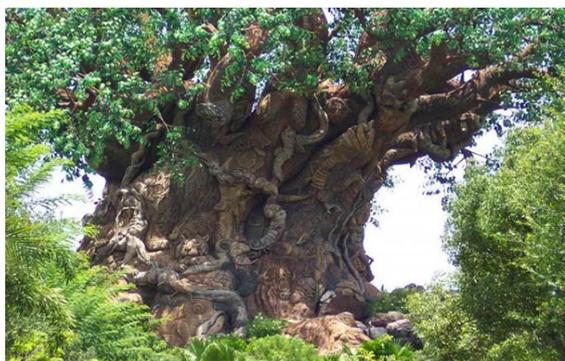
- изучение величин выхода, технических характеристик, пористой структуры и поглотительной способности целевых продуктов обеих стадий, состава и свойств их побочных продуктов;
- выявление эффективности модифицирования полученного активного угля;
- оценка сопоставительной эффективности полученных активных углей в решении задач очистки и обезвреживания производственных выбросов и сбросов;
- проведение примерной технико-экономической оценки возможного производства активных углей на базе отходов механической обработки древесины железного дерева.

## 2 Объекты и методы исследования

### 2.1. Сырье и его характеристика

Сырьевым объектом исследования является древесина пуинкадо – железного дерева Мьянмы. Название «железное дерево» объединяет многие виды деревьев. Практически каждая страна располагает своим местным железным деревом. Как правило, такие деревья имеют весьма плотную (тяжелую) древесину, наращаемую очень медленно и защищенную от порчи различными вредителями собственными дубильными или ядовитыми маслянистыми веществами [52, 53]. Их древесина вследствие высокой плотности тонет в воде. Общими чертами большинства этих деревьев являются сравнительно большая высота (до 25-35 м), почтенный жизненный возраст (200-250 лет и более), обхват ствола до 2 м и более [53-55].

Согласно [52, 55-57] среди этих деревьев различают такие виды, как: иксора железная – антильское железное дерево, казуарина – род казуариновых, каркас южный, мезуя железная – железное дерево Цейлона, парротия персидская (Северный Иран и Азербайджан), похутукава – железное дерево Новой Зеландии, самшит – медленнорастущие вечнозеленые кустарники и деревца, некоторые виды родов Сварция (*Swartzia*) и Сидероксилон (*Sideroxylon*), хмелеграб – род деревьев семейства березовых, цезальпиния железная – бразильское железное дерево, эвсидероксилон Цвагера (*Eusideroxyion zwageri*) – борнейское железное дерево, и некоторые другие. Определенное представление об отдельных видах железных деревьев дают фотографии рис. 2.



а



б



в



г

Рис. 2. Отдельные представители разновидностей железных деревьев [58]

Во влажных тропических лесах Мьянмы куртинами произрастает широко распространенное пуинкадо (рис. 2-б) – бирманское железное дерево [59] часто в непосредственном соседстве с другим представителем весьма ценных деревьев с благородной древесиной – тиком [58, 60, 61]. Во взрослом виде пуинкадо представляет собой крупное дерево, имеющее в благоприятных условиях произрастания высоту 30-37 м (100-120 футов), диаметр и обхват ствола 0,75-1,25 и до ~3,7 м соответственно. Чистый (без сучьев) ствол обычно бывает длиной 12 м (40 футов). На свежем поперечном разрезе древесину пуинкадо плотностью около  $950-1220 \text{ кг/м}^3$  характеризует узкая, бледная, красновато-белая заболонь и изначально тусклое однородное красновато-яркое ядро (с несколькими темными отметинами в виде липких на ощупь пятнышек и/или прожилок), приобретающее со временем красно-коричневый цвет (рис. 3). Местные названия этого дерева - пуинкадо (в Бирме), июл (в Индии), сокрам (в Камбодже), сам зе (во Вьетнаме), денг (в Таиланде) или мьянманское железное дерево (пуинкадо - наиболее

универсальное название) [62]. Древесина пуинкадо является одной из самых используемых там, где требуются прочность, долговечность и устойчивость к износу.



Рис. 3. Торцы бревен железного дерева

Сообщается, что пуинкадо (*Xylocarpus*), в отличие от других представителей железных деревьев (включая *Xylocarpus dolabriformis* benth и *Xylocarpus dolabriformis kerri*), растет довольно быстро и дает твердую и прочную древесину, находящую широкое использование в странах произрастания и вне их [63].

*Xylocarpus xylocarpus* - это многолетнее лиственное дерево, очень заметное в сезоне цветения благодаря своим ярко-желтым цветкам [64]. Семена этого дерева съедобны. Само дерево считается лекарственным растением в Индии. В Таиланде его листья используют для лечения ран у слонов.

Древесина пуинкадо обладает особой водо- и износостойкостью, а также беспрецедентным сроком службы: она более 250 лет может находиться в воде, становясь со временем лишь плотнее и крепче. Благодаря этим свойствам древесину пуинкадо считают уникальной и практически единственной в мире, идеально пригодной для строительства пирсов (причалов), мостов, возведения свайных конструкций, производства мебели, различных пиломатериалов в виде паркета, досок для настилов, полов и шпал [57].

Элементный состав древесины пуинкадо, выраженный в % на абсолютно сухое вещество, мало отличается от такового древесины других пород [65, 66].

## 2.2. Объекты углеадсорбционной обработки

Поглотительные свойства полученных в работе активных углей исследованы на примере ряда объектов и сопоставлены с таковыми других углеродных адсорбентов.

### 2.2.1. Сточные воды АО «Москокс»

В АО «Москокс» до последнего времени остается актуальной задача глубокой очистки стоков с территории коксохимического производства, состав которых характеризуют данные табл. 5 [67].

Таблица 5

Характеристика сточных вод выпуска № 1 Московского коксогазового завода  
(числитель и знаменатель – данные смежных лет)

№	Показатель	ПДК*, мг/л	Число анализо в	Выше ПДК	Содержание, мг/л		
					среднее	min	max
1	pH	6,5-8,5	21/24	0/4	7,5/7,3	7,0/2,0	8,1/10,5
2	фенолы	0,001	21/24	21/24	0,09/0,15	0,004/0,02	0,29/1,69
3	нефтепро- дукты	0,05	21/24	21/24	1,49/1,94	0,28/0,19	7,95/5,10
4	сухой остаток	1000	21/24	18/16	1853/1347	551/447	3670/5228
5	цианиды	0,05	21/24	1/7	0,01/0,05	0,00/0,00	0,08/0,23
6	железо общее	0,10	21/24	21/24	2,67/4,33	0,62/0,13	7,69/13,53
7	хлориды	300	21/24	15/7	516/301	73/42	1644/1650
8	прозрачно- сть	не < 13	21/24	2/3	18/18	8/3	25/28
9	взвешенны е вещества	10,75	21/24	21/22	43,0/89,6	11,0/2,3	262,0/526,9
10	азот аммо- нийный	0,40	21/24	21/22	6,4/4,56	1,9/0,3	24,3/11,2
11	сульфаты	100	21/24	21/21	406/222	108/31	941/453

\* для воды водоемов рыбохозяйственного назначения

Как подчеркнуто в работе [68], приведенные в табл. 5 минимальные содержания в стоках нефтепродуктов и фенолов примерно в 4-6 и 4-17 раз соответственно превышают регламентируемые величины, для средних концентраций этих веществ такие превышения составляют 30-40 и 90-150 раз, а для высоких – 100-160 и 290-1700 раз соответственно. Однако даже для максимальных значений по другим позициям табл. 5 такие превышения не столь существенны. В этой связи, несмотря на небольшие в целом содержания нефтепродуктов (0,19-7,95 мг/л) и фенолов (0,004–1,693 мг/л), именно их удаление из стоков представляет приоритетную задачу.

Глубокое извлечение загрязняющих органических веществ из водных растворов обеспечивают, как известно, сорбционными методами с использованием активных углей и родственных им по природе углеродных адсорбентов в виде разнообразных коксов, полукоксов и других углеродсодержащих материалов [46, 69, 70]. Активные же угли промышленного производства представляют собой достаточно дорогостоящие продукты, использование которых для извлечения загрязняющих веществ, находящихся в воде в низких концентрациях, в силу закономерностей сорбционного равновесия требует повышенных расходов этих адсорбентов. Это обстоятельство определяет целесообразность оценки рациональности использования полученного в работе активного угля с целью очистки охарактеризованных стоков АО «Москокс».

### **2.2.2. Сточные воды производства погонажных полимерных изделий**

С аналогичной указанной выше целью в работе использован образец усредненных стоков производства погонажных изделий из полимеров ООО «ПК «Киндекор». В этом производстве сформованные из расплава различные изделия из вспененного полистирола (в частности, потолочный плинтус) с целью финального формования и охлаждения продукции обрабатывают в заполненных проточной водой ваннах. В процессе эксплуатации этих ванн образуются содержащие

значительное количество силиконового масла «elastosil®aux» и требующие очистки сточные воды.

### **2.2.3. Модельные жидкофазные системы**

Свойства адсорбентов, полученных из карбонизата железного дерева, исследованы при решении прикладных задач извлечения из сточных вод ионов тяжелых металлов и фиксации пленочных нефтепродуктов, находящихся на поверхности воды.

#### **2.2.3.1. Растворы ионов тяжелых металлов**

Способность полученных в работе активных углей к поглощению из водных растворов, имитирующих промывные воды гальванических производств, ряда ионов тяжелых металлов изучена с использованием индивидуальных модельных растворов, имитирующих соответствующие стоки, охарактеризованные в разделе 3.6.5.

#### **2.2.3.2. Система «вода – пленка дизельного топлива»**

Свойства полученных адсорбентов к фиксации пленочных плавающих нефтепродуктов оценены в работе с использованием водопроводной воды, дизельного топлива и порошков карбонизата и активного угля фракции 0,1-0,2 мм.

### **2.2.4. Модельные паровоздушные смеси углеводородов**

Поглотительная способность полученного в работе активного угля в отношении содержащихся в воздухе паров углеводородов оценена на примерах ПВС н-бутанола и метанола.

### 2.2.4.1. Паро-воздушная смесь н-бутанола

Применительно к оценке эффективности использования полученного адсорбента в решении задач угледсорбционной рекуперации паров летучих органических растворителей в работе изучены кинетика и равновесие адсорбции паров н-бутанола из его ПВС различной концентрации.

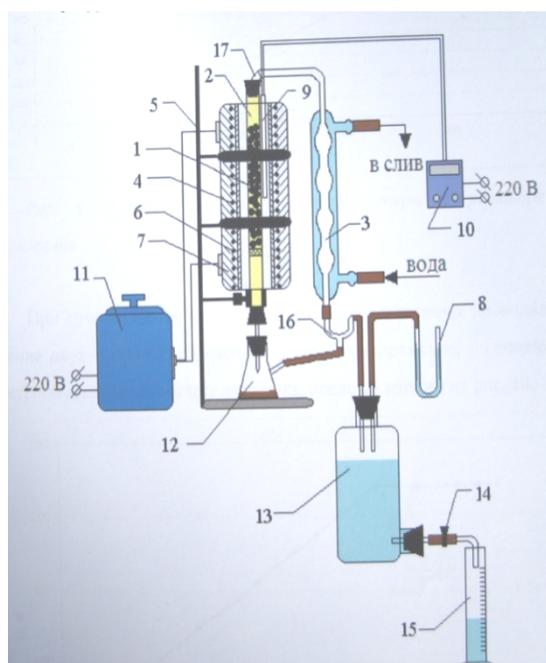
### 2.2.4.2. Паро-воздушная смесь метанола

Большое практическое значение для минимизации вреда, наносимого курящим, имеет качество сигаретных фильтров, имеющих в своем составе активные угли [71]. В этой связи в работе изучена поглотительная способность активного угля, полученного из древесины пуинкадо, в отношении метанола - одного из наиболее опасных компонентов табачного дыма.

## 2.3. Экспериментальные установки и методики

### 2.3.1 Установка карбонизации сырья

Схема установки для карбонизации сырья представлена на рис. 4.



**Рис. 4. Схема экспериментальной установки для изучения процессов карбонизации сырья:**

1 – сырьевая загрузка; 2 – реактор пиролиза; 3 – водяной холодильник; 4 – электрическая печь; 5 – штатив; 6 – электро-обмотка; 7 – теплоизоляция; 8 – манометр; 9 – термопара; 10 – милливольтметр; 11 – ЛАТР; 12 – приемник; 13 – аспиратор; 14 – тубус; 15 – цилиндр для измерения объема газа.

При выполнении каждого эксперимента навеску зерен испытуемого образца массой около 40 г засыпали на опорную сетку в стальной трубчатый реактор, снабженный крышками со штуцерами. Реактор фиксировали в закрепленной на металлическом штативе трубчатой электропечи, снабженной нихромовой обмоткой, питаемой посредством ЛАТР в соответствии с имеющейся калибровкой, и асбестовой теплоизоляцией. Температуру в зоне карбонизации контролировали внутри печи хромель-алюмелевой термопарой, подключенной к потенциометру. Образец нагревали с различной интенсивностью до заданной температуры и выдерживали при ней в течение определенного времени. Пары и газы термического разложения сырья в процессе его пиролиза отводили через штуцер верхней крышки реактора и пластиковый шланг в водяной холодильник, оснащенный в противоположной его части отделителем и приемником конденсата. Приемник соединен посредством пробки со штуцером, пластикового шланга и штуцера нижней крышки реактора с его внутренней полостью. Пиролизные газы после конденсации эвакуировали в заполненную водой бутылку-аспиратор, имеющую резиновую пробку со штуцерами, манометром и тубусом с краном, с помощью которого периодически сливали в мерный цилиндр воду, поддерживая равенство уровней рабочей жидкости в обоих коленах манометра с целью предотвращения избыточного давления в системе, оценивая таким образом объем неконденсирующихся газов пиролиза.

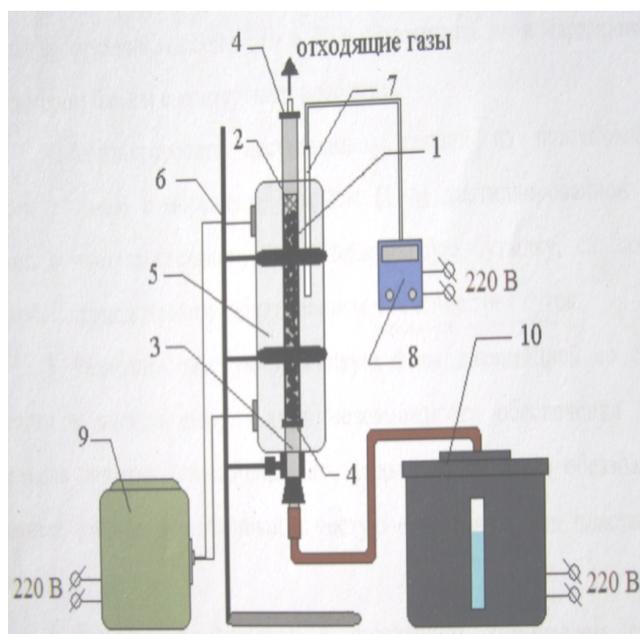
Установка с ее оборудованием смонтирована в вытяжном шкафу.

Полученный карбонизат по завершении процесса и остывании реактора извлекали и взвешивали. Исходя из масс навески до ( $m_1$ ) и после ( $m_2$ ) карбонизации, устанавливали выход целевого продукта:  $(m_2 / m_1) \cdot 100 \%$ .

Измерение объема газов пиролиза и массы конденсата позволяло получить информацию для ориентировочной оценки материального баланса процесса.

### 2.3.2 Установка активации карбонизата водяным паром

Переработка полученного карбонизата на активный уголь методом активации водяным паром изучена на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 5.



**Рис. 5. Схема экспериментальной установки изучения активации карбонизата водяным паром:**

1 – образец; 2 – реактор; 3 – крепление реактора; 4 – сетка; 5 – электропечь; 6 – штатив; 7 – термопара; 8 – мультиметр; 9 – ЛАТР; 10 – генератор для подачи пара

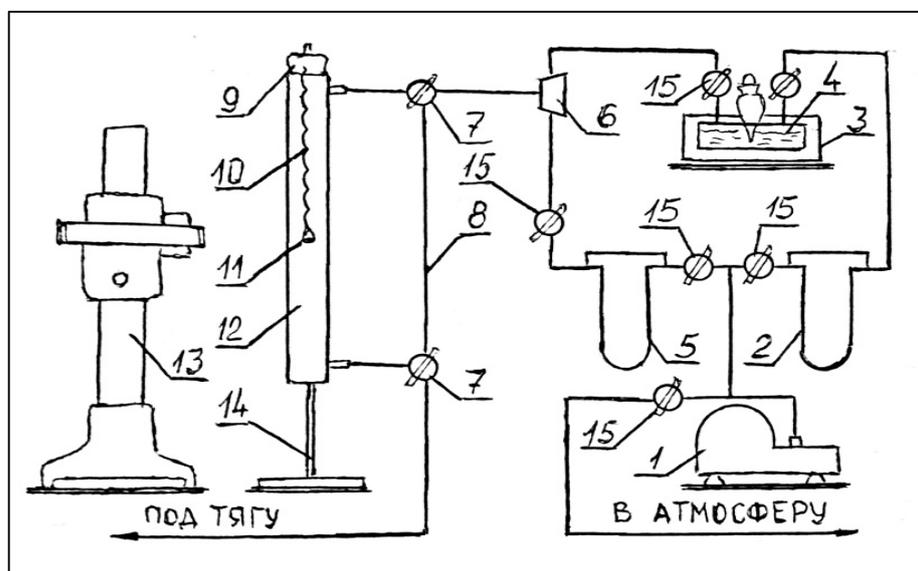
При выполнении каждого исследования навеску зерен карбонизата массой около 40 г засыпали на выполненную из свернутой полоски латунной сетки опору в стальной трубчатый реактор, снабженный с торцов крышками со штуцерами и помещенный в вертикальную керамическую трубчатую электрическую печь с теплоизоляцией, фиксированную на штативе. Необходимую температуру печи обеспечивали посредством ЛАТР, контролируя её уровень термопарой, подключенной к мультиметру. Подачу в реактор водяного пара осуществляли из парогенератора через теплоизолированную магистраль и штуцер нижней крышки реактора.

Процесс активации изучен с целью выявления продукта лучшего качества и установления рациональных условий его реализации, меняя в проводимых пофакторных экспериментах величины интенсивности нагревания испытуемого карбонизата, конечной температуры, длительности изотермической выдержки материала при ней и удельного расхода водяного пара. По окончании эксперимента

реактор изолировали от атмосферы и оставляли для производного остывания. Полученный активный уголь после остывания удаляли и устанавливали его технические характеристики.

### 2.3.3 Установка для изучения кинетики и равновесия в системе «ПВС – активный уголь»

О конструкции и существе эксплуатации экспериментальной установки для изучения кинетики и равновесия в системе «ПВС – активный уголь» дает представление рис. 6.



**Рис. 6. Схема лабораторной установки для изучения кинетики и равновесия адсорбции паров летучих органических растворителей**

**из их смесей с воздухом:**

1 – воздушный компрессор; 2, 5 – реометр для установления расхода; 3 – сосуд для термостатирования; 4 – насытитель; 6 – смеситель; 7 – трехходовой кран; 8 – байпасная магистраль; 9 – крышка реактора; 10 – кварцевая спираль; 11 – корзинка с навеской адсорбента; 12 – трубчатый проточный адсорбер; 13 – катетометр; 14 – штатив; 15 – запорный кран

Эксплуатация установки заключалась в том, что воздух из компрессора разделяли на два потока, оцениваемые посредством калиброванных реометров 2 и 5. Поток реометра 2 насыщали парами бутанола в «гуське» 4, а затем смешивали в заданной пропорции с чистым воздухом из реометра 5 в устройстве 6, создавая таким образом результирующий поток с необходимым значением  $p/p_s$ .

Собственно реактором в установке служит проточный трубчатый адсорбер с одетой на крючок его крышки загнутым концом кварцевой спиральной пружины, являющейся высокочувствительными микровесами. На нижний загнутый конец пружины своим ушком одета корзиночка, выполненная из тонкой латунной проволоки, в которую помещены 2-3 зерна испытуемого адсорбента. Результирующий смешивание поток ПВС единовременным поворотом трехходовых кранов 7 направляли в реактор, фиксируя время начала эксперимента. Насыщение зерен адсорбента парами бутанола вызывает определенное растяжение кварцевой пружины, которое фиксируют катетометром. Его объектив перед каждым измерением предварительно фокусируют, например, на оконечность крючка нижнего витка пружины. Через заданные временные интервалы поток ПВС поворотом трехходовых кранов направляют по байпасной линии под тягу, одновременно выключая секундомер. Выждав успокоение пружины в реакторе, катетометром фиксируют изменившееся положение оконечности ее крючка. Затем трехходовыми кранами вновь направляют ПВС в реактор, опять включая секундомер. Такие процедуры повторяют до полного насыщения адсорбента, свидетельством чего является прекращение растяжения пружины в двух-трех последних измерениях.

#### **2.3.4 Термографические исследования**

Для оценки термического поведения использованного в работе сырья и твердых продуктов его термической переработки использован дериватограф Q-1200 фирмы MOM (Будапешт, Венгрия). На нем выполнен комплекс исследований,

связанных с нагреванием образцов указанных материалов с интенсивностью 9 °С/мин в защитной атмосфере азота и с произвольным доступом воздуха к тиглю с испытуемым материалом. Прибор обеспечивал возможность одновременного (в течение 100 мин) определения изменения температуры, массы, скорости изменения массы и тепловых превращений испытуемого образца относительно инертного вещества – прокаленного порошка  $Al_2O_3$ .

Детали выполненных термографических испытаний и результаты обработки полученных результатов освещены ниже с привлечением информации работ [72-74]. Целью испытаний, выполненных в воздушной атмосфере, являлась оценка влияния несанкционированного доступа кислорода в реакторы, предназначенные для пиролиза сырья и активации водяным паром его целевого продукта.

### **2.3.5. Контакт и разделение фаз при оценке растворимости в воде углеродных материалов и углеадсорбционной обработке сточных вод**

Взаимодействие углеродсодержащих материалов в виде порошков с дистиллированной водой и отобранными образцами охарактеризованных выше сточных вод осуществляли путем настаивания с периодическим встряхиванием, перемешивания в течение заданного времени и периодического отбора проб соответствующих суспензий с отделением твердой фазы и анализом жидкой фазы. Условия выполнения этих исследований освещены ниже для соответствующих экспериментов.

## **2.4 Аналитические средства и методики**

Для оценки показателей выполненных определений в работе использован ансамбль различных приемов.

## 2.4.1 Приемы оценки пористой структуры

Текущие (массовые) оценки пористой структуры исследуемых углеродных материалов проведены с привлечением метода «молекулярных щупов». В этом методе с использованием аналитических весов выявлены расчетные показатели объемов сорбирующих пор  $V_s$  испытываемых материалов при их насыщении при комнатной температуре парами  $H_2O$ ,  $CCl_4$  и  $C_6H_6$  в эксикаторах; кипячением в воде навесок адсорбентов определены величины их суммарной пористости по воде  $V_{\Sigma}$ , а контактированием с растворами йода и красителя метиленового голубого (метиленовой сини) выявлена их поглотительная способность по этим веществам [27, 31]. Сопоставление величин названных показателей с размерами поглощаемых молекул позволяет констатировать приближенные заключения о содержании в исследуемых углеродных адсорбентах микро- и мезопор, суммарное содержание которых обеспечивает им адсорбционную поверхность [39].

Молекула метиленового голубого, в частности, имеет размер – 1,5 нм [31]. Таким образом, величина его адсорбции позволяет (с определенными допущениями относительно величины молекулярной посадочной площадки) судить о поверхности пор углеродного поглотителя с диаметром более 1,5 нм [31, 75], то есть о наличии в нем мезопор, имеющих большие размеры – 1,5-50 нм. Осветляющую способность поглотителя определяли согласно [27, 75] и выражали в мг/г.

Йодное число или йодный индекс характеризует массу молекулярного йода, поглощенную навеской углеродного адсорбента из его раствора заданной концентрации. Атомный радиус йода составляет 0,136 нм, его ионный радиус (для  $I^-$ ) - 0,206 нм, молекула йода двухатомна, длина связи между атомами равна 0,266 нм [76]. Согласно [77] йод может служить молекулярным щупом с размером молекул около 0,5 нм. Следовательно, по величине его поглощения можно судить о наличии в адсорбенте микропор с эффективными диаметрами более 0,5 нм и достаточно часто выделяемых супермикропор с эффективными диаметрами величиной 0,7-1,6 нм [23] (согласно [31] о наличии микропор с эффективными

диаметрами 0,6-1,5 нм). В настоящей работе сорбционная активность по йоду оценена в соответствии с [78].

Кроме этого, для оценки пористой структуры получаемых углеродных материалов привлечен метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота [23] с использованием автоматизированного оборудования центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Способы подхода к оценке и трактовке полученных при этом результатов достаточно детально охарактеризованы во многих публикациях, в частности, в работах [79-86]

#### **2.4.2 Газохроматографическое определение органического углерода в сточных водах**

Для контроля эффективности углеадсорбционной обработки сточных вод, содержащих сложный и не четко определенный ансамбль загрязняющих веществ, в настоящем исследовании использован метод газохроматографического определения общего и органического углерода, детально охарактеризованный в работах [87-89]. Его существо заключается в хроматографическом разделении композиции воздуха и диоксида углерода, получаемой окислением насыщенным раствором персульфата калия органических загрязняющих веществ в пробе сточной воды, и фиксации его результатов на хроматографе, снабженном детектором по теплопроводности с использованием калибровочного графика.

Оценка содержания неорганического углерода выполнена без использования окислителя при добавлении к пробе сточной воды в реакторе (1 мл) пяти капель концентрированной фосфорной кислоты. Содержание органического углерода в сточной воде устанавливали, используя разность концентраций общего и неорганического углерода.

### **2.4.3 Определение сухого и прокаленного остатков**

Определения величин сухих и прокаленных остатков в работе выполнены в соответствии с [87].

### **2.4.4 Определение зольности**

Определения содержания золы в изучаемых материалах проведены прокаливанием соответствующих образцов в фарфоровых тиглях в муфельной печи в соответствии со стандартом [90].

### **2.4.5 Определение содержания влаги**

Определения влагосодержания испытываемых материалов проведены в работе согласно [91].

### **2.4.6 Определение насыпной плотности**

Необходимость наработки значительных масс образцов (120-140 мл на каждое определение) при установлении насыпной плотности изучаемых материалов согласно [92] привела к исключению использования в работе этого стандарта. Их насыпную плотность определяли упрощенным способом по разности масс пустого градуированного цилиндра рабочим объемом 10 см<sup>3</sup> и его же, заполненного до уровня верхней риски при постукивании о стенку карандашом высушенными при 105 °С фрагментами испытываемого образца.

### **2.4.7 Определение прочности при истирании**

Оценки прочности исследуемых материалов при истирании проведены в работе с использованием прибора МИС-60-8 и сита № 10 в соответствии с методикой, охарактеризованной в работах [27, 31].

#### **2.4.8 Особенности оценки результатов выполненных измерений и их достоверность**

Необходимо отметить относительную достоверность значений полученных в работе величин сухих (и, следовательно, прокаленных) остатков. Известно, что при высушивании гидрокарбонаты могут трансформироваться в карбонаты с выделением  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [87], а массы (концентрации) органических примесей ограничены таковыми, имеющими температуры кипения, существенно превышающие  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , нелетучими с водяным паром и не разлагающимися при указанной температуре.

Очевидную условность, четко не оцененную в работе в силу определенных трудностей, имеет допущение равенства суммарного объема слитой из бутылки-аспиратора воды объему неконденсирующихся газов, выделившихся в процессах пиролиза рисовой шелухи и активации ее карбонизатов водяным паром.

### **3. Разработка основ технологии активных углей на базе древесины железного дерева и исследование свойств целевых и побочных продуктов**

#### **3.1. Исследование сырья и его подготовка**

Для выполнения исследований сырье, доставленное из Мьянмы в виде кусковых отходов одного из предприятий по производству пиломатериалов из стволовой древесины пуинкадо с максимальным размером фрагментов до 5-7 см, было подвергнуто дроблению доступными механическими средствами с последующим отсевом фракции 3-5 мм. Внешний вид фрагментов сырья и полученного из него материала указанной фракции характеризуют фото рис. 7.



а



б

Рис. 7. Внешний вид фрагментов исходного сырья (а) и материала, использованного для исследований (б)

На рис. 8 и 9 приведены микрофотография поверхности частиц древесины железного дерева и спектры состава произвольных точек этой поверхности, полученные ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

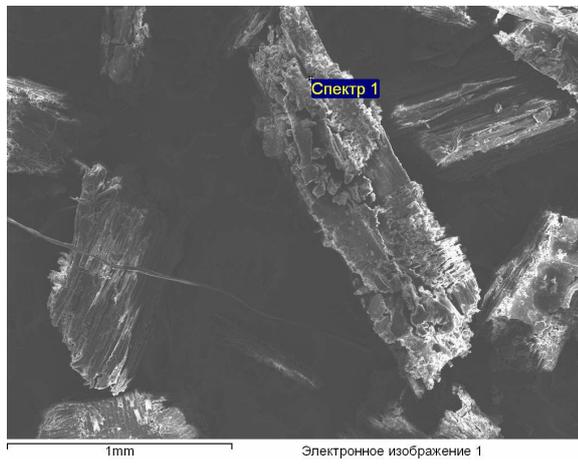
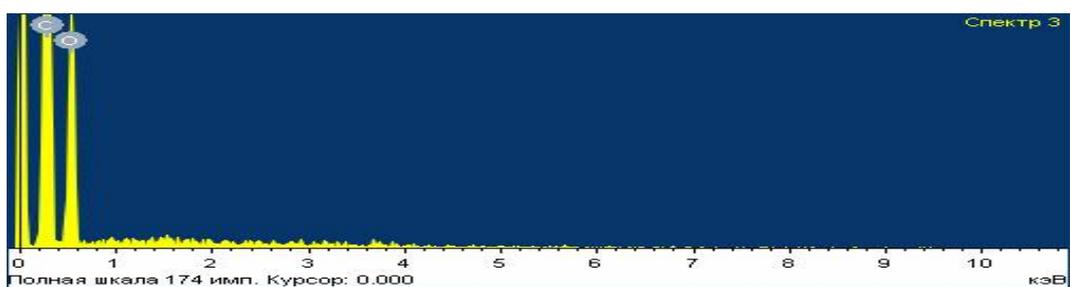
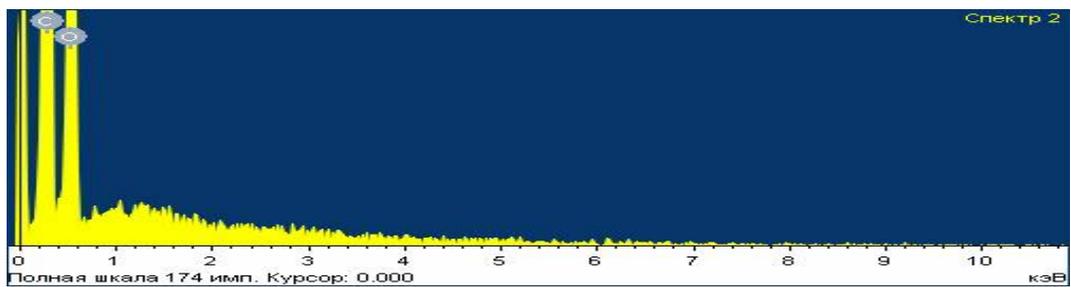
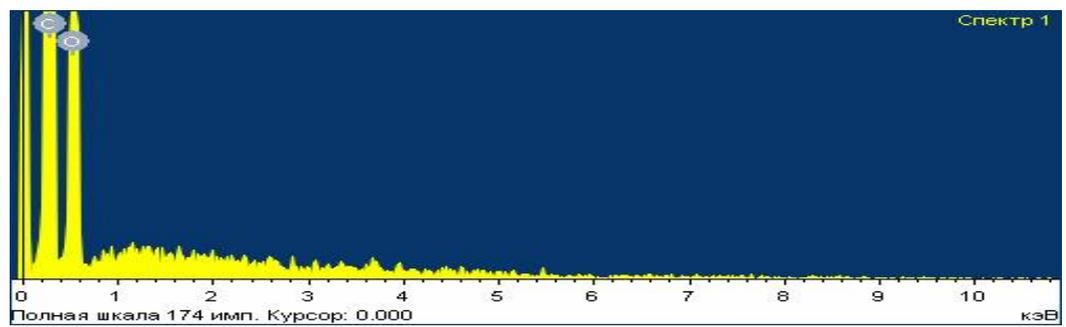


Рис. 8. Электронное изображение поверхности фрагмента железного дерева



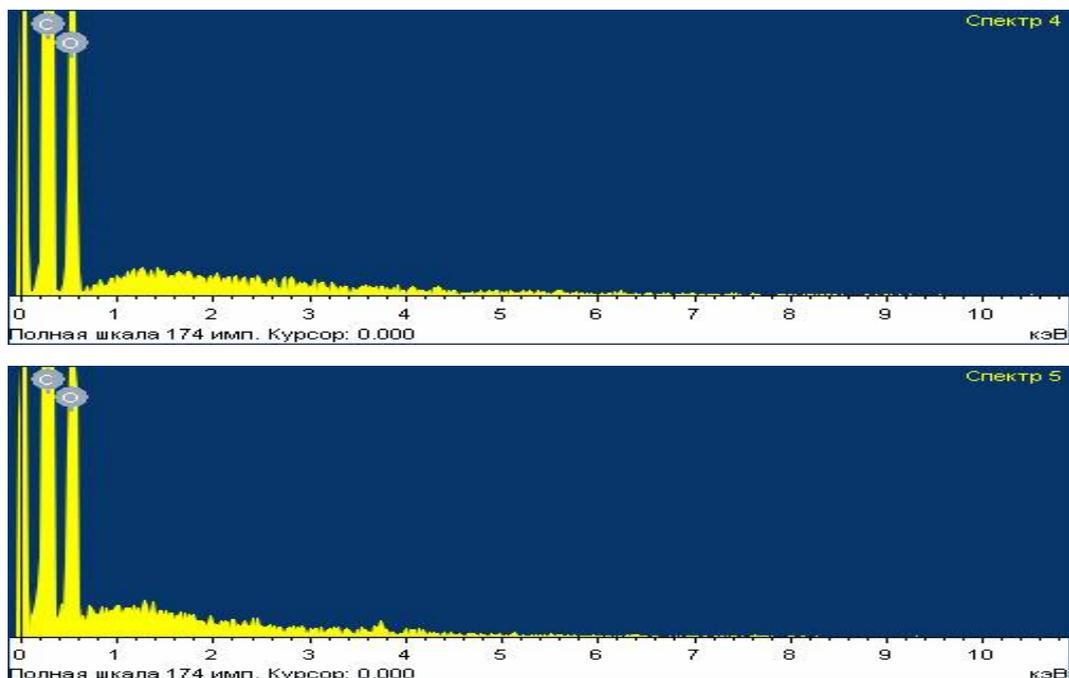


Рис. 9. Спектры поверхностных точек фрагмента древесины железного дерева согласно изображения рис. 8

Элементный состав сырья в отдельных точках характеризующей поверхности согласно рис. 9 и его усредненные показатели приведены в табл. 6.

Таблица 6

**Элементный состав отдельных точек поверхности образца древесины железного дерева**

Соотношение С:О	Содержание (% масс.) согласно спектру рис. 9 №:					среднее значение
	1	2	3	4	5	
С	61,70	60,15	62,29	66,58	65,75	63,294
О	38,30	39,85	37,71	33,42	34,25	36,706
Итого	100	100	100	100	100	100

Отсутствие водорода в поверхностных точках, характеризующихся данными табл. 6, осложняет надежность трактовки сравнения элементного состава поверхности и представленного данными табл. 7 объема оцениваемых фрагментов.

## Характеристика сырья

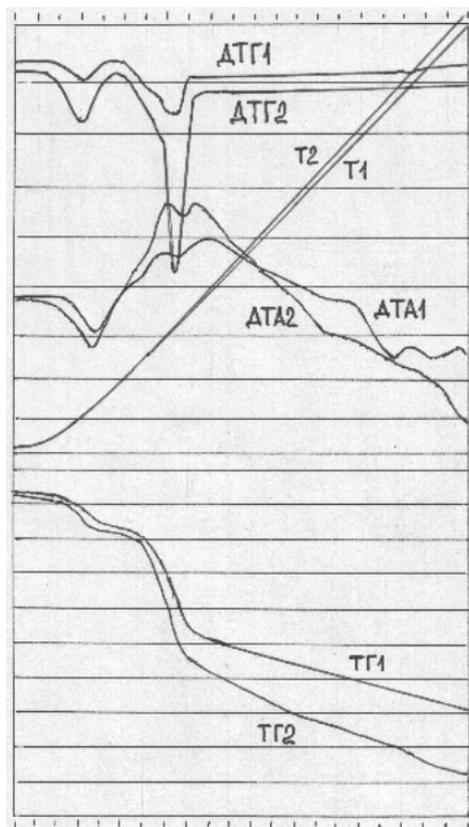
Раз- мер фраг- мен- тов, мм	На- сып- ная плот- ность , кг/дм <sup>3</sup>	Проч- - ность при исти- рани и, %	W, %*	A, %**	Элементный состав органической части, %				
					C	O	H	N	S
3-5	0,30	99,6	7,0	0,13	48,24 ±0,26	44,87 ±0,5	6,25 ±0,21	0,57 ±0,03	0,057 ±0,025

Сопоставление данных табл. 6 и 7 позволяет констатировать превалирование содержания углерода на поверхности фрагментов железного дерева по сравнению с их объемом и, напротив, меньшее наличие на этой поверхности кислорода.

Результаты выполненных оценок насыпной плотности (d), прочности при истирании (П), содержания влаги (W) и золы (A) наряду с таковыми элементного анализа органической части данного материала, выполненного центром коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева, представлены также в табл. 7.

Получение активных углей из отходов деревообрабатывающих производств, как отмечено выше, представляет существенно более перспективную альтернативу их топливному использованию. В этой связи практический интерес представляет оценка условий пиролитического воздействия на отходы предприятий, использующих древесину железного дерева [61]. На рис. 8 представлены термограммы порошка фракции 200-400 мкм, полученного дроблением с последующими измельчением и рассевом фрагментов характеризуемого отхода, опубликованные в работах автора настоящей диссертации. Каждая из десяти

горизонталей верхней шкалы рис. 10 соответствует изменению температуры на 100 °С, а таковая нижней шкалы – изменению массы образца на 50 мг.



**Рис. 10. Термограммы порошка древесины железного дерева, нагретого до 900 °С в течение 100 минут в атмосферах азота (1, навеска образца 354,4 мг) и воздуха (2, навеска образца 388 мг), шкала ТГ 500 мг**

Термогравиметрическая кривая ТГ1 образца, прокаленного в атмосфере азота, свидетельствует, что в соответствии с температурной кривой Т1 от комнатной температуры до ~30 °С изменения массы отсутствуют. Выше ~30 °С сокращение массы progressively ускоряется до ~65 °С, переходя в равномерное изменение (снижение) в области ~65-125 °С, а затем со схожей (но обратного знака) интенсивностью плавно замедляется и вновь ускоряется при ~190 °С. На участке ~250-330 °С падение массы носит линейный характер, который несколько меняется (ускоряется) при ~320 °С, оставаясь, тем не менее, далее равномерным. В районе ~390 °С потеря массы достаточно резко замедляется, а, начиная с ~400 °С, убыль массы становится менее интенсивной, progressively и сравнительно слабо замедляющейся до завершения нагревания образца. В целом кривую ТГ1 характеризуют область температур от комнатной до ~370 °С, которой свойствен progressively ускоряющийся распад образца, и интервал ~370-900 °С, где имеет место практически равномерное и менее быстрое, но, грубо говоря, вдвое меньшее сокращение его массы.

Зависимость кривой дифференциальной термогравиметрии ДТГ1 (первая производная по кривой ТГ1) от температуры и времени прокаливания четко подтверждает фиксируемую кривой ТГ1 трехступенчатую progressively возрастающую потерю массы в области температур от комнатной до ~390 °С в

виде отклонений вниз от основной линии с минимумами, соответствующими ~90 и ~300 °С и перегибом при ~250 °С. Дальнейший (выше ~370 °С) ход кривой ДТГ1 демонстрирует ее следование основной линии вплоть до ~900 °С.

Кривая дифференциального термического анализа ДТА1 испытуемого образца, начиная практически с комнатной температуры, демонстрирует прогрессивно увеличивающееся (особенно при температуре порядка 70 °С) эндотермическое отклонение, перекрываемое в температурной области обезвоживания материала экзотермическим эффектом с образованием минимума, соответствующего ~120 °С. Возрастающую экзотермику термической деструкции образца характеризует ряд перегибов (при ~180, 215, 330, 590, 660, 760, 800, 840 и 870 °С) и два плавных максимума при ~300 и ~370 °С. Эти тепловые проявления обоих знаков свидетельствуют о сложности реализуемого механизма термической деструкции исследуемого материала. Следует отметить также, что наиболее значимые по величине эндо- и экзотермические эффекты ограничены областью температур от комнатной до ~530-540 °С.

Степень термического разложения образца составляет ~84 %, из которых ~9,2 % связаны с потерей образцом влаги. Зольный остаток в тигле (массой около 22 мг) после его остывания в воздушной атмосфере в печи прибора до комнатной температуры представляет собой крупницы тонкодисперсного порошка белого цвета.

Кривая ТГ2 образца, нагретого в воздушной атмосфере, по форме весьма схожа с кривой ТГ1, однако ее характерные особенности демонстрируют определенные смещения как по изменениям массы, так и по температуре и времени испытания. Во-первых, падение массы образца в этих условиях связано с самым началом нагревания. Во-вторых, перегиб на участке кривой ТГ2, связанном с потерей образцом влаги, смещен по отношению к таковому кривой ТГ1 на ~20 °С в сторону увеличения температуры, перегиб, относящийся к завершению удаления влаги, - на ~5-7 °С, перегиб, соответствующий началу интенсивного разложения образца, - на ~10 °С и перегиб, обуславливающий

завершение стадии наиболее быстрого разложения, - на  $\sim 20$  °С. В-третьих, на кривой ТГ2 в районе  $\sim 770$  °С имеется перегиб, связанный с некоторой акселерацией распада образца, окисляемого в области более высоких температур, и отсутствующий на кривой ТГ1. В-четвертых, сокращение массы образца в области высоких температур вплоть до  $\sim 900$  °С указывает на незавершенность процесса образования зольного остатка в условиях эксперимента. Суммарная потеря образцом массы за весь период его термоокислительной деструкции составляет  $\sim 94$  %, что существенно превышает таковую образца, нагретого в защитной атмосфере (разница около 8 %). Содержание влаги в образце согласно кривой ТГ2 близко 9,5 %.

Наряду с этим масса раскаленного остатка, фиксируемая кривой ТГ2 термограммы ( $\sim 9,5$  мг или  $\sim 2,45$  % от навески), существенно выше таковой, определенной взвешиванием остывшего тигля на аналитических весах ( $\sim 2,3$  мг или  $\sim 0,59$  %), что указывает на продолжающееся в остатке разложение материала за счет процесса окисления при остывании тигля в печи прибора. Сам остаток представлен отдельными пылинками белого цвета, легко высыпаящимися из опрокинутого тигля при его постукивании о твердую поверхность. Таким образом, испытуемый материал характеризует весьма низкая зольность.

Кривую ДТГ2 при относительно низких температурах, отвечающих кривой ТГ2 с наиболее интенсивной потерей массы, характеризуют идентичные кривой ДТГ1, но более глубокие и резкие отклонения вниз от основной линии, минимумы и перегиб которых несколько смещены по температуре в сторону ее увеличения по отношению к таковым кривой ДТГ1, приходясь на  $\sim 100$ ,  $\sim 340$  и  $\sim 280$  °С соответственно. Эти отклонения завершаются при 400 °С. Иных отклонений вплоть до  $\sim 900$  °С кривая ДТГ2 не фиксирует, следуя основной линии.

Наибольшие различия имеют кривые ДТА2 и ДТА1 сопоставляемых термограмм. Кривая ДТА2 в своем начале фиксирует более глубокое, чем у кривой ДТА1, эндотермического отклонение, начинающееся практически с комнатной температуры и имеющее минимум при  $\sim 110$  °С. Эту эндотермику,

соответствующую обезвоживанию образца, перекрывает более обширное, чем в защитной атмосфере, экзотермическое превращение, характеризуемое перегибами при ~240, 335, 500, 620, 675, 790, 800, 885 и 895 °С наряду с двумя абсолютными максимумами при ~305 и ~360 °С. В целом форма нисходящей ветви кривой ДТА2 позволяет утверждать, что тепловая картина термоокислительной деструкции испытуемого материала имеет сложный ступенчатый характер, существенно отличающийся от характера его пиролитического разложения.

Зависимости от температуры потерь массы исследуемым образцом при его нагревании в защитной и окислительной атмосферах иллюстрируют представленные в табл. 8 величины, полученные пересчетом ряда значений рис. 10, фиксированных кривыми ТГ1 и ТГ2.

Изложенные результаты указывают, что содержание влаги в испытуемом воздушно сухом порошке сырья близко 9,4 %. Они свидетельствуют также о необходимости экспериментального изучения термической переработки характеризуемого отхода в защитной атмосфере, обеспечивающей больший выход целевого продукта. При этом наиболее целесообразно выполнение исследований пиролитической деструкции характеризуемого сырья при температурах не ниже 350 °С и, вероятно, в области выше ~500 °С. Именно здесь очевидна максимальная возможность обеспечения наиболее рационального сочетания величин параметров, влияющих на показатели качества и выход целевого продукта этой стадии производства активных углей из рассматриваемого отхода методом парогазовой активации.

Таблица 8

Примерные абсолютные величины потери массы испытуемым образцом в зависимости от температуры и атмосферы испытания

Атмосфера испытания	Деструкция образца (% масс.) при температуре (°C):									
	20	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Азот	0	7,90	14,50	25,11	58,69	64,33	72,23	77,31	81,83	83,52
Воздух	0	9,66	13,92	31,96	61,60	71,13	80,93	86,08	94,84	+2,45

Наряду с этим преимущественное внимание, как следует из литературных данных [93, 94], следует обратить на область температур, близких 500-600 °С. Кроме того, полученные результаты позволяют констатировать, что случайные непродолжительные поступления воздуха в пиролизический реактор могут сократить ожидаемый выход карбонизата из древесины железного дерева при температурах порядка 600-700 °С на величины, не превышающие ~8,7-8,8 %.

### 3.2. Исследование рациональных условий пиролиза сырья

Исходя из охарактеризованных результатов выполненного термического анализа сырья, литературных данных [94-96] и результатов проведенных ориентировочных предварительных испытаний, исследования пиролиза отходов железного дерева выполнены при варьировании управляющих параметров этого процесса в следующих пределах: интенсивность нагревания – 10-20 °С/мин., конечная температура – 525-700 °С, длительность изотермической выдержки при конечной температуре – 30-180 мин. Основное количество экспериментов проведено с использованием воздушно-сухого сырья. Качество полученных

целевых продуктов оценено с привлечением названных выше аналитических методик по совокупности величин суммарного объема пор ( $V_{\Sigma H_2O}$ ), сорбирующих пор ( $V_s$ ) по парам воды, тетрахлорида углерода и бензола, поглощения йода (F) и красителя метиленового голубого (МГ), а также выхода по отношению к сырью.

Результаты этой серии исследований отражают данные табл. 9-11.

Данные табл. 9 характеризуют влияние предельной температуры пиролиза сырья на поглотительную способность и выход целевого продукта.

Таблица 9

Технические характеристики карбонизатов, полученных при нагревании сырья с интенсивностью  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$  до различных температур с длительностью изотермической выдержки при конечной температуре 60 мин.

Показатель	Конечная температура, $^\circ\text{C}$					
	525	550	575	600	650	700
$V_{\Sigma H_2O}$ , $\text{cm}^3/\text{г}$	0,102	0,139	0,120	0,120	0,116	0,114
$V_{\text{сСCl}_4}$ , $\text{cm}^3/\text{г}$	0,035	0,036	0,032	0,035	0,032	0,033
$V_{\text{сC}_6\text{H}_6}$ , $\text{cm}^3/\text{г}$	0,143	0,160	0,154	0,139	0,134	0,135
$V_{\Sigma H_2O}$	0,70	0,72	0,87	0,95	1,10	1,12
F, мг/г	415	416	412	410	406	394
МГ, мг/г	1,67	1,79	1,80	1,81	1,84	1,88
Выход, %	28,0	27,4	26,0	26,1	26,0	25,4

Анализ данных табл. 9 позволяет констатировать целесообразным выбор для последующих экспериментов характеризуемой серии температуры  $550^\circ\text{C}$ , обеспечивающей наиболее рациональное сочетание величин изученных показателей и выхода карбонизата.

Влияние на те же показатели интенсивности (скорости) нагревания сырья при его пиролизе отражает информация табл. 10.

Таблица 10

Технические характеристики карбонизатов, полученных при нагревании сырья с различной интенсивностью до 550 °С и длительности изотермической выдержки при этой температуре 60 мин.

Показатель	Интенсивность нагревания, °С/мин.		
	10	15	20
$V_{\text{SH}_2\text{O}}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,066	0,139	0,070
$V_{\text{sCCl}_4}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,034	0,036	0,020
$V_{\text{sC}_6\text{H}_6}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,131	0,160	0,151
$V_{\Sigma\text{H}_2\text{O}}$	0,67	0,72	0,69
F, мг/Г	363	416	381
MГ, мг/Г	1,75	1,79	1,76
Выход, %	28,0	27,4	26,6

Совокупность данных табл. 10 свидетельствует о рациональности использования интенсивности нагревания сырья 15 °С/мин, как обеспечивающей оптимальное сочетание величин рассмотренных показателей.

Оценку влияния длительности изотермической выдержки сырьевых образцов при конечной температуре пиролиза позволяет информация табл. 11.

Таблица 11

Технические характеристики карбонизатов, полученных при нагревании сырья с интенсивностью 15 °С/мин. до 550 °С и различной длительностью изотермической выдержки при этой температуре

Показатель	Длительность выдержки, мин.:				
	30	60	90	120	180
$V_{\text{SH}_2\text{O}}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,110	0,139	0,090	0,088	0,084
$V_{\text{sCCl}_4}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,018	0,036	0,023	0,021	0,020
$V_{\text{sC}_6\text{H}_6}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,120	0,160	0,140	0,120	0,110
$V_{\Sigma\text{H}_2\text{O}}$	0,70	0,72	0,67	0,60	0,57
F, мг/Г	394	416	300	287	280
МГ, мг/Г	1,67	1,79	1,5	1,5	1,5
Выход, %	26,0	27,4	27,6	30,0	27,0

Очевидным заключением сопоставления данных табл. 11 является вывод о необходимости реализации пиролиза сырья при длительности изотермической выдержки при конечной температуре, составляющей 60 мин.

Таким образом, на основании заключений, сделанных по данным табл. 9-11, оптимальными условиями пиролиза сырья следует констатировать интенсивность его нагревания 15 °С/мин. до температуры 550 °С с длительностью выдержки при ней 60 мин. Выход зауглероженного продукта пиролиза древесины железного дерева в этих условиях близок 28 %, существенно отличаясь от такового, колеблющегося в пределах 33-38 % и значительно обусловленного породой древесины и режимом процесса пиролиза [97].

Основную массу полученного карбонизата железного дерева представляют зерна черного цвета с металлическим блеском и максимальным поперечником 2,5-5,0 мм (рис. 11).



**Рис. 11. Внешний вид фрагментов карбонизата древесины железного дерева**

В извлеченном из пиролизического реактора материале имеются различного размера и формы обломки зерен и пылевые частицы в суммарном количестве от 0,3 до 1,0 % от массы продукта. В табл. 12 охарактеризованы ряд свойств и элементный состав органической части воздушно-сухого карбонизата, полученного пиролизом отходов железного дерева в указанных оптимальных условиях.

Таблица 12

Характеристика карбонизата

Раз- мер фраг- мен- тов, мм	На- сып- ная плот- ность, кг/дм <sup>3</sup>	Проч- ность при исти- рании , %	W, %	A, %	Элементный состав органической части, %				
					C	O	H	N	S
2,5- 5,0	0,21	98	5,9	1,6	77,99 ±0,18	17,85 ±0,42	3,56 ±0,17	0,56 ±0,05	0,04 ±0,02

Сопоставлением данных табл. 7 и 12 можно констатировать, что пиролиз использованного сырья приводит к некоторому сокращению насыпной плотности и прочности при истирании карбонизата в сравнении с сырьем, небольшому расширению фракционного состава, увеличению зольности и значительному снижению содержания водорода, кислорода и углерода в органической части целевого продукта.

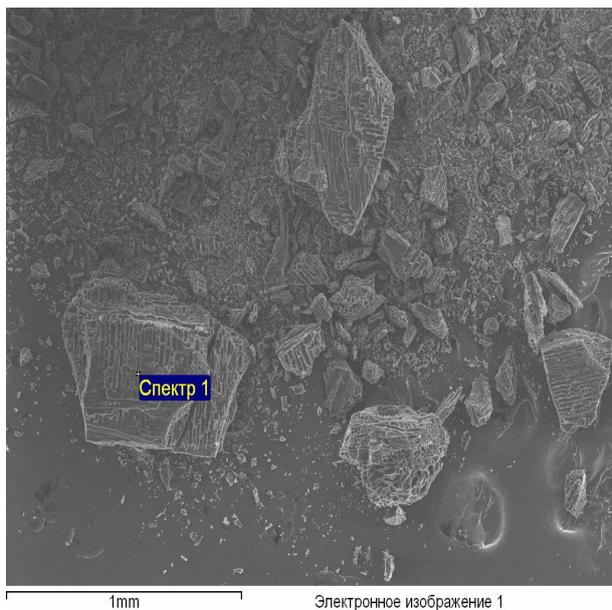
На рис. 12 и 13 приведены микрофотография и спектры поверхности зерен карбонизата железного дерева в произвольно выбранных ее точках по данным ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, а в табл. 13 – соответствующие показатели элементного состава этих точек наряду с его осредненными значениями.

Таблица 13

**Элементный состав поверхностных точек фрагмента карбонизата  
железного дерева**

Элемент	Содержание (% масс.) согласно спектру №:					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
С	84,39	84,84	100	83,53	88,67	88,29
О	15,25	14,76	-	15,56	11,10	11,33
Mg	-	-	-	-	0,10	0,02
Ca	-	0,23	-	0,91	0,14	0,26
Na	0,36	0,17	-	-	-	0,11
Итого	100	100	100	100	100	100

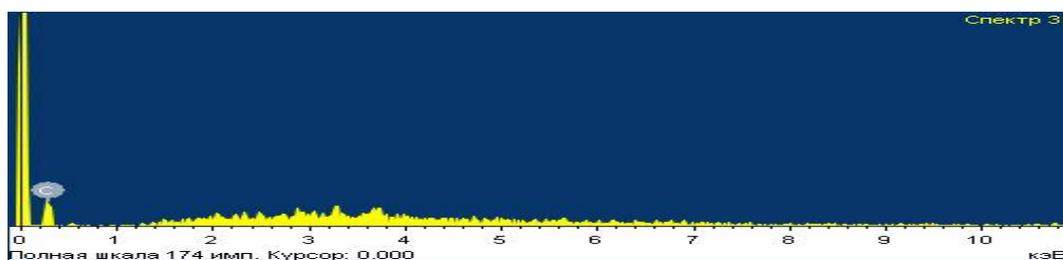
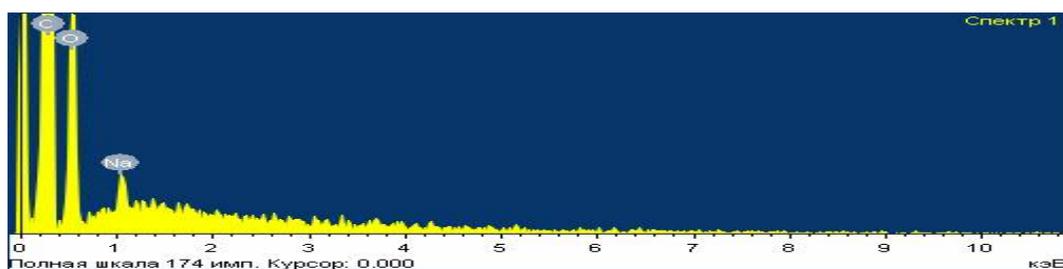
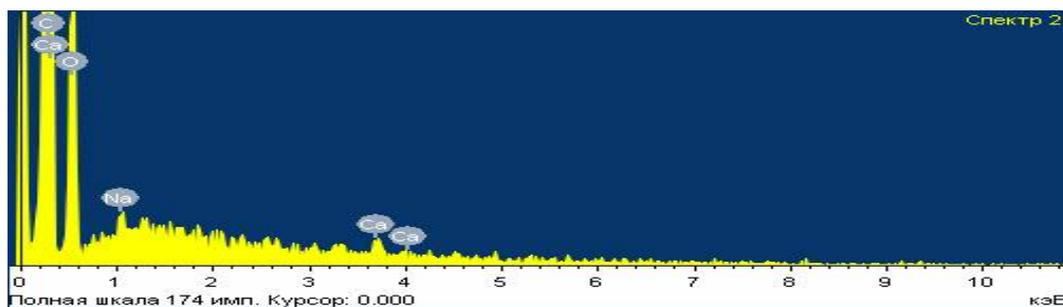
Сопоставление информации табл. 13 и 12 указывает на примерно одинаковое содержание углерода (а также кислорода) на поверхности и в объеме зерен карбонизата. Сравнение же этих данных с таковыми табл. 6 и 7 указывает на возрастание в карбонизате содержания углерода (по сравнению с сырьем) и, напротив, сокращение содержания кислорода, как на поверхности, так и в объеме.



Определенное представление о структуре полученного карбонизата железного дерева дает микрофотография рис. 12.

Рис. 12. Микрофотография карбонизата фрагментов железного дерева

Заметное увеличение трещин различной формы и размеров (по сравнению с рис. 8) на поверхности характеризуемых фрагментов рис. 12 свидетельствует о развитии в них пористой структуры.



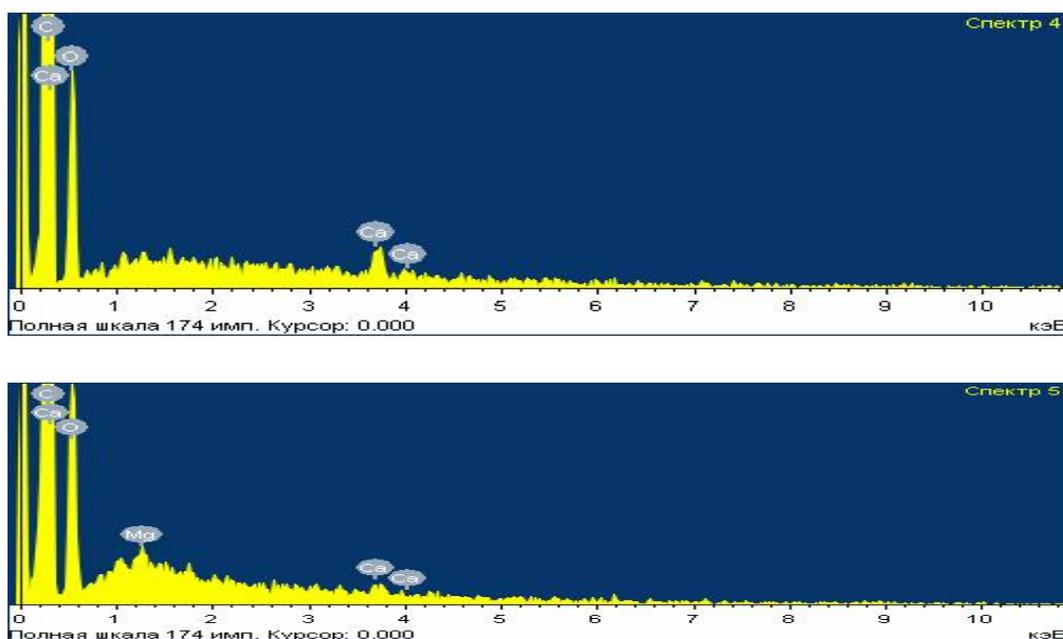


Рис. 13. Спектры поверхностных точек фрагментов карбонизата железного дерева согласно рис. 12

Информация о низкотемпературной адсорбции азота полученным в оптимальных условиях карбонизатом древесины железного дерева, предоставленная ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, позволяет квалифицировать его как зауглероженный материал с величиной внешней удельной поверхности  $\sim 43 \text{ м}^2/\text{г}$ , определенным по уравнению Ленгмюра показателем  $S_{\text{уд}}$ , составляющим  $\sim 345,8 \text{ м}^2/\text{г}$ , объемом микропор около  $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$  и их удельной поверхностью  $\sim 302,7 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Практически важным является вопрос о целесообразности использования для пиролиза сырья в абсолютно сухом состоянии. С этой целью в найденных оптимальных условиях проведен пиролиз абсолютно сухого сырья, результаты которого сопоставлены в табл. 14 с таковыми пиролиза воздушно-сухого сырья.

Технические характеристики карбонизатов, полученных из воздушно-сухого и абсолютно сухого сырья

Показатель и его размерность	Значения показателя для карбонизата:	
	из воздушно-сухого сырья	из абсолютно сухого сырья
$V_{sH_2O}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,139	0,09
$V_{sCCl_4}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,036	0,05
$V_{sC_6H_6}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,160	0,11
$V_{\Sigma H_2O}$	0,72	0,70
F, мг/Г	416	369
MГ, мг/Г	1,79	1,4
Выход, %	29	31
W, %	5,9	0,2
A, %	1,6	1,9
d, г/см <sup>3</sup>	0,21	0,20

Как следует из данных табл. 14, целесообразность использования для пиролиза отходов железного дерева в абсолютно сухом состоянии весьма низка, так как его термическая деструкция лишь при небольшом увеличении выхода карбонизата приводит к возрастанию зольности и сокращению объема его сорбирующих пор и поглотительной способности по использованным тестовым веществам.

Пиролиз сырья сопровождается образованием побочных продуктов в виде конденсата и газов, не способных к конденсации при комнатной температуре. Результаты материального баланса пиролиза, реализованного в указанных оптимальных условиях, выражают данные табл. 15.

*Материальный баланс операции пиролиза*

Приход, г		Расход, г	
Сырье:		Продукты:	
Отходы древесины		Карбонизат	6,8
железного дерева	23	Конденсат	11,8
		Неконденсирующиеся газы*	4,4
Итого:	23	Итого:	23
Приход, % масс.		Расход, % масс.	
Сырье:		Продукты:	
Отходы древесины		Карбонизат	29,6
Железного дерева	100	Конденсат	51,3
		Неконденсирующиеся газы*	19,1
Итого:	100	Итого:	100

\* принято по разности

Данные табл. 15 свидетельствуют, что масса целевого зауглероженного продукта пиролиза исследуемого сырья (карбонизата) примерно в 2,4 раза меньше массы его побочных продуктов. Для древесины березы, например, выход древесного угля при пиролизе несколько ниже (24-25 %), а аналогичное отношение названных масс составляет ~3 [9, 11]. В целом же информация о материальном балансе пиролиза отходов железного дерева, предоставляемая табл. 15, хорошо согласуется с достаточно многочисленным литературным данным о пиролизе древесины различных пород [8, 97].

### 3.3. Исследование рациональных условий активации карбонизата водяным паром

Для ориентировочной оценки условий термического воздействия на полученный карбонизат железного дерева при активации водяным паром с привлечением дериватографа Q-1200 выполнен термический анализ его порошка фракции 200-400 мкм. Полученные термограммы представлены на рис. 14 и 15.

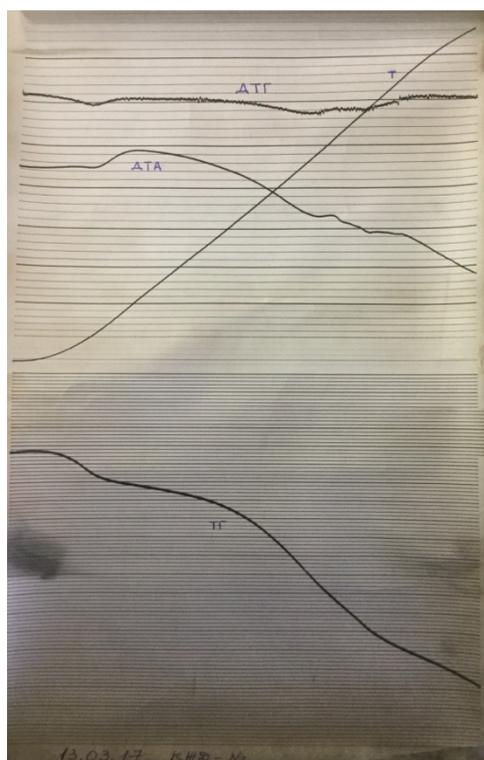


Рис. 14. Термограмма порошка карбонизата железного дерева (навеска 455,0 мг, шкала ТГ 200 мг), полученная в атмосфере азота

На рис. 14 каждая из десяти горизонталей верхней шкалы, как и на приведенных выше термограммах сырья (рис. 10), соответствует изменению температуры на 100 °С, а таковая нижней шкалы – изменению массы образца на 20 мг.

Зависимость изменения массы образца с температурой Т, фиксируемая кривой ТГ рис. 14, свидетельствует о начале потери массы практически при близкой к комнатной температуре. Эта потеря, наиболее вероятно связанная с удалением содержащейся в образце влаги, прогрессивно возрастает вплоть до ~120 °С. При более высоких температурах интенсивность сокращения массы падает, становясь в области ~195-290 °С практически монотонной. Выше ~290 °С потеря массы приобретает прогрессивно нарастающий характер вплоть до ~640 °С, вслед за чем она слабо снижается на участке ~640-700 °С и далее более интенсивно и практически

униформенно снижается до завершения нагревания. Связь характерных участков кривой ТГ с температурой отражает количественная информация табл. 16.

Таблица 16

Связь характерных участков потери массы образцом согласно кривой ТГ термограммы рис. 14 с температурным интервалом воздействия на образец

Показатель	Примерный температурный интервал, °С				
	20-120	120-290	290-640	640-700	700-865
Масса образца:	455-16,6=438,4	431	360,4	353,4	328,4
мг	100-3,65=96,35	94,72	79,21	77,67	72,18
%					

Таким образом, охарактеризованные данные указывают, что существенная потеря массы испытанного образца карбонизата имеет место при температурах выше  $\sim 290$  °С, а наиболее значимая и интенсивная – в температурном интервале  $\sim 290-865$  °С.

Кривая ДТГ подтверждает специфичные изменения кривой ТГ, демонстрируя отклонение вниз от основной линии в области температур от близкой к комнатной до  $\sim 180$  °С (с минимумом при  $\sim 100$  °С), аналогичное отклонение в интервале  $\sim 180-800$  °С (с нечетко выраженными минимумами при  $\sim 560$  и  $580$  °С) и слабый и незавершенный дрейф вниз при более высоких температурах.

Линия ДТА термограммы рис. 14 свидетельствует о весьма слабом тепловыделении испытуемым образцом в температурной области до  $\sim 120$  °С со слабо выраженным максимумом при  $\sim 65$  °С. В интервале  $\sim 120-550$  °С имеет место существенно большее экзотермическое проявление с максимумом при  $\sim 200$  °С, переходящее при более высоких температурах в относительно слабую эндотермику с рядом экзотермических всплесков с нечеткими максимумами при  $\sim 630, 700$  и  $750$  °С.

Остаток образца в тигле, извлеченном из остывшей печи прибора, составил 272,1 мг, что указывает на термоокислительный распад испытуемого материала при остывании печи. Остаток имеет существенную усадку, он слабо спекся и растрескался. Его верхний слой имеет светло-серую окраску, нижние слои представлены черным, сильно мажущимся порошком.

Сопоставление термограмм древесины железного дерева (рис. 10) и ее карбонизата (рис. 14), полученных в атмосфере азота, позволяет заключить, что интенсивность разложения (термической деструкции) карбонизата в области  $\sim 120-400$  °С, фиксируемая кривой ТГ, резко сокращается по сравнению с таковой сырья, становясь, однако, прогрессивно далее увеличивающейся (в отличие от практически монотонной у сырья) до  $\sim 650$  °С и затем вновь несколько снижающейся до конца нагревания. Существенно меняется и кривая ДТГ, демонстрирующая (в отличие от кривой ДТГ1 рис. 10) слабые отклонения вниз. Первое из них в области  $\sim 20-170$  °С имеет один минимум при  $\sim 110$  °С, второе в области  $\sim 350-780$  °С характеризуют (в отличие от монотонного характера кривой ДТГ1 рис. 8) два аналогичных отклонения с минимумами при  $\sim 570$  и  $680$  °С. Сопоставление линии ДТА рис. 14 и кривой ДТА1 рис. 10 свидетельствует о сглаживании и определенном изменении формы экзотермического проявления в случае карбонизата, как в низко-, так и в высокотемпературной области испытания обоих материалов, с сохранением характерных перегибов в области выше  $\sim 600$  °С.

Термограмму воздушно-сухого порошка карбонизата железного дерева, полученную в воздушной атмосфере, характеризует рис. 15.

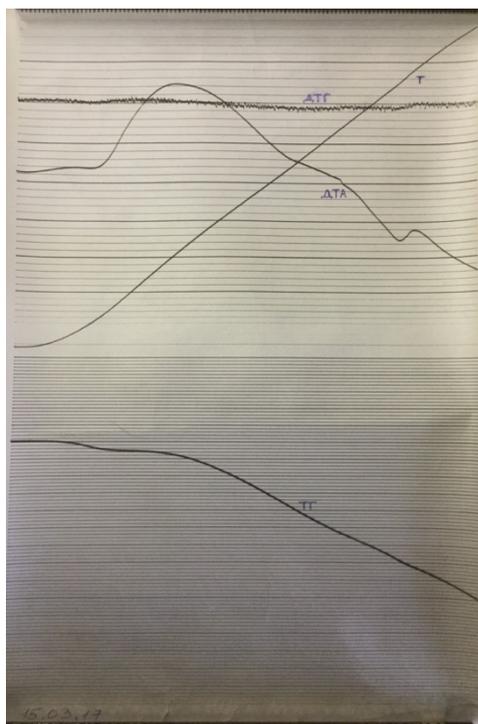


Рис. 15. Термограмма порошка карбонизата железного дерева (навеска 476,0 мг, шкала ТГ 500 мг), полученная в воздушной атмосфере (каждая горизонталь нижней шкалы соответствует изменению массы образца на 50 мг)

Как свидетельствуют данные рис. 15, кривая ТГ испытуемого образца, оцениваемая согласно температурной кривой Т, демонстрирует слабое, но прогрессирующее сокращение массы начиная с температуры, близкой комнатной. В области ~140 °С интенсивность убыли массы достаточно резко падает вплоть до ~280 °С, когда она вновь прогрессивно и существенно увеличивается до ~440 °С, далее монотонно падает до ~620 °С, несколько замедляясь в интервале ~620-745 °С и далее вновь слегка и несколько прогрессивно возрастает до окончания нагревания образца. Информация табл. 17 дает количественное представление о характерных изменениях массы образца в отмеченных выше температурных интервалах.

Таблица 17

Связь характерных участков потери массы образцом согласно кривой ТГ термограммы рис. 15 с температурным интервалом воздействия на образец

Показатель	Примерный температурный интервал, °С					
	20-140	140-280	280-440	440-620	620-745	745-880
Масса образца:	476-	454,5	419,0	348,5	301,0	243,5
мг	11,5=464,5	95,48	88,92	73,21	63,23	51,15
%	100- 2,42=97,58					

Кривая ДТГ испытуемого образца демонстрирует в области  $\sim 30-175$  °С слабое отклонение вниз от основной линии с минимумом при  $\sim 100$  °С, более выраженное обширное аналогичное отклонение в области  $\sim 240-790$  °С с нечетко выраженным минимумом при  $\sim 570$  °С и вновь слабое отклонение той же направленности в интервале  $\sim 820-880$  °С, в целом подтверждая закономерности изменения кривой ТГ.

Характеризующая тепловую картину поведения образца кривая ДТА рис. 15 свидетельствует о слабом тепловыделении в интервале температур от комнатной до  $\sim 60$  °С, переходящем с некоторым затуханием при  $\sim 60-110$  °С в обширную экзотермику в области  $\sim 110-665$  °С (с максимумом при  $\sim 310$  °С и перегибом при  $\sim 555$  °С), сопровождаемую эндотермическим превращением в области  $\sim 665-880$  °С, перекрываемым при  $\sim 750$  °С небольшим экзотермическим возмущением с максимумом при  $\sim 780$  °С.

Масса остатка в тигле (87,1 мг), извлеченном из остывшей печи дериватографа, свидетельствует о продолжении термоокислительного распада образца при остывании печи прибора. Остаток характеризует сильная усадка. Он не спечен, его верхний слой имеет серо-бежевую окраску, материал под ним представляет собой черную пачкающуюся пыль.

Сопоставление термограмм карбонизата железного дерева, полученных в среде азота и воздуха, позволяет констатировать существенные различия в его поведении в этих средах, как в характере изменения массы, фиксируемом кривыми ТГ и ДТГ, так и в характере тепловых превращений, выражаемых кривыми ДТА. Особенно существенные различия в потере карбонизатом массы имеют место при температурах выше  $600$  °С, что указывает, во-первых, на необходимость исследования процесса активации карбонизата водяным паром в отсутствие доступа воздуха и, во-вторых, случайные поступления последнего в реактор могут приводить к сокращению массы целевого продукта.

Трансформации и заключения, аналогичные таковым, описанным выше, можно констатировать и при сопоставлении термограмм сырья и его карбонизата, полученных в условиях их нагревания при доступе в печь

дериwатографa атмосферного воздуха. Кроме этого, сравнение термограмм рис. 10 и 14, полученных в атмосфере азота, и таковых рис. 10 и 15, полученных при доступе в печь прибора воздуха, позволяет констатировать определенную схожесть поведения их кривых ДТА в высокотемпературной области соответствующих испытаний, что подтверждает отмеченную в литературном обзоре определяющую роль сырья в формировании получаемых адсорбентов.

На основании изложенных сведений, результатов выполненных оценочных экспериментов и имеющихся литературных данных [23, 38, 44, 45] изучение процесса активации карбонизата железного дерева водяным паром проведено при варьировании управляющих процессом параметров в следующих пределах: интенсивность нагревания – 10-20 °C/мин., конечная температура – 800-900 °C, длительность изотермической выдержки при конечной температуре – 15-120 мин, удельный расход водяного пара - 3-30 г на 1 г получаемого активного угля. Эксперимент выполнен с использованием карбонизата в воздушно-сухом состоянии. Качество полученных активных углей оценено с привлечением охарактеризованных выше аналитических методик и величин полученных показателей.

Результаты данной экспериментальной серии характеризуют данные табл. 18-21.

В табл. 18 охарактеризовано влияние удельного расхода водяного пара на результаты активации карбонизата железного дерева при его нагревании до 800 °C с интенсивностью 15 °C/мин.

Технические параметры активного угля, полученного с интенсивностью нагревания 15 °С/мин до 800 °С с различным удельным расходом водяного пара без выдержки при конечной температуре

Показатель	Удельный расход водяного пара, г/г					
	3	5	7	10	15	30
$V_{S_{H_2O}}$ , см <sup>3</sup> /г	0,15	0,18	0,14	0,09	0,08	0,06
$V_{S_{CCl_4}}$ , см <sup>3</sup> /г	0,11	0,12	0,10	0,09	0,09	0,08
$V_{S_{C_6H_6}}$ , см <sup>3</sup> /г	0,18	0,24	0,23	0,22	0,20	0,21
$V_{\Sigma H_2O}$ , см <sup>3</sup> /г	0,74	0,86	0,84	0,85	0,84	0,85
F, мг/г	853	845	823	798	760	756
MГ, мг/г	10,4	11,1	9,8	7,4	6,5	6,1
Выход*, %	74,9	74,9	75,0	75,6	75,9	76,2

\* по отношению к карбонизату

Данные табл. 18 указывают на относительно слабое влияние удельного расхода водяного пара в изученных его интервалах на показатели выхода и поглотительной способности получаемого активного угля, в целом свидетельствуя о целесообразности использования его величины, составляющей 5 г на 1 г целевого продукта.

Характер влияния длительности выдержки при 800 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата железного дерева водяным паром представляет информация табл. 19.

Таблица 19

Технические параметры активного угля, полученного нагреванием карбонизата с интенсивностью 15 °С/мин до 800 °С с различной длительностью изотермической выдержки при удельном расходе водяного пара 5 г/г

Показатель	Длительность изотермической выдержки, мин				
	15	30	60	90	120
$V_{S_{H_2O}}$ , см <sup>3</sup> /г	0,16	0,12	0,08	0,09	0,16
$V_{S_{CCl_4}}$ , см <sup>3</sup> /г	0,23	0,32	0,33	0,39	0,58
$V_{S_{C_6H_6}}$ , см <sup>3</sup> /г	0,36	0,34	0,34	0,36	0,58
$V_{\Sigma H_2O}$ , см <sup>3</sup> /г	0,90	1,20	1,25	1,31	1,54
F, мг/г	910	840	840	801	1143
MГ, мг/г	54,3	80,6	56,1	68,9	122,0
Выход*, %	65,8	63,7	62,8	52,9	47,0

\* по отношению к карбонизату

Результаты оценки влияния конечной температуры процесса активации на показатели выхода, пористой структуры и поглотительной способности целевого продукта иллюстрируют данные табл. 20.

Таблица 20

Технические показатели активных углей, полученных активацией карбонизата железного дерева водяным паром с удельным расходом 5 г на 1 г целевого продукта при скорости нагревания 15 °С/мин до различных конечных температур и длительности изотермической выдержки 60 мин.

Показатель	Конечная температура, °С	
	800	850
$V_{S_{H_2O}}$ , см <sup>3</sup> /г	0,08	0,15
$V_{S_{CCl_4}}$ , см <sup>3</sup> /г	0,33	0,81
$V_{S_{C_6H_6}}$ , см <sup>3</sup> /г	0,34	0,80
$V_{\Sigma H_2O}$ , см <sup>3</sup> /г	1,25	1,62
F, мг/г	840	1219
MГ, мг/г	56,1	148,0
Выход*, %	62,8	34,0

\* по отношению к карбонизату

Необходимо подчеркнуть, что эксперименты, выполненные в названных условиях при обеспечении конечной температуры 900 °С, приводят к сильному озолению целевого продукта, что исключает целесообразность обработки карбонизата древесины железного дерева в данном режиме. В целом же сведения, представленные в табл. 20, указывают на значительный рост пористости и поглотительной способности целевого продукта с увеличением температуры активации при весьма существенном сокращении его выхода. Исходя из совокупности величин охарактеризованных здесь параметров, в качестве рациональной температуры процесса активации следует констатировать 850 °С.

Влияние на реализуемый процесс активации интенсивности нагревания карбонизата отражают данные табл. 21.

Таблица 21

Технические показатели активных углей, полученных активацией карбонизата железного дерева с различной интенсивностью нагревания до 850 °С при удельном расходе водяного пара 5 г/г и длительности изотермической выдержки 60 мин

Показатель	Интенсивность нагревания, °С/мин			
	5	10	15	20
$V_{S\ H_2O}$ , см <sup>3</sup> /г	0,07	0,13	0,15	0,06
$V_{S\ CCl_4}$ , см <sup>3</sup> /г	0,55	0,67	0,81	0,40
$V_{S\ C_6H_6}$ , см <sup>3</sup> /г	0,61	0,78	0,80	0,35
$V_{\Sigma H_2O}$ , см <sup>3</sup> /г	1,8	1,57	1,62	1,2
F, мг/г	892	981	1219	1029
МГ, мг/г	144,5	198,0	148,0	134,4
Выход*, %	41,6	39,4	34,0	44,0

\* по отношению к карбонизату

Сопоставление данных табл. 21 позволяет констатировать, что адсорбент, полученный с интенсивностью нагревания 10 °С/мин, обладает лучшей совокупностью величин изученных показателей.

Таким образом, оптимальными условиями процесса активации водяным паром карбонизата, полученного из древесины железного дерева, следует считать интенсивность нагревания 10 °С/мин, удельный расход водяного пара 5 г/г, конечную температуру 850 °С и длительность изотермической выдержки при ней 60 мин.

Определенное представление о внешнем виде полученного в оптимальных условиях активного угля дает фотография рис. 16.



**Рис. 16. Фрагменты активного угля**

Ряд свойств активного угля, полученного в названных оптимальных условиях со степенью обгара 59,6 % и выходом по отношению к сырью, близким 12 %, характеризуют данные табл. 22 и 23, согласно которым практически половина суммарного объема пор полученного активного угля представлена сорбирующими мезо- и микропорами, что наряду с высокими значениями величин поглощения йода и красителя метиленового голубого свидетельствует о его достаточно высоком качестве по сравнению, в частности, с дроблеными активными углями российского производства марок БАУ и ДАК, получаемыми активацией водяным паром карбонизатов древесины березы [11, 12]. Их отличают прочность при истирании порядка 70 % и адсорбционная активность по йоду на уровне 100 %. По-видимому, потенциальный ресурс использованных в настоящей работе отходов как сырья для производства активных углей достаточно велик, так как публикации

последних лет свидетельствуют о возможности получения на базе отходов растительного сырья (биомассы) с использованием методов химической активации как мезопористых, так и микропористых аморфных углеродных материалов с величиной удельной поверхности до 3500 м<sup>2</sup>/г по БЭТ [98].

Таблица 22

Физико-химические показатели активного угля на базе древесины  
пуинкадо с обгаром 59,6 %

Раз- мер фраг- мен- тов, мм	На- сып- ная плот- ность, кг/дм <sup>3</sup>	Проч- ность при исти- рании , %	W, %	A, %	Элементный состав органической части, %				
					C	O	H	N	S
2-4	0,17	60,0	1,4	5,0	87,22 ±0,29	11,31 ±0,57	1,28 ±0,21	0,15 ±0,05	0,04 ±0,02

Таблица 23

Характеристики пористой структуры и поглотительной способности активного  
угля на основе древесины железного дерева с обгаром 59,6 %

Показатель и его размерность	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>SH<sub>2</sub>O</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>sCCl<sub>4</sub></sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>sC<sub>6</sub>H<sub>6</sub></sub> , см <sup>3</sup> /г	F, мг/г	MГ, мг/г
Значение показателя	1,57	0,13	0,67	0,78	981	198,0

На рис. 17 приведена микрофотография полученного активного угля, анализ которой свидетельствует о четко выраженном увеличении его пористости по сравнению с карбонизатом (рис. 12): количество крупных пор существенно превосходит таковое фрагментов карбонизата железного дерева.

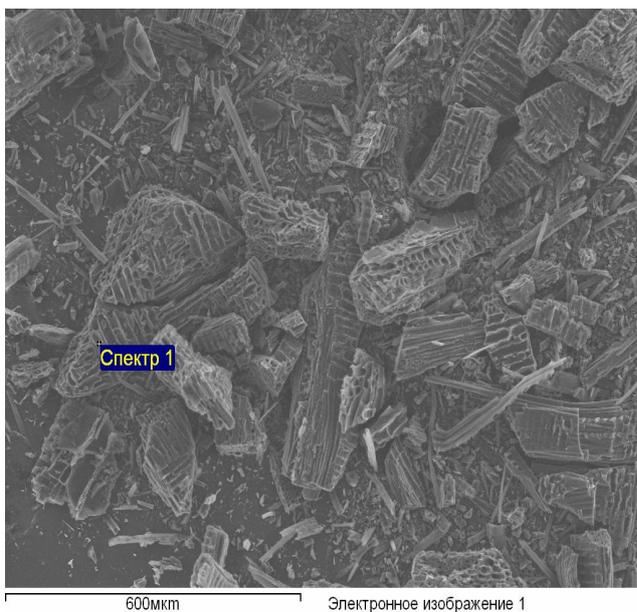


Рис. 17. Микрофотография активного угля

Поверхностные спектры активного угля, аналогичные охарактеризованным выше, представлены на рис. 18. По результатам их обработки получена информация, сведенная в табл. 24.

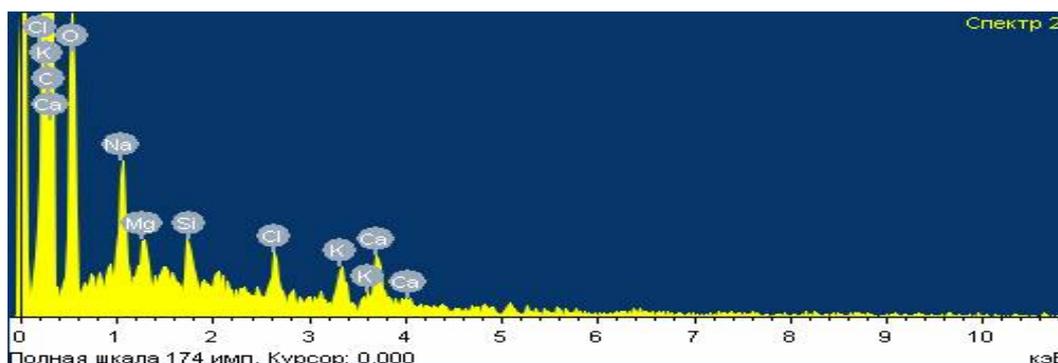
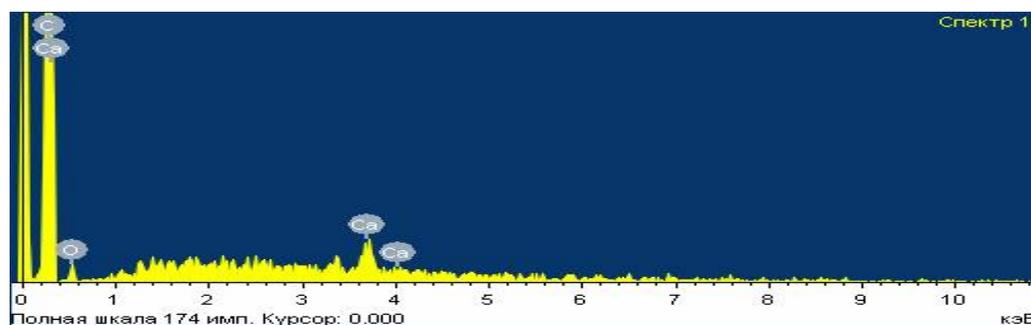


Рис. 18. Спектры поверхностных точек активного угля на базе древесины железного дерева согласно рис. 17

**Элементный состав поверхности фрагментов активного угля на базе  
древесины железного дерева**

Элемент	Содержание в % по массе согласно спектру №:			среднее значение
	1	2	3	
C	93,10	87,45	89,99	90,18
O	4,27	10,25	9,71	8,08
Ca	2,63	0,52	0,22	1,12
Mg	-	0,20	0,07	0,09
Na	-	0,63	-	0,21
Si	-	0,24	-	0,08
Cl	-	0,35	-	0,12
K	-	0,37	-	0,12
Итого	100	100	100	100

Документальные данные о низкотемпературной адсорбции-десорбции азота карбонизатом и активным углем на базе древесины пуинкадо, полученными охарактеризованными выше способами, сопоставлены на рис. 19 и 20.

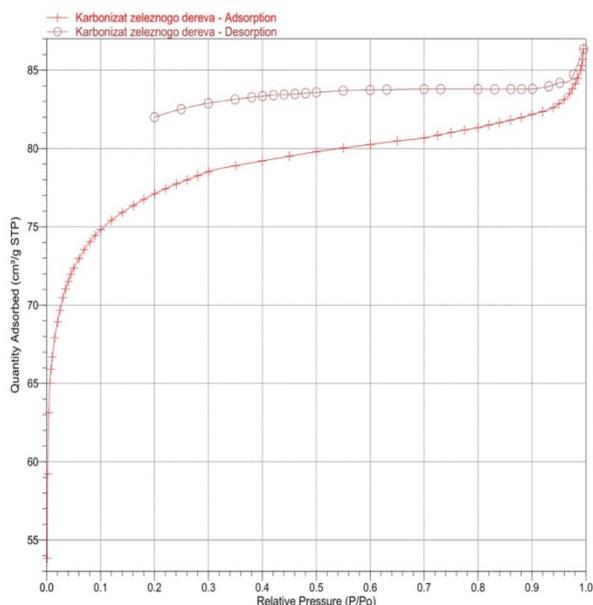


Рис. 19. Изотермы адсорбции и десорбции азота карбонизатом древесины железного дерева

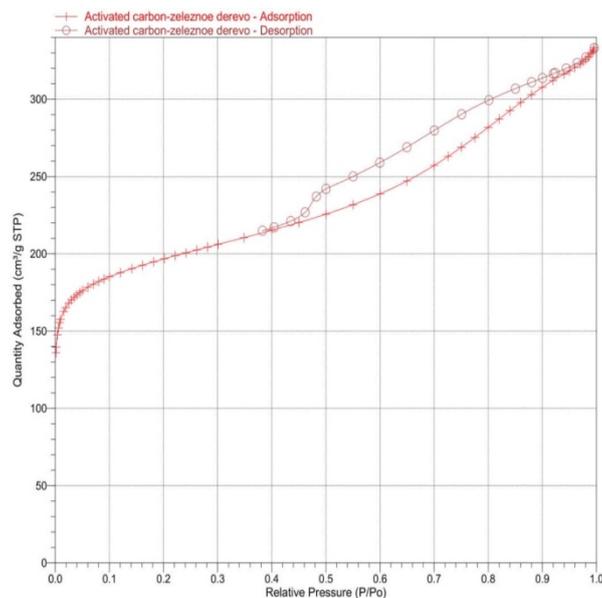


Рис. 20. Изотермы адсорбции и десорбции азота активным углем на базе древесины железного дерева

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 адсорбата с адсорбентом, вторая – о наличии в карбонизате мезопор и затруднении десорбции части поглощенного азота, нетипичном для большинства адсорбентов.

Распределение объема пор этих углеродных материалов по размерам, сопоставленное на рис. 21 и 22, свидетельствует о существенном развитии пористой структуры при переходе от карбонизата к активному углю и изменении ее количественных параметров.

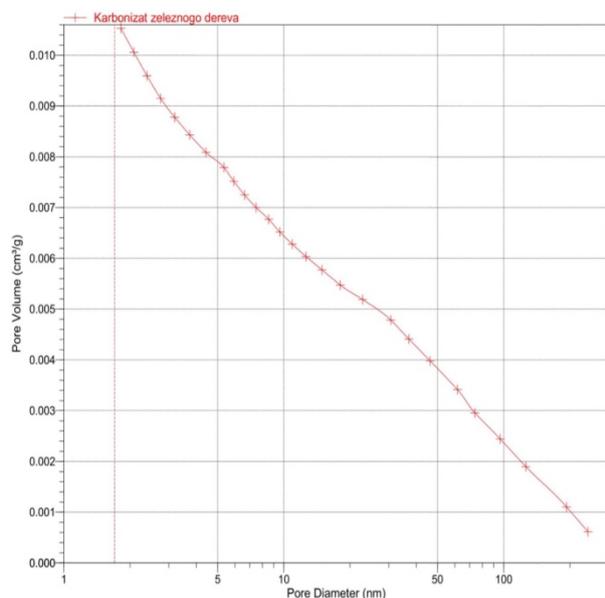


Рис. 21. Характер распределения объема пор по размерам для карбонизата

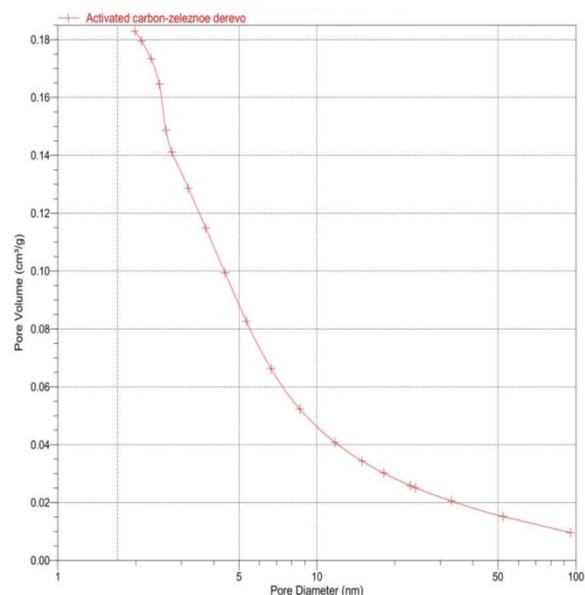


Рис. 22. Характер распределения объема пор по размерам для активного угля

Данные табл. 25 позволяют оценить точность однотипных экспериментов при получении активных углей.

Таблица 25

Технические характеристики активных углей, полученных в оптимальных условиях в идентичных экспериментах

Показатель	Номер эксперимента			
	1	2	3	4
$V_{S\ H_2O}, \text{ см}^3/\text{Г}$	0,13	0,10	0,18	0,16
$V_{S\ CCl_4}, \text{ см}^3/\text{Г}$	0,67	0,53	0,76	0,60
$V_{S\ C_6H_6}, \text{ см}^3/\text{Г}$	0,78	0,55	0,80	0,50
$V_{\Sigma H_2O}, \text{ см}^3/\text{Г}$	1,57	1,37	1,70	1,60
F, %	98,1	100,3	100,9	94,7
МГ, мг/г	198,0	167,2	217,0	179,7
Выход*, %	39,4	46,5	35,0	39,0

\* по отношению к карбонизату

Процесс активации карбонизата древесины железного дерева, как и процесс пиролиза этого сырья, сопровождается образованием побочных продуктов в виде конденсата и неконденсирующихся при комнатной температуре газов. Материальный баланс этой операции, реализованной в оптимальных условиях, характеризуют данные табл. 26.

Таблица 26

*Материальный баланс операции активации*

Приход, г		Расход, г	
Сырье:		Продукты:	
Карбонизат древесины железного		Активный уголь	5,60
дерева	14	Конденсат	25,96
Водяной пар	28	Неконденсирующиеся	
		газы*	10,44
Итого:	42	Итого:	42,00
Приход, % масс.		Расход, % масс.	
Сырье:		Продукты:	
Карбонизат древесины железного		Активный уголь	13,33
дерева	28,6	Конденсат	61,83
Водяной пар	71,4	Неконденсирующиеся	
		газы*	24,87
Итого:	100,00	Итого:	100,00

\* по разности

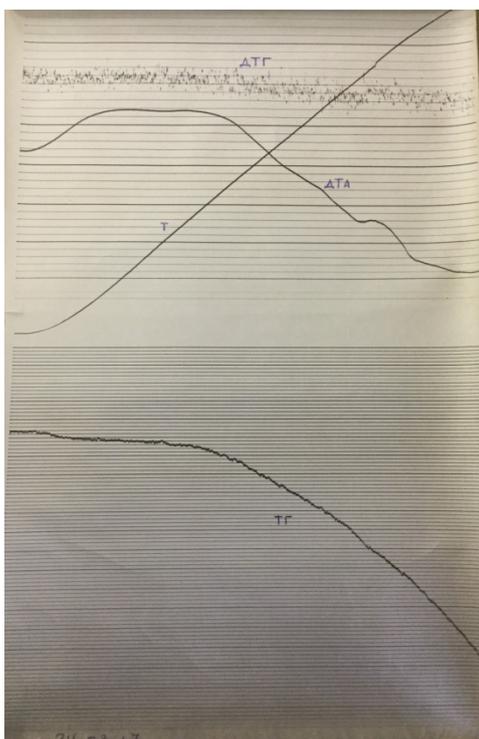
*Материальный баланс по расчетным балансам операции пиролиза и активации*

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

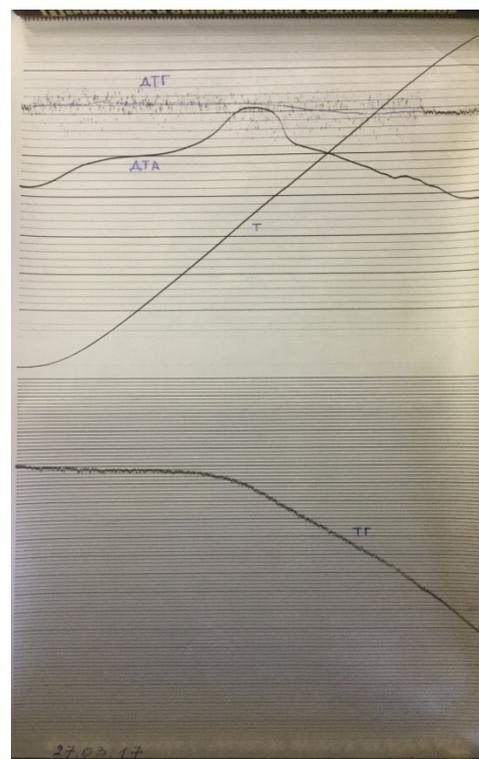
\*Расхождения статей прихода и расхода сопряжены с принятыми по данным [8,35] допущениями о составе неконденсирующихся газов обеих стадий при оценке их массы.

Согласно информации табл. 26, выход активного угля относительно карбонизата близок 40 % (около 12 % относительно сырья), а масса образующегося конденсата примерно в три раза превышает таковую неконденсирующихся газов.

Термограммы активного угля, как и охарактеризованных выше материалов, получены в атмосфере азота (рис. 23) и воздуха (рис. 24).



**Рис. 23. Термограмма активного угля, полученная в атмосфере азота (навеска 148,7 мг, шкала ТГ 200 мг)**



**Рис. 24. Термограмма активного угля, полученная в воздушной атмосфере (навеска 112,8 г, шкала ТГ 200 мг)**

При сопоставлении рис. 23 и 24 очевиден различный характер поведения испытуемого образца в защитной и окислительной атмосферах. Наиболее отчетливы различия в его термических (тепловых) превращениях (практически во всем температурном интервале) и в изменениях массы (особенно в области  $\sim 20-500$  °С), что позволяет, в частности, приблизительную оценку влияния случайного поступления в реактор воздуха при регенерации и реактивации насыщенного поглощенной органикой и отработанного активного угля, а также целесообразного уровня температурного воздействия на такие материалы в этих процессах с позиций, прежде всего, потерь массы (угара).

Кроме этого, сравнение термограмм рис. 10, 14 и 23 позволяет констатировать определенную схожесть их кривых в зависимости от уровня воздействия температуры, что подтверждает отмеченную в литературном обзоре определяющую роль сырья в полученных термограммах.

### **3.4. Побочные продукты пиролиза древесины пуинкадо и активации его зауглероженного продукта водяным паром**

Как пиролиз сырья, так и активацию его зауглероженного продукта (карбонизата) водяным паром сопровождает образование побочных продуктов в виде конденсатов, в случае пиролиза называемых жижкой, и газов, не способных к конденсации при комнатной температуре.

Состав неконденсирующихся газов реализованных в оптимальных условиях процессов пиролиза древесины пуинкадо и активации его зауглероженного продукта водяным паром оценен путем периодического отбора их проб иглой шприца, вкалываемой в соответствующие транспортирующие эти газы шланги через их каучуковые стенки, с последующим анализом содержимого шприцов на хроматографе «Цвет-500М» (газ-носитель – азот).

#### **3.4.1. Газы пиролиза**

В неконденсирующихся газах операции пиролиза с привлечением хроматографии обнаружено, как это иллюстрируют данные рис. 25 и табл. 28, значительное, но не постоянное по номенклатуре и времени, содержание оксида углерода, метана и водорода, что обуславливает их горючесть, подтверждаемую воспламенением при поднесении к их потоку открытого пламени, и, следовательно, возможность использования для компенсации

энергетических нужд, как стадии пиролиза сырья, так и операции активации его целевого продукта водяным паром.

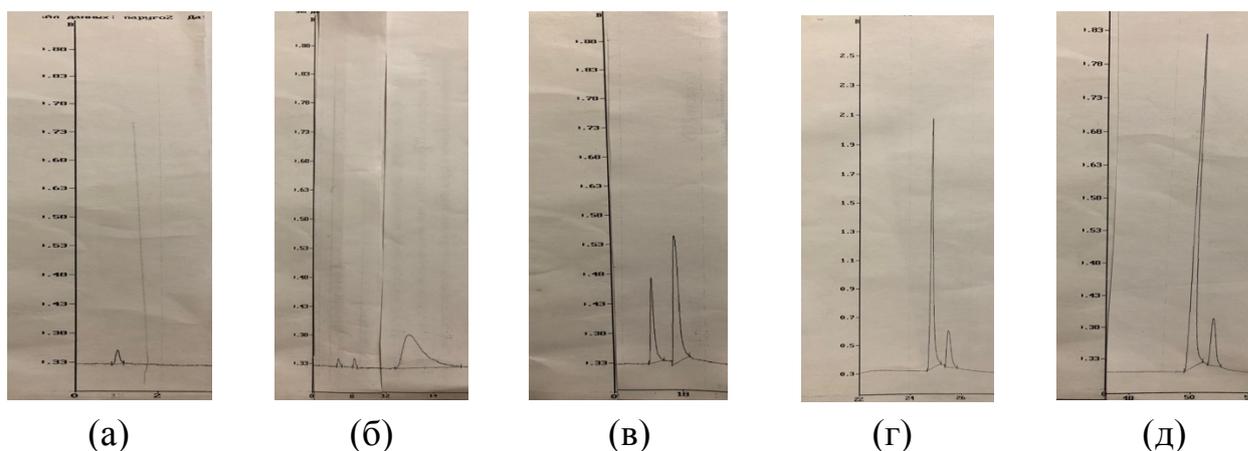


Рис. 25. Хроматограммы неконденсируемых газов пиролиза древесины железного дерева: а-250 °С, б- 350 °С, в- 450 °С, г- 550 °С, д- 550 °С (30мин)

Таблица 28

Характеристика принадлежности пиков хроматограмм рис. 25 и выхода компонентов газов пиролиза

T, °C	№ пика	Вещество	Высота, мВ	Концентрация, об. %	масса компонента (г) от массы сырья
250	1	H <sub>2</sub>	7	100	0,003
350	1	H <sub>2</sub>	4	13	0,0015
	2	CO	16	19	0,416
	3	CO <sub>2</sub>	57	68	2,31
450	1	H <sub>2</sub>	47	40	0,02
	2	CH <sub>4</sub>	15	60	0,15
550	1	H <sub>2</sub>	282	50	0,12
	2	CH <sub>4</sub>	19	50	0,19
550/30*	1	H <sub>2</sub>	424	40	0,18
	2	CH <sub>4</sub>	33	60	0,32

\* длительность выдержки, мин

Согласно данным табл. 28 среднее значение выхода компонента для водорода составляет для  $H_2$   $0,3245:5=0,0649$  г, для  $CO$  – 0,416 г, для  $CO_2$  – 2,31 г, для  $CH_4$  -  $0,66:3=0,22$  г.

Результаты ориентировочных материальных балансов обеих операций, оцененные по итогам испытаний лабораторного уровня с укрупненными массами соответствующих отходов, указывают на удовлетворительную сходимость статей прихода и расхода (в пределах 97,5-99,2 % масс. по отношению к приходу).

Имеющиеся литературные данные [8] указывают, однако, что в составе неконденсирующихся газов пиролиза древесины, помимо представленных в табл. 28 компонентов, присутствуют и другие компоненты.

Констатированные расхождения названных статей связаны с принятыми по данным [18-20] допущениями о составах неконденстрирующихся газов данных операций в связи с отсутствием четких сведений об этих составах.

### **3.4.2. Газы активации**

Неконденсирующиеся газы операции активации водяным паром карбонизата древесины пуинкадо не горят при поднесении к ним открытого пламени, хотя тоже содержат переменные во времени и номенклатуре водород и метан, но в значительно меньших количествах, чем газы пиролиза.

Анализ состава неконденсирующихся газов процесса активации с использованием названного газового хроматографа позволил обнаружить в них водород и метан, как об этом свидетельствуют данные рис. 26 и табл. 29.

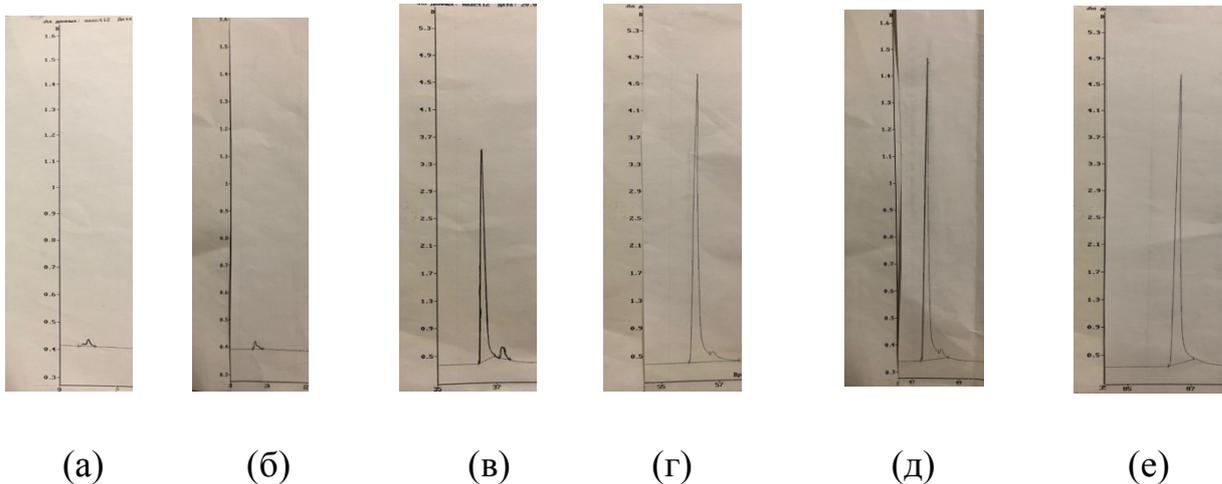


Рис. 26. Хроматограммы неконденсируемых газов активации карбонизата древесины железного дерева водяным паром: а-330 °С, б- 450 °С, в- 600 °С, г- 750 °С, д- 850 °С, е- 850 °С (30мин)

Таблица 29

Характеристика принадлежности пиков хроматограмм рис. 26  
(навеска карбонизата 14 г)

Температура, °С	№ пика	Компонент	Интенсивность пика, мВ	Доля (% об.) компонента в пробе газа	Масса компонента (г) от массы сырья
300	1	H <sub>2</sub>	117	2	0,05
450	1	H <sub>2</sub>	141	2,1	0,06
600	1	H <sub>2</sub>	2593	50	1,1
	2	CH <sub>4</sub>	166	11	1,7
750	1	H <sub>2</sub>	3536	85	1,5
	2	CH <sub>4</sub>	107	9	1,1
850	1	H <sub>2</sub>	4008	77	1,7
	2	CH <sub>4</sub>	107	9	1,1
30 *	1	H <sub>2</sub>	4244	79	1,8

\* длительность изотермической выдержки (мин) при 850 °С

### 3.4.3. Конденсат пиролиза

Конденсат, образующийся при пиролизе древесины железного дерева, имеет плотность 1,08 кг/дм<sup>3</sup> и буро-черный цвет, обладает резким неприятным запахом и некоторой вязкостью. Он не горюч и не образует отдельных слоев при хранении. Результаты перегонки на песчаной бане конденсата, полученного в указанных выше оптимальных условиях, отражают данные табл. 30.

Таблица 30

Характеристика погонов конденсата операций пиролиза и активации

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

плотность фракции: \* - 1,01, \*\* - 1,04 кг/дм<sup>3</sup>

Неперегоняемый в указанных условиях горячий остаток пиролитического конденсата характеризуют значительный выход и температура застывания около 41 °С. Он имеет прекрасную адгезию к различным материалам (в частности, к металлам и дереву), что указывает на принципиальную возможность его использования по направлениям, свойственным аналогичным продуктам сухой перегонки древесины [8, 10, 94, 100, 101]. Вещественный состав наиболее массовых продуктов

перегонки конденсата в работе не изучен, хотя и они, судя по данным [8, 10, 94, 102], способны иметь определенный коммерческий потенциал, так как могут содержать уксусную, муравьиную и масляную кислоты, альдегиды, ацетон, спирты, сложные эфиры и другие органические соединения наряду с водой.

#### **3.4.4. Конденсат активации**

Охарактеризованный в табл. 26 продукт перегонки конденсата процесса активации карбонизата древесины железного дерева водяным паром представляет собой слабо окрашенную воду, содержащую некоторое количество тончайшей пыли содержимого печи активации, увлекаемой эвакуируемым из них парогазовым потоком. Его характеризует величина показателя общего углерода 265 мг/л.

### **3.5. Практически важные показатели целевых и побочных продуктов термической переработки древесины железного дерева**

#### **3.5.1. Технические характеристики**

Сопоставление свойств активного угля, полученного в охарактеризованных выше условиях из древесины пуинкадо, с таковыми других активных углей на древесной основе по данным работ [35] иллюстрирует информация табл. 31. Ее анализ свидетельствует, в частности, о существенном превосходстве полученного из древесины железного дерева активного угля в объеме мезопор.

## Сопоставление свойств активных углей на древесной основе

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

Важным показателем использования любого адсорбента для обработки жидкофазных потоков является его способность к растворимости (собственному загрязнению) в соответствующих средах. С этой целью в работе оценены показатели растворимости (выщелачивания) в дистиллированной воде полученных целевых промежуточных и конечных продуктов в виде порошков дозой 10 г/л, обеспеченные настаиванием соответствующих суспензий в течение суток при периодическом встряхивании с последующим разделением твердой и жидкой фаз. Величины сухого и прокаленного остатков для сепарированных растворов составили в мг/л 188 для карбонизата и 28 для активного угля. Величинам рН водных вытяжек свойственны следующие показатели: ~5 для карбонизата и ~6 для активного угля.

Углеродные материалы, содержащие гетероатомы (в частности, N, S, O), могут обладать поверхностными функциональными группами и, следовательно, ионообменными свойствами, которые определяют, в частности, путем кислотно-основного титрования. Согласно выполненным анализам (табл. 32), обе разновидности полученных целевых продуктов

отличает отсутствие катионообменной способности, определенной согласно [75, 99], и наличие некоторых анионообменных свойств: величина  $COE_A$  для карбонизата составляют 0,36, для активного угля – 1,24 мг-экв/г.

Таблица 32

Ионообменные свойства карбонизата и активного угля

Испытуемы й раствор	Показатель			
	Нормальность раствора		Величина COE, мг-экв/г	
	начальног о	конечного	Анионо- обменной	Катионо- обменной
	карбонизат			
NaOH	0,10	0,10	-	0,00
HCl	0,10	0,09	0,36	-
	активный уголь			
NaOH	0,10	0,10	-	0,00
HCl	0,10	0,06	1,24	-

### 3.5.2. Аспекты прикладного использования целевых и побочных продуктов

В практике угледсорбционной защиты окружающей среды от токсичных антропогенных поступлений весьма распространены задачи глубокой очистки производственных сточных вод от загрязняющих их органических примесей (в том числе от пленочных углеводородов, плавающих на поверхности воды) и ионов тяжелых металлов (ИТМ), а также эвакуируемых в атмосферу выбросов (обычно ПВС) от паров летучих органических растворителей [20, 31, 35, 46, 47]. В этой связи сопоставительная оценка эффективности использования активного угля, полученного из древесины пуинкадо, в решении названных и смежных задач весьма важна для установления его конкурентоспособности.

### 3.5.2.1. Очистка воздуха от паров углеводородов

Сопоставительная эффективность использования полученного из древесины пуинкадо активного угля в решении задач рекуперации ЛОР оценена на примере извлечения паров н-бутанола из его смесей с воздухом при комнатной температуре с использованием для сравнения активных углей, полученных из древесины березы (БАУ согласно [12,78]), скорлупы кокосовых орехов [89] и оболочек семян манго [103], в виде фрагментов фракции 0,5-1,0 мм примерно одинаковой массы. Исследования выполнены на установке с пружинными весами (рис. 6) в потоке ПВС, подаваемых в реактор с удельным расходом 2,5 л/(мин·см<sup>2</sup>) с целью подавления влияния на процессы адсорбции С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>ОН фактора внешней диффузии [28, 31]. Результаты изучения кинетики адсорбции иллюстрируют данные табл. 33.

Таблица 33

Кинетика адсорбции паров н-бутанола из его ПВС активными углями

Время, мин	Величина поглощения (мг/г) активным углем			
	СКО	ЖД	ОСМ	БАУ
1	2	3	4	5
	$p/p_s = 0,2$			
0	0	0	0	0
5	18	7	4	54
10	31	17	5	68
1	2	3	4	5
15	42	26	5	73
1	2	3	4	5
20	51	33	5	75
25	57	39	5	76
30	62	44	5	77
35	66	49	5	77

40	69	52	5	78
45	72	55	5	78
50	73	58	5	78
55	75	62	5	78
60	76	63	5	78
65	77	64	5	78
70	78	66	5	78
75	78	67	5	78
80	79	69	5	78
85	79	70	5	78
90	79	72	5	78
95	79	75	5	78
100	79	78	5	78
105	80	80	5	78
110	80	80	5	78
115	80	80	5	78
120	80	80	5	78
	$p/p_s = 0,4$			
0	0	0	0	0
5	31	19	22	54
10	55	33	24	68
15	73	44	27	73
1	2	3	4	5
1	2	3	4	5
20	88	50	27	75
25	99	56	27	76
30	108	64	27	77
35	115	70	27	77

40	120	72	27	78
45	124	74	27	78
50	128	79	27	78
55	130	84	27	78
60	132	89	27	78
65	134	90	27	78
70	135	92	27	78
75	136	94	27	78
80	136	96	27	78
85	137	98	27	78
90	137	99	27	78
95	138	101	27	78
100	138	102	27	78
105	138	102	27	78
110	138	102	27	78
115	139	102	27	78
120	139	102	27	78
	$p/p_s = 0,6$			
0	0	0	0	0
5	30	30	41	19
10	55	53	44	34
15	76	70	44	47
20	93	83	44	57
1	2	3	4	5
25	106	95	44	65
30	117	106	44	72
35	127	113	44	78
40	134	119	44	83

45	140	126	44	87
50	145	129	44	90
55	149	134	44	93
60	153	137	44	95
65	156	140	44	97
70	158	143	44	98
75	160	147	44	99
80	161	147	44	100
85	162	148	44	101
90	163	148	44	102
95	164	148	44	102
100	165	148	44	103
105	165	148	44	103
110	166	148	44	104
115	166	148	44	104
120	167	148	44	104
	$p/p_s = 0,8$			
0	0	0	0	0
5	44	40	51	23
10	78	61	73	42
15	104	78	75	58
20	125	92	75	70
25	141	101	75	81
1	2	3	4	5
30	153	110	75	89
35	163	117	75	96
40	170	124	75	102
45	176	130	75	107

50	181	135	75	111
55	184	139	75	114
60	187	142	75	116
65	189	146	75	118
70	191	148	75	120
75	192	151	75	122
80	193	153	75	123
85	194	155	75	124
90	195	156	75	125
95	195	157	75	125
100	196	157	75	126
105	196	157	75	126
110	196	157	75	126
115	196	157	75	127
120	197	157	75	127
	$p/p_s = 1$			
0	0	0	0	0
5	46	42	67	38
10	82	69	110	66
15	110	89	121	86
20	132	107	121	102
25	149	120	121	113
30	162	1322	121	121
1	2	3	4	5
35	173	143	121	128
40	181	154	121	132
45	187	162	121	136
50	192	168	121	138

55	196	173	121	140
60	199	178	121	142
65	201	181	121	143
70	203	185	121	143
75	204	188	121	144
80	205	190	121	144
85	206	191	121	145
90	207	193	121	145
95	207	193	121	145
100	208	193	121	145
105	208	193	121	145
110	208	193	121	145
115	208	193	121	145
120	208	193	121	145

Информацию табл. 33 в более наглядном виде представляют зависимости рис. 27- 30.

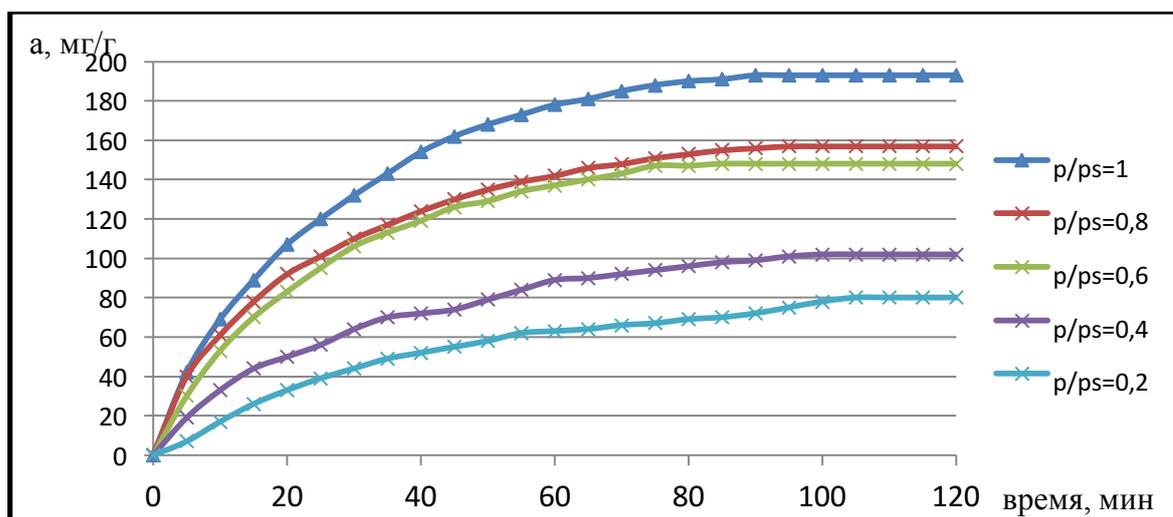


Рис. 27. Кинетика адсорбции н-бутанола из его ПВС активным углем, полученным на базе железного дерева активацией водяным паром

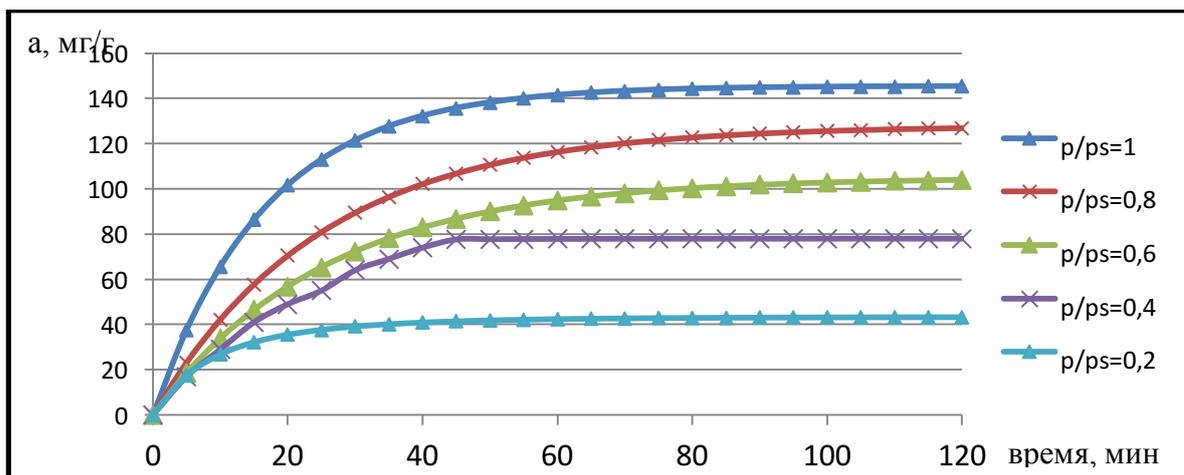


Рис. 28. Кинетика адсорбции н-бутанола из его ПВС активным углем, полученным из древесины берёзы активацией водяным паром

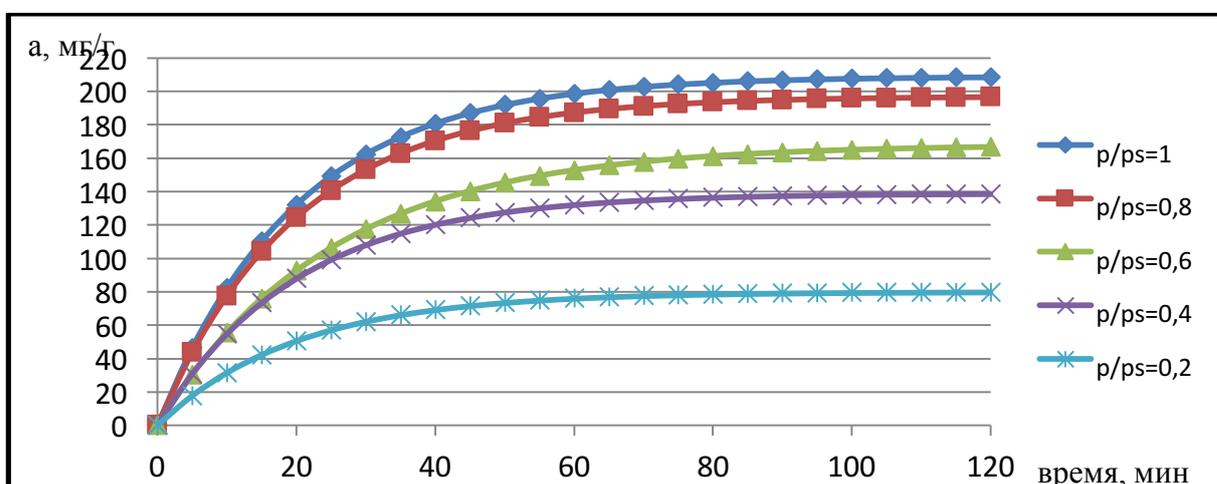


Рис. 29. Кинетика адсорбции н- бутанола из его ПВС активным углем, полученным на базе скорлупы кокосового ореха активацией водяным паром

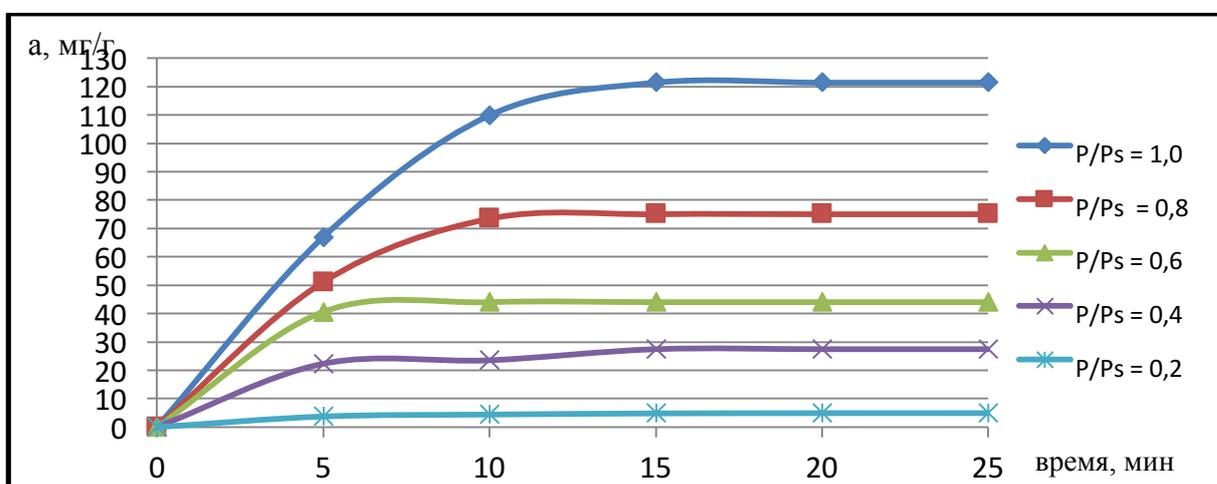


Рис. 30. Кинетика адсорбции н-бутанола из его ПВС активным углем, полученным на базе оболочек семян манго активацией водяным паром

Формальное описание кинетических кривых рис. 27-30 возможно с использованием уравнения вида  $a = A(1 - e^{-B \cdot \tau})$ , значения коэффициентов А и В которого приведены в табл. 34 (а – величина поглощения, мг/г;  $\tau$  – время, мин).

Таблица 34

Величины коэффициентов уравнения  $a = A(1 - e^{-B \cdot \tau})$

Активный уголь	Значения коэффициентов А (числитель) и В (знаменатель) для $P/P_s$				
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
СКО	80/0,05	139/0,05	167/0,04	197/0,05	208/0,05
ЖД	80/0,03	102/0,04	148/0,05	157/0,05	193/0,05
ОСМ	5/0,3	27/0,4	44/0,3	75/0,26	121/0,23
БАУ	43/0,08	78/0,05	106/0,035	127/0,035	145/0,02

Кинетику адсорбции бутанола активным углем, полученным из железного дерева, характеризует преимущество по сравнению с таковой углями, фигурирующими в табл. 34. Так, после 60 мин реализации процесса при  $P/P_s=0,8$  поглощение н-бутанола достигает, как свидетельствуют данные рис. 31, трех четвертей максимального значения, а для угля БАУ такое значение (при его существенно меньшей абсолютной величине) достигается лишь к 120-й минуте.

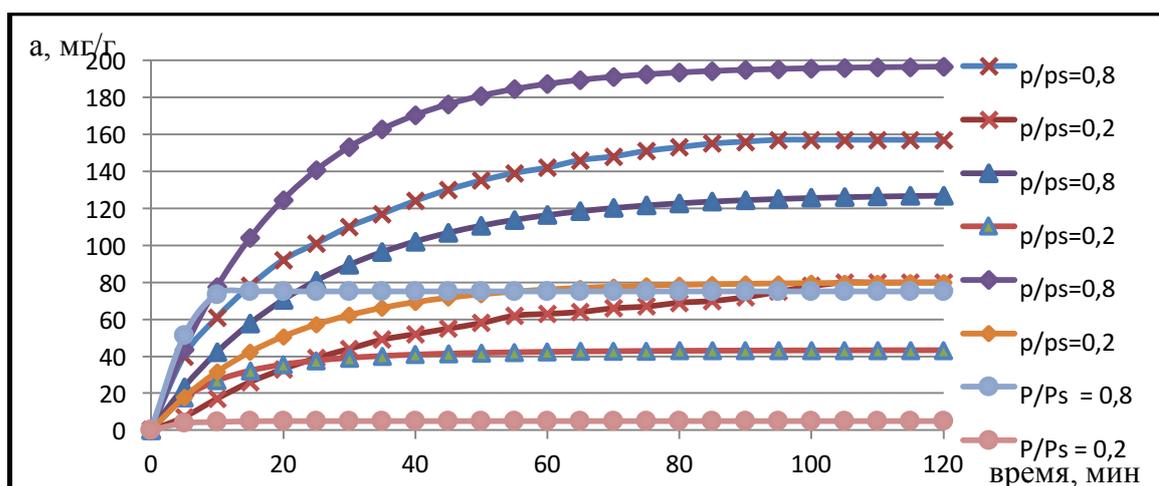


Рис. 31. Кинетика адсорбции н-бутанола при его содержании в ПВС, соответствующем  $p/p_s = 0,2$  и  $0,8$ , активными углями, полученными на базе скорлупы кокосового ореха (◆), древесины железного дерева (✕) и березы (▲), оболочек семян манго (●) активацией водяным паром

Данные рис. 27-31 свидетельствуют об относительно быстром поглощении н-бутанола углями в первые минуты адсорбции, далее прогрессивно затухающем вплоть до наступления равновесия. При этом для угля ОСМ, как свидетельствуют данные рис. 30 и 31, равновесие обеспечивается быстро (в течение  $\sim 15$  мин.), хотя и с очень низкой величиной поглощения. Наряду с этим при более длительной кинетике насыщения адсорбционная способность угля на основе древесины железного дерева близка таковой углей СКО (рис. 29 и 31) и БАУ (рис. 28 и 31), несколько превосходя последнюю.

Информация, представленная в табл. 33 и на рис. 27-31, позволяет охарактеризовать равновесие в изученных системах «адсорбент-адсорбат» зависимостями, представленными на рис. 32. Из этих зависимостей следует, что активный уголь на основе древесины железного дерева (ЖД) лишь несколько уступает в иллюстрируемой поглотительной способности углю на кокосовой основе (СКО) и значительно превосходит угли на базе древесины березы (БАУ) и оболочек семян манго (ОСМ).

Формальное описание изотерм рис. 32, иллюстрируемое данными рис. 33-36, возможно с использованием уравнения вида  $a = K(P/P_s)^{1/n}$ , значения коэффициентов  $K$  и  $n$  которого сведены в табл. 35.

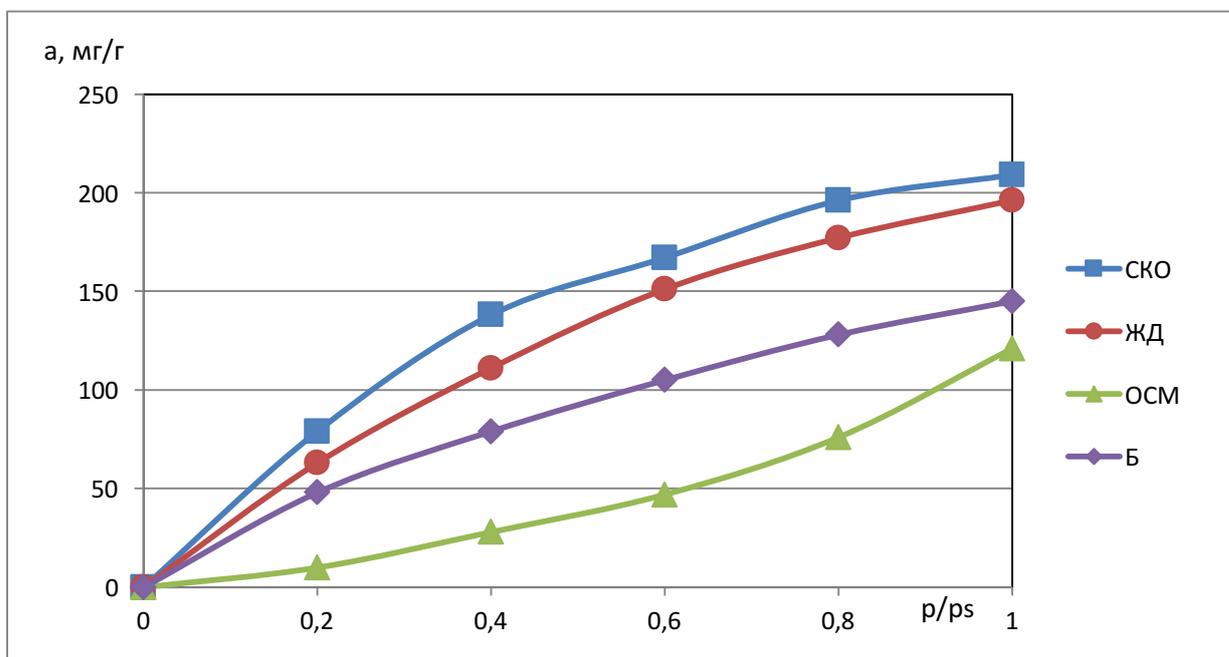


Рисунок 32 – Изотермы адсорбции паров н-бутанола из его смесей с воздухом при 20 °С активными углями на базе скорлупы кокосовых орехов (СКО) – ■ [89], древесины ЖД – ● и березы (Б) – ◆ [78], оболочек семян манго (ОСМ) – ▲ [103]

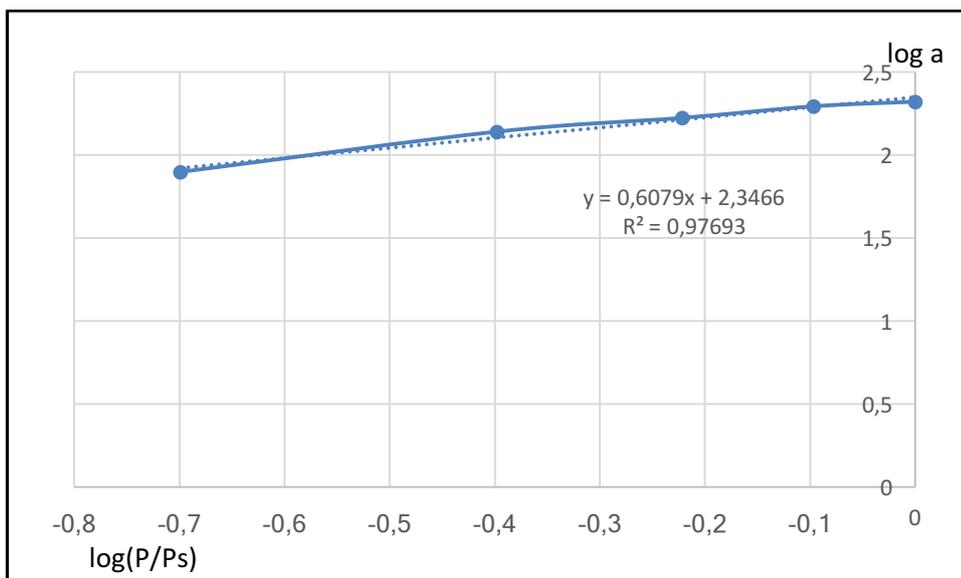


Рис. 33. Изотерма адсорбции паров бутанола на активном угле на базе СКО в координатах уравнения  $\log a = \log K + n \log(P/P_s)$

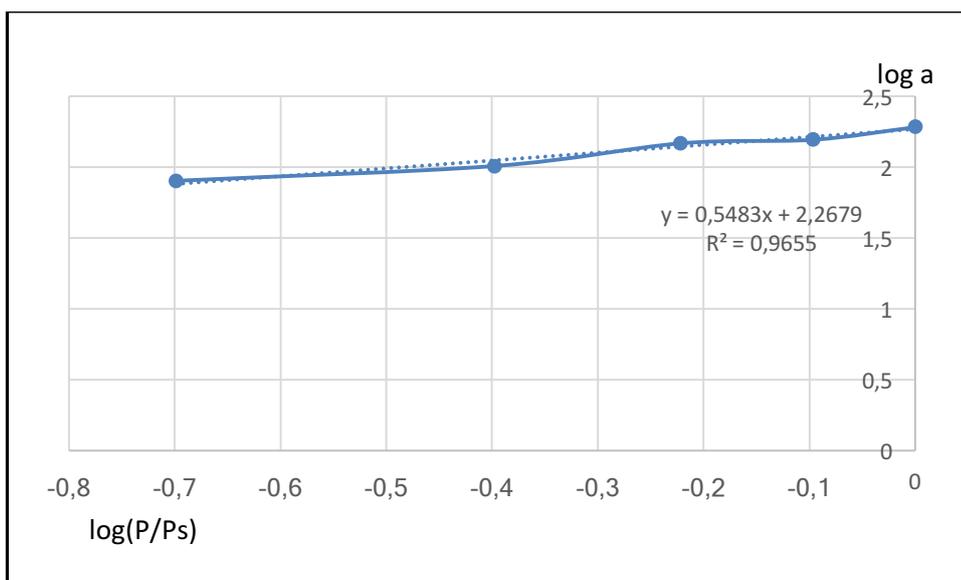


Рис. 34. Изотерма адсорбции паров бутанола на активном угле на базе ЖД в координатах уравнения  $\log a = \log K + n \log(P/P_s)$

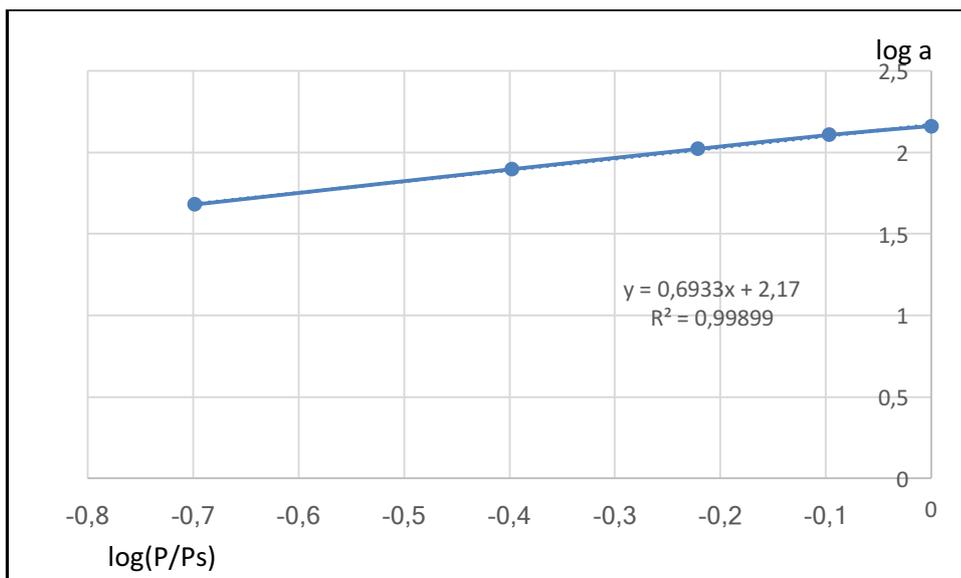


Рис. 35. Изотерма адсорбции паров бутанола на активном угле БАУ в координатах уравнения  $\log a = \log K + n \log(P/P_s)$

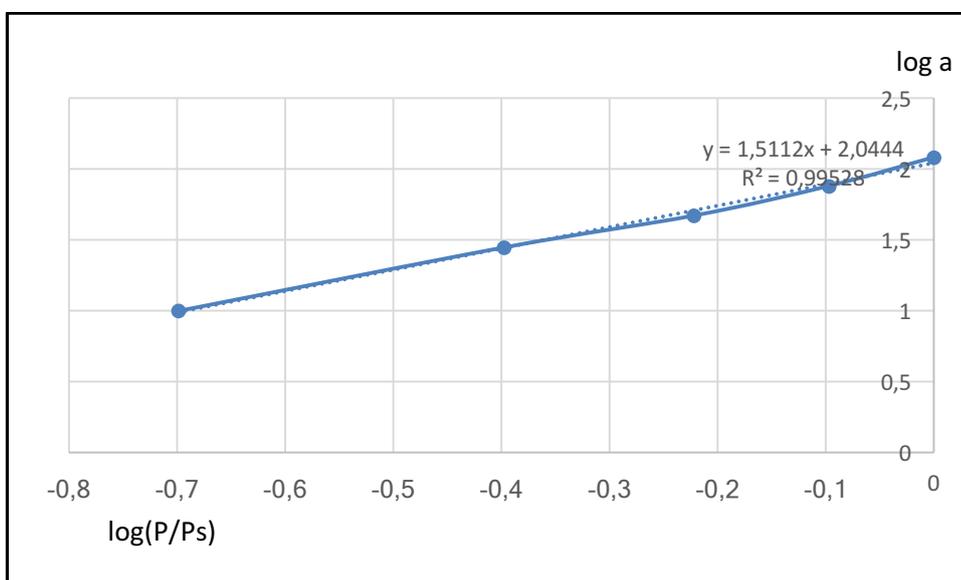


Рис. 36. Изотерма адсорбции паров бутанола на активном угле ОСМ в координатах уравнения  $\log a = \log K + n \log(P/P_s)$

Таблица 35

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

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

Исследование эффективности циклического использования адсорбента, полученного из древесины пуинкадо, как это иллюстрируют результаты, представленные в табл. 36 и на рис. 33, свидетельствует, что его характеризует стабильная величина адсорбции н-бутанола (около 190 мг/г при  $p/p_s=1$ ) в течение исследованных 10 циклов адсорбции-регенерации с удерживающей способностью примерно 40 мг/г в условиях термической десорбции при 120-150 °С. Десорбция же при 170-200 °С обеспечивает практически полное восстановление активности этого поглотителя при реализации названных 10 циклов.

Таблица 36

**Результаты моделирования циклического процесса рекуперации  
бутанола из его ПВС активным углем паровой активации на базе  
древесины пуинкадо**

( $\tau$  – время процесса; L – показания катетометра; A – величина адсорбции)

$\tau$ , мин	L, мм	A, мг/г	$\tau$ , мин	L, мм	A, мг/г	$\tau$ , мин	L, мм	A, мг/г
0	15,92	0	535	22,12	170	1065	18,06	59
5	16,97	29	540	22,19	172	1070	17,98	57
10	17,77	51	545	22,29	175	1075	17,88	54

15	18,4	68	550	22,39	178	1080	17,79	51
20	18,9	82	555	22,43	179	1085	17,66	48
25	19,36	94	560	22,49	180	1090	17,63	47
30	19,86	108	565	22,53	181	1095	17,55	45
35	20,19	117	570	22,57	183	1100	17,43	41
40	20,52	126	575	22,61	184	1105	17,43	41
45	20,78	133	580	22,64	184	1110	19,3	93
50	21,07	141	585	22,67	185	1115	19,96	111
55	21,33	148	590	22,69	186	1120	20,66	130
60	21,51	153	595	22,69	186	1125	21,2	145
65	21,71	159	600	19,27	92	1130	21,72	159
70	21,92	165	605	18,78	78	1135	21,99	167
75	22,05	168	610	18,45	69	1140	22,21	173
80	22,17	172	615	18,13	61	1145	22,32	176
85	22,31	175	620	17,89	54	1150	22,45	179
90	22,43	179	625	17,78	51	1155	22,55	182
95	22,51	181	630	17,69	49	1160	22,62	184
100	22,61	184	635	17,59	46	1165	22,69	186
105	22,69	186	640	17,5	43	1170	22,73	187
110	22,75	187	645	17,45	42	1175	22,78	188
115	22,75	187	650	17,45	42	1180	22,8	189
120	22,75	187	655	19,65	102	1185	22,8	189
125	19,22	91	660	20,08	114	1190	19,19	90
130	18,87	81	665	20,48	125	1195	18,81	79
135	18,55	72	670	20,78	133	1200	18,49	71
140	18,29	65	675	21,04	141	1205	18,25	64
145	18,06	59	680	21,22	145	1210	18,06	59
150	17,85	53	685	21,42	151	1215	17,98	57

155	17,68	48	690	21,61	156	1220	17,88	54
160	17,5	43	695	21,73	159	1225	17,79	51
165	17,38	40	700	21,89	164	1230	17,66	48
170	17,38	40	705	22,02	167	1235	17,63	47
175	19,02	85	710	22,12	170	1240	17,55	45
180	19,93	110	715	22,19	172	1245	17,43	41
185	20,51	126	720	22,29	175	1250	17,43	41
190	21,11	142	725	22,36	177	1255	19,3	93
195	21,45	152	730	22,41	178	1260	19,96	111
200	21,71	159	735	22,46	179	1265	20,66	130
205	21,88	164	740	22,49	180	1270	21,2	145
210	22,07	169	745	22,52	181	1275	21,72	159
215	22,15	171	750	22,56	182	1280	21,99	167
220	22,23	173	755	22,56	182	1285	22,21	173
225	22,31	175	760	19,25	91	1290	22,32	176
230	22,37	177	765	18,88	81	1295	22,45	179
235	22,45	179	770	18,45	69	1300	22,55	182
240	22,49	180	775	18,25	64	1305	22,62	184
245	22,54	182	780	18,08	59	1310	22,69	186
250	22,58	183	785	17,81	52	1315	22,73	187
255	22,61	184	790	17,68	48	1320	22,73	187
260	22,63	184	795	17,5	43	1325	19,22	91
265	22,67	185	800	17,38	40	1330	18,87	81
270	22,67	185	805	17,38	40	1335	18,55	72
275	275	94	810	19,31	93	1340	18,29	65
280	280	82	815	20,06	114	1345	18,06	59
285	285	72	820	20,61	129	1350	17,85	53
290	290	66	825	21,02	140	1355	17,68	48

295	295	57	830	21,35	149	1360	17,5	43
300	300	53	835	21,6	156	1365	17,38	40
305	305	50	840	21,82	162	1370	17,38	40
310	310	46	845	21,87	163	1375	19,31	93
315	315	42	850	22,11	170	1380	20,06	114
320	320	40	855	22,21	173	1385	20,61	129
325	325	40	860	22,29	175	1390	21,02	140
330	19,09	87	865	22,36	177	1395	21,35	149
335	19,95	111	870	22,43	179	1400	21,6	156
340	20,47	125	875	22,48	180	1405	21,82	162
345	20,99	139	880	22,56	182	1410	21,87	163
350	21,35	149	885	22,59	183	1415	22,11	170
355	21,69	158	890	22,63	184	1420	22,21	173
360	21,9	164	890	22,63	184	1425	22,29	175
365	22,06	169	895	19,29	92	1430	22,36	177
370	22,16	171	900	18,89	82	1435	22,43	179
375	22,25	174	905	18,49	71	1440	22,48	180
380	22,33	176	910	18,2	63	1445	22,56	182
385	22,39	178	915	17,95	56	1450	22,59	183
390	22,46	179	920	17,88	54	1455	22,63	184
395	22,51	181	925	17,75	50	1460	22,63	184
400	22,55	182	930	17,66	48	1465	19,31	93
405	22,59	183	935	17,59	46	1470	20,06	114
410	22,63	184	940	17,5	43	1475	20,61	129
415	22,66	185	945	17,44	42	1480	21,02	140
420	22,69	186	950	17,44	42	1485	21,35	149
425	22,72	187	955	19,27	92	1490	21,6	156
430	22,72	187	960	19,92	110	1495	21,82	162

435	19,31	93	965	20,39	123	1500	21,87	163
440	18,81	79	970	20,82	134	1505	22,11	170
445	18,49	71	975	21,11	142	1510	22,21	173
450	18,17	62	980	21,38	150	1515	22,29	175
455	17,95	56	985	21,62	156	1520	22,36	177
460	17,85	53	990	21,83	162	1525	22,43	179
465	17,73	50	995	21,99	167	1530	22,48	180
470	17,59	46	1000	22,14	171	1535	22,56	182
475	17,45	42	1005	22,27	174	1540	22,59	183
480	17,35	39	1010	22,38	177	1545	22,63	184
485	17,35	39	1015	22,49	180	1550	22,63	184
490	18,88	39	1020	22,57	183	1555	19,29	92
495	18,99	84	1025	22,61	184	1560	18,89	82
500	19,85	108	1030	22,66	185	1565	18,49	71
505	20,45	124	1035	22,7	186	1570	18,2	63
510	20,89	136	1040	22,7	186	1575	17,95	56
515	21,31	148	1045	19,19	90	1580	17,59	46
520	21,7	159	1050	18,81	79	1585	17,45	42
525	21,88	164	1055	18,49	71	1590	17,35	39
530	22,02	167	1060	18,25	64	1595	17,35	39

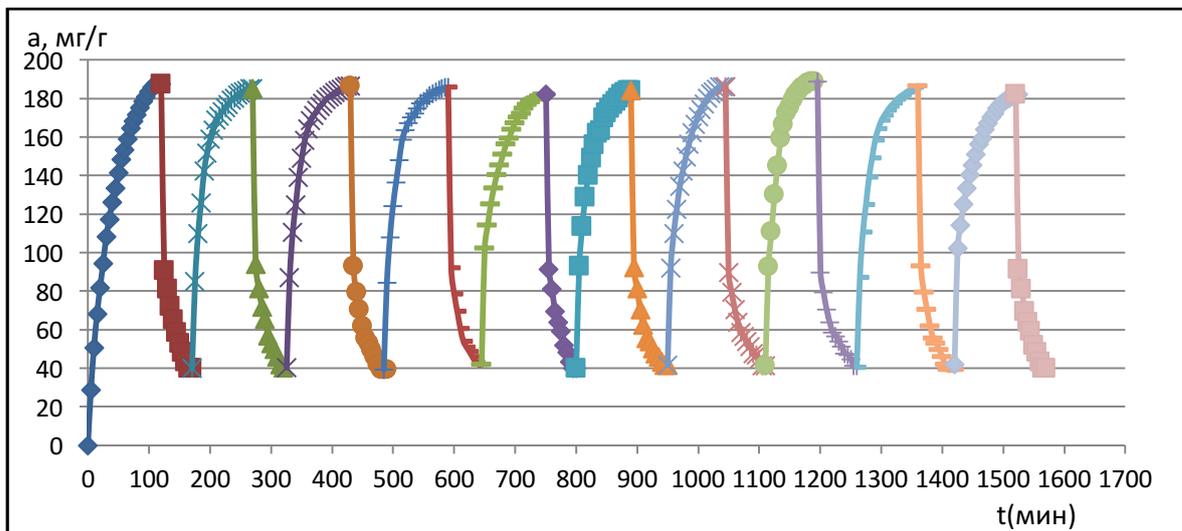


Рис. 33. Характер циклического использования активного угля на базе древесины пуинкадо при адсорбции н-бутанола из его смеси с воздухом при  $P/P_s=1$  (удельный расход ПВС 2,5 л/(мин·см<sup>2</sup>); фракция 2-4 мм; условия регенерации: в течение 20 мин при 120-150 °С)

Адсорбент, полученный из отходов древесины железного дерева паровой активацией, характеризуется высокой поглотительной способностью (180-200 мкг/г) и в отношении низких концентраций метанола, представляющего собой, как отмечено выше (раздел 2.2.4.2), один из наиболее токсичных компонентов сигаретного дыма. Согласно [20, 71] в табачном дыме может содержаться до нескольких сотен различных веществ, массовое наличие которых определяется сортом табака и условиями его курения. В частности, в табачном дыме одной сигареты содержание метанола составляет в среднем 90-180 мкг [20]. Для извлечения из сигаретного дыма его токсичных компонентов в сигаретные фильтры и сменные патроны дымовых каналов курительных трубок вводят активный уголь в количестве около 0,1 и 1 г соответственно.

Исследованиями, выполненными совместно с АО «ЭНПО «Неорганика» с использованием активированного угля, полученного активацией водяным паром из отходов древесины железного дерева, и привлечением отраслевой методики [106], оценена его указанная выше поглотительная

способность по метанолу. Существо методики сводилось к тому, что через стандартный слой зерен угля массой 10 г пропускали воздух с концентрацией метанола 40-80 мг/м<sup>3</sup> до его проскока с последующим установлением величины динамической адсорбционной активности, выраженной в мкг метанола, адсорбированного 1 г активного угля. Итоги исследования и результаты выполненного патентного поиска позволили сформулировать заявку на предполагаемое изобретение [(№ 2018116211/05(025302) от 28.04.2018 г)], по результатам рассмотрения которой Роспатентом выдан патент [107].

### **3.5.2.2. Очистка производственных и модельных сточных вод**

Поглотительная способность активного угля на базе древесины пуинкадо оценена при обработке им сточных вод АО «Москокс» и ПК «Киндекор», а также пленки дизельного топлива, находящейся на зеркале воды.

#### **Очистка сточной воды АО «Москокс»**

Образец сточной воды выпуска № 1 с территории коксохимического производства АО «Москокс», отобранный на изливе транспортного коллектора 01.11.2018 г, характеризовало наличие 112,5 мг/л взвешенных примесей. Его жидкая фаза содержала 681 и 423 мг/л сухого и прокаленного остатков соответственно и имела показатель органического углерода (ОУ) 84 мг/л. Этот образец при перемешивании ( $Re_m = 2625$ ) обработан при 20 °С активным углем на основе древесины пуинкадо, полученным активацией водяным паром, в виде зерен фракции 0,25-0,50 мм дозой 0,4 г/л. Результаты этой обработки, контролируемой с использованием хроматографа ЛХМ-

8МД (длина колонки 3 м, диаметр 3 мм, адсорбент «Porapak Q»), иллюстрируют данные табл. 37 и рис. 38.

Таблица 37

Кинетика изменения содержания органического углерода в сточной воде АО «Москокс», обработанной активным углем, полученным из древесины пуйнкадо активацией водяным паром

№ опыта	Время контакта фаз, мин.	Концентрация органического углерода (мг/л) в сточной воде:
1	0	84
2	1	61
3	5	54
4	10	48
5	20	55
6	30	77

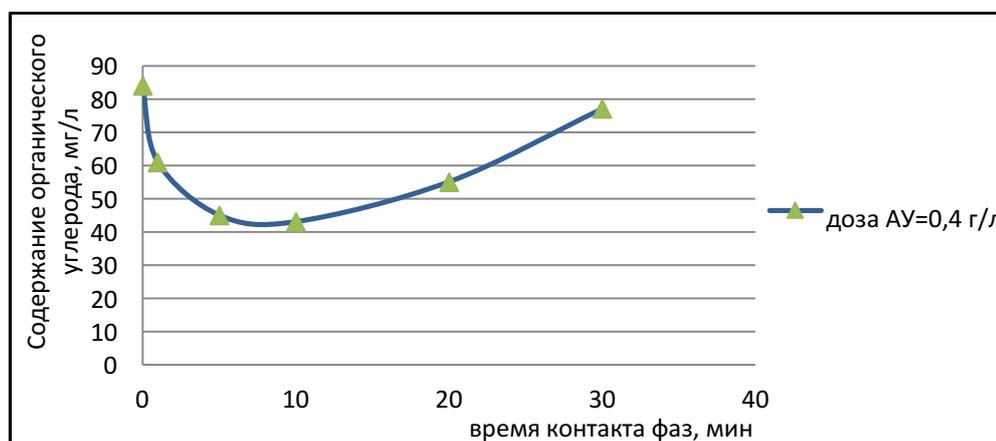


Рис. 38. Кинетика очистки сточной воды АО «Москокс» активным углем, полученным из древесины железного дерева парогазовой активацией

Рис. 38 ярко свидетельствует о необходимости ограничения длительности обработки стока при перемешивании примерно 10-ю

минутами, так как большая длительность обуславливает возрастание содержания в воде ОУ. Это обстоятельство, отмеченное в ряде публикаций, посвященных углеадсорбционной обработке многокомпонентных стоков, связывают с явлением вытеснительной (конкурентной) адсорбции, развивающимся в течение обычно небольшого времени контакта фаз при перемешивании [104, 105]. Наряду с этим степень очистки стока невелика, лишь немного превышая 42 %, аналогичный повторный контакт прошедшей обработки воды со свежим адсорбентом увеличивает ее весьма незначительно, а отмеченное выше отсутствие сколько-либо выраженной катионообменной способности полученного адсорбента ограничивают сферу его возможного использования.

### **Очистка сточной воды ПК «Киндекор»**

Обработка сточной воды ПК «Киндекор» активным углем, полученным паровой активацией карбонизата железного дерева, в тех же условиях контакта фаз, что и для сточной воды АО «Москокс», практически не обеспечила снижения концентрации в ней органического углерода.

### **Удаление пленки дизельного топлива с поверхности воды**

В действующих производствах активных углей неизбежно образуются непреднамеренные потери целевых продуктов переработки сырья в основном в виде дисперсных материалов – карбонизатов и активных углей (случайные просыпи, продукты уборки и т.п.). Их полезному использованию обычно препятствует ряд обстоятельств, вследствие чего такие материалы формируют соответствующие отходы. Наряду с этим вследствие гидрофобности подобные отходы могут служить средствами фиксации плавающих нефтепродуктов. Ниже охарактеризована такая

способность карбонизата и активного угля, полученных из древесины железного дерева, в виде порошков фракции 1-2 мм применительно к обработке ими находящихся на зеркале воды (площадью 71 см<sup>2</sup>) пленок дизельного топлива толщиной 0,014 и 0,028 см.

С целью названной оценки в чашки Петри заливали по 50 мл дистиллированной воды, на поверхность которой посредством микрошприца наносили определенное количество дизельного топлива, получая его сплошную пленку. На полученную пленку посредством спичечного коробка, дно которого замещала стальная сетка с размером квадратных отверстий в свету 2 мм, быстро рассеивали навеску зерен испытуемого материала, стараясь обеспечить их равномерное распределение, и фиксировали время начала эксперимента, длительность которого составляла 24 ч.

В каждом эксперименте процесс произвольной фиксации дизельного топлива углеродным материалом, выразившийся в нарушении целостности (сплошности) пленки топлива и стягивании ее фрагментов к отдельным частицам поглотителя или их агломератам, практически завершался в пределах 3-5 мин. Для удобства наблюдения за такими процессами в ряде случаев дизельное топливо старались сделать цветным, обрабатывая красителем «конго красный». Фотографии рис. 39 дают определенное представление о кинетике подобных процессов.

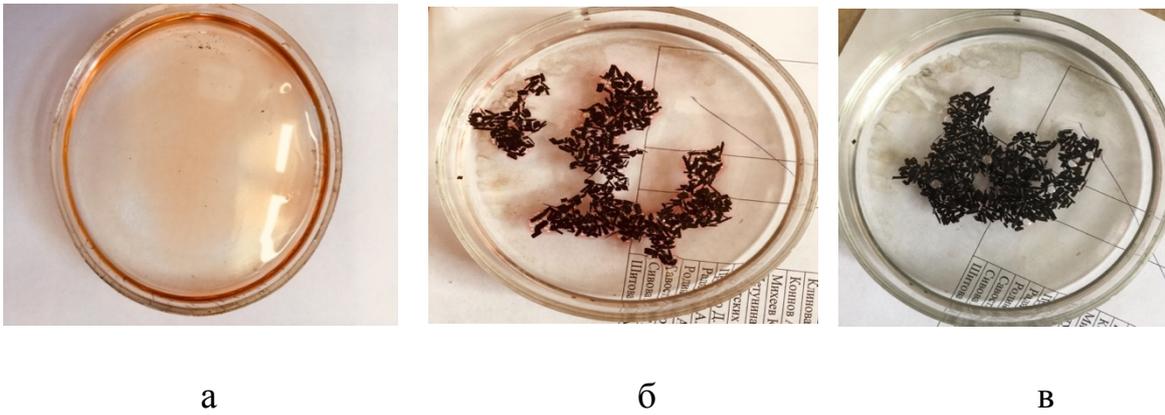


Рис. 39. Развитие процесса фиксации пленки дизельного топлива порошком активного угля паровой активации: длительность контакта фаз (мин): 0 (а), 1 (б) и 30 (в)

Следует подчеркнуть, что сформировавшиеся конгломераты «фиксатор-дизельное топливо» во всех изученных условиях контакта фаз оставались на плаву, вследствие чего их сбор с водной поверхности не представлял сложной задачи. Как видно из графика рис. 40, увеличение дозы фиксатора способствует росту связывания пленочного дизельного топлива лишь до определенного уровня.

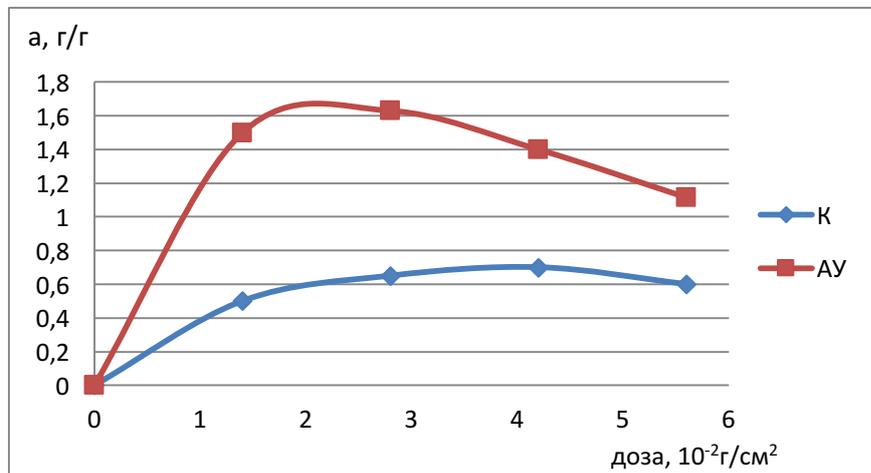


Рис. 40. Связь удельной фиксации пленочного дизельного топлива с дозой поглотителей (карбонизата К и активного угля АУ), полученных на базе древесины железного дерева

Поглотительная (фиксирующая) способность испытуемых углеродных материалов возрастает, как следует из данных рис. 41, с увеличением толщины  $d$  пленки дизельного топлива, но также имеет предел в районе величины  $d$ , близкой 0,14 см, что целесообразно учитывать на практике.

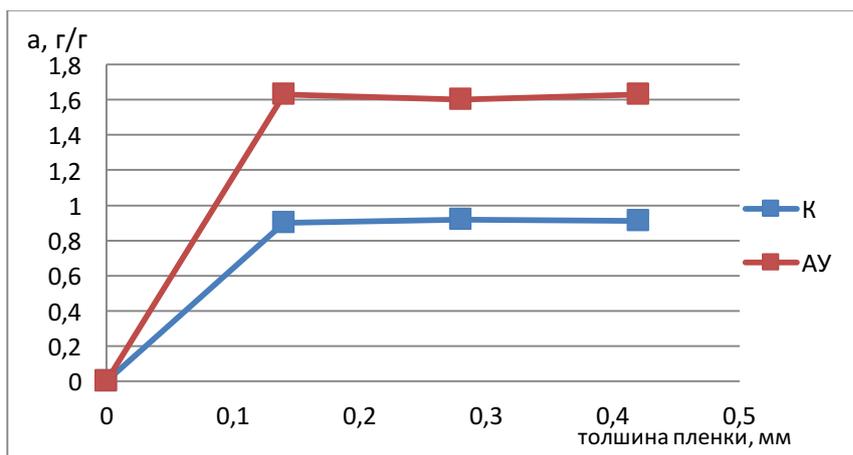


Рис. 41. Зависимость удельной фиксации дизельного топлива карбонизатом (К) и активным углем (АУ) на основе железного дерева (доза 42 и 28 мг/см<sup>2</sup> для К и АУ соответственно) от толщины его пленки

Результаты циклического использования карбонизата железного дерева и активного угля на его основе (дозами 4,2 и  $2,8 \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>2</sup> соответственно) для связывания пленочного дизельного топлива при регенерации насыщенного поглотителя обработкой  $\text{CCl}_4$  с последующей отгонкой остатка растворителя в сушильном шкафу при 110 °С до постоянной массы представлены гистограммой рис. 42. Они свидетельствуют о незначительном падении фиксирующей способности карбонизата в первые 2-3 цикла и практическом постоянстве этого показателя при использовании активного угля.

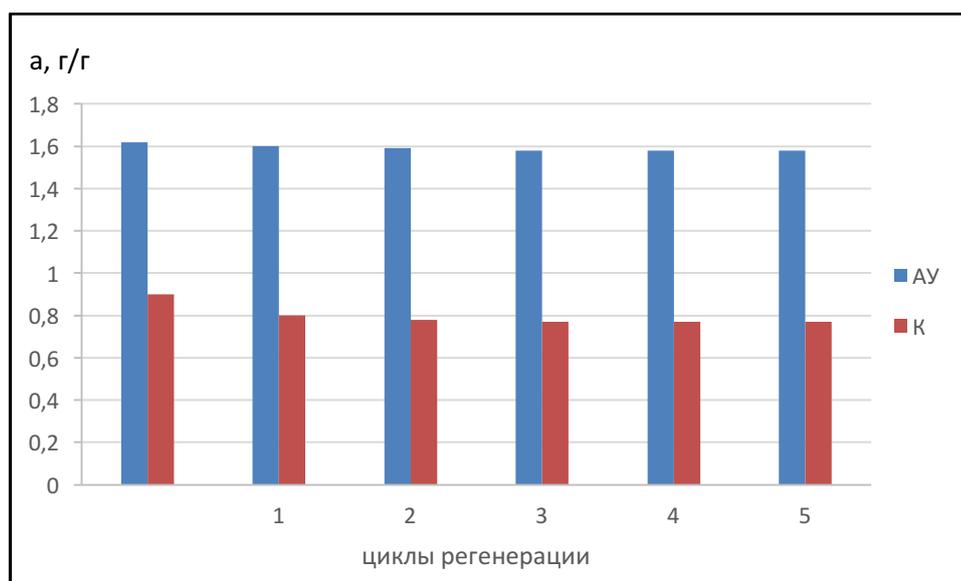


Рис. 42. Эффективность циклического использования карбоната и активного угля на базе древесины железного дерева при очистке поверхности воды от пленочного дизельного топлива

### 3.6. Оценка возможных направлений совершенствования поглотительной способности активных углей на базе древесины железного дерева

Как отмечено выше, полученный из древесины пуинкадо активный уголь паровой активации, демонстрируя высокую поглотительную способность по парам ЛОР, характеризуется сравнительно малой эффективностью при очистке стоков с территории коксохимического производства АО «Москокс» и лишен катионообменной способности. Эти обстоятельства обусловили целесообразность изучения возможности улучшения его поглотительной способности.

#### 3.6.1. Модифицирование угля паровой активации

Известно, что принципиально возможно изменение электрохимических свойств поверхности углеродных адсорбентов двумя

путями [108]: приданием ей потенциала от внешнего источника тока или ее модифицированием различными группировками до необходимой степени с тем, чтобы потенциал принял определенную величину [109, 110].

Может быть использована и термообработка углей, импрегнированных доступными сравнительно дешевыми азотсодержащими модификаторами, не ухудшающая их качество. Так, модифицирование мочевиной, тиомочевиной и роданидом аммония не приводит к значительному изменению объема сорбирующих пор этих поглотителей [108].

Результаты пиролиза активного угля, полученного из карбонизата железного дерева его активацией водяным паром и пропитанного названными веществами с обеспечением 5 %-ного содержания азота, в условиях интенсивности нагревания 5 °С/мин до 600 °С и последующей 30-минутной изотермической выдержки приведены в табл. 38.

Таблица 38

Итоги пиролиза модифицированных активных углей

Модификатор	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{SH_2O}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{SC_6H_6}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{SCCl_4}$ , см <sup>3</sup> /г	J, (мг/г)	МГ, (мг/г)	Выход, %	Величина СОЕ, мг-экв/г	
								СОЕ <sub>(К)</sub>	СОЕ <sub>(А)</sub>
*	1,57	0,13	0,78	0,67	981	250	40,4 <sup>a</sup>	0	1,24
Мочевина	1,59	0,11	0,75	0,68	970	269	94,0 <sup>b</sup>	0,96	3,2
Тиомочевина	1,61	0,15	0,71	0,71	940	234	97,3 <sup>b</sup>	2,68	0,97
Роданид аммония	1,65	0,14	0,69	0,65	933	240	99,0 <sup>b</sup>	1,15	1,54

\* без добавления модификатора, а - в зависимости от карбонизата, b - выход в зависимости от загруженного активного угля

Из данных табл. 38 можно заключить, что модифицирование тиомочевинной активной углем, полученного из древесины железного дерева паровой активацией, и последующий пиролиз импрегната обуславливают изменение ионообменных свойств целевого продукта при сохранении величин его охарактеризованных показателей на уровне таковых исходного материала. При этом наиболее результативным в плане увеличения катионообменной способности является использование тиомочевины. Прикладные свойства именно такого продукта исследованы применительно к названным ниже объектам.

### **3.6.2. Обработка модифицированным углем сточной воды АО «Москок»**

В табл. 39 охарактеризована кинетика очистки стока с территории коксохимического производства АО «Москок» разными дозами зерен фракции 0,25-0,50 мм активного угля, модифицированного тиомочевинной.

Таблица 39

#### **Результаты исследования кинетики очистки сточной воды ( $Re_m=2625$ , 20 °C)**

Время контакта фаз, мин.	Концентрация органического углерода (мг/л) в сточной воде при дозе угля (г/л):	
	0,3	0,4
0	84	84
1	45	45
5	25	25
10	18	18
20	36	36
30	55	55

Графическая интерпретация данных табл. 39 в виде графиков рис. 43 четко свидетельствует, что обе дозы модифицированного угля (МАУ) обеспечивают глубокую очистку обрабатываемого стока, контролируруемую величиной остаточной концентрации органического углерода.

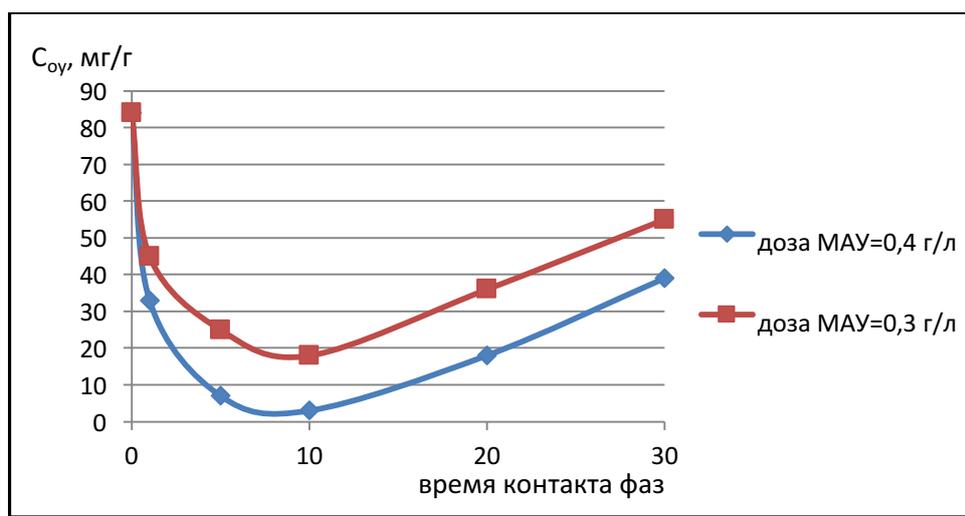


Рис. 43. Кинетика очистки стока АО «Москокс» модифицированным углем

Необходимо подчеркнуть, однако, что охарактеризованные выше обстоятельства (см. рис. 38 и пояснения к нему) свойственны и процессу, реализуемому с использованием модифицированного угля. Они же исключают целесообразность организации процесса очистки в динамических условиях путем фильтрования сточной воды через стационарный слой зерен адсорбента.

В табл. 40 сопоставлены кинетические характеристики очистки в идентичных условиях того же стока зернами названной фракции различных углей и их доз.

## Кинетика очистки стока активными углями на древесной основе

Время контакта фаз, мин.	Концентрация органического углерода (мг/л) в сточной воде с разными дозами, г/л:			
	0,4 АУП*	0,3 МАУ	0,4 МАУ	1,0 БАУ*
0	84	84	84	84
1	61	45	33	65
5	54	25	7	44
10	48	18	3	38
20	55	36	18	28
30	77	55	38	28

\* АУП – уголь паровой активации; БАУ – уголь на базе древесины березы

Графическое представление данных в виде рис. 43 наглядно демонстрирует преимущество использования с названной целью модифицированного активного угля на базе древесины железного дерева.

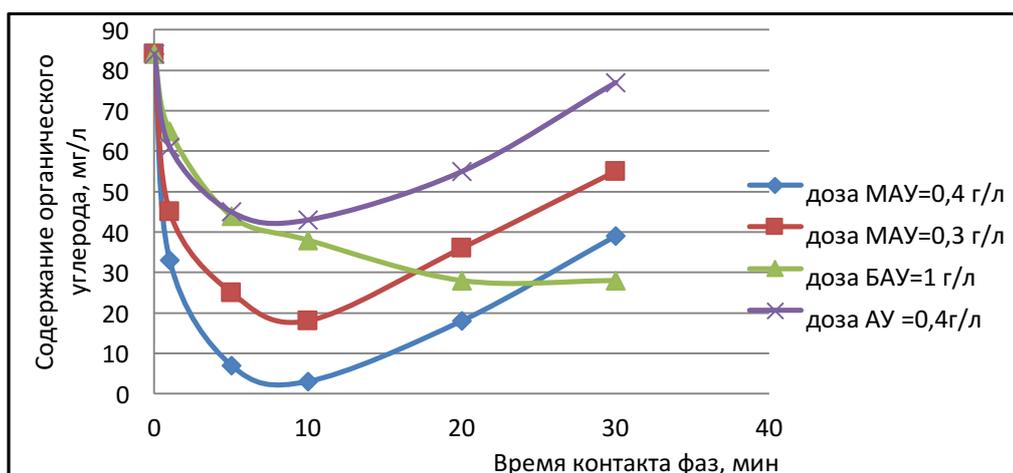


Рис. 43. Сопоставительная кинетика очистки стока активными углями на древесной основе

### 3.6.3. Обработка модифицированным углем сточной воды ПК «Киндекор»

Модифицированный активный уголь обеспечивает и достаточно глубокую очистку сточной воды ПК «Киндекор», как это иллюстрируют данные табл. 41 и рис. 44, также свидетельствующие о преимуществе использования МАУ по сравнению с углем БАУ.

Таблица 41

**Кинетика очистки стока ПК «Киндекор» модифицированным активным углем МАУ и углем БАУ  
(размер фракции от 0,25 до 0,50 мм,  $Re_m=2625$ , 20 °С)**

Доза угля, г/л	Концентрация органического углерода (мг/л) при времени контакта фаз (мин):					
	0	5	10	20	30	40
МАУ						
0,4	70	46	29	15	9	9
0,5	70	35	21	8	3	3
БАУ						
1,0	70	31	19	12	7	7

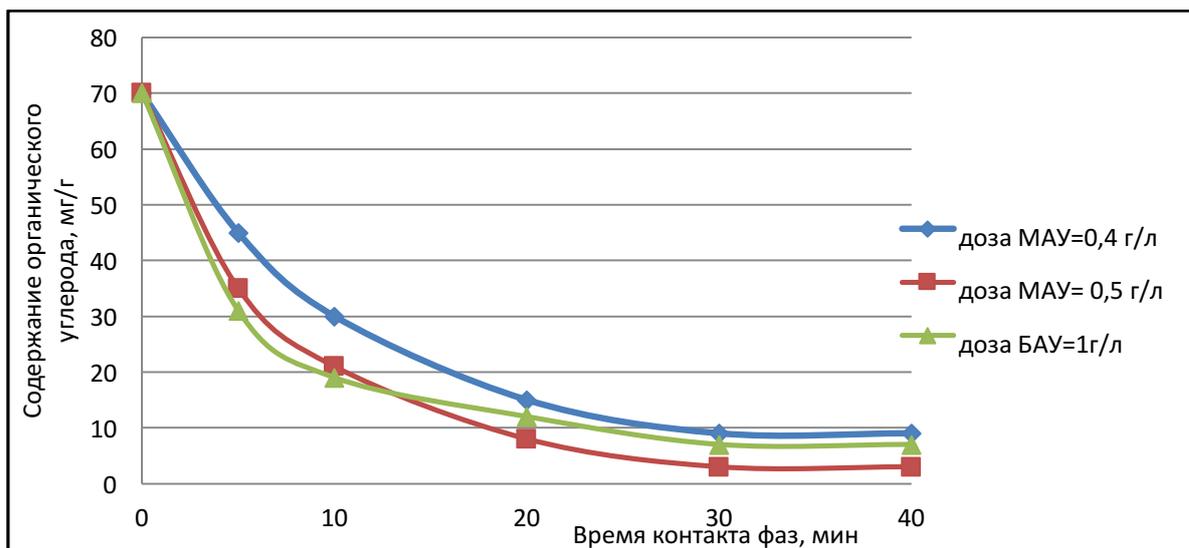


Рис. 44. Кинетика очистки сточной воды ПК «Киндекор» углями МАУ и БАУ

### 3.6.4. Возможность регенерации и циклического использования модифицированного угля

Характер и эффективность циклического использования модифицированного угля, исследованные при обработке стока АО «Москок», иллюстрируют данные табл. 42 и рис. 45. Данный эксперимент выполнен с использованием его порошка фракции 2-4 мм дозой 0,4 г/л при 20-22 °С при времени контакта фаз в каждом цикле в течение 10 мин.

Таблица 42

Характер циклического пользования МАУ при очистке стока АО «Москок»

№ цикла	Концентрация органического углерода, мг/л		Степень очистки, %
	исходная	конечная	
1	84	54	65
2	84	46	55
3	84	45	53
4	84	45	53
5	84	42	50
6	84	42	50

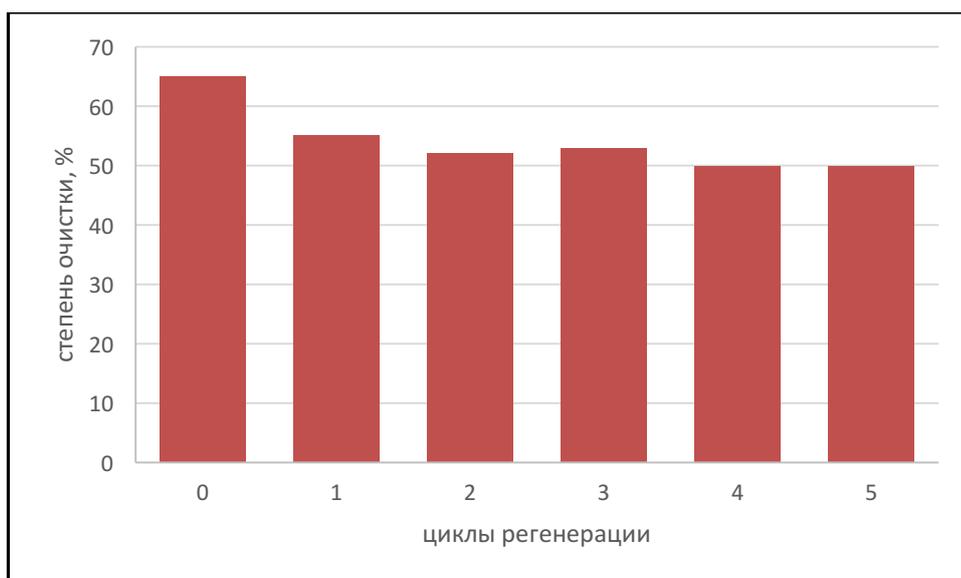


Рис. 45. Циклическое пользование модифицированного активного угля при очистке стока АО «Москокс»

Информация табл. 42 и рис. 45 свидетельствует о том, что обеспечиваемая степень очистки существенно ниже таковой, иллюстрируемой табл. 40 и рис. 43, что обусловлено использованием более крупной фракции зерен поглотителя, и, как следствие, возросшим влиянием на процесс фактора внутренней диффузии.

### 3.6.5. Извлечение модифицированным углем ионов тяжелых металлов

Модифицирование обеспечивает и возможность использования характеризуемого угля для извлечения из сточных вод ионов тяжелых металлов. С целью оценки эффективности такого использования фракцию МАУ с размером зерен 0,1-0,2 мм при перемешивании ( $Re_M = 2625$ ) контактировали с индивидуальными водными растворами ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  концентрацией 100 мг/л при комнатной температуре, периодически отбирая пробы суспензии и контролируя в их жидкой фазе после отделения

частиц поглотителя на стеклянном фильтре содержание целевого иона. Полученные результаты характеризует информация рис. 46.

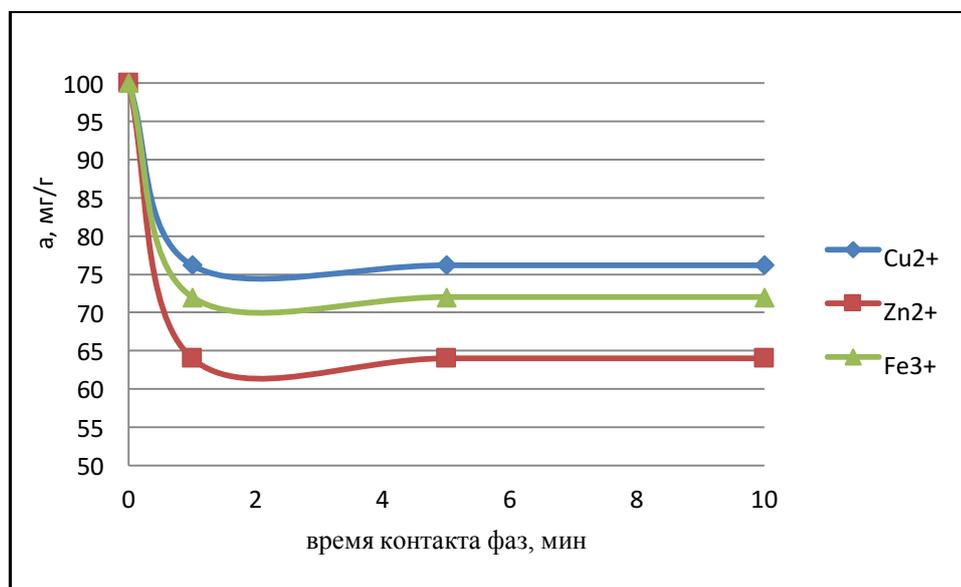


Рис. 46. Кинетики адсорбции ИТМ

Данные рис. 46 свидетельствуют о весьма быстрой (практически линейной) кинетике ионообменной фиксации использованных катионов, завершающейся в пределах двух-трех минут. Они же указывают на максимальную эффективность очистки модифицированным активным углем раствора, содержащего ионы Zn<sup>2+</sup>, хотя и она при одноразовом контакте фаз не превышает ~37 %. Еще меньшая глубина очистки имеет место для ионов Fe<sup>3+</sup> (~29 %) и Cu<sup>2+</sup> (~25 %).

## Глава 4. К технико-экономической оценке разработанной технологии

### 4.1. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема переработки отходов древесины железного дерева на активные угли

Результаты выполненного исследования дают возможность сконструировать принципиальную аппаратурно-технологическую схему переработки отходов древесины пуинкадо на активные угли в виде, представленном на рис. 47.

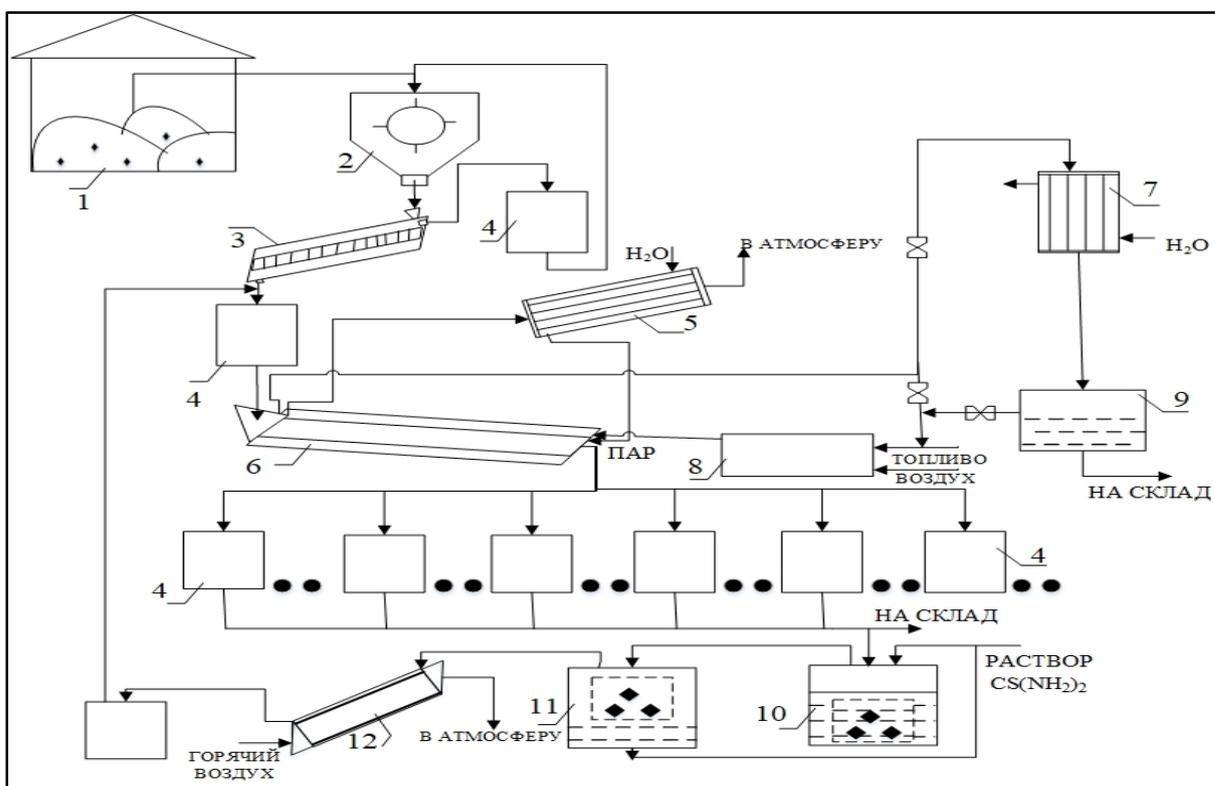


Рис. 47. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема

производства активных углей на базе отходов древесины пуинкадо:

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

## 4.2. Описание эксплуатации аппаратурно-технологической схемы

Согласно рис. 47 доставленное на переработку сырье тельферной лебедкой со склада 1 отдельными порциями передают на дробление в молотковую дробилку 2. Измельченный материал направляют на ситовой грохот 3. Надрешетный продукт с грохота возвращают в дробилку, а подрешетный в виде частиц рабочей фракции аккумулируют в сменные емкости 4. Посредством лебедки содержимое емкостей доставляют к агрегату термической обработки 6 и опорожняют в загрузочный бункер этого агрегата, шнековый транспортер которого обеспечивает дозирование сырья в агрегат.

Нагрев материала в агрегате 6 осуществляют через стенку дымовыми газами, направляемыми из топки 8 в рубашку агрегата. Тепло отходящих дымовых газов используют в питаемом водой котле-утилизаторе с получением пара, часть которого направляют на собственные технологические нужды. Отработанные дымовые газы через выхлопную трубу эвакуируют в атмосферу.

Пары и газы пиролитического разложения сырья либо сжигают в топке для компенсации собственных тепловых потребностей, либо, при необходимости, подвергают конденсации в теплообменнике 7, отделяя конденсат в емкости 9 и направляя неконденсируемые горючие газы в топку.

Целевой продукт пиролиза сырья через разгрузочный трубчатый шнековый транспортер агрегата 6 и снабженные заглушками патрубки крышек емкостей 4 выгружают в эти емкости, храня их содержимое в изолированном от доступа воздуха состоянии до его остывания до 40-35 °С. По завершении остывания емкости опорожняют в бункеры больших объемов или на специально отведенные площадки.

Активацию накопленного карбонизата водяным паром осуществляют в том же агрегате 6, функционирующем в требуемом режиме. Пары и газы активации объединяют с дымовыми газами. Обращение с удаляемым из агрегата 6 активным углем аналогично таковому с карбонизатом.

Остывший активный уголь направляют на склад готовой продукции. При необходимости получения на его основе модифицированного адсорбента этот уголь, засыпают в сетчатые корзины, которые погружают в емкости 10 с раствором тиомочевины. Избыток этого раствора отделяют в емкостях 11 от импрегната. Влажный импрегнат сушат горячим (~120 °С) воздухом и посредством накопительных емкостей 4 передают на термообработку в агрегат 6. Обращение с готовым продуктом аналогично таковому, охарактеризованному выше.

### **4.3. Техничко-экономические показатели планируемого производства активных углей**

#### **4.3.1. Исходная информация**

Климат и природные условия страны определяют возможность весьма значительной экономии, как капитальных затрат на строительство зданий и сооружений для размещения производства активных углей путем возведения легких конструкций ангарного типа и навесов, так и эксплуатационных расходов, связанных, в частности, с широкой доступностью источников пресной воды.

С целью ориентировочной оценки технико-экономических показателей производства в условиях Мьянмы активных углей из отходов древесины железного дерева согласно разработанной технологии целесообразно воспользоваться данными работы [111]. В ней охарактеризованы названные показатели пиролитической переработки 10

тыс. т в год рисовой шелухи – отхода, в крупных масштабах образующегося на пищевых предприятиях этой страны, с получением угольно-кремниевое продукта и жидкого топлива.

Ключевое оборудование для такой переработки представляет обогреваемый шнековый реактор с уровнем рабочих температур от 500 до 700 °С. Разность гравиметрических плотностей рисовой шелухи (0,2 кг/дм<sup>3</sup>) и использованных в настоящей работе фрагментов древесины железного дерева (0,3 кг/дм<sup>3</sup>) принципиально определяет возможность переработки последних в этом агрегате с обеспечением равной степени заполнения его рабочего пространства в количестве  $10000 \text{ т} \cdot (0,3/0,2) = 15000 \text{ т}$  в год. Принципиально такая переработка обеспечивает возможность годового выпуска активного угля в количестве  $15000 \cdot 0,12 = 1800 \text{ т}$ . С учетом же использования этого же агрегата для проведения активации получаемого карбонизата железного дерева возможно получение 1000 т в год активного угля, что соответствует типовым оценочным расчетам [23, 35]. Ориентируясь именно на эту производительность, примем, тем не менее, компенсирующий возможные неточности в расчете, сопряженные в основном с приобретением необходимого оборудования, несколько завышенный объем общих инвестиций, равный таковому, оцененному в 322620 US \$ в [111] и включающему 249040 \$ на оборудование, 56600 \$ на монтажные и 16980 \$ на инжиниринговые работы.

Приемлемым для Мьянмы является и ряд других условий, характеризующихся в [111] и заложенных в оценочные расчеты: стоимость 1 т отходов древесины железного дерева – 25 \$, 1 кВт-часа электроэнергии – 0,08 \$, размер средней годовой заработной платы – 2723 \$, амортизационные отчисления, близкие 20 % стоимости оборудования. В расчетах заложено непрерывное функционирование производства в трехсменном режиме в течение 336 рабочих дней в году и использованы расчетный аппарат и информация работ [89, 112, 113].

### 4.3.2. Результаты оценки

Общая стоимость оборудования, исходя из указанных выше затрат на его приобретение (249040 \$), должна включать стоимость неучтенного оборудования (15 % от стоимости учтенного), стоимость монтажа оборудования (14 %), трубопроводов (10 %), КИПиА (10 %) и специальных работ (10 %), а также транспортно-заготовительные и складские затраты (8 % от стоимости оборудования, включая неучтенное). В итоге капитальные затраты ( $K_3$ ) будут составлять 384019,68 \$.

При средневзвешенной норме амортизационных отчислений в 8,44 % [89] размер амортизационных отчислений должен составлять  $384019,68 \cdot 0,0844 = 32411,26$  \$. Расходы же на содержание и эксплуатацию оборудования в соответствии с [89] оцениваются в 63046,79 \$.

Согласно осуществленным оценкам калькуляцию себестоимости проектируемого производства 1000 т в год активных углей из отходов древесины пуинкадо характеризуют данные табл. 43.

**Таблица 43**

#### **Проектная калькуляция себестоимости активных углей**

Статья калькуляции	Ед. измерения	Норма расхода	За год	Цена за единицу US \$	Общая стоимость US \$
1	2	3	4	5	6
Сырье	т	8,(3)	8333,(3)	25	208333,(3)
Энергия на технологические цели: электроэнергия	кВт-ч	3420,4	3420400	0,08	273632

топливо	л	10	10000	0,56	5600
Заработная плата	US \$			70,8	70800
Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования					63046,79
Всего					621412,09

Приведенные затраты ( $\Pi_3$ ) представляют собой сумму текущих затрат на единицу продукции ( $T_3$ ) и произведения нормативного коэффициента  $E_n$  ( $E_n=0,15$ ) на капитальные затраты ( $K_3$ ) на единицу получаемого продукта. Их величина составляет 120,65 \$.

Высококачественные активные угли на основе скорлупы кокосовых орехов марки Каусорб, поставляемые на российский рынок компанией «ГеоСорб», имеют стоимость 247800 руб за 1 т [114], то есть порядка 3750 \$/т. Если отпускную цену получаемого на планируемом производстве активного угля принять равной 1000 \$/т, то при продаже его годового выпуска может быть обеспечен экономический эффект в размере  $(1000 - 621,412) \cdot 1000 = 378587$  \$.

Ряд итогов выполненных расчетов характеризуют сведения, иллюстрируемые данными табл. 44.

Таблица 44

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

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

Следует отметить, что вовлечение в материальное производство в соответствии с разработанной технологией отходов древесины железного дерева, не находящих полезного использования, позволяет обеспечивать и эколого-экономический эффект определенных размеров.

## Выводы

1. Обоснована возможность переработки на активные угли крупнотоннажных отходов древесины пуинкадо (железного дерева), образующихся на деревообрабатывающих предприятиях республики Союз Мьянма.
2. Выполнен литературный обзор по проблеме получения из древесного сырья активных углей и на его базе обоснована перспективность организации и проведения исследований, направленных на оценку рациональности переработки названных отходов пиролизом с активацией получаемого карбонизата водяным паром.
3. С использованием термографии, метода молекулярных щупов, весового и химического анализов установлены закономерности влияния на выход, пористую структуру и сорбционную способность целевых продуктов значений величин параметров, управляющих операциями пиролиза и активации, обоснованы их оптимальные условия, обеспечивающие рациональное сочетание выхода и поглотительных свойств целевых продуктов.
4. Оценены показатели технических характеристик целевых и побочных продуктов обеих операций и сведены их материальные балансы; обсуждены возможные направления использования побочных продуктов.
5. Пористая структура целевых продуктов изучена методом низкотемпературной адсорбции азота, по данным которого прослежен характер ее эволюции при переходе от карбонизата к активному углю.

6. Обоснована возможность совершенствования поглотительных свойств активного угля паровой активации в отношении извлечения из сточных вод органических примесей и ионов тяжелых металлов его модифицированием тиомочевинной с последующей термической обработкой.
7. Сопоставительными исследованиями полученных активных углей и ряда углей на древесной базе обосновано преимущество их использования в решении задач очистки воздуха от паров летучих органических растворителей (н-бутанола и метанола, в частности) и сточных вод от загрязняющих веществ. Предложены эмпирические уравнения, формально описывающие кинетику и равновесие в ряде изученных систем.
8. Выполнена ориентировочная технико-экономическая оценка предлагаемой переработки отходов древесины железного дерева с получением 1000 т в год активных углей, свидетельствующая о целесообразности реализации такого производства, представляющего возможность обеспечения прибыли значительных размеров.

## Список литературы

1. Forest resources of Myanmar [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.timbertradeportal.com/countries/myanmar/> (дата обращения: 01.08.2018).
2. Самолдин А.Н., Багатурия В.В. Проблема переработки древесно-растительных отходов (на примере г. Москвы). Лесной вестник, 2010, № 5, с. 144-147.
3. Нормы накопления ТБО. Основные понятия [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://tbo-24.ru/> (дата обращения: 17.03.16).
4. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2007. – 800 с.
5. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности. Ростов: Феникс, 2007. – 368 с.
6. [Вокруг нуля // Мебельный бизнес, № 6 \(131\), август 2014 г. \[Электронный ресурс\]](#) Режим доступа: <http://www.promebel.com/ru/headings/?articleID=12696> (дата обращения: 17.04.15).
7. Использование и переработка отходов растительного сырья [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://studfiles.net/preview/4114562/page:18/> (дата обращения: 11.03.2017).
8. Козлов В.Н. Пиролиз древесины. М.: Изд-во АН СССР. 1952. - 282 с.
9. Пиролиз древесины: понятие и продукты [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ztbo.ru/o-tbo/stati/piroliz-drevesini-ponyatie-i-produkti> (дата обращения: 27.12.2017).

10. Первичные продукты пиролиза древесины [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://msd.com.ua/tehnologiya-i-oborudovanie-lesoximicheskix-proizvodstv-...> (дата обращения: 17.08.2016).
11. Активированный уголь: оборудование для производства активированного угля [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.v\\_hold.ru/katalog/mini\\_zavody/proizvodstvo\\_uglya1/aktivirovannyj](http://www.v_hold.ru/katalog/mini_zavody/proizvodstvo_uglya1/aktivirovannyj) (дата обращения 09.09.2018).
12. Активные угли. Эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог / под ред. д.т.н. В.М. Мухина / М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. – 280 с.
13. Технология производства биотоплива [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.infobio.ru/tiekhnologhiia-proizvodstva-biotopliva> 04.01/19 (дата обращения: 04.01.2019).
14. Шелуха рисовая – продукт универсальный. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://nivushka.ru/stati/sheluha-risovaja-produkt-universalnyj> (дата обращения: 15.08.2016).
15. Технология производства биотоплива [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.infobio.ru/tiekhnologhiia-proizvodstva-biotopliva> 04.01/19 (дата обращения: 04.01.2019).
16. Газификация древесины и сельскохозяйственных отходов [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://c-a-m.narod.ru/techno/wood\\_gasification\\_theory.html](http://c-a-m.narod.ru/techno/wood_gasification_theory.html) (дата обращения: 27.02.2015).
17. Газификация биомассы, газификация соломы, дерева, производство синтез-газа, биогаза [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://o-tech.com.ua/production/gazifikacija-biomas-sy-gazifikacija-solomy> proizvod... (дата обращения: 18.03.2015).

18. Вопросы технологии производства биогаза [Электронный ресурс]  
Режим доступа: <http://www.rosbiogas.ru/literatura/perspektivi-razvitiya-biogazovix-texnologiy/vopros> (дата обращения: 14.07.2015).
19. Перспективы использования древесных отходов [Электронный ресурс], режим доступа: <https://ztbo.ru/o-tbo/lit/problem-rtkultivacii-otxodov/perspektivi-ispolzovaniya-drevesnix-otxodov> (дата обращения: 24.05.2018).
20. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с нем. - Л.: Химия, 1984. – 216 с.
21. Активные угли их строение, физико-химические свойства, проблемы прочности [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://add.coolreferat.com/docs/index-17603.html> (дата обращения: 19.06.2016).
22. Адсорбенты [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www/ecology-energy.ru/production/adsorbents/> (дата обращения: 12.02.2014).
23. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.
24. Активированный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%BA%D1%82%D0%B2%D0%B8%D0%B5%D0%B9%D0%B0%D0%B1%D0%B2%D0%B3%D0%B4%D0%B5%D0%B6%D0%B7%D0%B8%D0%B9%D0%BA%D0%BB%D0%BC%D0%BD%D0%BE%D0%BF](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%BA%D1%82%D0%B2%D0%B8%D0%B5%D0%B9%D0%B0%D0%B1%D0%B2%D0%B3%D0%B4%D0%B5%D0%B6%D0%B7%D0%B8%D0%B9%D0%BA%D0%BB%D0%BC%D0%BD%D0%BE%D0%BF%D0%B0%D0%B1%D0%B2%D0%B3%D0%B4%D0%B5%D0%B6%D0%B7%D0%B8%D0%B9%D0%BA%D0%BB%D0%BC%D0%BD%D0%BE%D0%BF) (дата обращения: 10.03.2014).
25. IUPAC. Manual of Symbols and Terminology. Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem., 1972, v. 31, p. 578.
26. Радиус кривизны [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/102903> (дата обращения: 17.10.2018).
27. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли: свойства и методы испытаний. – М.: Химия, 1972. – 56 с.

28. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962 – 250 с.
29. Гиндулин И.К., Юрьев Ю.Л., Еранкин С.В., Петров Л.А. Исследование процесса окисления активного древесного угля кислородом воздуха. Химия растительного сырья, 2007, № 4, с. 117-120.
30. Активированные угли [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.voda-kazan.ru/aktivirovannye-ugli/stati/aktivirovannye-ugli> (дата обращения: 26.03.2017).
31. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1984. – 592 с.
32. Активированный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.ctp-sorbent.ru/aktivirovannui-ygol> (дата обращения: 12.10.2018).
33. Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями. М.: Высшая школа. – 1998. – 78 с.
34. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – Киев: Наукова Думка, 1981. – 197 с.
35. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов / Учебное пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.
36. Исследовательская группа «Инфолайн». Обзор рынка активированного угля в СНГ [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.infomine.ru/files/catalog/169/file\\_169.pdf](http://www.infomine.ru/files/catalog/169/file_169.pdf). (дата обращения: 12.09.15).
37. Активированные угли и их промышленное применение [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://shametov.narod.ru/index/>

aktivirovannye\_ugli\_i\_ikh\_promyshlennoe\_primenenie\_prodolzhenie /0-14 (дата обращения: 04.01.14).

38. Олонцев В.Ф. Некоторые тенденции в производстве и применении активных углей в мировом хозяйстве. Хим. промышленность, 2000, № 8, с. 7-14.
39. Епифанцева Н.С., Симкин Ю.Я. Изменение химического состава древесины и свойств получаемых активных углей в зависимости от длительности сроков усыхания дерева. Современные проблемы науки и образования. РАЕН, 2008, № 4, с. 25-26.
40. Ramirez A.P., Giraldo S., Ulloa M., Flórez E., Acelas N.Y. (Universidad de Medellín, Medellín, Colombia) Production and characterization of activated carbon from wood wastes. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://repository.udem.edu.co/bitstream/handle/11407/4565/7.%20Production%20and%20characterization%20of%20activated%20carbon%20from%20wood%20wastes.pdf?sequence=1> (дата обращения : 06,02,2019).
41. Daniel C.W., Keith C.K., Irene M.C. Conversion of wood waste into activated carbon and its application, [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.wasteminz.org.nz/wp-content/uploads/Daniel-Tsang.pdf> (дата обращения: 06,02,2019).
42. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях. Химия растительного сырья, 2000, № 2, с. 5-15.
43. Карчевский Д.Ф. Получение ионообменных активных углей из древесного сырья. Автореф. дисс. к.т.н. Барнаул: ГОУ ВПО «Алтайский ГТУ им. И.И. Ползунова», 2009. - 14 с.
44. Бамбуковый уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.bamboopro.ru/charcoal/html> (дата обращения: 3.07.15).

- 45.Ефремов С.А., Наурызбаев М.К., Нечупиронко С.В., Соколов А.Ю. Способ получения активного угля. Патент Казахстана KZ (A) № 20216 от 17.11.2008, бюл. № 3.
- 46.Смирнов Д.А. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. – 168 с.
- 47.Николаевский К.М. Проектирование рекуперации летучих растворителей с адсорберами периодического действия. М.: Гос. н.т.и. «Оборонгиз». – 239 с.
- 48.Самонин В.В., Подвизников Ы.Л., Никонова В.Ю., Спирижонова Е.А., Шевкина А.Ю. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. Санкт-Петербург: Наука, 2009. – 271 с.
- 49.Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС, 2009. – 183 с.
- 50.Адсорбционная технология очистки сточных вод // Когановский А.М, Левченко Т.М., Рода И.Г., Марутовский Р.М. – К.: Техніка, 1981. – 175 с.
- 51.Лукин В.Д., Анципович И.С. Регенерация адсорбентов. М.: Химия. 1983. – 216 с.
- 52.Железные деревья [Электронный ресурс] Режим доступа: [www.life-nature.ru/articles/6/article121.htm](http://www.life-nature.ru/articles/6/article121.htm) (дата обращения: 23.07.2018).
- 53.Влагостойкие породы древесины [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.redfloor.ru/news/vlagostoykie\\_porody\\_drevesiny](http://www.redfloor.ru/news/vlagostoykie_porody_drevesiny) (дата обращения 30.10.2017).
- 54.Железное дерево (mesua ferrea) [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.evaveda.com/spravochnye->

- [materialy/lekarstvennye-travy-v-ayurvede/zheleznoe-derevo/](#) (дата обращения: 23.07.2018).
55. Что такое железное дерево? [Электронный ресурс] Режим доступа: [www.topauthor.ru/cto\\_takoe\\_geleznoe\\_derevo\\_6bb5.html](http://www.topauthor.ru/cto_takoe_geleznoe_derevo_6bb5.html) (дата обращения: 23.07.2018).
56. Железное дерево [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.ru.wikipedia.org/wiki/> (дата обращения: 23.07.2018).
57. Удивительное знакомство с железным деревом [Электронный ресурс] Режим доступа: [www.glav-dacha.ru/zheleznoe-derevo/](http://www.glav-dacha.ru/zheleznoe-derevo/) (дата обращения: 23.07.2018).
58. Пуинкадо (Xylia Kerri) [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://terraca.ru/info/porody-dereva/puinkado> (дата обращения: 27.08.2016).
59. Полная энциклопедия. Леса Юго-восточной Азии [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.polnaja-jenciklopedija.ru/geografiya/lesa-yugo-vostochnoy-azii.html> (дата обращения: 12.03.2017).
60. Тик или палисандр [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://artefacto.ru/article/34/> (дата обращения: 24.08.2016).
61. Каталог. Виды древесины [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://krovteplo.ru/catalog/izdeliya-iz-dereva-expreswood/vidi-drevesini.html> (дата обращения: 18.11.2015).
62. Пуинкадо [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://images.fordaq.com/p-290000-287367-D1/D1.pdf> (дата обращения: 17.05.2018).
63. Yu Ya Aye, Don Koo Lee, Yeong Dae Park, Go Eun Park. Carbon storage of 15-year-old Xylia xylocarpa and Pterocarpus macrocarpus plantations in the Katha District of Myanmar // Forest Science and Technology, 2011, Vol. 7, No. 3, p. 134-140.

64. Xylia xylocarpa [Электронный ресурс] Режим доступа: [https://en.wikipedia.org/wiki/Xylia\\_xylocarpa](https://en.wikipedia.org/wiki/Xylia_xylocarpa) (дата обращения: 25.05.2018).
65. Химический состав древесины [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.drevesinas.ru/woodstructura/chemical/1.html> (дата обращения: 11.11.2016).
66. Химический состав древесины [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://delostroika.ru/org/dreved/him/3990-himicheskiy-sostav-drevesiny.html> (дата обращения: 13.08.2017).
67. Zubakhin N.P., Klushin V.N., Starostin K.G., Nistratov A.V. Purification of Coke-Plant Waste by Carbon Adsorbents. *Coke and Chemistry*, 2015, vol. 58, No. 2, p. 75-78.
68. Зубахин Н.П., Клушин В.Н., Зенькова Е.В., Григорьева А.В., Дмитриева Д.А., Термографическая оценка условий карбонизации компонентов шихты для коксования Московского коксогазового завода как сырья для производства углеродных адсорбентов. Сборник материалов VII международной научно-практической конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии» М. 18.10.11, ФГУП «Институт «Гинцветмет», с. 86-93.
69. Андриянцева С.А., Бондаренко А.В. Использование отходов коксохимического производства для получения адсорбционно-активных материалов // Сборник материалов 5-й Международной научно-практической конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии» в рамках 6-й Международной специализированной выставки-форума оборудования и технологий для сбора, переработки и утилизации отходов Wasma-2009», Крокус-Экспо, Москва, 15.10.2009, с. 45-48.

70. Клушин В.Н., Зубахин Н.П., Старостин К.Г., Текуева К.М., Нистратов А.В., Со Вин Мьинт, Си Тху Аунг. Перспективные решения в области переработки каменноугольного сырья и производственных отходов на активные угли. Сб. мат-в X Международной научно-практич. конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии», М.: ФГУП «Институт «Гинцветмет», 30.10.2014, с. 26-30.
71. Мотыгина А.В. Создание новых видов сигарет с повышенными показателями безопасности и качества табачного сырья. Дисс. к.т.н. Кубанский ГТУ, Краснодар, 2016. – 180 с.
72. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. – 395 с.
73. Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1979. – 526 с.
74. Топор Н.Д., Огородова Л.Н., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 1987. – 190 с.
75. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный.
76. Йод. Химическая энциклопедия. М.: Издательство «Советская энциклопедия», 1990, т. 2, с. 251-252.
77. Волынский А.Л. Эффект Ребиндера в полимерах. Природа, 2006, № 11, с. 11-18.
78. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый марки БАУ-А.
79. Адамова Л.В., Сафронов А.П. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем / Учебное пособие. – Екатеринбург: Уральский гос. Университет им. А.М. Горького. – 2008. – 62 с.

80. Аснин Л.Д. Адсорбция и определение характеристик поверхности твердых тел, презентация – 48 слайдов [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.myshared.slide/541135/> (дата обращения: 12.11.15).
81. Вячеславов А.С., Ефремова М.Н. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. Методическая разработка. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова – 2011. – 65 с.
82. Заграфская Р.В. Адсорбционный сравнительный метод определения геометрических характеристик адсорбентов и катализаторов разнороднопористой структуры. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.х.н. Новосибирск, 1984. – 14 с.
83. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. – Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 1995. – 304 с.
84. Определение удельной поверхности [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://msd.com.ua/ximiya-kremnezema/opredelenie-udelnoj-poverxnosti/> (дата обращения: 13.05.15).
85. Основы вычисления распределения объема и поверхности мезопор адсорбентов [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://kraska.biz/sovremennaya-teorya-kapilyarnosti/osnovy-vychisleniya-raspredeleniya-obema+poverxnosti-mesopor-adsorbentov/> (дата обращения: 22.05.15).
86. Пористая структура катализаторов [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://msd.com.ua/texnologija-katalizatorov/poristaya-struktura-katalizatorov/> (дата обращения: 02.04.15).
87. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод // М.: Химия, 1974. – 336 с.

88. Киселева О.И. Разработка процессов очистки водных конденсатов от органических примесей. Дисс. к.т.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1989. – 201 с.
89. Со Вин Мьинт Переработка скорлупы орехов кокоса республики Мьянма в активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 212 с.
90. ГОСТ 12596-67 Угли активные. Метод определения массовой доли золы.
91. ГОСТ 12597-67 Сорбенты. Метод определения содержания влаги в активных углях и катализаторах на их основе.
92. ГОСТ 16190-70 Сорбенты. Метод определения насыпной плотности.
93. Богданович Н.И., Добеле Г.В., Кузнецова Л.Н., Фадеев С.М. Теоретические основы термохимической активации технических лигнинов // Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции: тезисы докл. IX Междунар. конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии (Москва: ИФХ РАН, 24-28.04.01) - 2001. – С. 25.
94. Пиролиз древесины [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://wood-prom.ru/clauses/derevoobrabotka/piroliz-drevesiny> (дата обращения: 17.04.2018).
95. Кузьмина Р.И., Штыков С.Н., Панкин К.Е., Иванова Ю.В., Панина Т.Г. Пирогенетическая переработка некоторых древесных отходов и отходов лущения семян // Химия растительного сырья, 2010, № 3, с. 61-65.
96. Сухая перегонка древесины – в чем суть пиролиза? [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://derevo-s.ru/material/zashita/piroliz-drevesiny> (дата обращения: 18.04.2018).

97. Пиролиз древесины при высокой температуре [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.uralcoal.ru/31.html> (дата обращения: 18.04.2018).
98. Елецкий П.М. Синтез и исследование углерод-кремнеземных нанокмполитов, мезо- и микропористых материалов из высокозольной биомассы // Дисс. на соискание ученой степени к.х.н. Новосибирск, 2009. – 115 с.
99. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // Carbon, 2000, v. 40, pp. 145-149.
100. Выродов В.А., Кислицын А.Н., Глухарева М.И. и др. Технология лесохимических производств. М.: Лесная промышленность, 1987. – 352 с.
101. Гордон Л.В., Скворцов О.В., Лисов В.И. Технология и оборудование лесохимических производств. М.: Лесная промышленность, 1988. – 360 с.
102. Сухая перегонка древесины [Электронный ресурс] Режим доступа:  
<http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/137287/%D0%A1%D1%85%D0%B0%D1%8F> (дата обращения: 13.06.2016).
103. Зин Мое, Наинг Линн Сое, Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Оценка технологических параметров и технических характеристик продуктов переработки оболочек семян манго на углеродные адсорбенты // Сб. статей по материалам междунар-й н/пр-й конф. «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018» 24-27.09.18 Севастополь: Сев. ГУ, 2018, с. 470-473.
104. Кельцев А.В. Исследование процесса очистки сточных вод коксохимического производства углеродистыми сорбентами.

- Автореферат дисс. к.т.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1977. – 16 с.
105. 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.
106. Методическая инструкция № 2568-096-04838763-99 «Испытание сорбентов и средств очистки воздуха на время защитного действия по декану», утв. Зам генер. директора ГУП «ЭНПО «Неорганика» 22.11.1999.
107. Клушин В.Н., Мухин В.М., Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со Вин Мьинг, Нистратов А.В. Способ получения активного угля на основе древесного сырья. Патент РФ № 2675569, опубл. 19.12.2018, бюл. 35.
108. Соловей В.Н. Получение, свойства и применение модифицированных гетероатомами сферических углеродных адсорбентов, формованных методом жидкостной грануляции: дис. канд. тех. наук: - Санкт-Петербург, 2016.- 173 с.
109. Гидрофобный активный уголь Пат. РФ № 2058935 / Н.С. Поляков, Г.А. Петухова, А.О. Шевченко и др. Опубл. 27.04.1996. Бюл. № 17.
110. Гольдин М.М. Электрохимическое модифицирование промышленного активированного угля АГ-3 для получения гемосорбента и разработка методов оценки его эффективности / дис. к. х. н., М., 2011. – 154 с.
111. Переработка рисовой шелухи [Электронный ресурс] Режим доступа [http://gzsintez.com/rice\\_husk.html](http://gzsintez.com/rice_husk.html) (дата обращения: 22.02.2017).

112. Ермоленко Б.В., Макаров С.В., Зайцев В.А. Методические указания по определению эколого-экономической эффективности от технологических процессов и производств. Мю: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1985.
113. Рекомендации по комплексной оценке эффективности научно-технических мероприятий, осуществляемых на предприятиях Миннефтехимпрома СССР. – М.: Нефтехимпром, 1988. – 39 с.
114. Кокосовый активированный уголь для очистки воздуха и других газов [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.chemsystem.ru/catalog/455> (дата обращения: 7.03.15).