

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

**Зин Мое**

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

Раздел	Название раздела	Стр.
	<b>Введение</b>	5
	Актуальность предмета исследования	5
	Состояние освоенности предмета исследования	5
	Цель и задачи исследования	6
	Научная новизна	7
	Практическая значимость	7
	Концепция и методы исследования	8
	Положения, выносимые на защиту	9
	Характер достоверности результатов исследования	9
	Апробация результатов исследования	9
Гл. 1	<b>Литературный обзор</b>	11
1.1	Общая характеристика активных углей	11
1.2	Пористая структура активных углей промышленного производства	13
1.3	Некоторые закономерности адсорбции	14
1.4	Сфера использования и свойства активных углей	18
1.5	Практика промышленного производства активных углей	19
1.6	Агенты углеадсорбционного обезвреживания потоков, поступающих в окружающую среду	24
1.7	Растительные отходы как сырье для производства активных углей и использование полученных адсорбентов для очистки производственных выбросов и сбросов	29
1.8	Культура манго и проблемы, связанные с переработкой ее плодов	47
Гл. 2	<b>Объекты и методы исследования</b>	53
2.1	Сырье и его характеристика	53
2.2	Объекты углеадсорбционной обработки	56
2.2.1	Сточные воды АО «Москокс»	56
2.2.2	Модельные жидкофазные системы	58
2.2.2.1	Растворы ионов тяжелых металлов	58
2.2.2.2	Система «вода – пленка дизельного топлива»	58
2.2.2.3	Водный раствор желатина	58
2.2.3	Модельные паровоздушные смеси углеводородов	59
2.3	Экспериментальные установки и методики	59
2.3.1	Установка карбонизации сырья	59
2.3.2	Установка активации карбонизата водяным паром	60

1	2	3
2.3.3	Установка изучения кинетики и равновесия в системе «паровоздушная смесь – активный уголь»	62
2.3.4	Термографические исследования	63
2.3.5	Контакт и разделение фаз при оценке растворимости в воде углеродных материалов и углеадсорбционной обработке сточных вод	64
2.4	Аналитические средства и методики	64
2.4.1	Приемы оценки технических характеристик	64
2.4.2	Газохроматографическое определение органического углерода в воде	64
2.4.3	Приемы оценки пористой структуры	65
2.4.4	Особенности оценки результатов выполненных измерений и их достоверность	65
Гл. 3	<b>Разработка основ технологии активных углей на базе оболочек семян манго и исследование свойств целевых и побочных продуктов</b>	67
3.1	Подготовка и исследование сырья	67
3.2	Обоснование рациональных условий пиролиза сырья	74
3.3	Общая характеристика карбонизата	78
3.4	Обоснование рациональных условий активации карбонизата водяным паром	83
3.5	Технические характеристики активного угля	87
3.6	Побочные продукта операций пиролиза и активации	94
3.6.1	Конденсат пиролиза	94
3.6.2	Конденсат активации	95
3.6.3	Газы пиролиза	96
3.6.4	Газы активации	97
3.7	Прикладные свойства активного угля паровой активации	98
3.7.1	Ионообменные свойства активного угля на базе оболочек семян манго	98
3.7.2	Обработка жидкофазных объектов	94
3.7.2.1	Очистка стоков АО «Москокс»	94
3.7.2.2	Осветление растворов желатина	100
3.7.2.3	Фиксация плавающих пленочных нефтепродуктов	102
3.7.3	Очистка воздуха от паров летучих органических растворителей	105
3.7.4	Возможности модернизации активного угля путем химической активации сырья и оценка свойств ее целевых продуктов	108
3.7.4.1	Удаление ионов тяжелых металлов	121

1	2	3
Гл. 4	<b>К технико-экономической оценке разработанной технологии</b>	123
4.1	Предпосылки и условия организации производства	123
4.2	Предлагаемая аппаратурно-технологическая схема	123
4.3	Описание эксплуатации аппаратурно-технологической схемы	124
4.4	Технико-экономические оценки	126
	Выводы	131
	Список использованной литературы	132

## **Введение**

### **Актуальность предмета исследования**

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

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

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

### **Состояние освоенности предмета исследования**

Данные немногочисленных источников доступной научно-технической информации свидетельствуют о том, что потенциально охарактеризованные отходы могут служить сырьем для получения активных углей достаточно

высокого качества, пригодных, в частности, для очистки водных растворов от органических загрязняющих веществ, красителей и ионов тяжелых металлов. При этом во всех публикациях охарактеризованы методы химической активации этого сырья и отсутствует информация о получении из него активных углей пиролизом с последующей активацией его целевых продуктов водяным паром, хотя такая технология проще и доступнее в условиях Мьянмы, так как не сопряжена с образованием «хвоста» в виде сточных вод, требующих очистки.

### **Цель и задачи исследования**

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

Обеспечение названной цели связано с необходимостью решения следующих задач:

- термографическое исследование отходов с выявлением особенностей их деструкции и нижней границы термического воздействия на них при пиролизе;
- установление оптимальных условий пиролитической обработки отходов и активации полученного карбонизата водяным паром;
- экспериментальная оценка величин технических характеристик, поглотительной способности, пористой структуры и выхода целевых продуктов стадий пиролиза и активации, состава и свойств их побочных продуктов;
- выявление сопоставительной эффективности применения полученных адсорбентов в решении задач очистки и обезвреживания производственных выбросов и сбросов;
- оценка рациональности приемов химической активации отходов с установлением эффективности прикладного использования ее целевых продуктов;
- ориентировочная технико-экономическая оценка гипотетического производства активных углей на базе оболочек семян манго мощностью 50 тонн в год.

## **Научная новизна**

В работе на базе сырьевых материалов в виде оболочек семян манго впервые:

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

## **Практическая значимость:**

- показана принципиальная возможность использования оболочек семян манго для получения активных углей и разработаны основы технологии их производства путем пиролиза сырья и активации полученного карбонизата водяным паром;
- оценены величины выхода и технических характеристик целевых и побочных продуктов операций пиролиза и активации, сведены их материальные балансы и сформулированы возможные направления использования и обезвреживания побочных продуктов;
- установлено, что особенности очистки полученным активным углем сточных вод, содержащих ансамбль загрязняющих примесей, диктуют

необходимость интенсивного перемешивания фаз и лимитирования длительности их контакта, связанного с проявлением заместительной сорбции поглощаемых веществ;

- способ получения активного угля, обеспечивающего повышенную эффективность осветления растворов желатина, защищен патентом Российской Федерации;

- с привлечением низкотемпературной адсорбции азота определенны параметры пористой структуры карбонизата и активного угля на базе названных отходов;

- обоснована целесообразность использования метода хлорцинковой активации для переработки охарактеризованного сырья на углеродные адсорбенты и вскрыты его основные закономерности;

- предложена аппаратурно–технологическая схема и выполнено ориентировочное технико-экономическое обоснование разработанной технологии, свидетельствующее об экономической целесообразности ее организации.

### **Концепция и методы исследования**

Концепция исследования обусловлена его направленностью и данными обзора доступных источников литературы, обусловившими постановку его конкретных задач. Образец сырья отобран на одном из консервных предприятий столицы Мьянмы. Эксперимент по термической обработке исследуемых материалов проведен на типичных лабораторных установках, оснащенных устройствами для контроля и регулирования рабочих параметров. Оценка свойств перерабатываемых материалов и побочных продуктов выполнена с использованием термографии, типичных для адсорбционных измерений аналитических методик, пружинных весов с кварцевой спиралью и фиксацией ее растяжения катетометром КМ-6, низкотемпературной адсорбции азота и газовой хроматографии.



## **Положения, выносимые на защиту**

- итоги выполненных термографических исследований;
- оптимальные условия пиролиза отходов (в том числе импрегнированных хлоридом цинка) и паровой активации его целевого продукта, обуславливающие оптимальное сочетание выхода и свойств целевых продуктов обеих операций;
- величины выхода, технических показателей, параметров пористой структуры и сорбционной способности целевых продуктов переработки сырья;
- результаты аналитических исследований сырья и побочных продуктов его переработки;
- данные о сопоставительной эффективности использования полученных углеродных материалов в решении задач очистки сбросов и выбросов;
- аппаратурно-технологическое оформление предлагаемой технологии активных углей и итоги ее технико-экономического обоснования применительно к периодическому процессу производства.

## **Характер достоверности результатов исследования**

Достоверность полученных в работе результатов обусловлена точностью измерений, выполненных с использованием аналитических весов и методик, являющихся государственными стандартами, а также современного оборудования центра коллективного пользования университета. Полученные результаты сопоставимы с таковыми результатами из доступных литературных источников. Расхождения в выполненных определениях в основном составили от 0,2 до 11,6 %. Некоторые их превышения обусловлены трудно управляемыми явлениями пылеобразования, спекания, коррозионного износа и сложностью сепарации получаемых углеродных материалов от продуктов коррозии.

## **Апробация результатов исследования**

Результаты выполненного исследования доложены и обсуждены в рамках международных конференций и конгрессов «Успехи в химии и химической технологии» МКХТ-2017-2018 (М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева), Всероссийской

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

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1. Общая характеристика активных углей

Активные угли являются высокопористыми (удельная поверхность ~500–2000 м<sup>2</sup>/г) углеродными телами, получаемыми термической обработкой углеродсодержащего сырья, называемой активацией. Эти адсорбенты относят к группе графитовых тел [1-5]. Как и сажи, они являются разновидностью микрокристаллического углерода. Им свойственно турбостратное строение [1, 6–9], характеризующееся отсутствием трехмерной упорядоченности графитовых слоев. Результаты рентгенографических исследований, как следует из этих публикаций, указывают, что зародыши кристаллической решетки графита образуются уже на начальных стадиях процессов активации. Графитоподобные кристаллиты этих адсорбентов, как и у графита, представляют собой ансамбль плоскостей протяженностью 2–3 нм, образованных шестичленными кольцами. Отличие заключается в том, что свойственная графиту ориентация отдельных плоскостей решетки относительно друг друга здесь изменена: эти слои (плоскости) в активных углях беспорядочно смешены относительно друг друга и не совпадают в направлении, перпендикулярном их плоскости. Наряду с этим, межслоевое расстояние в кристаллитах активного составляет 0,344–0,365 нм, что больше, чем у графита (0,335 нм). Размер  $L_a$  кристаллитов в плоскости слоев обычно составляет 2,0–2,5 нм, хотя бывает и большим. Высота же  $L_c$  пачки слоев находится в пределах 1,0–1,3 нм [1, 10], что указывает на наличие 3–4-х параллельных углеродных слоев в графитоподобных кристаллитах активных углей.

Наряду с кристаллитами активные угли по данным рентгеновского анализа [1, 11] имеют от 1/3 до 2/3 аморфного углерода и гетероатомы, в том числе кислород.

Поглотительные, прочностные, теплофизические и другие свойства активных углей варьируют в достаточно широких пределах, что определяет способ их получения, определяющий характер структуры и поверхности этих адсорбентов

[6, 11]. Однако, хорошо активированные угли обладают некоторыми общими свойствами.

Хаотичное расположение графитовых кристаллитов и аморфного углерода в каждом фрагменте активных углей обуславливает необычную пористую структуру их неоднородной массы. Основываясь на совокупности происходящих в пористых телах адсорбционных явлений, известнейший специалист в рассматриваемой области – академик М.М. Дубинин предложил универсальную классификацию пор [12], разделяющую их совокупность на макро-, мезо- и микропоры.

Макропоры являются наиболее крупными. Их эффективные радиусы превосходят 100–200 нм, а удельная поверхность в активных углях составляет 0,5–2 м<sup>2</sup>/г. Эти поры в адсорбционно-десорбционных процессах служат крупными транспортными артериями для целевых и сопутствующих им компонентов. Величины адсорбционного поглощения в этих порах весьма малы, в связи с чем ими часто пренебрегают.

Эффективные радиусы мезопор составляют от 200–100 до 1,6–1,5 нм, а их удельные поверхности в активных углях, находясь обычно в пределах 50–90, у некоторых образцов достигают 300–400 м<sup>2</sup>/г. Адсорбция в развитой мезопористой структуре активных углей может быть весьма существенной вследствие последовательного формирования на поверхности этих пор располагающихся друг на друге адсорбционных слоев, завершающегося в итоге объемным заполнением пор по механизму капиллярной конденсации [11–13]. Мезопоры также служат транспортными каналами для молекул целевых компонентов.

Микропоры представляют собой наиболее мелкие (тонкие) полости в пористых телах. Их поперечники соизмеримы с таковыми поглощаемых молекул. Для характерной активных углей щелевидной формы микропор размеры их выражают полушириной  $x$  [11]. К этой разновидности пор относят поры с величинами  $x < 0,6–0,7$  нм, а также более крупные поры, называемые супермикропорами, у которых  $0,6–0,7 < x < 1,5–1,6$  нм.

## 1.2. Пористая структура активных углей промышленного производства

Обычно активные угли характеризуются наличием совокупности названных пор, хотя отдельные их разновидности могут и преобладать. В этой связи говорят о полимодальном характере пористой структуры этих материалов, относя их к адсорбентам смешанного типа [1, 15]. Наглядное представление о пористой структуре активных углей широкого назначения, производимых предприятиями СССР и России, дает информация, представленная в табл. 1 [16].

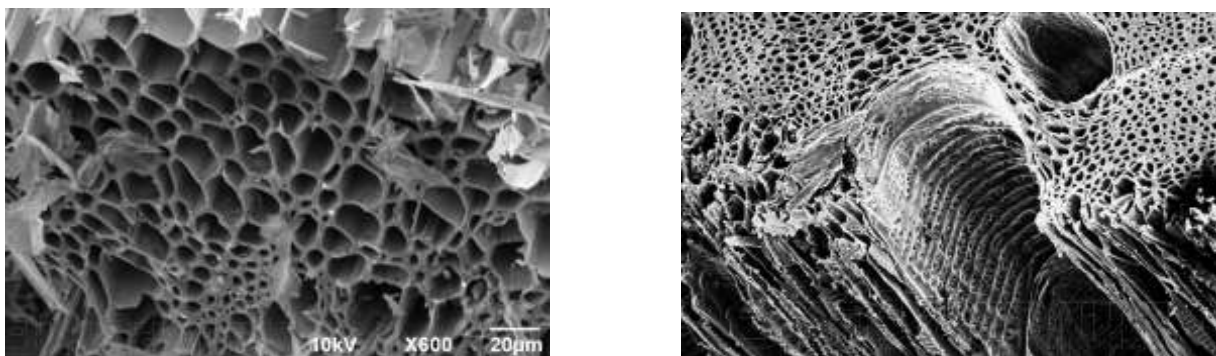
**Таблица 1**

Параметры пористой структуры промышленных активных углей

Марка угля	Объем пор, см <sup>3</sup> /г			
	суммарный	Макропор	мезопор	микропор
АГ-2	0,60-0,65	0,25-0,29	0,04-0,06	0,28-0,30
СКТ	0,83-0,95	0,26-0,29	0,18-0,19	0,40-0,48
АРТ	0,74-1,00	0,19-0,32	0,10-0,20	0,45-0,48
АГ-3	0,83-0,98	0,51-0,60	0,08-0,10	0,24-0,28

Наиболее характерная особенность адсорбции в супермикро- и микропорах активных углей – повышение энергии адсорбции относительно практически не пористой сажи. Эта особенность является следствием наложения друг на друга адсорбционных потенциалов противоположных стенок пор и обуславливает реализацию поглощения в этих порах путем их объемного заполнения [14].

Получение оптического изображения системы микропор активных углей до последнего времени остается невозможным. Использование даже электронной микроскопии позволяет различать поры с диаметром лишь около 10 нм (см. рис. 1). Меньшее разрешение обеспечивает растровая электронная микроскопия, хотя она и наглядно характеризует структуру поверхности отдельных фрагментов активных углей [1].



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

Использование рентгеноструктурного анализа дает определенную информацию о графитоподобной части структуры активных углей [17]. Она позволила, в частности, принять модель микропор активных углей, в соответствии с которой микропора представляет собой щелевидное образование, которое может быть заключено в прямоугольный параллелепипед со сторонами  $2b$ ,  $2c$  и  $2x$  (где  $x$  – полуширина микропоры) [14].

### **1.3. Некоторые закономерности адсорбции**

Концентрирование примесей из обрабатываемых сред в объеме сорбирующих пор является основным назначением активных углей. Адсорбционные процессы с участием газовой фазы преимущественно реализуют в динамических условиях, пропуская очищаемые потоки через стационарные слои зерен (гранул) поглотителей [11]. Динамическая активность последних согласно теоретическим моделям таких процессов [18-21] прямо пропорциональна их равновесной (статической) активности. Кинетические и аэродинамические факторы определяют лишь степень использования статической активности поглотителя в динамических условиях, величины которой обычно заключены в интервале 0,7–0,8. Поэтому наиболее важным показателем качества адсорбентов, в том числе активных углей, является равновесная величина поглощения целевого компонента в конкретных условиях [22]. Наиболее удовлетворительно равновесие адсорбции на активных углях различной пористой

структуры описывает теория объемного заполнения микропор, разработанная в трудах М.М. Дубинина и его школы [14, 19–21].

В соответствии с представлениями этой теории, изотермы адсорбции различных адсорбатов микропористыми поглотителями являются подобными. Данный тезис находится в основе ее общего уравнения, называемого уравнением Дубинина-Радушкевича [23-24]:

$$\frac{w}{w_0} = \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (1)$$

где  $W$  - текущая величина адсорбции, выраженная через объем жидкого адсорбтива, см<sup>3</sup>/г;  $W_0$  - предельный объем адсорбционного пространства, см<sup>3</sup>/г;  $A$  – дифференциальная мольная работа адсорбции (параметр, характеризующий размер микропор);  $\beta$  - коэффициент подобия, представляющий собой отношение характеристических энергий адсорбции стандартного и рассматриваемого паров;  $E_0$  – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара (обычно бензола).

Квалифицированное использование уравнения 1 предусматривает описание адсорбционного равновесия в области малых и средних относительных давлений ( $p/p_s = 1 \cdot 10^{-4} \div 0,4$ ) паров целевого компонента на адсорбентах с однородной микропористой структурой.

Более общее уравнение изотермы адсорбции на микропористых адсорбентах предложено Дубининым М.М. и Астаховым В.А. [25]:

$$\frac{w}{w_0} = \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (2)$$

Уравнение 1 в этой связи представляет собой частный случай уравнения 2 при  $n = 2$ .

В производственной практике широко используют активные угли с неоднородной микропористой структурой. Их получают активированием до высоких степеней обгара (> 50 %) некоторых карбонизатов, используя ряд неорганических добавок. Для продуктов такого производства изотермы

адсорбции паров бензола хорошо описывает двучленное уравнение Дубинина-Радускевича, позволяющее учесть двух однородных микропористых структур с параметрами  $W_{o1}$  и  $E_{o1}$  и  $W_{o2}$  и  $E_{o2}$  [11, 26-27]:

$$W = W_{o1} \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_{o1}} \right)^2 \right] + W_{o2} \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_{o2}} \right)^2 \right] \quad (3)$$

Именно это уравнение явилось основанием для названного выше разделения микропор на собственно микропоры и супермикропоры [28].

В целом структурная неоднородность микропор в активных углях имеет непрерывный характер. Стекли Х.Ф. и Дубинин М.М., приняв формирование микропор в соответствии со случайным законом, предложили уравнение их нормального распределения по размерам [29]:

$$\frac{dW_o}{dx} = \left( \frac{W_{o0}}{\delta\sqrt{2\pi}} \right) \cdot \exp \left[ \frac{-(x-x_0)^2}{2\delta^2} \right] \quad (4)$$

где  $W_{o0}$  – общий объем микро- и супермикропор;  $\delta$  - дисперсия, характеризующая ширину распределения пор;  $x_0$  – полуширина микропор для максимума кривой распределения.

Последнее уравнение в совокупности с уравнением 2 позволило получить выражение 5 для адсорбентов с неоднородными микропористыми структурами, называемое термическим уравнением адсорбции теории объемного заполнения микропор. В интегральной форме оно имеет вид:

$$W = \left( \frac{W_{o0}}{\delta\sqrt{2\pi}} \right) \cdot \int_0^\infty \exp \left[ \frac{-(x-x_0)^2}{2\delta^2} \right] \cdot \exp(-mx^2A^2) dx \quad (5)$$

Интегрирование уравнения 5 приводит к выражению, известному как уравнение Дубинина-Стекли:

$$W = \left( \frac{W_{o0}}{2\sqrt{1}} + 2m\delta^2A^2 \right) \cdot \exp \left[ \frac{-(mx_0^2A^2)}{(1 + 2m\delta^2A^2)} \right] x \cdot \left[ 1 + \exp \left( \frac{x_0}{\delta\sqrt{2}\sqrt{1 + 2m\delta^2A^2}} \right) \right] \quad (6)$$



Параметр  $x_0$  уравнения 6 связан с характеристической энергией адсорбции стандартного пара ( $E_0$ ) соотношением  $K = E_0/x_0$ , где постоянную  $K$  называют энергетической характеристикой микропор [19, 30]. Имеется ряд способов расчета  $K$  и геометрического размера микропор [31].

Выполненными исследованиями [32] установлена хорошая точность описания уравнениями теории объемного заполнения микропор изотерм адсорбции активными углями паров бензола, этилхлорида и других веществ при относительных давлениях  $p/p_s = 1 \cdot 10^{-4} \div 0,3$  при 293 К и постоянном значении  $K = 10$  кДж·нм/моль.

Развивая теорию объемного заполнения микропор, Поляков Н.С. и Петухова Г.А. предложили уравнение равновесной адсорбции паров, игнорирующее конкретную модель микропор [33-35]. Это уравнение включает три параметра пористой структуры и пригодно для описания равновесия адсорбции на активных углях с микропорами V-образной, щелевидной, полусферической и других видов форм.

В практике расчетов (применительно к решению задач получения и использования адсорбентов) параметров микропористой структуры активных углей по полученным стандартным методом [36] изотермам адсорбции ими паров бензола преимущественно используют уравнение 6 и уравнения 2 и 3 в виде выражений [37]:

$$a = \left(\frac{W_0}{V}\right) \left[ -\exp B T^2 \left( \lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \right] \quad (7)$$

для активных углей с узким распределением микропор и

$$a = \left(\frac{W_{01}}{V}\right) \left[ -\exp B_1 T^2 \left( \lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \right] + \left(\frac{W_{02}}{V}\right) \left[ -\exp B_2 T^2 \left( \lg \frac{P_s}{P} \right)^2 \right] \quad (8)$$

для активных углей с широким распределением микропор ( в обоих уравнениях  $a$  – равновесная величина адсорбции при давлении  $p$ , ммоль/г;  $W_0$  – предельный объем адсорбционного пространства, см<sup>3</sup>/г;  $V$  – мольный объем бензола (0,088

$\text{см}^3/\text{ммоль}$  при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ );  $T$  – температура,  $\text{K}$ ;  $p_s$  – давление насыщенного пара бензола при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $p$  – равновесное давление пара бензола при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $W_{o1}$  и  $B_1$  – параметры микропор;  $W_{o2}$  и  $B_2$  – параметры супермикропор).

#### **1.4. Сфера использования и свойства активных углей**

Как пористые поглотители, активные угли обладают уникальными физико-химическими свойствами. Среди них наиболее важными являются большая емкость, гидрофобность, стабильная поглотительная способность, минимальное каталитическое воздействие на объекты обработки, значительная прочность. Эти качества определяют крайне широкий спектр областей использования активных углей и весьма значительные объемы их производства, достаточно полное представление о которых дает ряд монографий [1, 26, 36, 38-42]. Наиболее важные для практического использования характеристики активных углей, выпускаемых российскими заводами, могут быть найдены в справочниках и каталогах [4, 16, 37, 43].

#### **1.5. Практика промышленного производства активных углей**

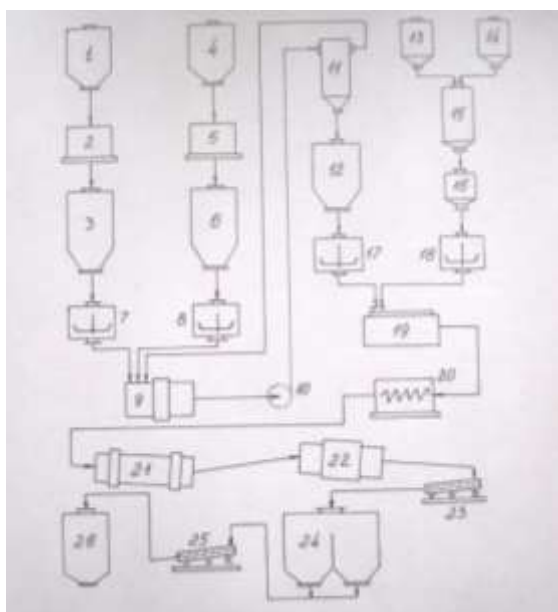
Периодом активного развития промышленных технологий активных углей является первая четверть XX века. В это же время появляются первые публикации по производству активных углей. Наиболее заметной среди них является монография О. Кауша [44], отражающая, однако, лишь сведения о существовании многочисленных патентов в этой области. Первая серьезная попытка системного изложения промышленных технологий активных углей принадлежит перу Плаченова Т.Г. [45].

Согласно одному из последних опубликованных в России специализированных каталогов и справочников [43] отечественная промышленность РФ выпускает гранулированные, дробленые и порошковые активные угли на основе различного сырья. Для получения активных углей типа АГ (АГ-3, АГ-5, АГ-3у, АГ-3П, АГ-ПР, УСК-5) используют измельченное

каменноугольное сырье (слабоспекающийся каменный уголь и каменноугольный полукокс или карбонизат) и связующее (каменноугольную и препарированную лесохимическую смолы). Эти угли выпускают в виде гранул определенного фракционного состава.

Существо технологии их производства [27, 46] отражает схема рис. 2.

1, 3, 4, 6, 12, 26 – бункеры; 2, 5 – дробилки; 7, 8 – дозаторы по массе; 9 – мельница шаровая; 10 – вентилятор; 11 – система осаждения пыли; 13, 14 – расходные емкости; 15, 16 – емкости для приготовленной смеси смол; 17, 18 – дозаторы по объему; 19 – смеситель; 20 – гранулятор шнековый; 21 – печь карбонизации; 22 – барабан-охладитель; 23, 25 – вибросита; 24 – печь активации.



**Рис. 2.** Принципиальная

технологическая схема производства

активных углей типа АГ:

В соответствии с этой схемой аккумулированный в бункере 1 каменный уголь направляют в зубчатую дробилку 2. Продукт дробления с размером кусков до 30 мм собирают в расходную емкость 3. Полукокс из бункера 4 направляют на дробление в зубчатую дробилку 5, собирая продукт дробления в бункере 6. Посредством дозаторов 7 и 8 дробленые каменный уголь и полукокс из бункеров 3 и 6 в массовом отношении 30:70 направляют в шаровую мельницу 9, где смесь измельчают до пылевидного состояния. Циркулирующим потоком воздуха, создаваемым вентилятором 10, пылевидный продукт измельчения направляют в систему пылеосаждения 11 (включающую сепаратор, циклон и электрофильтр), где уловленную пыль (ее дисперсный состав характеризуется остатком на сите с полотном № 009 не более 1 %) аккумулируют в бункере 12.

Сырье для приготовления связующего – лесохимическую и каменноугольную смолы хранят в обогреваемых емкостях 13 и 14. При

приготовлении связующего их подают в объемном отношении 70 и 30 % в емкость 15, поддерживая в ней глухим паром температуру на уровне 50-57° С. Приготовленное связующее перекачивают в рабочую емкость 16. Пылевую смесь каменного угля и полукокса из бункера 12 и смесь смол из емкости 16 посредством объемных дозаторов 17 и 18 подают в лопастной смеситель 19. Одновременно в последний вводят воду, обеспечивая в итоге состав сырьевой композиции, включающий в % по массе 63-72 технологической угольной пыли, 20-25 смеси смол и 6-8 воды. Перемешанную до состояния однородной пасты композицию подают в шнековый пресс-гранулятор 20. Здесь ее продавливают через фильеры с диаметром отверстий 1,0-1,8 мм (в зависимости от получаемой марки активного угля), получая в итоге сырцовые («сырые») гранулы, которые направляют на карбонизацию во вращающуюся печь 21. Операцию карбонизации реализуют при температуре газовой фазы внутри печи 900-1000°С, обеспечивая нагрев гранул до 500-600°С. Целевой продукт карбонизации с содержанием летучих веществ до 11 % (масс.) охлаждают в барабане 22.

Охлажденные карбонизированные гранулы подают на вибросито 23, где выделяют целевую фракцию, которую передают на активацию в печь МПА 24. Эту операцию осуществляют с использованием парогазовой смеси (расход водяного пара 6,5-10,0 кг на 1 кг активного угля) при 850-950°С. Выгружаемый из печи целевой продукт охлаждают и подвергают грохочению на аппарате 25 с выделением товарного продукта, который направляют в бункер 26 для последующих расфасовки и затаривания.

Технологии активных углей общехозяйственного назначения имеют определенные отличия (касающиеся и сырьевых материалов) от охарактеризованной выше.

Так гранулированные (диаметр гранул 4-5 мм) активные угли типа АР (марок А, Б и В) производят из измельченного каменноугольного сырья с использованием в качестве связующего лесохимической смолы. Ключевые операции производства – пастоприготовление, грануляция, сушка при 150-250 °С,

карбонизация при 550-600 °С и парогазовая активация (расход пара 6-8 кг на 1 кг выгружаемого активного угля) при 850-980 °С [47].

На каменноугольной основе получают и дробленые активные угли, используя два приема: либо активируют исходное дробленое угольное сырьё, производя обычно крупнозерненую (1-5 мм) продукцию, либо дробят гранулированные активные угли, получая целевые продукты в виде мелких (0,2-1,5 мм) зерен.

Дроблёные активные угли типа ДАУ (зерна поперечником 1-5 мм) получают из каменного угля марки СС Кузнецкого бассейна его карбонизацией при 500-700 °С и парогазовой активацией при 850-980 °С [48].

Дроблёные активные угли типа КАД-йодный (зерна поперечником 1-5 мм) готовят из каменноугольного полукокса его парогазовой активацией (удельный расход пара составляет 6-8 кг на кг целевого продукта) при 900-980°С [49].

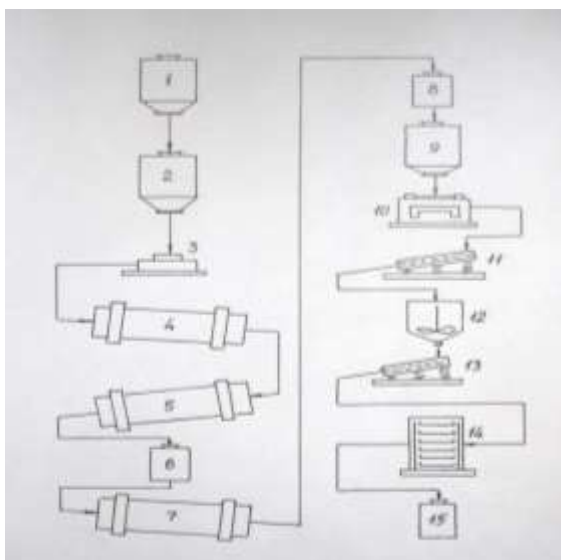
Дроблёные активные угли типа АД (марок 2, 4 и других) получают дроблением (до частиц размером 0,3-0,5 или 0,1-0,3 мм) гранулированных активных углей типа АГ-3 и АГ-ПР [50].

Промышленность производит и порошковые (размер частиц менее 100 мкм) активные угли на каменноугольной основе – КАД-молотый, УАФ, УАМ – путём помола как гранулированных (АГ-3 в случае УАФ и УАМ), так и дробленых (КАД-йодный в случае КАД-молотый) активных углей [51].

На древесной основе в России изготавливают зерновые с размером частиц 1,0-3,6 мм (марок БАУ-А, БАУ-А<sub>ц</sub>, БАУ-МФ) и порошковые с размером частиц менее 100 мкм (марок ОУ-А и ОУ-В) активные угли. Для получения зернёных активных углей используют древесный уголь-сырец из твердолиственных пород древесины (преимущественно из березовой), который подвергают парогазовой активации (расход водяного пара на печь 15-20 кг в час) при 850-900°С [52]. Активные угли марок ОУ-А и ОУ-В готовят помолом подрешетных продуктов отсева активных углей марки БАУ. Для ряда целей получают активный уголь марки ОУ-Б. При его производстве активный уголь ОУ-А обеззоливают его обработкой кислотными растворами с последующей отмывкой водой.

На основе торфа или его смесей с другими углеродсодержащими материалами российские предприятия производили гранулированные активные угли типа СКТ. Продукты этой серии (активные угли СКТ, СКТ-3, СКТ-6А, АРТ и других марок) имеют диаметр гранул 1-5 мм (в зависимости от марки). При их изготовлении названное сырьё пропитывают сернистым калием с получением однородной пасты. Последнюю гранулируют. Гранулы термически обрабатывают (прокаливают), после чего из них удаляют отмывкой остатки химических добавок и минеральных примесей, а затем высушивают. Высушенные гранулы подвергают парогазовой активации [53]. В производстве активных углей СКТ, имеющих более высокие показатели суммарной пористости и объема микропор (СКТ-3, СКТ-6А, АРТ-1), при прокалке сырых гранул используют водяной пар (1-2 кг на кг активного угля).

Из синтетического полимерного сырья получают уникальные по техническим характеристикам и свойствам активные угли типа ФАС. Их технология, иллюстрируемая схемой рис. 3, характеризуется ступенчатой карбонизацией сырья [54].



**Рис. 3.** Принципиальная технологическая схема получения активного угля марки

ФАС:

1, 2, 9 – бункеры; 3 – питатель; 4, 5 – электрические барабанные печи карбонизации; 6, 8 – барабанные емкости; 7 – барабанная печь активации; 10 – магнитный сепаратор; 11, 13 – виброгрохоты; 12 – реактор с мешалкой;

14 – сушилка; 15 – емкость товарного продукта

В соответствии с рис. 2 сырьевые гранулы фурфурольного сополимера ГФС из бункера 1 подают в расходный бункер 2, откуда посредством питателя 3 их направляют в первую печь карбонизации 4. В этой печи гранулы обрабатывают в зонах нагрева с последовательно увеличивающейся до 300 (первая зона), 420

(вторая зона) и 470°C (третья зона) температурой. Поступающие из печи 4 гранулы направляют во вторую печь карбонизации 5, где их также обрабатывают в трех зонах с последовательно возрастающей (520, 700 и 870°C) температурой. Карбонизованные гранулы, выгружаемые из печи 5, аккумулируют в герметично фиксируемую к последней барабанную емкость 6. Эту емкость при заполнении отсоединяют, закрывая заглушкой, и направляют к печи активации. Активацию карбонизованных гранул осуществляют в печи 7 при  $850\pm 20^\circ\text{C}$  в течение 15-20 часов водяным паром (расход 2,7 кг в час на печь) и диоксидом углерода (расход 1,88 кг в час на печь) [55].

Активный продукт выгружают из печи 7, аккумулируют в барабанной емкости 8 и затем подают в бункер-накопитель 9. Содержимое последнего через магнитный сепаратор 10 для отделения окалины дозированно направляют на виброгрохот 11, где выделяют кондиционную фракцию (1-3 мм) продукта. Эту фракцию загружают в снабженный мешалкой реактор 12, где активный уголь отмывают дистиллированной водой при перемешивании в течение 6-8 часов. После отмывки гранулы отделяют от воды на виброгрохоте 13 и обезвоживают в сушилке 14 при 110-115°C в течение 1,5-2-х часов. Готовый сферической формы гранул активный уголь ФАС затаривают в десятилитровые бидоны 15 из нержавеющей стали.

Охарактеризованные технологии активных углей промышленного производства охватывают более 98 % их тоннажа и более 90 % их номенклатуры [27]. Другие технологии активных углей представляют собой малообъемные и опытные производства, где в качестве сырья используют каменные угли различной степени метаморфизма, торф, древесину, некоторые синтетические полимеры, смолы, карбиды металлов, отходы различных предприятий [56–61] и другие материалы. Среди них особую группу представляют собой достаточно многочисленные отходы производства [62–74]. В ряде случаев такие технологии имеют существенные отличия от охарактеризованных выше.

## **1.6. Агенты углеадсорбционного обезвреживания потоков, поступающих в окружающую среду**

Для обработки производственных выбросов и сбросов используют достаточно широкий ансамбль углеродных сорбционно-активных материалов.

В работе [75] проведено исследование сорбции гербицида 2,4-Д из почвы двумя марками активированных углей. Эффект сорбции оценен по содержанию гербицида в жидкой фазе почвы и его токсическому действию на рост корней растения нут (*Cicer arietinum*).

Авторами работы [76] изучена сорбция цианидных комплексов золота, серебра, меди, ртути, никеля, кобальта, железа, цинка и кадмия активными углями. Получены изотермы сорбции вышеуказанных металлов из многокомпонентных растворов при различных концентрациях свободного цианида. Исследованы закономерности сорбции из поликомпонентных растворов. Построены ряды селективности сорбции цианидных комплексов металлов активными углями при варьировании концентрации свободного цианида.

В статье [77] изучена динамика сорбции органического красителя «метилового оранжевого» из водного раствора на углеродных сорбентах. Выявлено, что процесс поглощения на углеродных нанотрубках протекает во внешнедиффузионном режиме, тогда как на активных углях преобладает диффузия в зерне сорбента. Отмечено, что для всех углеродных сорбентов имеет место химическое взаимодействие красителя с функциональными группами поглотителя. Оценены константы скорости реакции

Кинетика адсорбции кислород-, азот- и хлорсодержащих органических соединений различными активными углями изучена в работе [78]. Здесь показано, лимитирование процесса внешним массопереносом. Рассчитаны коэффициенты массопереноса органических веществ в соответствующих системах «водный раствор - активный уголь». Изучена также динамика адсорбции индивидуальных веществ и их смеси из водных растворов адсорбентами различного типа.



Возможность регенерации активных углей после адсорбции смеси пиридина и фенола из органоминеральных сточных вод коксохимических предприятий исследована в работе [79]. Здесь показано, что более высокая эффективность восстановления адсорбционной ёмкости адсорбентов достигается при использовании низкотемпературной термической регенерации воздухом. А в работе [80] представлены результаты исследований биохимической регенерации промышленных активных углей, насыщенных фенолом, консорциумом микроорганизмов, выделенным из поверхностных вод. Приведены характеристики образцов регенерированных углей. Показано, что время проведения процесса биорегенерации зависит от степени загрязнённости адсорбентов фенолом и варьируется от 6 до 13 суток. Сорбционная ёмкость восстанавливается на 90-98 %.

В работе [81] приведено сравнение эффективности очистки сточной воды Московского коксогазового завода активным углём, модифицированным гидроксидом калия, и промышленным углем. Показано, что за счет более развитой структуры сорбирующих пор трехкратное снижение показателя химического потребления кислорода (ХПК) достигается в 1,5 раза быстрее в случае использования модифицированного угля.

Факторы, определяющие эффективность очистки от хрома (VI) сточных вод гальванического производства с использованием активного угля на торфополимерной основе изучены в работе [82].

Углеадсорбционное удаление токсичной органики из производственных стоков охарактеризовано в работе [83].

Результаты изучения основных физико-химических свойств, пористой структуры и сорбционных характеристик образцов опытно-промышленных партий дробленых и гранулированных активных углей марок АГ-3, АГ-5 и ДАУ на основе каменных углей марки «Т», полученных на опытной установке одного из производственных предприятий г. Перми, представлены в работе [84]. Здесь выполнена оценка эффективности полученных адсорбентов при очистке растворов, моделирующих сточные воды, и установлено влияние на

сорбционную активность параметров их пористой структуры и физико-химических свойств.

Сведения по поведению активных углей, полученных из сырьевых угольных концентратов и шихты для коксования на их основе, используемых на ОАО «Москокс», при очистке сточных вод предприятия приведены в работе [85]. Здесь охарактеризованы методики и результаты проведенных экспериментов и выполнен анализ полученных данных. Предложены методика эксплуатации и аппаратное оформление установки очистки сточных вод с применением полученных адсорбентов. Выполненные исследования открывают возможность реализации практически безотходных процессов переработки сырья для коксования на углеродные адсорбенты и глубокой очистки с их использованием сточных вод предприятия.

В статье [86] установлена возможность улучшения поглотительной способности и пористой структуры промышленных активных углей за счет модифицирования  $\epsilon$ -капролактамом (КЛ). Его использование как модификатора обеспечивает возможность целенаправленно регулирования удельной поверхности и объема мезопор адсорбента. При этом изменяется химический состав поверхности адсорбентов и, вследствие этого, их адсорбционные свойства. Процесс проведен в три этапа. На первом этапе уголь пропитывают водным раствором КЛ и прокаливают при 300 °С на воздухе. На втором этапе импрегнированный уголь пиролизуют в токе аргона при 900 °С. Третий этап представляет собой парогазовая активация полученных адсорбентов при 900 °С. После каждого этапа определены параметры пористой структуры полученных материалов по адсорбции азота и их адсорбционные характеристики по отношению к бензолу, йоду,  $\epsilon$ -капролактаму и сульфату меди ( $\text{CuSO}_4$ ) в водных растворах. При модифицировании образцов с содержанием  $\epsilon$ -капролактама 2 % имело место увеличение мезопор на 100 % по сравнению со свежим углем АГ-ОВ-1. При этом возрастает адсорбция: бензола на 50 %, йода на 20 %,  $\epsilon$ -капролактама более чем на 30 %, ионов меди (II) более чем на 70 % по сравнению с адсорбцией этих веществ на свежем угле.

Способ получения указанных модифицированных адсорбентов не имеет аналогов за рубежом, запатентован и может использоваться в промышленности. В качестве исходных возможно использование недорогих промышленных углей. Могут быть получены углеродные адсорбенты с заданными структурными и адсорбционными свойствами.

Результаты исследований свойств активных углей, полученных по технологии ускоренного формирования пористой структуры углеродных адсорбентов, представлены в работе [87]. Новизна этой информации состоит в том, что неорганический активатор (гидроксид калия) вводился как в угольно-смоляную пасту, так и в связующее вещество. Полученные активные угли обладали улучшенными характеристиками по сравнению с отечественным и зарубежным аналогами, что говорит об их перспективности в области защиты биосферы и при решении промышленных задач.

Пористая структура активных углей формируется, как подчеркнуто в работе [88], из углеродсодержащего сырьевого материала на технологическом переделе - карбонизации. Здесь подчеркнуто, что процесс карбонизации (пиролиза) определяется многими параметрами, основными из которых являются: скорость поднятия температуры, конечная температура пиролиза, время изотермической выдержки, химический состав атмосферы реактора и другие факторы.

В работе [89] методом мессбауэровской спектроскопии изучены состав и размеры железосодержащих частиц, образующихся в порах активного угля в процессе термообработки в атмосфере водорода. Адсорбционным методом изучено изменение пористой структуры активного угля в результате катализируемой железом реакции гидрогенизации углерода. Обнаружено, что при одинаковых значениях обгара размеры пор, образующихся в адсорбенте при активировании, увеличиваются для образца с большим содержанием железа и с большими размерами частиц катализатора.

Для получения высокоэффективных углеродных адсорбентов, как указано в работе [90], могут быть использованы различные виды сырья. Проведенные авторами исследования показали, что возможно получение активных углей с

развитой пористой структурой при пиролизе черного щелока с использованием гидроксида натрия в качестве активирующего агента.

Определенную информацию об очистке стоков с использованием активных углей представляют данные работ [11, 27, 91-95].

Активные угли используют и в многочисленных процессах предупреждения поступления в атмосферный воздух паров различных органических соединений при решении задач рекуперации и санитарной очистки [11, 27, 96]

Эффективность сероочистки природного газа, как отмечено в работе [97], во многом определяется чистотой используемых для этого аминовых растворов. При этом удаление из этих растворов высокомолекулярных примесей всецело зависит от качества активного угля, используемого для их очистки. С другой стороны, отработанные угли вывозят на свалку, что ухудшает как экономику процесса сероочистки, так и создает проблемы загрязнения литосферы. Авторы провели оценку новых высокопрочных активных углей для очистки аминовых растворов, а также разработали технологию реактивации отработанного угля, позволяющую его многократное повторное использование с названной целью.

В работе [98] представлены основные адсорбционные, структурные и текстурные характеристики углеродных сорбентов различного происхождения: порошковых древесных активированных углей ОУ-А (исходного и модифицированного целлюлозным полиэлектролитом), волокнистого активированного угля АУТ-МИ и терморасширенного графита, интеркалированного серной кислотой. Установлено, что в соответствии с характеристиками пористой структуры и величиной удельной поверхности наибольшей адсорбционной способностью по отношению к водорастворимым маркерам (йоду и метиленовому голубому), а также анионным поверхностно-активным веществам обладают древесный и волокнистый активированные угли. Модификация поверхности угля полимером, содержащим анионогенные группы, способствует повышенной адсорбции положительно заряженных молекул красителя метиленового голубого.

Сведения о типах активных углей, новых способах их получения и применения при решении экологических задач, в том числе задач подготовки воды с целью удаления органических веществ разных классов приведены в работе [99].

### **1.7. Растительные отходы как сырье для производства активных углей и использование полученных адсорбентов для очистки производственных выбросов и сбросов**

Информация об использовании отходов растительного сырья для производства углеродных адсорбентов различного качества, довольно многочисленная, в доступной научно-технической литературе.

Так, например, в работе [100] отмечено, что активные угли, как универсальные адсорбенты с оптимальными сорбционными свойствами, широко используют при извлечении химических веществ из водных растворов. Однако производство и регенерация активированных углей торговых марок по-прежнему дороги, в связи с чем важность производства активных углей с использованием дешевых видов сырья и методов их получения остается актуальной.

В выполненном исследовании использован одностадийный процесс химической активации с хлоридом цинка для получения активного угля из растительных отходов (РО), таких как древесные опилки (ДО), ростовое семя (РС) и семена кизила (СК). Изучено влияние параметров активации, таких как: температура карбонизации, коэффициент и время пропитки  $ZnCl_2$  на свойства конечных продуктов. Полученные активные угли характеризовали изотермами адсорбции азота при 77 К. Показана возможность получения активных углей с удельной поверхностью и поглотительной способностью по метиленовому голубому, достигающими  $1825 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $300 \text{ мг}/\text{г}$  соответственно.

Среди различных методов очистки сточных вод, как указано в работе [101], адсорбция считается одним из лучших благодаря ее дешевизне, универсальности и удобству реализации. В этой статье рассмотрено использование сельскохозяйственных отходов для абсорбции органических загрязнений из их

водных растворов. Основное внимание уделено получению активных углей из различных сельскохозяйственных отходов и их модификации. Наряду с этим исследована адсорбционная способность полученных адсорбентов по органическим примесям (таким как красители, нефтяные углеводороды, фармацевтические препараты, пестициды и другие органические вещества) и методы регенерации (десорбции) насыщенных поглотителей. Обобщены вопросы оптимизации условий приготовления активных углей и параметров адсорбционных процессов с использованием методологии поверхностной реакции (МПР). Кратко обсуждены механизмы адсорбции органических загрязняющих веществ.

В статье [102] представлен обзор существующих проблем утилизации и способов их получения.

Для активированных углей, полученных из сельскохозяйственных отходов в виде оболочек миндальных косточек (CAS) и апельсиновых корок (COP), в работе [103] оценена кинетика извлечения из водных растворов 2-пиколиновой кислоты. Установлено, что для ее описания хорошо подходит кинетическая модель псевдо-второго порядка. Определены константы скорости адсорбции:  $6,66 \cdot 10^{-4}$  и  $2,51 \cdot 10^{-5}$  мг/(г·мин) для CAS и COP соответственно. Для описания адсорбционного равновесия лучше подходит модель изотермы Ленгмюра, чем таковая Фрейндлиха. Максимальная адсорбционная способность по уравнению Ленгмюра составила 166,7 и 288,57 мг/г для УМО и УАК соответственно.

Перспективы применения сорбционных материалов на основе отходов переработки масличных и крупяных культур (гречихи и подсолнечника) рассмотрены в статье [104]. Здесь исследована адсорбционная способность названных растительных сорбентов по отношению к легким и средним фракциям нефтепродуктов.

В работе [105] рассмотрено развитие процессов производства активных углей из сельскохозяйственных отходов за последние 7 лет с 2005 по 2012 г с помощью традиционного и микроволнового нагрева. Уделено особое внимание применяемой методологии и влиянию активирующих условий, таких как

конечная температура карбонизации, время изотермической выдержки и соотношение пропитки. На основании обзора процессов производства активных углей подчеркнута, что химической активацией сельскохозяйственных отходов с микроволновым нагревом могут быть получены активные угли с относительно большой удельной поверхностью, чем при традиционном нагреве.

Углеродные фосфорсодержащие сорбенты, полученные из отходов сельскохозяйственной продукции в виде початков кукурузы и фруктовых косточек, являются, как показана в работе [106], селективными и достаточно эффективными при сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов. Высокая стойкость и большая емкость делают их перспективными для очистки воды от ионов тяжелых металлов и в водоподготовке. Немаловажным является и одновременное решение проблемы утилизации сельскохозяйственных отходов.

Объемы отходов переработки урожаев риса и орехов кокосовой пальмы (рисовой шелухи и скорлупы), образующихся в республике Мьянма и практически не имеющих коммерчески эффективного использования, охарактеризованы в работе [107]. В ней отмечена также широкая номенклатура производственных сбросов и выбросов подразделений аграрного и промышленного секторов экономики Республики, требующих глубокой очистки. Указано на перспективность этих решений с использованием активных углей. Обращено внимание на целесообразность использования данных отходов для производства активных углей. Представлены оптимальные условия проведения операций пиролиза этого сырья и паровой активации его целевых продуктов наряду с показателями выхода, структуры пор и адсорбционной способности обоих целевых продуктов. Проведена сопоставительная оценка технических характеристик полученных адсорбентов с таковыми их рыночных аналогов. Констатирована принципиальная возможность получения высококачественных активных углей из местных отходов в виде фрагментов скорлупы кокосовых орехов с использованием технологии паровой активации. Последняя в охарактеризованном простейшем варианте применительно к отходам рисовой

шелухи не обеспечивает названной возможности, обуславливая необходимость изучения ее более сложных вариантов.

Возможность получения активных углей из отходов переработки древесины охарактеризована в работе [108]. Гидролиз древесных, растительных, сельскохозяйственных и тому подобных отходов разбавленными или концентрированными растворами минеральных кислот образует нерастворимый остаток, называемый техническим лигнином. В его состав входит до 5-20 % целлюлозы, часть смол, восков и жиров исходного сырья наряду с частью белков и зольных элементов, а также гуминовые вещества, образующиеся при распаде сахаров. Проблема использования лигнина пока не полностью нашла свое решение, в связи с чем он часто попадает в разряд твердых отходов.

В работе приведены результаты химического анализа образцов лигнина и целлюлогнина, характеристики сухих лигниновых гранул. Карбонизированные гранулы различных лигнинов отличаются суммарным объемом пор и массовой долей золы. Размер карбонизированных гранул существенно влияет на их прочность: гранулы диаметром 4,7 мм имеют прочность 65-79 %, а гранулы диаметром 2,3 мм - 81-91 %. Оценены величины равновесной активности углей по бензолу и времени защитного действия слоя их гранул по бензолу и хлорэтилу. Изученная пористая структура лигниновых углей.

Достаточно развитый объем микропор активных углей на базе лигнина обеспечивает их близость промышленным гранулированным активным углям мелкого зёрнения. Более же мягкие условия карбонизации обеспечивают развитие микропор и уменьшение объема мезопор. На этом основании сделан вывод, что лигнин и целлюлогнин могут служить сырьем для производства гранулированных активных углей.

Как указывают авторы работы [109], серьёзную проблему в гальванических производствах представляет очистка сточных вод от ионов меди (II). Наряду с этим отходы сельскохозяйственного производства могут служить сырьем для получения углеродных адсорбентов, использование которых потенциально



позволяет решение такие экологических проблем утилизации растительных отходов и очистки сточных вод.

В работе оценена поглотительная способность углей ПУ-1 и ПУ-2, полученных из лузги гречихи и подсолнечника, и активного угля АН-К4 на базе антрацита в отношении ионов меди (II). Констатированы лучшие сорбционные свойства активного угля АН-К4. Максимальное поглощение интервале рН 7,5-8 демонстрируют угли ПУ-1 и АН-К4 и при рН 7-9 уголь ПУ-2. Изотермы сорбции на всех углях относятся к Ленгмюровскому типу. Факты увеличения сорбции в интервале рН от 3 до 6 и снижения емкости в результате обработки сорбента кислотой свидетельствуют о существенном вкладе хемосорбции с участием карбоксильных групп в механизм сорбции меди (II). Изучение кинетики процесса свидетельствует о его практическом завершении в течение 3 мин. Из полученных сорбентов наиболее перспективным авторы считают уголь ПУ-2.

Рисовая шелуха и активный уголь из рисовой шелухи, как сообщается в работе [110], были успешно применены для удаления ионов Fe (III) и Mn (II) из дренажных стоков El-Umum побережья Александрии (Египет). Для описания соответствующих изотерм сорбции использованы уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. Рисовая шелуха обеспечила лучшие результаты.

Влияние условий процесса совмещенной карбонизации-активации зерненной коры лиственницы в реакторе псевдооживленного слоя на пористую структуру и сорбционные свойства получаемых активных углей изучено в работе [111]. Здесь констатировано, что увеличение скорости нагрева коры от 5 до 800 °С/мин при пиролизе снижает выход активных углей, их удельную поверхность и пористость. Максимальной сорбционной активностью отличаются углеродные сорбенты, полученные низкоскоростным пиролизом коры с изотермической выдержкой 60 мин при 600 °С и последующей активацией CO<sub>2</sub> при 850 °С в течение 30 мин.

Наличие огромного количества отходов растительного происхождения, в том числе ежегодно возобновляемых, представляет, как подчеркнуто в работе [112], высокий инновационный ресурс для получения разнообразной полезной

продукции при их использовании в большой и малотоннажной химии. Переработку соломы сельскохозяйственных культур в активные угли со специфическими свойствами, ориентированные на использование в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства, авторы представляют возможным направлением утилизации отходов агропромышленного комплекса (АПК). В работе охарактеризованы результаты исследования технических и структурных показателей активных углей, полученных из соломы пшеницы, ржи, овса, рапса и других сельскохозяйственных культур, и оценены перспективы их применения для решения важнейших задач АПК.

Наиболее рациональные условия получения активированного угля из семян стручков *Prosopis africana* (PASH) охарактеризованы в работе [113]. Исследования выполнены с использованием ацетата натрия в качестве активирующего агента. Названные условия представляют температура активации 795 °С, время активации 62 мин и соотношение пропитки 2,46. Полученный в этих условиях активный уголь является мезопористым с достаточно высокой площадью удельной поверхности (1085,92 м<sup>2</sup>/г), что обеспечивает его хорошую адсорбционную способность, составляющую 347,47 и 380,75 мг/г для параклорфенола (PCP) и 2,4-дихлорфенола (2,4-DCP) соответственно. Адсорбционные данные, моделированные с использованием изотерм адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина, свидетельствуют, что равновесие адсорбции как PCP, так и 2,4-DCP на PASH-угле подчинены модели Ленгмюра, а кинетика процесса псевдосекундного порядка.

В работе [114], отмечено, что основной краситель метиленовый голубой (МГ) известен как наиболее распространенный параметр, используемый для измерения степени мезопористости (20-500 Å) активного угля. В последнее время микроволновый нагрев рассматривают в качестве альтернативы обычного нагревания, так как последнему присущи известные недостатки (низкий температурный градиент, длительное время активации, высокая стоимость и т.п.). Эффективность адсорбции МГ и ее зависимость от методов нагрева сырья при пиролизе были охарактеризованы в работе для активных углей, полученных

путем химической активации сельскохозяйственных отходов. Здесь описаны кинетика, равновесие и термодинамика адсорбции для системы «МГ-активный уголь» и представлены эффекты влияния наиболее значимых переменных пиролиза на пористую структуру активного угля и эффективность адсорбции МГ.

Адсорбция на активных углях из лигноцеллюлозной биомассы, как указано в работе [115], является экономически эффективным методом удаления загрязнений окружающей среды. Косточки плодов финика могут считаться одним из лучших кандидатов для получения активных углей среди сельскохозяйственных отходов благодаря достаточной доступности и высокого содержания углерода. В статье представлен обзор различных методов, применяемых при подготовке этих отходов к переработке в углеродные адсорбенты. Рассмотрено влияние типа активатора, коэффициента пропитки, температуры и времени пиролиза на пористую структуру и выход карбонизата. Согласно полученным данным, площадь удельной поверхности лучших карбонизатов семян финика находится в диапазоне от 490 до 1282 м<sup>2</sup>/г, а выход составляет от 17 до 47 %.

В работе рассмотрены вопросы применения углей на базе семян финика для адсорбции органических и неорганических загрязняющих веществ. Дешевые угли, полученные из биомассы семян финика, демонстрировали максимальные величины поглощения 612,1, 359,1, 238,1 и 1594,0 мг/г для красителей, фенолов, пестицидов и тяжелых металлов соответственно, что позволяет решать широких круг проблем удаления отходов и борьбы с загрязнением производственных сбросов и выбросов.

В работе [116] исследовано получение активного угля из отходов переработки томатов путем их активации с ZnCl<sub>2</sub>. Оценено влияние соотношения пропитки, температуры и времени пиролиза на некоторые характеристики полученных углей и определены лучшие условия производства. Оптимальный активированный уголь получен при соотношении пропитки 6:1, температуре пиролиза 600°С и время изотермической выдержки при этой температуре в течение 1 ч. Его характеризует содержание углерода 53,92 %, выход 38,20 %,

площадь удельной поверхности 1093 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор 1,569 см<sup>3</sup>/г, мезопористость 91,78 % и средний размер пор 5,92 нм. Его адсорбционные характеристики тестировали с использованием красителей метиленовый голубой и метаниловый желтый. Адсорбционное поведение хорошо описывается моделью изотермы Ленгмюра, демонстрируя максимальную адсорбционную способность для метиленового голубого и метанилового желтого 400 и 385 мг/г соответственно. Результаты работы указывают на потенциальное использование полученного активного угля для удаления катионных и анионных красителей.

Намагниченный активный уголь (НОЛАУ) на основе оболочек семян Palm Fruit (ладони) был изготовлен в работе [117] с использованием простой его пропитки магнетитом и использован для удаления метиленового голубого из водного раствора. По данным изученного равновесия, НОЛАУ с молом размером частиц имеет максимальную адсорбционную способность 163,3 мг/г. Кинетика поглощения МГ НОЛАУ существенно хуже таковой для нетронутых ОЛАУ из-за осаждения магнетита в основном на наружной их поверхности. Однако МГ электростатически притягивался и к магнетиту, находящемуся во внутренних порах, и в конечном итоге адсорбировался на границе раздела между магнетитом и гидрофобной поверхностью пор, что приводило к высокой плотности сорбции. Термическая регенерация показала, что способность удалять МГ с помощью НОЛАУ была устойчивой и выше, чем таковая ОЛАУ. Благодаря интерпретации данных термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что энергия десорбции МГ уменьшена магнетитом, что обуславливает лучшую способность к регенерации для ОЛАУ.

В работе [118] активированные угли получали из отходов оливкового пирога с помощью активации КОН. Для оптимизации условий их получения использована полная факториальная 2<sup>3</sup> экспериментальная конструкция. К факторам и уровням относятся температура активации (600 и 900 °С), время активации (1 и 3 ч) и коэффициент пропитки (1:2 и 1:4). В качестве меры оптимизации была выбрана площадь удельной поверхности активных углей. Поверхностные и поровые свойства активного угля, полученные в оптимальных

условиях, характеризовали путем адсорбции азота, инфракрасной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Результаты показали, что все факторы и их взаимодействия значительны ( $p < 0,05$ ). Для корреляции площади удельной поверхности активных углей с условиями их получения использована функция с коэффициентом корреляции 99,2 %. Активированный уголь, полученный в оптимальных условиях, имеет площадь поверхности по БЭТ 672 м<sup>2</sup>/г и средний размер пор 2,05 нм с микро- и мезопористыми объемами 81,36 и 18,37 % соответственно.

В статье [119] исследована возможность использования активных углей, полученных пиролизом отходов картофельной кожицы, для удаления ионов кобальта из модельных сточных вод различных концентраций. Активатором была фосфорная кислота. Три различных карбонизата получены при температурах пиролиза 400, 600 и 800 °С. Для изучения поверхностной химии углей использован ряд методов (Voehn и потенциометрические титрования, ВЕТ-анализ, SEM/EDAX, DTG), а возможный адсорбционный механизм между атомами углерода и  $\text{Co}^{2+}$  дополнительно исследован с использованием FTIR-спектроскопии. Равновесные и кинетические эксперименты проведены при оптимальном pH 6. Также оценены свободная энергия, энтальпия и энтропия  $\text{Co}^{2+}$  в дистиллированной воде.

В работе [120], ориентированной на решение проблем удаления осадков и переработку сельскохозяйственных отходов, исследован активный уголь, полученный с использованием кукурузных стеблей и осадка сточных вод методом химической активации. Здесь изучены эффекты рабочих условий (включая активатор, температуру активации, концентрацию активирующего реагента, время пиролиза, коэффициент пропитки и добавку кукурузного стебля) на площадь удельной поверхности (ВЕТ) и выход активного угля. Оценены свойства порошка (ВЕТ-поверхность, распределение объема пор по размерам и объемы пор). При этом использованы анализ на сканирующем электронном микроскопе (SEM), термогравиметрия и Фурье-преобразования инфракрасной спектроскопии (TG-FTIR).

Полученные результаты показали, что чистый адсорбент с высокой площадью удельной поверхности по ВЕТ( 475,0 м<sup>2</sup>/г) может быть получен, когда концентрация активирующего агента (ZnCl<sub>2</sub>) составляет 4 М, температура активации - 600 °С, а время пиролиза - 60 мин. Добавка 25,0 % кукурузного стебля увеличивает площадь удельной поверхности по БЭТ до 769,0 м<sup>2</sup>/г. Отмечена почти равная эффективность удаления полученными углями метиленовой сини по сравнению с рыночными адсорбентами.

Сельскохозяйственные отходы в виде косточек финика использованы в работе [121] для производства активированного угля путем химической активации с хлоридом цинка. Исследованы кинетика и равновесие адсорбции красителя метиленового голубого на полученном угле при 30 °С. Для анализа кинетических данных, полученных при разных начальных концентрациях метиленового голубого, использованы модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков, а также модель внутренней диффузии. Установлено, что кинетические данные хорошо описывает модель псевдо-второго порядка. Данные равновесной адсорбции проанализированы с привлечением моделей изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и их совмещенной изотермы (Spis). Результаты этого анализа показывают, что лучшее соответствие обеспечивает уравнения изотермы Sips с максимальной адсорбционной способностью 398,19 мг/г.

Авторами работы [122] исследована сорбция 2-хлорфенола в статических условиях на активных углях на основе скорлупы кокосового и кедровых орехов. Выбран оптимальный адсорбент для эффективной доочистки питьевой воды от 2-хлорфенола.

На основе растительных остатков, экстракционной обработки корневищ элеутерококка колючего путем газовой активации в работе [123] получены образцы активного угля, для которого оценены объем пор и содержание кислотных и основных групп. С использованием стрептомицина показана возможность использования адсорбционного метода для извлечения названным углем антибиотиков из водных растворов и сточных вод. При оценке равновесной адсорбции стрептомицина из модельной сточной воды показано, что полученный

активный уголь в области малых значений концентраций незначительно уступает промышленным углям с развитой структурой пор (типа СКТ) и может быть рекомендован для практического использования в системах очистки сточных вод. При концентрациях стрептомицина в воде ниже  $100 \text{ мг/дм}^3$  нецелесообразно дополнительное использование окисленного активного угля. Для описания равновесия адсорбции стрептомицина на полученном угле предложено использовать уравнение Дубинина-Радушкевича с экспериментально определенными константами. Уравнения Ленгмюра, Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) в линейной форме при адсорбции стрептомицина в малых концентрациях полученным образцом угля не соблюдаются, что ограничивает возможность их использования в расчетной практике. Отмечено, что более высокие значения адсорбционной способности изученного образца угля достигаются в нейтральной и слабо щелочной средах.

Химическим активированием с использованием ортофосфорной кислоты в работе [124] из кизилковых косточек получены высокопористые активные угли ( $S_{\text{БЭТ}} = 980\text{-}2100 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\Sigma} = 0,45\text{-}1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Их сорбционная способность по отношению к ионам тяжелых металлов ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ ) позволила установить соответствующий ряд активности. Наибольшая сорбционная способность угля проявляется по отношению к ионам  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ .

Наряду с этим особенный интерес в плане настоящей работы представляют публикации, связанные с переработкой отходов пищевых производств и предприятий, деятельность которых связана с использованием плодов манго в виде оболочек семян этой культуры. Наибольшее число таких публикаций связано с химическим активированием названных отходов.

Так, в работе [125] определенное количество очищенного и высушенного порошка оболочек семян манго с размером частиц до  $300 \text{ мкм}$  смешивали с активатором ( $\text{MgCl}_2$ ) в заданном соотношении пропитки количестве.

В смесь добавляли нужное количество дистиллированной воды и кипятили на электрической плитке до испарения большей части воды. Результирующую суспензию обезвоживали в сушилке 24 часа при температуре  $105^\circ\text{C}$ . Высушенный

продукт засыпали в небольшие металлические контейнеры, где уплотняли и закрывали крышками с отверстиями малых (булавочных) размеров. Снаряженные контейнеры помещали рядом в большой контейнер, засыпая свободное пространство между ними обычным песком, и плотно закрывали крышку большого контейнера, также имеющую булавочные отверстия для выхода паров. Этот контейнер, как опытную установку, размещали в муфельной печи, которую нагревали с постоянной скоростью до 800°C. Через 30 минут по достижении этой температуры печь выключали. Остывший в течение примерно 10 ч. контейнер вынимали из печи и извлекали его содержимое.

Полученные активные угли промывали 0,1 н раствором HCl для удаления избытка активатора, а затем 8-кратно горячей дистиллированной водой для удаления остатков HCl. Полученный продукт сушили при 105±5°C, затем упаковывали в полиэтиленовые пакеты и хранили в эксикаторе [125].

Перед использованием углей на основе оболочек семян манго в качестве адсорбентов в работе [127] изучили их характеристики (такие, как содержание влаги, зольность, pH, способность обесцвечивания, удельная поверхность, удельный вес и объемная плотность). Полученные результаты представлены в табл. 2.

В работе [127] с целью получения активного угля использованы оболочки семян улучшенного (Dausha) и локального (Churkrev) сортов манго. Семена были получены из Gbo ko, Ushongu и Markurdi локальных самоуправлений районов штата Венуе. Отделенные от семян оболочки промывали водой,

**Таблица 2**

Характеристики полученных активных углей

Показатель и его размерность	Массовое отношение пропитки		
	0,25	0,50	0,75
Влажность, %	19,00	20,00	20,50
Зольность, %	20,37	23,75	24,52
Способность обесцвечиванию МГ, мг/г	27,00	28,50	31,50



Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	505,84	859,94	935.81
pH	6,8	6,4	5,9
Относительная плотность	0,465	0,823	1,023
Насыпная плотность d, г/см <sup>3</sup>	0,423	0,423	0,406

сушили на воздухе и разрезали на фрагменты размером 2-4 см и пропитывали насыщенным раствором ZnCl<sub>2</sub> с целью последующей химической активации путем.

Раствор ZnCl<sub>2</sub> готовили путем растворения 50 г безводного хлорида цинка в 200 мл дистиллированной воды. Приблизительно 100 г оболочек кипятили в таком растворе в течение 30 мин и оставляли для произвольного охлаждения на воздухе в течение 24 ч. Отделённые от раствора оболочки сушили воздухом до равновесной влажности. Смешивание 50 г ZnCl<sub>2</sub> и 100 г фрагментов оболочек семян манго обеспечивало массовое соотношение насыщения 1:2. Изучено также и соотношение насыщения 1:3.

Импрегнированные ZnCl<sub>2</sub> оболочки карбонизировали в муфельной печи при 500 °С в течение 60 мин для получения активированных углей Dausha 1:2, Churkrev 1:2 и Churkrev 1:3. Характеристики полученных углей представлены в табл. 3. Более подробные сведения об этих манипуляциях охарактеризованы в работе [127].

**Таблица 3**

Характеристика активных углей, полученных из оболочек семян манго

Активный уголь	W, %	d, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %	pH	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Выход, %	Электропроводность, ом/см
Dausha 1:2	11,26	0,68	60	6,3	1645,4	93,7	12,97

Churkpev 1:3	5,52	0,69	62	6,1	1383, 0	92,8	14,45
Churkpev 1:2	11,3	0,64	64	6,4	1667, 8	94,6	13,88

Полученные активные угли в виде зерен фракции 150-300 мкм испытаны с целью оценки их эффективности для удаления фенола из сточных вод путем контакта в сосуде с мешалкой при варьируемых величинах показателей рН, времени, скорости перемешивания, начальной концентрации фенола и массы адсорбента.

Количество фенола, погашаемое активированными углями, рассчитывали с использованием формулы Phenol removal =  $[(C_0 - C_t) / C_0] \cdot 100$  %, где  $C_0$  – начальная концентрация фенола (мг/л) в сточной воде и  $C_t$  – количество фенола (мг/л), остающееся после установленного времени  $t$  от начала эксперимента [127]

Исходные данные по адсорбционному удалению фенола из сточных вод в оптимальных условиях приведены в табл. 4.

Эффективность очистки сточных вод от красителя «метиленовый голубой» (МГ) активными углями, полученными из оболочек семян манго сортов отечественный (local) и Dausha, импрегнированных  $ZnCl_2$  в соотношениях 1:2 и 1:3, оценена в работе [125] при варьировании времени контакта, скорости перемешивания, дозы адсорбента, начальной концентрации красителя, размера частиц и рН.

Результаты, полученные при обработке модельных растворов и частично охарактеризованные в табл. 5, свидетельствуют, что оптимальными условиями ее реализации являются доза угля 4 и 6 г/л для сортов Отечественный и Dausha соответственно, скорость перемешивания 98 об/мин и значение рН = 3. Извлечение МГ снижается с увеличением его исходной концентрации. Все активные угли обеспечивают не менее 97,7 % удаления красителя при его

исходной концентрации 87 единиц Pt-Co. Это, следовательно, целесообразно принять как его оптимальную начальную концентрацию. В целом сорт отечественный с соотношением пропитки 1:2 следует рассматривать как лучший адсорбент из-за его большей удельной поверхности (1667,8 м<sup>2</sup>/г) и пористости (69 %). Наряду с этим уголь, полученный на базе сорта Отечественный 1:2, обеспечивает 100 % удаления МГ за 30 мин, а уголь на основе сорта Dausha 1:2 - за 40 мин. Угли на базе сортов Отечественный 1:3 и Dausha 1:3 в течение 40 мин извлекают краситель на 94,3 и 92,0 % соответственно. Так как, все активные угли по крайней мере, на 90 % удаляют МГ в течение 40 мин, это время контакта фаз было выбрано в качестве оптимального.

**Таблица 4**

Характеристики оптимальных условий удаления фенола из сточных вод активными углями на основе оболочек семян манго

Параметры адсорбционной очистки	Активный уголь		
	Dausha 1:2	Churkpev 1:2	Churkpev 1:3
Доза адсорбента, г/л	10	10	10
Начальное содержание фенола, мг/л	0,123	0,123	0,123
рН	4-8	4-8	4-8
Время контакта, ч	2	2	2
Скорость перемешивания, об/мин	98	98	98
Размер частиц, мкм	150-300	150	150-300
Степень очистки	69,0	74,5	65,6

**Таблица 5**

Оптимальные условия удаления красителя метиленового голубого из сточных вод

Параметры	Оптимальная условия			
	Dausha 1:2	Dausha 1:3	Local 1:2	Local 1:3
Доза адсорбента (мг)	600	600	400	400
Начальная МГ (Pt-Co единица)	87	87	87	87
Начальный рН	3-7	3-7	3-7	3-7
Время контакта (мин)	40	40	30	40
Скорость перемешивания(обр/мин)	98	98	98	98
Рамер фракции(мкм)	150-425	150-425	150-425	150-425

Полученные результаты свидетельствуют, что активный уголь на базе сорта Отечественный 1:2, учитывая эффективность удаления МГ, является лучшим адсорбентом по сравнению с углями Отечественный 1:3, Dausha 1:2 и Dausha 1:3. Оптимальной дозой для углей Local 1:2 и Local 1:3 является 400 мг, тогда как для углей Dausha 1:2 и Dausha 1:3 - 600 мг. Это означает, что для достижения примерно того же уровня очистки, который обеспечивает активный уголь на основе сорта Dausha, требуется меньшее количество активного угля на базе сорта Отечественный (local). Удаление МГ уменьшалось с увеличением его начальных концентраций для всех 4-х углей.

В целом все угли приводили к 97,7 %-ному, по крайней мере, удалению МГ при его исходной концентрации в 87 единиц Pt-Co, что было принято его оптимальной величиной. Время контакта 30 мин достаточно для удаления МГ на 100 % углем Отечественный 1:2, в то время как для обеспечения этого эффекта углем Dausha 1:2 требуется 40 мин. Это свидетельствует, что уголь Отечественный 1:2 более эффективен при удалении МГ. Угли Dausha 1:3 и local 1:3 в названном интервале извлекают МГ на 94,3 и 92,0 % соответственно. Поэтому в качестве оптимального времени контакта фаз рекомендованы 40 мин. При этом оптимальной величиной рН является 3. Максимальную эффективность

удаления МГ в проведенных экспериментах обеспечивали активные угли с частицами размером 150 мкм, хотя в качестве оптимального принят их диапазон, составляющий 150-425 мкм. Оптимальной скоростью перемешивания является 98 об/мин, так как разница в эффективности удаления МГ в диапазоне от 98 до 262 об/мин незначительна.

Таким образом, оболочки семян манго могут использоваться для производства активных углей с целью удаления красителей из сточных вод. Наиболее эффективен уголь, полученный на базе сорта Отечественный с коэффициентом пропитки 1:2.

Наряду с этим в работе подчеркнута ограниченность доступной информации о применении оболочек семян манго для получения адсорбентов и использовании последних, хотя такие возможности признаны некоторыми исследователями. В частности, авторами не обнаружены данные об оптимальных условиях удаления красителей из водных растворов с использованием активных углей на основе оболочек семян манго.

Кроме того, авторы отмечают значительную потребность в обесцвечивании сточных вод. Сброс их с красителями в природные водоемы, ручьи и реки предприятиями текстильной, бумажной, ковровой, кожевенной, винокуренной, полиграфической и ряда других отраслей промышленности создает серьезные проблемы их загрязнения. Практикуемые с этой целью различные способы, характеризуют высокие эксплуатационные затраты, низкая эффективность очистки, отсутствие избирательности и другие ограничения, в связи с чем лишь углеадсорбционная обработка представляется разумной альтернативой.

Порошки, полученные из семян и оболочек семян манго сорта *Mangifera indica*, были исследованы в работе [128] в качестве возможных агентов удаления из воды ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Установлено, величина их поглощения максимальна при рН 6, а равновесие в системе аппроксимируется уравнением изотермы Фрейндлиха.

Величина поглощения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  каждым порошковым сорбентом увеличивается с повышением температуры между 30 и 50 °С, а затем снижается вплоть до 60 °С. Степень удаления  $\text{Cu}^{2+}$  этими сорбентами зависит от рН раствора

и времени контакта фаз. Установлено, что оптимальное значение pH составляет 6, а время контакта – 90 мин. Обнаружено, что порошок оболочек семян *Mangifera indica* обладает более высокой сорбционной способностью, чем таковой, полученный из собственно семян, а присутствие ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  снижает поглощение  $\text{Cu}^{2+}$  этими сорбентами.

Основная цель работы [129] – исследование возможности использования ядер семян манго (мясистая часть под твердым эндокарпом семени манго) для получения активного угля, способного к удалению ионов тяжелых металлов из водных растворов. Частицы этого сырья, предварительно измельченные и просеянные активировали с использованием 1 М раствора  $\text{ZnCl}_2$ . Аналитическими средствами (FTIR и SEM анализы) на поверхности полученного активного угля констатировано наличие различных функциональных группировок (таких как спиртовые, альдегидные, аминные, амидные, карбонильные и алкилгалогенидные), ответственных за сорбцию ионов тяжелых металлов. Показано, что приготовленный из ядер плодов манго с  $\text{ZnCl}_2$  активный уголь имеет высокопористую структуру со средним диаметром пор 38,9 нм и может быть использован для эффективного извлечения как ИТМ, так и других загрязняющих веществ из сточных вод.

Способность к углеадсорбционному обесцвечиванию композитных сточных вод шелкопрядильных предприятий путем их обработки активными углями на основе семян оболочек косточек манго сорта *Mangifera Indica* оценена в работе [130]. Угли получены путем химической активации с хлоридом магния при отношении пропитки 0,25, 0,50 и 0,75. Обработка растворов проведена при комнатной температуре ( $32 \pm 1$  °C). В результате выполненных исследований отмечено, что качество угля увеличивается с увеличением отношения пропитки: максимальную эффективность обесцвечивания обеспечивает уголь с отношением пропитки 0,75. Оптимальные величины времени контакта, дозы угля с отношением пропитки 0,75 и pH составили 45 мин, 100 мг/л и 5,5 соответственно. Степень обесцвечивания в этих условиях для углей указанного ряда

возрастающих отношений пропитки составила 81,11, 96,66 и 96,66 % соответственно.

Особенности производства активных углей из виноградных косточек и сфера их возможного использования охарактеризованы в работе [68].

### **1.8. Культура манго и проблемы, связанные с переработкой ее плодов**

Манго принадлежит к обширному семейству Анакардиевых или Сумаховых, Фисташковых (*Anacardiaceae*) роду Манго (*Mangifera*), включающему, согласно [131], 69 видов растений, хотя источники научно-технической информации утверждают о существовании около 600 сортов манго, адаптированных к различным условиям, причем среди них широко выращивают только около 35 [131, 132]. Самый популярный представитель рода - Манго индийское (*Mangifera indica*) – дерево (см. рис. 4), которое возделывают в виде около 200 сортов [132] уже свыше 8 тыс. лет [133]. За это время оно стало важнейшей сельскохозяйственной культурой в тропическом поясе нашей планеты. Общее представление о дереве манго дает фото рис. 4.

Согласно [133-134], родиной манго считают приграничную зону Индии и Мьянмы. В VII веке до н.э. манго впервые покинуло родину с китайским путешественником Хвен Сангом и начало освоение других территорий. Три века спустя буддийские монахи доставили манго в Малайзию и Восточную Азию. На Ближний Восток и в Восточную Африку его привезли персидские купцы в X веке. В середине XVIII века испанские мореплаватели доставили манго на о. Барбадос и далее в Бразилию. В 1833 г. манго появляется в США, Мексике, Южной Африке, Австралии и на Ближнем Востоке. Европа узнала о манго благодаря индийскому походу Александра Македонского. В России плоды манго появились лишь в середине XX века.



**Рис. 4.** Старое дерево манго в форте Джайгар в Джайпуре [133]

Произрастая только в теплом тропическом климате, манго никогда не сбрасывает листья [133]. Дерево достигает 10-45 м в высоту и 10 м в диаметре кроны. В Индии есть дерево-старожил со стволом диаметром 3,5 м и ветвями диаметром 75 см - это дерево занимает площадь более 2250 м<sup>2</sup> и дает ежегодно около 16000 плодов. Для возделывания на плантациях более практичными считают сорта с деревьями небольших габаритов. Манго может расти и плодоносить до 300 лет. Достигнув возраста 6 лет, дерево вступает в пору зрелости, начинает цвести (из цветов получают эфирное масло) и плодоносить. Только через 15 лет дерево манго достигает полной урожайности. Средняя урожайность манго составляет 40-70 ц плодов с гектара. В природе манго дает единственный урожай в год, но в условиях его культивирования агрономы добиваются получения двух урожаев. Этому способствует особенность манго: каждая отдельно взятая ветка плодоносит в природе через год, чередуясь со соседними, так что агрономы заставляют плодоносить все дерево целиком, делая это в два захода.

Размер спелых плодов манго в зависимости от сорта составляет от 6 до 25 см, а вес может достигать 2 кг, хотя обычно находится в пределах примерно 200-400 г. Форма плода является одной из характеристик сорта, она может быть



округлой, овальной, яйцевидной и практически всегда асимметричной. Цвет и запах зрелых плодов также являются характеристиками сорта.

Манго считают сокровищницей здоровья [135]. Для рядового потребителя самое ценное в плодах манго - сладкая мякоть. Она на 76-80 % состоит из воды, содержит 11-20 % сахаров, 0,2-0,5 % кислот, 0,5 % белка [136-137]. Диетологи отмечают полезность плода как диетического продукта: в 100 г содержится лишь 70 ккал, зато плод необычайно богат каротином, которого в манго в 5 раз больше, чем в апельсинах. Кроме того, манго содержит целый комплекс витаминов (С, В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>3</sub>, В<sub>6</sub>, В<sub>9</sub>, D, E) и микроэлементов (К, Са, Mg, Р).

За многие годы использования человек научился извлекать максимум полезного из любой части растений и плодов манго. Так, в листьях и коре содержится мангиферин. Это вещество, известное как «индийский желтый», используют в фармакологии и лако-красочной промышленности. При поедании небольшого количества листьев манго моча священных коров приобретает ярко-желтый цвет, и ею красят ткани. Однако использовать листву манго в качестве корма невозможно. Это приводит к гибели животных [136].

Недавно стал известен еще один продукт, получаемый из семян плодов этой культуры, – богатое ценными жирными кислотами масло манго, которое по консистенции близко к маслам какао и карите. Его используют в кондитерской промышленности в качестве заменителя масла какао. В настоящее время основным затруднением для широкого использования этого продукта, представляющего собой наряду с оболочками семян плодов манго отходы на многочисленных пищевых предприятиях Мьянмы, является его сравнительно незначительное количество и высокая стоимость, обусловленные ручным сбором и лущением косточек, в связи с чем это перспективное направление утилизации данных отходов находится в зачаточном состоянии.

Широко известны и лечебные свойства манго. Сок и мякоть плодов помогают повысить устойчивость к вирусным инфекциям, снизить скорость

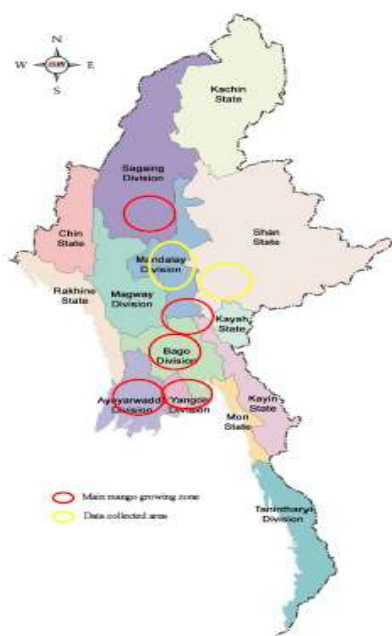
ороговения кожи и излечить за счет большого содержания каротиноидов «куриную слепоту» - болезнь, при которой человек не видит в сумерках. Комплекс витаминов с каротином способствует предотвращению развития рака пищеварительной системы и повышает иммунитет. В домашней и аюрведической медицине плоды манго останавливают кровотечения, нормализуют работу кишечника и улучшают мозговую деятельность [138].

Свежевыжатый сок манго лечит дерматиты, бронхиты и очищает печень. Кожура плодов оказывает вяжущее и тонизирующее действие на желудок.

Манго в качестве лекарственного растения может служить панацеей от множества болезней, если знать, как и какими частями растения следует

воспользоваться для получения антисептического, противовоспалительного, отхаркивающего, антиастматического, противовирусного и антигельминтного эффекта.

Территорию Мьянмы характеризуют широкие пределы агро-климатических зон (включая дельту, прибрежную зону, холмистую местность и центральные сухие зоны), которые обуславливают условия для вынашивания различных урожаев для производителей сельскохозяйственных продуктов [139]. В штатах Ауеуарвэдди, Ваго и Янган и в штате Шан широко выращивают



**Рис. 5.** Основные зоны, культивирующие манго в Мьянме

Манго, как это иллюстрируют данные рис. 5 [140].

Площадь, занимаемая садоводческими культурами, составляет 17 % от сельскохозяйственной территории страны [141]. Урожай садоводческих культур является пятым по объему в секторе сельского хозяйства страны [142], а сектор сельскохозяйственный остается ведущим сектором с занятостью 61,2 % общих

трудовых ресурсов страны и обеспечивается 32 % ВВП и 17,5 % общей экспортных прибыли (данные 2009-2010 г.), [141].

Сорта манго *Mangifera indica* Linn., Family Anacardiaceae играют среди садовых культур центральную роль в выращивании фруктов в Мьянме. Общая территория выращивания манго 2010-2011 годах составляла в Мьянме 70,084 га [140].

Согласно работе [143], в Мьянме произрастает около 300 сортов и 20 разновидностей манго, хотя только немногие из них (такие как Сейн Та Лоне, Инь Кве, Шоу Хин Тар и Мя Кяук) обладают качеством (высоким уровнем сладости), необходимым для экспорта.

Основными обременительными отходами пищевых предприятий и учреждений общественного питания Мьянмы, занятых переработкой плодов манго, являются кожица этих фруктов, оболочки семян и сами их косточки (семена).

Выполненный литературный обзор позволяет сформулировать следующие важные для выполнения исследования заключения:

- обременительным и практически неиспользуемым крупнотоннажным отходом многочисленных производств Мьянмы, связанных с переработкой урожаев манго, является масса, образуемая сердцевинной их плодов в виде косточек (семян), находящихся в оболочках;
- согласно имеющимся публикациям, путем химической активации оболочек семян манго возможно получение достаточно высококачественных активных углей для очистки производственных сбросов, однако сведений об эффективности использования с названной целью пиролиза этих отходов с последующей активацией его целевых продуктов водяным паром, что наиболее доступно в условиях Мьянмы, в доступной научно-технической информации не обнаружено;

Исходя из данных заключений, основные задачи, подлежащие исследованию в рамках общей ориентации настоящей работы, могут быть представлены следующими позициями:

- выполнение термографических испытаний сырья и целевых продуктов его термической переработки;
- обоснование рациональных условий реализации ключевых стадий названной переработки, обеспечивающих оптимальное сочетание выхода и свойств целевых продуктов;
- экспериментальное определение выхода и технических показателей целевых наряду с таковым состава и свойств побочных продуктов исследуемых переделов;
- установление эффективности использования полученных адсорбентов при очистке производственных выбросов и сбросов в сравнении с другими углеродными поглотителями аналогичной природы;
- выявление целесообразных способов химической активации сырья и эффективности использования получаемых активных углей при обработке сбросов и выбросов;
- разработка аппаратурно-технологической схемы предлагаемой технологии активных углей и оценка ориентировочного технико-экономического обоснования ее эксплуатации.

## 2. Объекты и методы исследования

### 2.1. Сырье и его характеристика

Внутри плода манго (в его центре), как это видно на рис. 6 и 7, располагается плоская вытянутая ребристая твердая косточка (семя) бело-желтого цвета, похожая на раковину пресноводного моллюска – перловицы [133] и может быть волокнистой или волосистой на поверхности, в зависимости от сорта [144].



Рис. 6. Разрезанный плод манго



Рис. 7. Косточка манго

Раковина и косточка даже по размеру близки, только косточка более плоская. Она обычно густо покрыта волокнами (волосистость косточки хорошо видна на срединном боковом разрезе плода манго, представленном на рис. 8) и имеет характерную «бородку» вдоль ребра, к которой крепится мякоть, хотя в некоторых сортах она бывает гладкой и легко отходит от мякоти.

Содержание семян в плодах разных сортов манго составляет от 9 до 23 % от их массы (Palaniswamy *et al.*, 1974), а масса ядер в семенах колеблется от 45,7 до 72,8 % (Nemavathy *et al.*, 1988). Имеющиеся результаты свидетельствуют, что ядро семян манго содержит протеин, масло, золу, сырое волокно и углеводы [144].



**Рис. 8.** Серединный боковой разрез плода манго

Внутри косточки плода манго находится двудольное плоское семя, которое может быть моно- или полиэмбриональным, давая, соответственно, один или несколько всходов. Размер семян - от 5 до 10 см. Семя частично прикрыто плотно прилегающей и охватывающей ядро, похожей на пергаментную бумагу, коричневой оболочкой-мембраной, как это видно на рис. 9. Часть семени, неприкрытая мембраной, имеет белый цвет. Внутри оболочки (мембраны) семян толщиной 1-2 мм находится тонкая подкладка, покрывающая эмбрион длиной 4-7 и шириной 3-4 см. Тонкий продольный срез части, находящейся под мембраной, обнаруживает овальное пятно серо-коричневого цвета с темными прожилками, как это видно на рис. 9-а.

Рис. 9-б и 10-13 дают определенную дополнительную информацию о структуре семени манго [133].



а



б

**Рис. 9.** Семя манго в косточке

Оболочки семян манго, полученные после разделывания (шелушения) семян, содержат 43,0-43,6 % углерода и 0,67-0,89 % азота и могут быть использованы в качестве адсорбционно активных материалов.



**Рис. 10.** Семя манго



**Рис. 11.** Две семядоли семени манго



**Рис. 12.** Поперечный срез  
семени манго



**Рис. 13.** Продольный срез  
семени манго

Уровень современного мирового производства манго достигают 23,5 млн. т в год и продолжает достаточно стабильно возрастать ввиду уникальных свойств плодов этого фрукта [145]. Переработка и использование плодов любого из более 500 (по некоторым данным до 1000) сортов этой культуры [146] приводит к образованию сотен тысяч т в год отходов в виде семян. Объектом исследования,

проведенного в настоящей работе, служили названные выше оболочки-мембраны плодовых косточек манго.

## 2.2. Объекты углеадсорбционной обработки

Способность полученных в работе активных углей к обработке с целью очистки изучена на примере ряда объектов путем сопоставления с таковой других углеродных адсорбентов.

### 2.2.1. Сточные воды АО «Москокс»

Актуальной для АО «Москокс» до последнего времени остается задача глубокой очистки стоков с территории коксохимического производства, состав которых характеризуют данные табл. 6 [147].

**Таблица 6**

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

№	Показатель	ПДК*, мг/л	количество во анализов	Выше ПДК	Содержание, мг/л		
					среднее	мини	макс
1	рН	6,5-8,5	21/24	0/4	7,5/7,3	7,0/2,0	8,1/10,5
2	цианиды	0,0049	20/23	1/7	0,009/ 0,049	0,00/ 0,00	0,10/ 0,230
3	сухой остаток	1000	21/24	18/16	1853/ 1347	551/ 447	3670/ 5228
4	нефтепро- дукты	0,05	21/24	21/24	1,49/ 1,94	0,28/ 0,19	7,95/ 5,10
5	азот аммонийн ый	0,40	21/24	21/22	6,37/ 4,57	1,86/ 0,30	24,26/ 11,2



6	взвешенные вещества	10,75	21/24	21/22	43,00/ 89,64	11,00/ 2,3	262,00/ 526,9
7	сульфаты	100	21/24	21/21	406/ 222	108/ 31	941/ 453
8	прозрачность	не < 13	21/24	2/3	18/18	8/3	25/28
9	хлориды	300	21/24	15/7	516/ 301	73/ 42	1644/ 1650
10	железо общее	0,10	21/24	21/24	2,67/ 4,33	0,62/ 0,13	7,69/ 13,53
11	фенолы	0,0009	20/23	20/23	0,096/ 0,16	0,0039/ 0,02	0,3/ 1,7

\* для воды водоемов рыбохозяйственного назначения

Как подчеркнуто в работе [148], приведенные в табл. 6 минимальные концентрации в стоках нефтепродуктов и фенолов приблизительно в 4-6 и 4-17 раз соответственно превышают регламентируемые величины, для средних содержаний этих веществ такие превышения составляют 30-40 и 90-150 раз, а для высоких – 100-160 и 290-1700 раз соответственно. Наряду с этим даже для максимальных значений по другим позициям табл. 6 такие превышения не столь значимы. Поэтому, несмотря на небольшие в целом содержания нефтепродуктов (0,19-7,95 мг/л) и фенолов (0,004–1,693 мг/л), приоритетную задачу для предприятия представляет удаление из стоков именно этих загрязняющих веществ.

Как известно, глубокое извлечение загрязняющих органических веществ из водных растворов обычно обеспечивают сорбционными методами с использованием активных углей и схожих с ними по природе углеродных адсорбентов в виде разнообразных коксов, полукоксов и других углеродсодержащих материалов. Активные угли промышленного производства

являются, однако, достаточно дорогостоящими продуктами. Их использование для извлечения загрязняющих веществ, находящихся в сбросах и выбросах в низких концентрациях, в силу закономерностей сорбционного равновесия обуславливает необходимость применения повышенных доз этих поглотителей. С этим обстоятельством сопряжена целесообразность оценки рациональности использования полученного в работе активного угля с целью очистки охарактеризованных стоков АО «Москокс».

## **2.2.2. 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.

### **2.2.2.1. Растворы ионов тяжелых металлов**

В работе с использованием индивидуальных модельных растворов, имитирующих некоторые стоки (промывные воды гальванического производства), оценена способность полученных активных углей к поглощению ряда ионов тяжелых металлов (см. раздел 3.7.2.4).

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

Способность полученных адсорбентов к фиксации плавающих пленочных нефтепродуктов оценена в работе на примере системы «водопроводная вода – дизельное топливо» с использованием порошков карбонизата и активного угля фракции 0,1-0,2 мм.

### **2.2.2.3. Водный раствор желатина**

В качестве объектов углеадсорбционной обработки с целью осветления (очистки) в работе использованы водные растворы желатина (см. раздел 3.7.2.2), предназначенные для приготовления инъекционных растворов.

### **2.2.3. Модельные паровоздушные смеси углеводородов**

Применительно к установлению эффективности решения задач угледсорбционной рекуперации паров летучих органических растворителей (ЛОР) с использованием полученного активного угля в работе выполнена оценка его поглотительной способности в отношении содержащихся в воздухе паров углеводородов на примерах извлечения н-бутанола из его паровоздушных смесей (ПВС) с получением кинетических и равновесных характеристик процесса.

## **2.3. Экспериментальные установки и методики**

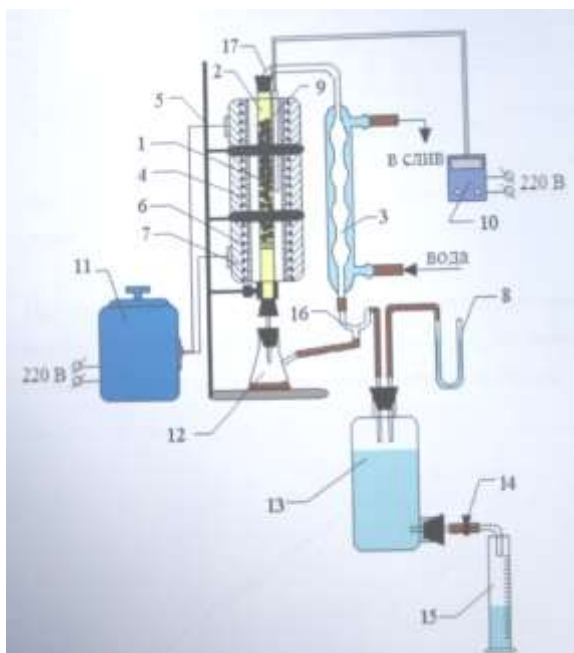
### **2.3.1. Установка карбонизации сырья**

Установка карбонизации сырья схематично представлена на рис. 14.

При выполнении эксперимента навеску зерен испытуемого образца массой около 40 г помещали на опорную сетку стального трубчатого реактора, имеющего крышки со штуцерами. Реактор помещали в вертикальную керамическую трубчатую электрическую печь, имеющую обмотку, выполненную из нихромовой проволоки и питаемую через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) в соответствии с имеющейся калибровкой, и асбестовую теплоизоляцию.

Для контроля температуры внутри печи в зоне карбонизации служит хромель-алюминиевая термопара, подключенная к милливольтметру. Образец нагревали с различной интенсивностью до заданной температуры и выдерживали при ней в течение заданного времени. Пары и газы термического разложения сырья в процессе его пиролиза направляли через штуцер верхней крышки реактора и пластиковый шланг в водяной холодильник, имеющий в его нижней части разделитель фаз и приемник конденсата. С помощью пробки со штуцером, пластикового шланга и штуцера нижней крышки реактора он подсоединен к приемнику, сообщающемуся с его внутренней полостью. Газы пиролиза, не подвергшиеся конденсации, удаляли в бутылку-аспиратор, частично заполненную водой и снабженную резиновой пробкой с двумя штуцерами, манометром и

нижним тубусом с краном. С помощью этого крана периодически из аспиратора сливали воду в мерный цилиндр с тем, чтобы поддерживать равенство уровней рабочей жидкости в коленах манометра, что предотвращало избыточное давление в системе. Таким образом определяли объем неконденсирующихся газов пиролиза.



**Рис. 14.** Схема установки для изучения процессов пиролиза сырья:

1 – сырьевая загрузка; 2 – реактор; 3 – холодильник; 4 – электропечь; 5 – штатив; 6 – нихромовая электрическая обмотка; 7 – тепловая изоляция; 8 – манометр; 9 – термопара; 10 – потенциометр; 11 – лабораторный автотрансформатор; 12 – емкость для сбора конденсата; 13 – бутылка-аспиратор; 14 – тубус; 15 – мерный цилиндр

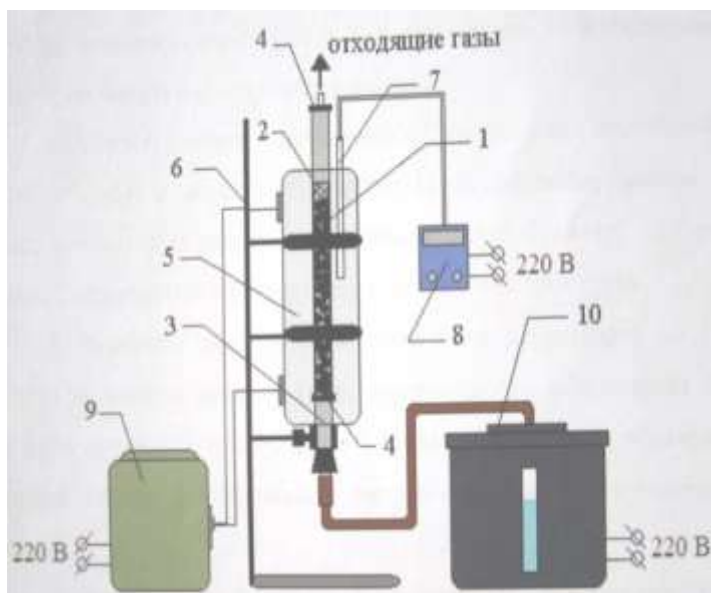
Установка и ее оборудование размещены внутри секции вытяжного шкафа.

По окончании процесса и охлаждении реактора продукт пиролиза извлекали и устанавливали его выход по отношению к сырью.

Для составления материального баланса процесса пиролиза оценивали объем и массу конденсата, находящегося в сборнике и объем слитой из бутылки-аспиратора воды, который принимали равным объему неконденсируемых газов.

### **2.3.2. Установка активации карбонизата водяным паром**

Переработку полученного зауглероженного продукта пиролиза сырья (карбонизата) на активный уголь методом активации водяным паром исследовали на установке, схема которой приведена на рис. 15.



**Рис. 15.** Схема установки изучения активации карбонизата водяным паром:

1 – образец; 2 – реактор; 3 – крепление реактора; 4 – сетка; 5 – электропечь; 6 – штатив для крепления электропечи; 7 – термопара; 8 – потенциометр; 9 – лабораторный автотрансформатор; 10 – генератор пара

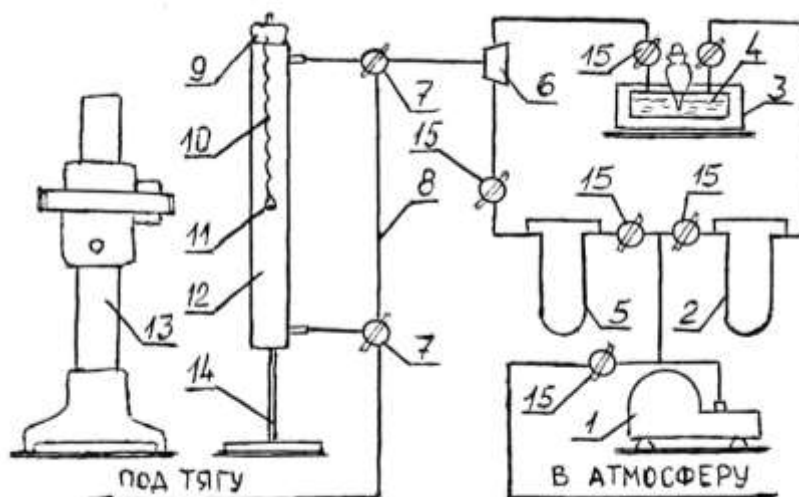
При проведении испытания зерна карбонизата весом примерно 40 г размещали на опору, выполненную из свернутой полоски латунной сетки, в стальной трубчатый реактор, снабженный на каждом из его торце завинчивающимися пробками со штуцерами. Реактор фиксировали внутри вертикальной трубчатой электропечи. Посредством лабораторного автотрансформатора обеспечивали внутри печи необходимую температуру, которую контролировали с помощью термопары, соединенной с потенциометром. Пары воды из парогенератора с необходимым расходом подавали в реактор по магистрали, образованной резиновым шлангом и штуцером нижней крышки реактора.

Процесс активации изучали с целью установления оптимального сочетания выхода и качества активного угля. В проводимых экспериментах меняли величины интенсивности нагревания, предельной температуры и времени выдержки при этой температуре материала, а также значение удельного расхода водяного пара. По окончании активации и охлаждении реактора в изолированном от атмосферы состоянии полученный активный уголь извлекали и взвешивали, устанавливая выход (величину обгара) активного угля, после чего изучали его технические характеристики.

### 2.3.3. Установка изучения кинетики и равновесия в системе «паровоздушная смесь – активный уголь»

Конструкцию и существо эксплуатации экспериментальной установки исследования кинетики и равновесия в системе «ПВС – активный уголь» иллюстрирует информация рис. 16 и его описание.

Согласно рис. 16, воздух, нагнетаемый компрессором 1, разделяли на два потока, расходы которых оценивали посредством калиброванных реометров 2 и 5. Поток реометра 2 насыщали парами бутанола в насытителе («гуське») 4, после чего смешивали в заданном отношении с чистым воздухом из реометра 5 в устройстве 6, обеспечивая таким образом результирующий поток с необходимым значением  $p/p_s$ .



**Рис. 16.** Схема установки для исследования кинетики и равновесия адсорбции паров летучих органических растворителей из их ПВС:

1 – компрессор воздушный; 2, 5 – реометр; 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.

В качестве реактора в установке использован проточный трубчатый адсорбер с одетой на внутренний крючок его крышки загнутым концом кварцевой спиральной пружины, представляющей собой высокочувствительные

предварительно тарированные микровесы. На нижний загнутый конец пружины своим ушком надета корзиночка, выполненная из тонкой латунной проволоки, в которую помещали 2-3 зерна испытуемого адсорбента. Смешивание поток ПВС единовременным поворотом трехходовых кранов 7 направляли в реактор, фиксируя время начала эксперимента. Насыщение адсорбента парами бутанола вызывало определенное растяжение кварцевой пружины, которое фиксировали катетометром. Через заданные промежутки времени поток ПВС поворотом трехходовых кранов направляли по байпасной линии под тягу, одновременно выключая секундомер. Выждав успокоение пружины в реакторе, катетометром фиксировали изменившееся положение оконечности ее крючка. Затем трехходовыми кранами вновь направляют ПВС в реактор, опять включая секундомер. Эти манипуляции повторяли до полного насыщения адсорбента, свидетельством чего являлось прекращение растяжения пружины в двух-трех последних измерениях.

#### **2.3.4. Термографические исследования**

Для изучения характера поведения использованного в работе сырья и твердых продуктов его термической переработки при воздействии возрастающей температуры использован дериватограф Q-1200 фирмы MOM (Будапешт, Венгрия). На этом приборе выполнен комплекс исследований, связанных с нагреванием образцов названных материалов с интенсивностью  $9^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  в защитной атмосфере азота и с произвольным доступом воздуха к тиглю с испытуемым материалом. Прибор обеспечивал возможность одновременной в течение 100 мин фиксации для испытуемого образца текущих значений массы (ТГ), скорости сокращения массы (ДТГ), температуры (Т) и тепловых превращений (ДТА) по отношению к инертному веществу – прокаленному при высокой температуре ( $> 1200^{\circ}\text{C}$ ) порошку  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Детали проведенных термографических испытаний и результаты их обработки освещены ниже с привлечением информации работ [149-150]. Испытания, выполненные в воздушной атмосфере, позволили ориентировочно констатировать влияние

несанкционированного доступа кислорода в реакторы 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 полученных в работе углеродсодержащих материалов в виде порошков с дистиллированной водой и образцами охарактеризованных выше производственных сточных вод осуществлено путем настаивания изучаемых систем с эпизодическим встряхиванием, а также перемешивания в течение заданного времени с периодическим отбором проб соответствующих суспензий с последующим отделением твердой фазы и анализом жидкой фазы. Полученные результаты освещены ниже для соответствующих экспериментов наряду с условиями выполнения проведенных исследований.

## **2.4. Аналитические средства и методики**

Для установления показателей выполненных определений в работе использована совокупность различных приемов.

### **2.4.1. Приемы оценки технических характеристик**

Определения технических характеристик твердых материалов заключались в установлении их влажности по [151], зольности по [152], насыпной плотности по [153], суммарного объема пор по [154], прочности при истирании с использованием прибора МИС-60-8, согласно [26, 27], величин сухих и прокаленных остатков после выдерживания соответствующих материалов в воде по [155].

### **2.4.2. Газохроматографическое определение органического углерода в воде**

При углеадсорбционной обработке многокомпонентных сточных вод использовано газохроматографическое определение в них общего и органического углерода, согласно [155-156].



### **2.4.3. Приемы оценки пористой структуры**

Для оценки пористой структуры используемых углеродных материалов в рядовых экспериментах использован метод «молекулярных щупов» [26, 37]. С его использованием определены объемы их сорбирующих пор  $V_s$  при поглощении в эксикаторе насыщенных паров воды, четырёххлористого углерода и бензола. Посредством кипячения образцов в воде определяли величины их суммарной пористости по воде  $V_{\Sigma}$ , а их контактированием с растворами йода, согласно [157], и красителя метиленового голубого в соответствии с [158] определена их поглотительная способность по этим веществам. Путем сравнения величин этих показателей с размерами поглощаемых молекул констатировали примерное содержание в исследуемых углеродных адсорбентах микро- и мезопор, суммарное содержание которых обеспечивает им адсорбционную поверхность [159].

Для адсорбентов, полученных в оптимальных условиях, пористая структура оценена с использованием оборудования центра коллективного пользования университета методом низкотемпературной адсорбции азота [11].

### **2.4.4. Особенности оценки результатов выполненных измерений и их достоверность**

Большинство выполненных в работе определений связано с весовым анализом использованием аналитических весов, обеспечивающих высокую точность. Тем не менее, охарактеризованные выше особенности, обусловленные преимущественно техническими причинами, приводили к существенным расхождениям в величинах оценки соответствующих однотипных характеристик, достигавшим достаточно высоких значений. Следует указать и на относительную достоверность полученных сведений о величинах сухих и прокаленных остатков, так как при высушивании гидрокарбонаты могут трансформироваться в карбонаты с выделением  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [155], а массы (содержания) определяемых органических примесей ограничены таковыми (с температурами кипения,

существенно превышающими 105 °С), нелетучими с водяным паром и не разлагающимися при данной температуре. Четко не оцененную в работе в силу определенных трудностей, но очевидную условность, имеет приравнивание объемов вылитой из бутылки-аспиратора воды и неконденсирующихся газов, выделившихся в процессах пиролиза сырья и активации его карбонизатов водяным паром.

## Глава 3. Разработка основ технологии активных углей на базе оболочек семян манго и исследование свойств целевых и побочных продуктов

### 3.1. Подготовка и исследование сырья

Характеризуемое сырье доставлено из Мьянмы в виде воздушно-сухого материала, представляющего собой произвольно засыпанные в транспортной упаковке (крафт-пакетах) нешелушенные (содержащие семена) косточки плодов манго различных размеров. Эти отходы отобраны на одном из пищевых производств страны, специализирующемся на переработке плодов манго сорта Yin Kwel, ценимого за особое сочетание сладкого и кислого оттенков вкуса. По внешнему виду (рис. 17) и строению они схожи с цельными засохшими стручками гороха, каждый из которых вместо нескольких горошин включает одно семя.



**Рис. 17.** Массив косточек семян манго

Для обеспечения выполнения экспериментальных исследований лабораторного уровня косточки вручную были освобождены от семян. С применением подручных средств в виде ножей и ножниц их стенки-оболочки толщиной около 1 мм были поделены на фрагменты с поперечниками размером 8-13 мм.

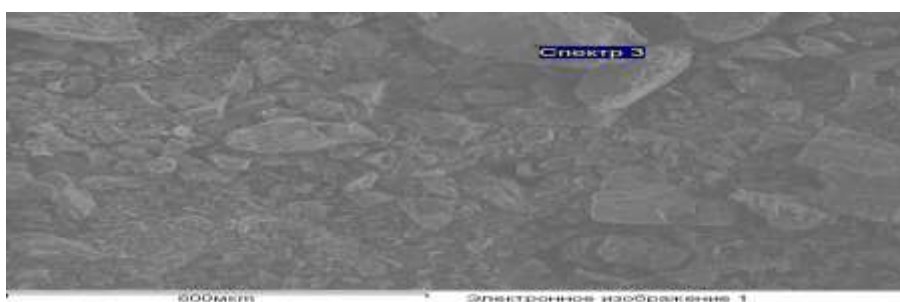
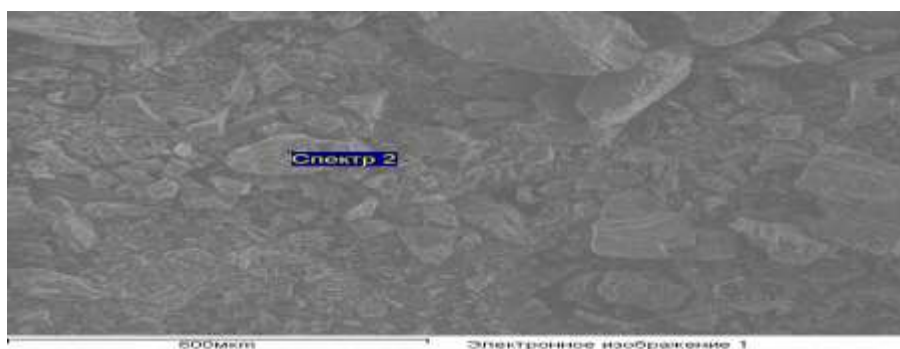
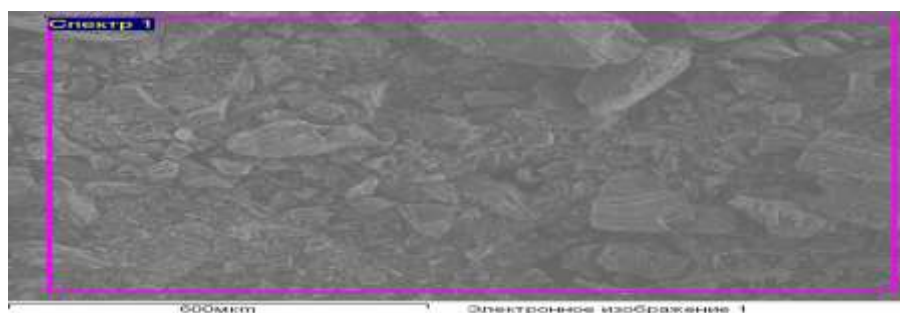
Насыпная плотность таких фрагментов в воздушно-сухом состоянии была близка  $0,25 \text{ кг/дм}^3$ , прочность при истирании составляла практически 100 %, а величины влагосодержания и зольности соответственно 5,6 и 1,75 %. Элементный состав сырья представлен (в % масс.) 44,31 углерода, 49,67 кислорода (определенного по разности), 5,76 водорода и 0,26 азота при полном отсутствии

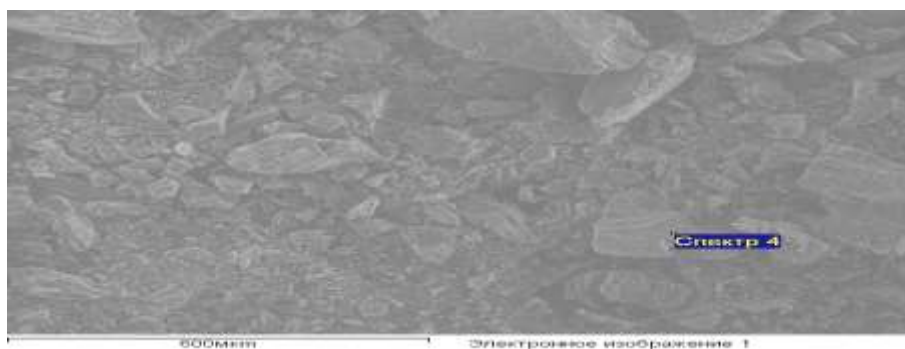
серы. Рис. 18 дает представление о внешнем виде фрагментов использованного в работе сырья.



**Рис. 18.** Фрагменты оболочек семян  
манго

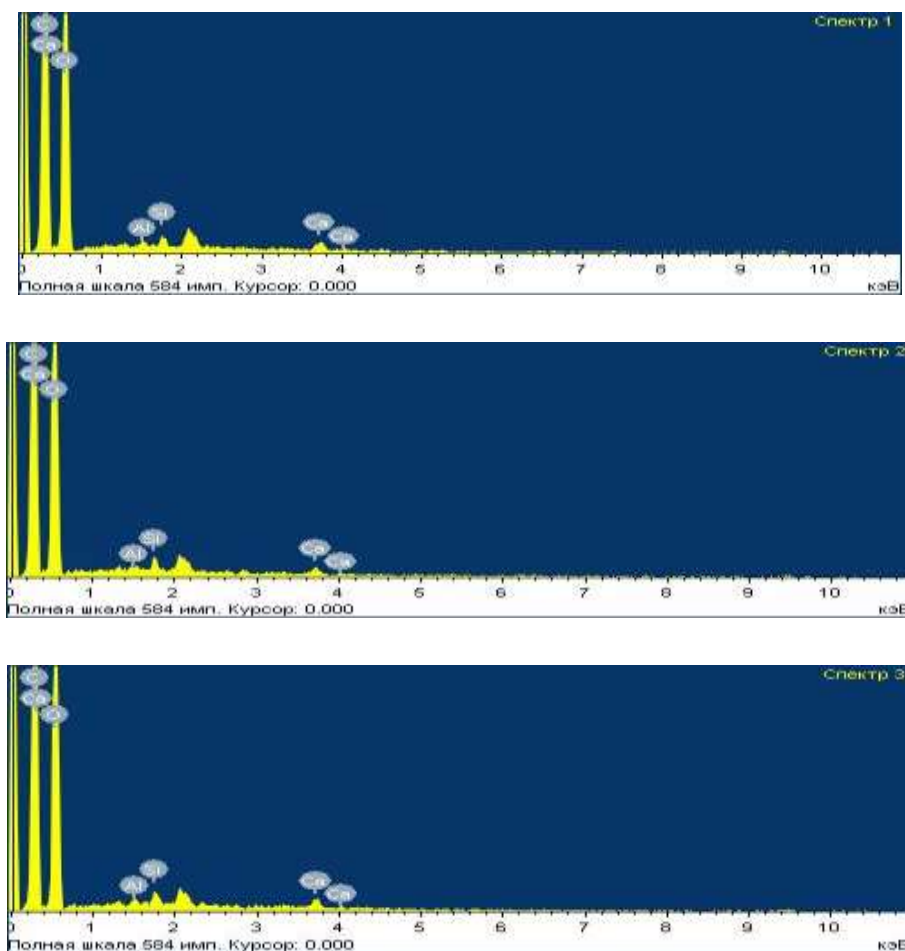
С привлечением парка исследовательского оборудования центра коллективного пользования (ЦКП) РХТУ им. Д.И. Менделеева для характеризующихся фрагментов использованного сырья получены микрофотографии их поверхности и спектры состава произвольных точек этой поверхности, представленные на рис. 19 и 20 соответственно.





**Рис. 19.** Электронное изображение поверхности фрагмента оболочек семян манго

Анализ рис. 19 позволяет констатировать наличие на исследуемой поверхности среди составляющих ее многочисленных разноразмерных формирований отдельных крупных пустот-кратеров, образующих ее изначальную пористую структуру.



**Рис. 20.** Спектры отдельных точек поверхности согласно электронному изображению рис. 19

Элементный состав сырья в отдельных точках характеризуемой поверхности согласно рис. 20 и его усредненные величины приведены в табл. 7.

**Таблица 7**

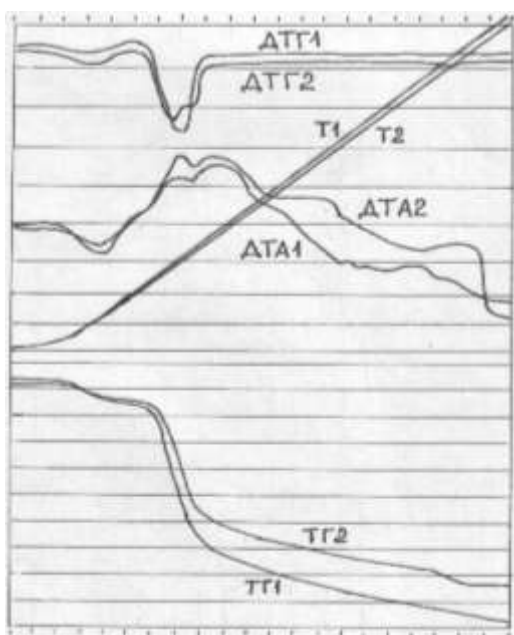
Элементный состав оболочек семян манго в произвольных точках поверхности согласно рис. 20

Элемент	Содержание (% масс.) согласно спектру №:			Среднее значение
	1	2	3	
C	53,53	53,23	52,54	53,1
O	45,12	45,66	45,94	45,57
Al	0,22	0,14	0,25	0,203
Si	0,44	0,50	0,51	0,483
Ca	0,69	0,47	0,75	0,637
Итого	100	100	100	100

Отсутствие данных о наличии водорода в приведенных спектрах весьма осложняет сопоставление характера распределения основных химических элементов сырья в объеме, что охарактеризовано выше, и на поверхности сырьевых фрагментов.

Нижняя граница рациональной области температурного воздействия на сырье при пиролизе выявлена по результатам термографических испытаний растертого до состояния порошка воздушно-сухого отхода, характеризуемых данными рис. 21.

Нагрев сырья осуществлен до 900 °С (каждая горизонталь верхней части термограмм кратна 100 °С) в течение 100 мин; в нижней части термограмм на термогравиметрической шкале ТГ цена каждого деления составляет 50 мг.



**Рис. 21.** Термограммы порошка оболочек семян манго в атмосфере азота (1, навеска 458,8 мг) и воздуха (2, навеска 377,2 мг)

Кривая термогравиметрии ТГ1 свидетельствует, что в защитной атмосфере испытуемый образец начинает терять массу (согласно температурной кривой Т1 в верхней части термограммы) при  $\sim 30$  °С. Эта потеря вначале прогрессивно ускоряется (в интервале  $\sim 30-70$  °С), а затем еще более (но практически равномерно) увеличивается до  $\sim 125$  °С согласно реперным временным отметкам вверху и внизу рис. 21. В районе этой температуры интенсивность сокращения массы образца резко замедляется, а при  $\sim 240$  °С вновь резко увеличивается, приобретая на участке  $\sim 260-350$  °С практически обрывной линейный характер. На отрезке  $\sim 350-640$  °С масса образца сокращается существенно более медленно, но прогрессивно, трансформируясь выше  $\sim 640$  °С практически в прямолинейную вплоть до  $\sim 900$  °С.

Суммарная потеря образцом массы за весь период нагревания в соответствии с кривой ТГ1 составляет  $\sim 455$  мг, обуславливая остаток в раскаленном тигле равным  $\sim 3,8$  мг и степень деструкции испытуемого материала 99,17 %. Наряду с этим в остывшем в воздушной атмосфере тигле масса остатка составила 9,6 мг, что указывает на окисление раскаленного материала при его остывании до комнатной температуры.

Кривая ДТГ1 имеет два отклонения вниз от основной линии в области, соответствующей прогрессивно увеличивающейся потере образцом массы. Минимум первого из них соответствует  $\sim 100$  °С. Форма второго более сложна: ее характеризуют перегибы при  $\sim 250$ , 305 и 325 °С и минимум, соответствующий  $\sim 295$  °С. Выше  $\sim 370$  °С эта кривая следует основной линии.

Кривую дифференциального термического анализа ДТА1 в низкотемпературной области нагревания образца характеризуют два эндотермических отклонения. Первое из них весьма слабое. Его плавный выгиб имеет место при практически комнатной температуре. Второе существенно более глубоко и имеет четко выраженный минимум при  $\sim 110$  °С. Это эндотермическое отклонение перекрывает в районе  $\sim 180$  °С гораздо больший по величине экзотермический эффект сложной формы. Этот эффект характеризует целый ряд перегибов кривой ДТА1 (при  $\sim 230, 335, 530, 620, 660, 695, 730, 780, 810, 860$  и  $890$  °С) и два абсолютных максимума при  $\sim 300$  и  $365$  °С. Многочисленность этих проявлений указывает на комплексный характер термической деструкции анализируемого материала

Зависимость от температуры и времени кривой ТГ2 весьма схожа с таковой для кривой ТГ1. Наиболее существенные ее отличия заключаются в некотором смещении ряда перечисленных выше характеристик кривой ТГ1 в сторону увеличения температуры и длительности процесса, а также в различии форм кривых ТГ1 и ТГ2 в высокотемпературной области термограмм. Кривая ТГ2 здесь последовательно демонстрирует прогрессивно замедляющееся сокращение массы образца (в интервале  $\sim 360-580$  °С), ее равномерное падение (в области  $\sim 580-715$  °С), а также три завершающих отрезка прогрессивно затухающей интенсивности (в области  $\sim 715-770, \sim 770-790$  и  $\sim 790-900$  °С соответственно). Убыль массы образца при его испытании составляет согласно кривой ТГ2  $\sim 382,5$  мг, что очевидно связано с определенным ее приростом вследствие окисления содержащихся в нем элементов. Остаток в остывшем тигле составил 7 мг.

Вид кривой ДТГ2 также весьма схож по форме с кривой ДТГ1. Однако минимум первого отклонения вниз от основной линии для кривой ДТГ2 на  $\sim 3-4$  °С сдвинут вправо, форму второго отклонения характеризуют перегибы при  $\sim 260$  и  $310$  °С и минимум, соответствующий  $\sim 290$  °С. Выше  $\sim 365$  °С эта кривая следует основной линии, претерпевая очередное слабое и довольно размытое (в области  $\sim 780-970$  °С) отклонение вниз с нечетко выраженным минимумом при  $\sim 795$  °С.



Существенные отличия от кривой ДТА1 характеризуют и кривую ДТА2, особенно проявляющиеся в высокотемпературной области обеих термограмм. В основном они сводятся к некоторым смещениям на кривой ДТА2 в сторону более высоких температур минимумов первых двух эндотермических эффектов, соответствующих потере испытуемым образцом влаги, и абсолютных максимумов нисходящей ветви кривой ДТА2, размеру проявляемого экзотермического эффекта и форме его нисходящей ветви с отличными от кривой ДТА1 перегибами при ~340, 460, 520, 580, 620, 685, 785, 800, 810, 840, 865 и 880°C. В сопоставлении с отмеченными выше особенностями кривой ДТА1 эти факты указывают на существенные различия в механизмах термической и термоокислительной деструкции характеризуемых отходов.

Более четкое представление о сопоставляемых зависимостях ТГ от температуры обеспечивают данные табл. 8.

Охарактеризованные данные позволяют констатировать, что, во-первых, содержание влаги в испытуемом воздушно-сухом порошке близко к 7,2 %, во-вторых, его зольность достаточно низка и близка к 2 % и, в-третьих, испытуемый материал весьма легко окисляется, так как даже в защитной атмосфере баллонного азота, содержащего до 0,5 % кислорода.

**Таблица 8**

Потеря массы испытуемым образцом в зависимости от температуры и атмосферы нагревания

Среда	Деструкция образца (% масс.) при температуре (°C):									
	20	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Воздух	0	4,24	7,82	33,40	68,27	77,54	83,51	88,02	93,72	+1,40
Азот	0	4,14	7,95	34,1	68,98	77,05	85,1	87,51	91,87	99,20

Выраженные в процентах величины потери массы сопоставимы с таковыми при его термическом окислении. Весьма скромные по массе остатки последнего – серо-белые сыпучие крупички, для защитной атмосферы их цвет светло-серый.

Эти же данные указывают на необходимость жесткого контроля герметичности пиролизического реактора при экспериментальном изучении термической переработки характеризуемого отхода в атмосфере паров и газов, обусловленных собственной деструкцией. При этом наиболее целесообразно проведение исследований пиролизического разложения характеризуемого сырья при температурах не ниже 400 °С и, вероятно, в области выше ~500 °С с ожидаемым выходом целевого продукта, не превышающим ~23 % по массе. Следует подчеркнуть, что область температур в интервале 300-600 °С и достаточно близких к нему весьма характерна для пиролиза с указанной целью широкого круга растительных отходов сельскохозяйственного происхождения, а также родственных им разнообразных древесных отходов [160-162].

### **3.2. Обоснование рациональных условий пиролиза сырья**

Результаты проведенного термографического исследования наряду с литературными данными [163-165] и информацией, полученной в тестовых оценках термического воздействия на сырье в лабораторном реакторе, обусловили целесообразность изучения процесса его пиролиза при изменении управляющих им параметров в следующих пределах: для скорости нагревания – 10-20 °С/мин., для конечной температуры – 550-700 °С, для длительности при конечной температуре изотермической выдержки – 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 по воде ( $V_{\Sigma}$ ), сорбирующих пор ( $V_s$ ) по парам  $H_2O$ ,  $CCl_4$  и  $C_6H_6$ , 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.

Анализ данных табл. 9 позволяет заключить, что наиболее эффективное сочетание величин выхода карбонизата и его поглотительных свойств обеспечивает конечная температура, составляющая 600 °С. В этой связи влияние интенсивности подъема температуры на результаты пиролиза исследовано при нагревании сырья именно до этой температуры. Полученные результаты иллюстрируют данные табл. 10.

**Таблица 9**

Технические характеристики карбонизатов, полученных нагреванием сырья с интенсивностью 15 °С/мин до различных температур с изотермической выдержкой длительностью 60 мин

Конечная температура, °С:	Выход, % масс	$V_{\Sigma H_2O}$ , см <sup>3</sup> /Г	$V^s$ , см <sup>3</sup> /Г			$J_2$ , %	МГ, мг/Г
			$V^s_{C_6H_6}$	$V^s_{CCl_4}$	$V^s_{H_2O}$		
550	26,2	0,23	0,13	0,064	0,10	45,28	3,09
575	21,8	1,11	0,13	0,023	0,08	35,16	4,89
600	22,2	1,24	0,13	0,02	0,12	37,68	4,52
625	22,0	0,91	0,14	0,04	0,12	36,69	3,37
650	23,1	0,93	0,11	0,0027	0,09	27,07	3,42
700	21,5	1,4	0,130	0,003	0,11	21,08	4,46

**Таблица 10**

Технические характеристики карбонизатов, полученных нагреванием сырья с различной интенсивностью до 550 °С и изотермической выдержкой длительностью 60 мин

Показатель	Интенсивность нагревания, °С/мин.:		
	10	15	20
Выход, %	23,3	22,2	21,8
$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /Г	1,45	1,24	1,16
$V_{SH_2O}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,06	0,12	0,07
$V_{SCCl_4}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,05	0,02	0,05
$V_{SC_6H_6}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,16	0,13	0,15
$J_2$ , %	34,9	37,7	32,9
МГ, мг/Г	3,88	4,52	4,86

Данные табл. 10 позволяют заключить целесообразность нагрева сырья с интенсивностью 10 °С/мин.

Исходя из полученных данных, изучение влияния длительности изотермической выдержки на результативность пиролиза проведено при нагреванием сырья с интенсивностью 10 °С/мин до 600 °С с получением результатов, представленных в табл. 11.

**Таблица 11**

Технические характеристики карбонизатов, полученных нагреванием сырья с интенсивностью 10 °С/мин до 600 °С с изотермической выдержкой различной длительности

Показатель	Время изотермической выдержки при конечной температуре, мин.:					
	30	45	60	90	120	180
Выход карбонизата, %	24,8	23,2	23,3	22,5	23,7	22,61
$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,87	1,02	1,45	1,18	1,01	1,14
$V_{SH_2O}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,13	0,11	0,06	0,10	0,07	0,09
$V_{SCCl_4}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,05	0,04	0,05	0,05	0,03	0,04
$V_{SC_6H_6}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,17	0,15	0,16	0,13	0,12	0,12
$J_2$ , %	29,42	33,89	34,89	38,46	28,45	33,05
МГ, мг/Г	3,59	3,58	3,88	4,21	2,70	2,73

Основным выводом по табл. 11 является заключение о рациональности использования длительности выдержки обрабатываемого материала при конечной температуре пиролиза в течение 30 мин. Совокупность же данных табл. 9-11 позволяет, исходя из обозначенных критериев, принять ансамбль величин, представленных интенсивностью нагревания в 10 °С/мин, конечной температурой 600 °С и длительностью термообработки при ней в течение 30 мин, в качестве рациональных (оптимальных) условий этого процесса.

С целью выявления целесообразности использования в разрабатываемой технологии абсолютно сухого сырья процесс его пиролиза изучен в названных

оптимальных условиях, и его результаты сопоставлены с таковыми для воздушно-сухого сырья в табл. 12.

**Таблица 12**

Технические показатели карбонизатов, полученных пиролизом в оптимальных условиях воздушно-сухого (BC) и абсолютно сухого (AC) сырья

Показатель и его размерность	Значения показателя для карбонизата сырья:	
	BC	AC
$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	0,87	0,86
$V_{SH_2O}$ , см <sup>3</sup> /г	0,13	0,12
$V_{SCCl_4}$ , см <sup>3</sup> /г	0,05	0,06
$V_{SC_6H_6}$ , см <sup>3</sup> /г	0,17	0,16
$J_2$ , %	29,42	32,59
МГ, мг/г	3,59	2,76
Выход целевого продукта, %	24,8	26,02
W, %	3,47	1,9
A, %	8,5	9,0
Прочность, %	97	97
Размер фракции, мм	5-8	5-8
d, г/см <sup>3</sup>	0,12	0,14

Как видно из табл. 12, несколько увеличивая выход карбонизата, пиролиз абсолютно сухого сырья практически не обеспечивает сколько-нибудь существенного возрастания его сопоставляемых показателей. Таким образом, предварительная сушка характеризуемого сырья перед его пиролитической переработкой не является целесообразной.

Пиролиз оболочек семян манго в рациональных условиях обуславливает образование побочных продуктов в виде конденсата и газов, неконденсируемых при комнатной температуре. Материальный баланс этой операции изображают данные табл. 13.

## Материальный баланс карбонизации сырья

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

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

### 3.3. Общая характеристика карбонизата

Карбонизат оболочек семян манго, полученный в рациональных условиях их пиролиза, представляет собой, как это иллюстрирует фото рис. 22, в основном сохранившие форму исходных фрагментов частицы черного цвета поперечником 5-10 мм с некоторой долей (до 0,85 % по массе) продуктов их разрушения в виде обломков, порошка и пыли.

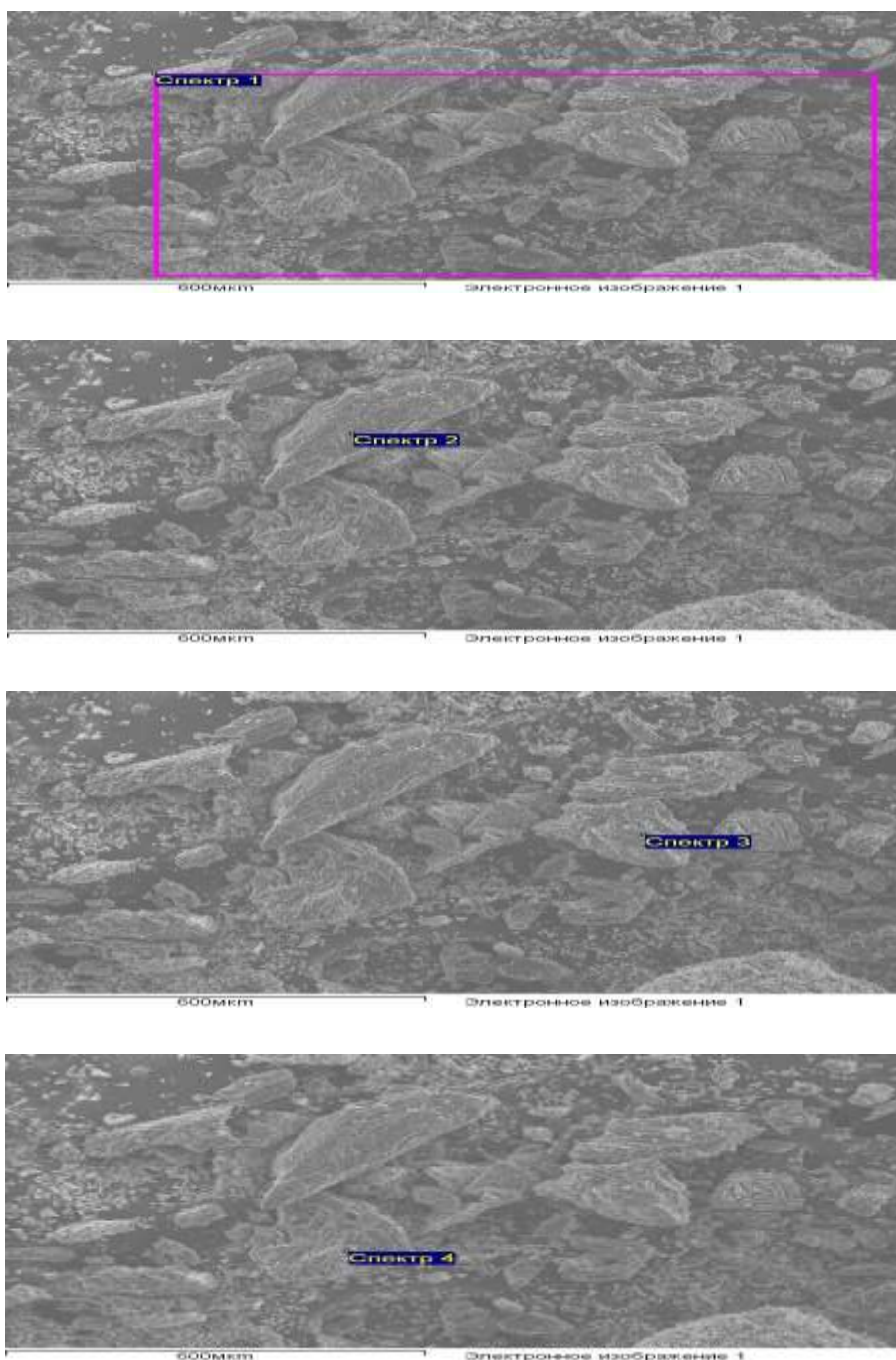


**Рис. 22.** Фрагменты карбонизата оболочек семян манго

Гравиметрическая плотность карбонизата  $\sim 0,12$  кг/дм<sup>3</sup>, а элементный состав органической части представлен (в % масс.) 2,8 водорода, 0 азота, 19,3 кислорода (установлен по разности) и 78,1 углерода. Карбонизат в воздушно-сухом состоянии характеризует наличие

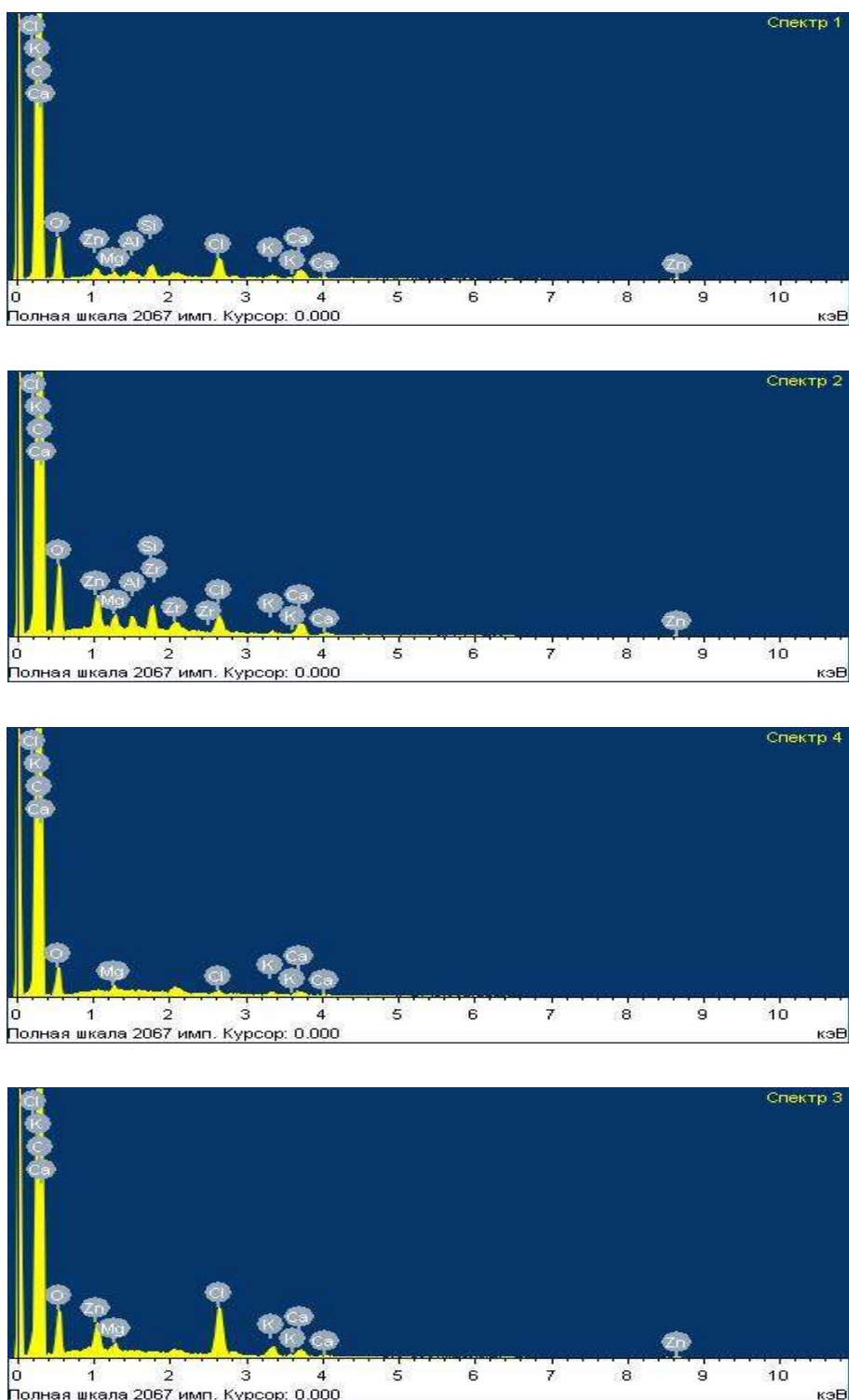
3,5 % влаги и 9,0 % золы. Прочность его фрагментов при истирании составляет приблизительно 97 %.

Микрофотографии поверхности фрагмента карбонизата представлены на рис. 23. Их сопоставление с аналогичными фото фрагмента сырья (рис. 19) позволяет констатировать появление частиц с рыхлыми и в ряде случаев бахромчатыми поверхностями, что может свидетельствовать о развитии пористой структуры в карбонизатах оболочек семян манго.



**Рис. 23.** Электронное изображение поверхности фрагмента карбонизата оболочек семян манго

Спектры состава карбонизата в произвольных точках поверхности его фрагментов представлены на рис. 24 и охарактеризованы наряду с их осредненными значениями в табл. 24.



**Рис. 24.** Спектры отдельных точек поверхности фрагмента карбонизата согласно электронному изображению рис. 23



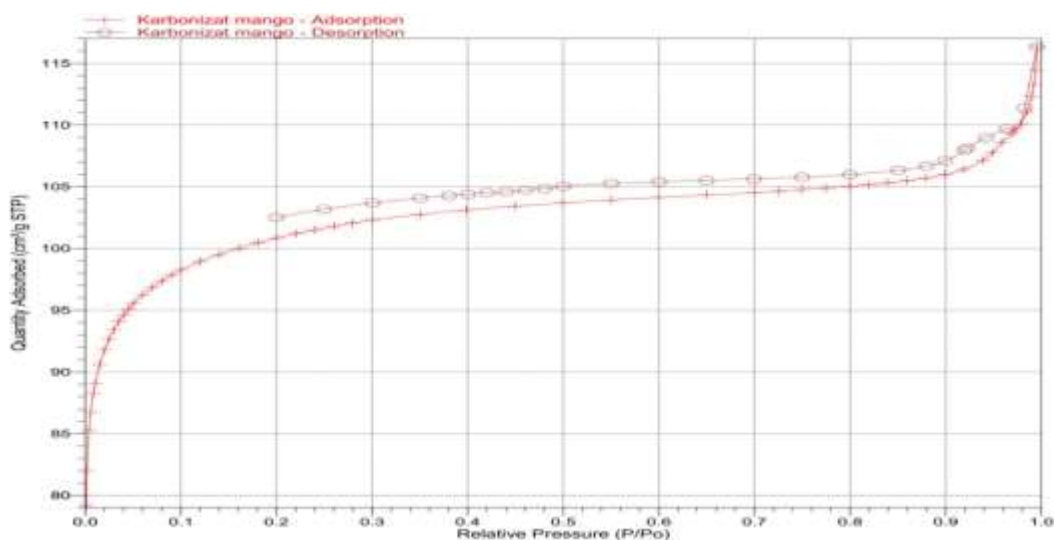
Таблица 14

Характеристика элементного состава карбонизата оболочек семян манго в произвольных точках поверхности согласно рис. 24

Элемент	Массовое содержание (%) согласно спектру №:				Усредненное значение
	1	2	3	4	
C	81,15	85,27	87,24	92,19	86,86
O	13,40	10,13	7,98	6,85	9,41
Mg	0,21	0,31	0,20	0,16	0,19
Al	0,22	0,24	-	-	0,23
Cl	1,93	0,67	2,19	0,08	1,4
K	0,37	0,13	0,54	0,22	0,37
Ca	1,19	0,69	0,46	0,36	0,67
Zn	0,89	1,43	1,40	-	0,76
Zr	-	0,58	-	-	0,58
Итого	99,36	99,45	100,01	99,86	100,473

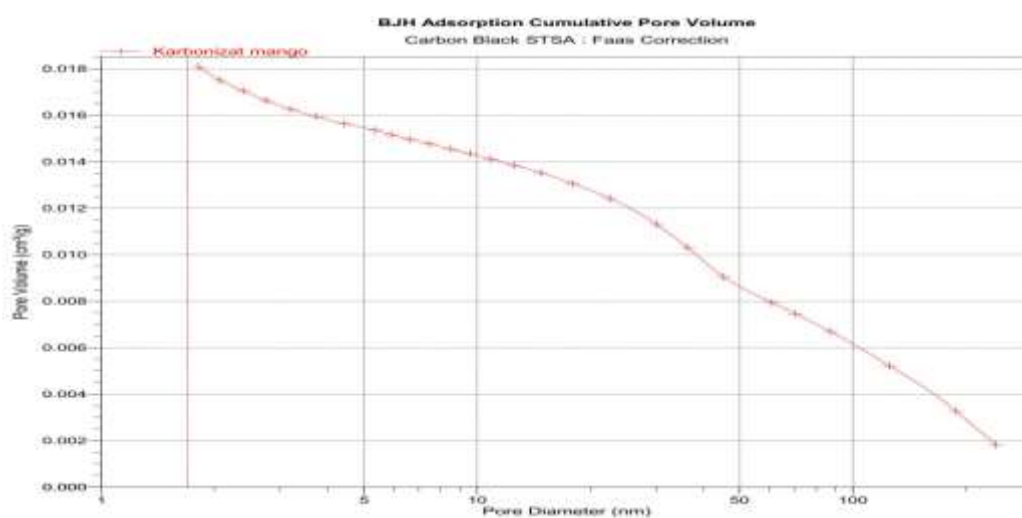
Сопоставление элементного состава поверхности фрагментов карбонизата оболочек семян манго с приведенной выше характеристикой такового в их объеме по уже отмеченным соображениям не имеет смысла. В то же время сравнение данных табл. 7 и 14 свидетельствует о резком увеличении содержания на поверхности целевого продукта пиролиза углерода и, напротив, сокращении присутствия кислорода вследствие пиролиза сырья, что подтверждают и данные охарактеризованного элементного анализа обоих материалов.

На рис. 25 представлены изотермы адсорбции - десорбции азота при 77 К на полученном в оптимальных условиях карбонизате, свидетельствующие о наличии в нем мезопор и сравнительно низкой (на уровне 100 с небольшим см<sup>3</sup>/г STP) поглотительной способности.



**Рис. 25.** Изотермы адсорбции - десорбции азота при 77 К на карбонизате оболочек семян манго

Данные рис. 26 характеризуют распределение объема пор карбонизата по размерам.



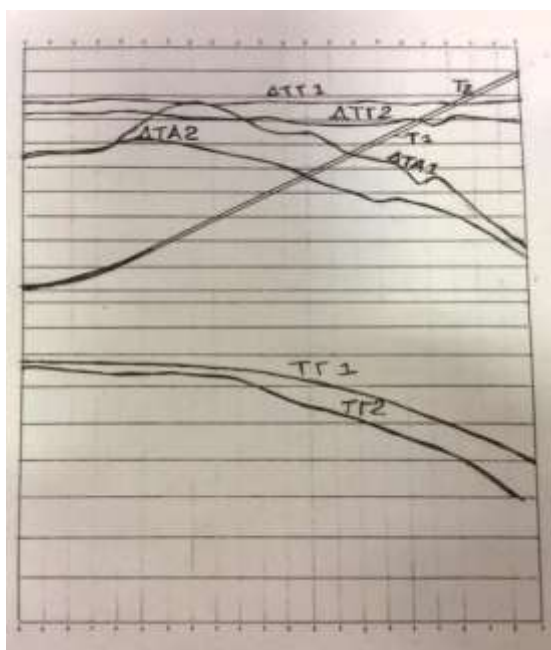
**Рис. 26.** Распределение объема пор карбонизата по размерам

Анализ рис. 26 свидетельствует, что карбонизат представляет собой мезопористый адсорбент, распределение объема пор по размерам у которого почти линейно падает для изученного интервала диаметров пор с их увеличением.

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

С целью примерной оценки уровня температурного воздействия на карбонизат при его активации водяным паром с использованием дериватографа изучено поведение этого материала при его равномерном нагревании с интенсивностью  $\sim 9$  °С/мин до  $\sim 900$  °С в атмосфере баллонного азота и при произвольном доступе воздуха в тигель прибора, заполненный порошком карбонизата. Полученные термограммы характеризует рис. 27.

Изучение рис. 27 позволяет четко констатировать значительные различия в термическом поведении карбонизата в защитной и окислительной атмосферах. Они выражаются как в форме зависимостей кривых ТГ от температуры (времени) нагревания, так и в характере изменения при этом тепловых превращений, фиксируемых линиями ДТА1 и ДТА2. Доступ кислорода воздуха обуславливает и весьма существенную потерю карбонизатом массы по сравнению с таковой в инертной атмосфере. Существенные и прогрессирующие потери массы испытуемого образца имеют место, начиная с температур выше 400 °С, которые, вероятно, следует считать нижней границей целесообразного интервала исследований, связанных с активацией карбонизата водяным паром.



**Рис. 27.** Термограммы карбонизата оболочек семян манго, полученные в атмосфере азота 1 (навеска 368,2 мг, шкала ТГ 200 мг) и на воздухе 2 (навеска 389,9 мг, шкала ТГ 500 мг)

Наряду с этим довольно многочисленные литературные данные [11, 52, 59, 68] указывают на обычно существенно более высокий температурный уровень воздействия на карбонизаты растительных материалов

при их активации водяным паром, что было учтено при выполнении ансамбля соответствующих исследований, результаты которых отражены в табл. 15-18.

В табл. 15 охарактеризовано влияние на выход и поглотительные свойства целевого продукта удельного расхода водяного пара в процессе активации карбонизата.

Из данных табл. 15 следует целесообразность использования удельного расхода пара на активацию карбонизата, составляющего 5 г на 1 г целевого продукта.

**Таблица 15**

Технические характеристики продуктов активации карбонизата оболочек семян манго при его нагревании с интенсивностью 15 °С/мин до 800 °С и различными удельными расходами водяного пара

Расход пара, г/г выхода	Выход, % масс	$V_{\Sigma H_2O}$ , $см^3/г$	$V_s$ , $см^3/г$			F, %	МГ, мг/г
			$V_{sC_6H_6}$	$V_{sCCl_4}$	$V_{sH_2O}$		
5	82,7	1,23	0,21	0,11	0,08	76,34	17,16
7	80,43	1,39	0,17	0,07	0,14	78,91	24,5
10	87,2	1,03	0,17	0,04	0,18	77,31	6,91
15	92,13	1,22	0,19	0,04	0,12	74,71	10,31

Влияние на результаты изучаемого процесса длительности изотермической выдержки обрабатываемого материала отражает информация табл. 16.

Результаты анализа величин, фигурирующих в табл. 16, свидетельствуют о необходимости изотермической выдержки активируемого материала в течение полутора часов.

**Таблица 16**

Технические показатели продуктов активации карбонизата оболочек семян манго (удельный расход водяного пара 5 кг/кг, интенсивность нагревания 15 °С/мин, предельная температура 800 °С )

Время выдержк и (мин)	$V_{sH_2O}$ см <sup>3</sup> /Г	$V_{sCCl_4}$ см <sup>3</sup> /Г	$V_{sC_6H_6}$ см <sup>3</sup> /Г	МГ, мг/Г	F, %	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /Г	Выхо д, %
15	0,11	0,16	0,24	24,32	62,25	0,72	80
30	0,08	0,035	0,18	9,92	54,25	1,35	60,2
60	0,16	0,13	0,25	72,76	77,53	1,14	60,47
90	0,15	0,31	0,31	108,69	104,80	1,26	40,8
120	0,065	0,16	0,24	30,03	69,04	1,56	60,34

Влияние уровня обеспечиваемой при активации конечной температуры на результативность процесса характеризуют сведения табл. 17.

**Таблица 17**

Технические характеристики продуктов активации карбонизата оболочек семян манго при интенсивности нагревания 15 °С/мин с удельным расходом водяного пара 5 кг на 1 кг целевого продукта и длительности

выдержки при конечной температуре 90 мин

Конечная температура, °С	Выход, % масс	$V_{\Sigma H_2O}$ , см <sup>3</sup> /Г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /Г			F, %	МГ, мг/Г
			$V_{sC_6H_6}$	$V_{sCCl_4}$	$V_{sH_2O}$		
750	75	1,12	0,212	0,168	0,196	75,21	24,02
800	40,8	1,25	0,313	0,306	0,156	105,83	108,69
850	38,6	1,36	0,306	0,234	0,251	82,61	105,69
900	27,2	-	0,24	0,072	0,195	114,3	17,31

Представленные в табл. 17 результаты свидетельствуют о том, что наиболее приемлемые результаты активации обеспечивает предельная температура 800 °С.

Более высокие температуры обуславливают не только снижение выхода и поглотительных свойств получаемых активных углей, но и приводят к выраженным признакам их озоления.

Оценку влияния на результаты процесса активации интенсивности нагревания карбонизата характеризуют данные табл. 18.

Анализ табл. 18 показывает, что лучшие результаты активации обеспечивает интенсивность нагревания карбонизата, составляющая 15 °С/мин. Совокупность же данных табл. 15-18 приводит к заключению, что оптимальные условия процесса активации карбонизата оболочек семян манго выражают следующие величины управляющих им параметров: интенсивность нагревания 15 °С/мин, удельный расход водяного пара 5 кг/кг, температура 800 °С и экспозиция изотермической выдержки 90 мин.

**Таблица 18**

Технические показатели продуктов активации карбонизата оболочек семян манго при его нагревании до 800 °С с удельным расходом водяного пара 5 кг на 1 кг целевого продукта и изотермической выдержкой 90 мин.

Значение показателя	Интенсивность нагревания, °С/мин		
	10	15	20
Выход, %	50	40,8	50
$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	1,21	1,25	1,15
$V_{\text{H}_2\text{O}}$ , см <sup>3</sup> /г	0,24	0,16	0,11
$V_{\text{CCl}_4}$ , см <sup>3</sup> /г	0,24	0,31	0,19
$V_{\text{C}_6\text{H}_6}$ , см <sup>3</sup> /г	0,26	0,31	0,24
F, %	66,58	105,83	81,38
МГ, мг/г	47,9	108,69	77,92

Побочными продуктами процесса активации являются конденсат и газы, неконденсируемые при комнатной температуре. Материальный баланс этой

операции, реализованной в оптимальных условиях, характеризуют данные табл. 19.

**Таблица 19**

Материальный баланс стадии активации

Приход, % масс.	Расход, % масс.
Сырье:	Продукты:
- карбонизат оболочек семян манго 33,30	- активный уголь 13,30
- водяной пар 66,70	- конденсат 54,95
Итого: 100,00	- неконденсирующиеся газы 28,64
	Итого: 96,89*

\* по отношению к приходу

### 3.5. Технические характеристики активного угля

Полученный активный уголь характеризуют свойства, обозначенные в табл. 20.

Согласно определениям, выполненным в ЦКП университета, в полученном в оптимальных условиях паровой активации активном угле содержание (в % масс.) углерода, кислорода и водорода 87,1, 10,97 и 1,83 соответственно.

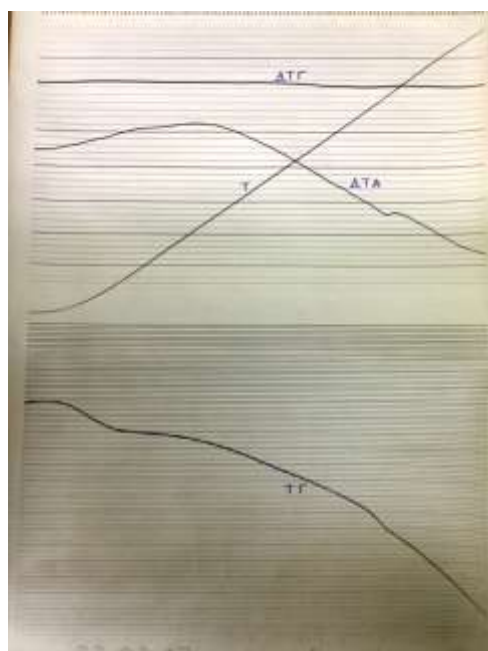
**Таблица 20**

Технические характеристики активного угля, полученного в оптимальных условиях

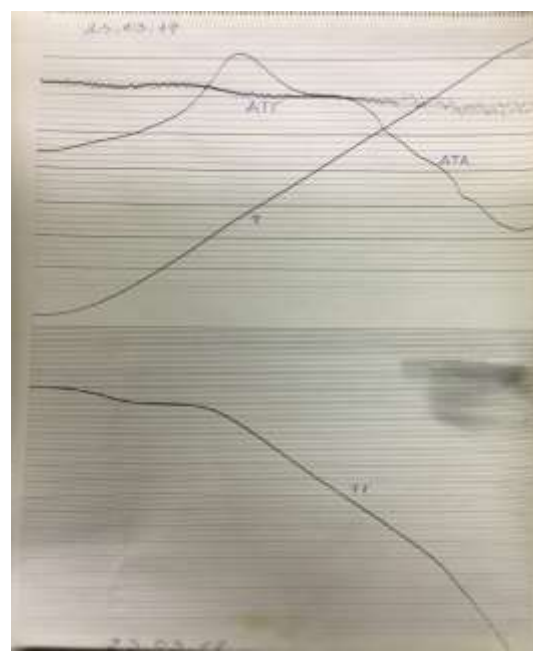
Показатель и его размерность	Значения показателя для стадии:
$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	1,26
$V_{sH_2O}$ , см <sup>3</sup> /г	0,15
$V_{sCCl_4}$ , см <sup>3</sup> /г	0,31
$V_{sC_6H_6}$ , см <sup>3</sup> /г	0,31
$I_2$ , %	104,8
МГ, мг/г	105,42

Выход, %	40,8
W, %	2
A, %	8,7
Прочность, %	66,8
d, г/см <sup>3</sup>	0,14
Размер частиц	3-5 мм

На рис. 28 и 29 представлены термограммы активного угля, полученного активацией водяным паром карбонизата оболочек семян манго.



**Рис. 28.** Термограмма активного угля паровой активации в атмосфере азота: навеска 286,2 мг, шкала ТГ 100 мг

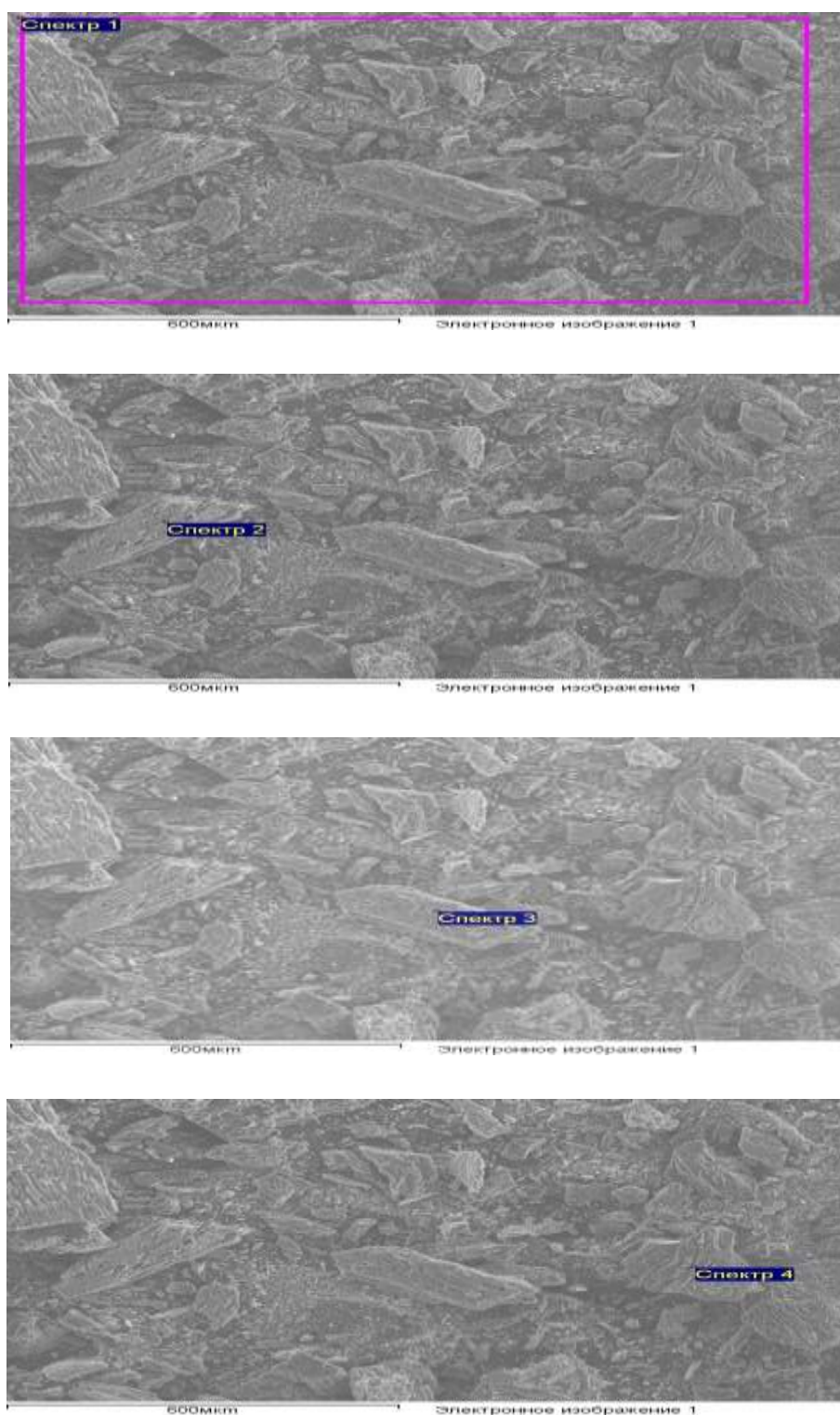


**Рис. 29.** Термограмма активного угля паровой активации в воздушной атмосфере: навеска 320,3 мг, шкала ТГ 200 мг

Сравнение данных рис. 28 и 29 указывает на более сложную, хотя и схожую, картину пиролиза активного угля по сравнению с его нагреванием при доступе воздуха. Сравнение же этих данных с термограммами карбонизата (рис. 27) в целом свидетельствует о несомненной общности характера термических превращений карбонизата и активного угля, как в азоте, так и на воздухе.



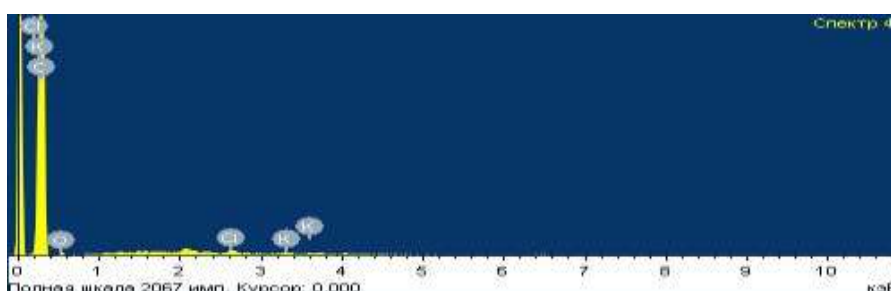
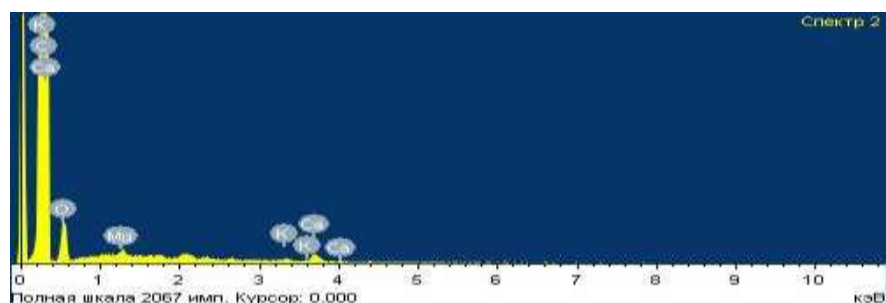
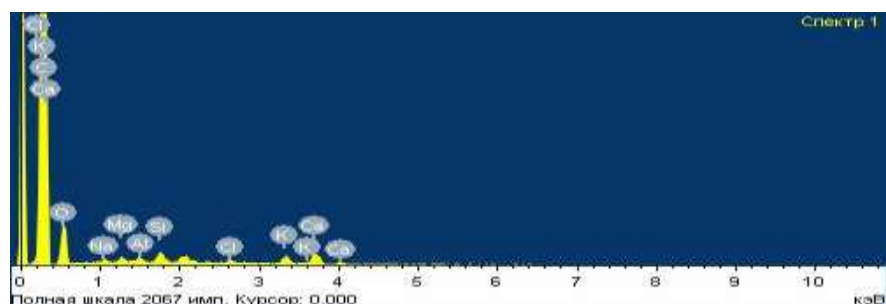
Электронное изображение поверхности фрагмента активного угля, полученного из оболочек семян манго активацией водяным паром их карбонизата, представлено на рис. 30.

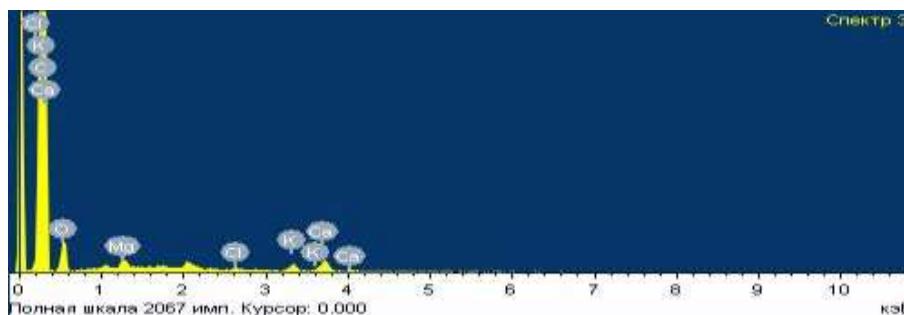


**Рис. 30.** Электронное изображение поверхности фрагмента активного угля, полученного из оболочек семян манго

Анализ данных рис. 30 указывает на отсутствие существенных изменений в поверхностной структуре активного угля по сравнению с таковой карбонизата оболочек семян манго (рис. 23): при тщательном сопоставлении данных рис. 23 и 39 вероятна лишь констатация некоторого усреднения размеров ее элементов (в том числе таковых с рыхлыми и в ряде случаев бахромчатыми образованиями, вероятно могущими свидетельствовать о дальнейшем развитии пористой структуры в целевом продукте по сравнению с карбонизатом оболочек семян манго.

Спектры состава поверхности фрагмента активного угля представлены на рис. 31.





**Рис. 31.** Спектры состава отдельных точек поверхности фрагмента активного угля в соответствии с электронным изображением рис. 30

Табл. 21 содержит данные спектров рис. 31 наряду с их усредненными значениями.

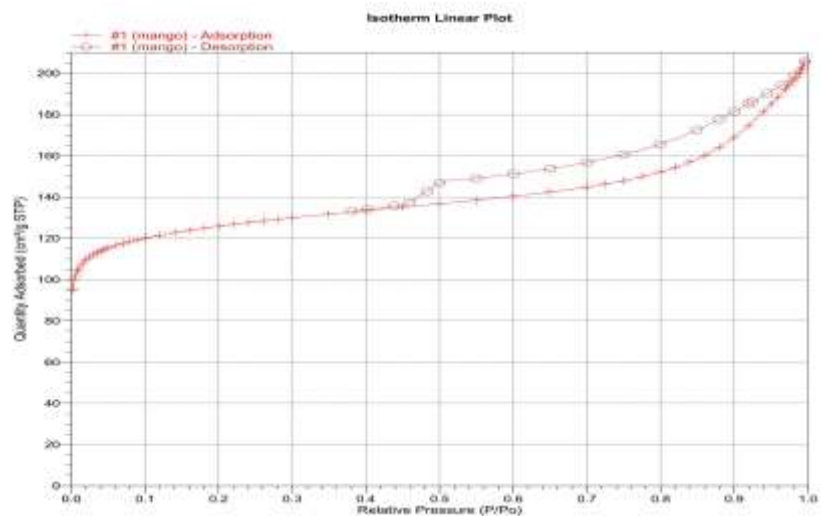
**Таблица 21**

Элементный состав активного угля, полученного из оболочек семян манго, в произвольных точках поверхности согласно рис. 30

Элемент	Содержание (% масс) согласно спектру №:				Среднее значение
	1	2	3	4	
C	83,43	92,55	88,95	96,53	90,365
O	13,02	6,76	9,12	2,26	7,79
Na	0,18	0	0	0	0,18
Mg	0,22	0,12	0,39	0	0,24
Al	0,21	0	0	0	0,21
Si	0,49	0	0	0	0,49
Cl	0,21	0	0,18	0,74	0,37
K	0,84	0,13	0,58	0,47	0,505
Ca	1,40	0,45	1,14	0	0,996
Итого	100	100	100	100	101,14

Как и для охарактеризованных выше результатов аналогичного анализа для сырья и карбонизата, заключение о распределении основных элементов (C, O, H) в объеме и на поверхности полученного активного угля в силу тех же причин не может быть установлено. Наряду с этим данные табл. 7, 14 и 30 четко фиксируют возрастание содержания углерода в цепи сырье-карбонизат-активный уголь.

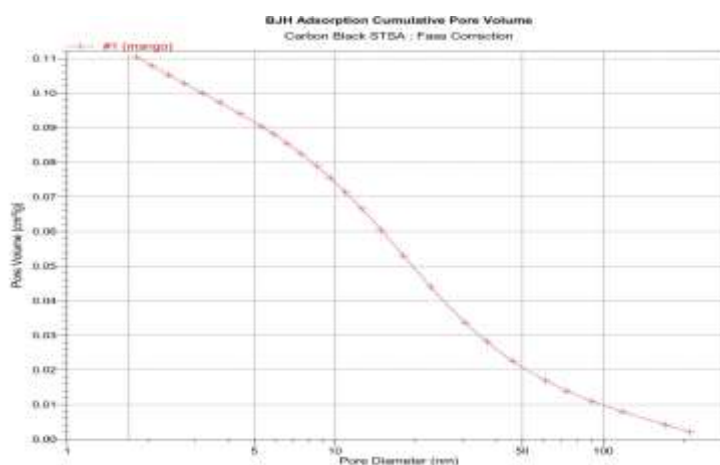
Характеристику равновесия низкотемпературного поглощения азота полученным активным углем паровой активации отражают данные рис 32.



**Рис. 32.** Равновесное поглощение азота при 77 К активным углем из оболочек семян манго

Анализ рис. 32 позволяет констатировать определенное (практически полторакратное) увеличение удельной поглотительной способности активного угля по азот в сопоставлении с карбонизатом (до уровня около  $150 \text{ cm}^3/\text{g STP}$ )

Так же, как и в случае карбонизата, зависимость распределения объема пор активного угля по их диаметрам, как следует из данных рис. 33, имеет характер, близкий к линейному.



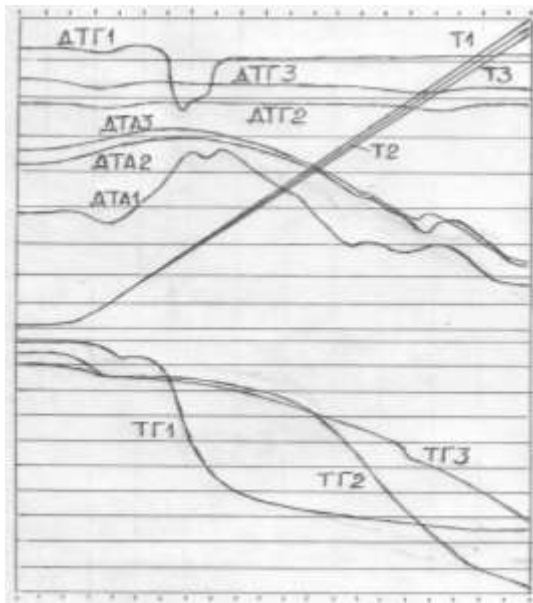
**Рис. 33.** Распределение объема пор активного угля по размерам

Сравнение данных рис. 26 и 33 позволяет констатировать определенное увеличение в активном угле по сравнению с карбонизатом доли микропор наряду с сокращением доли переходных пор.

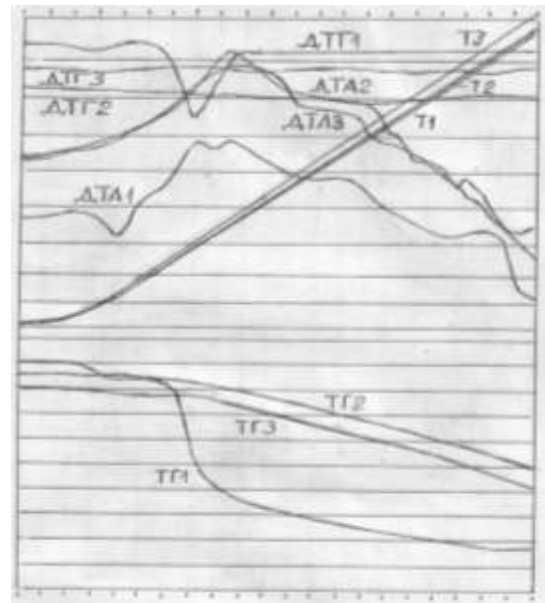
На рис. 34 и 35 совмещены термограммы сырья, целевого продукта его пиролиза и активного угля паровой активации в атмосферах азота и воздуха соответственно. Сопоставление соответствующих кривых этих термограмм указывает на подчеркиваемую определяющую роль сырьевого фактора в технологии активных углей.

Данные термограмм рис. 34 указывают на значительные отличия термического поведения в атмосфере азота сырья и полученных из него карбонизата и активного угля, о чём свидетельствует вид кривых ТГ, ДТГ и ДТА. Характерные особенности этих кривых оболочек семян манго существенно различаются от таковых кривых для карбонизата и активного угля весьма близких по форме, но также имеющих существенные отличия, заключающиеся в заметном сдвиге по температуре и времени перегибов на нисходящих ветвях кривых ДТА и ТГ.

Кривые термограмм рис. 35, полученные в условиях ограниченного доступа воздуха, также характеризуют существенные различия. При этом зависимости от температуры и времени продуктов пиролиза и активации, также гораздо более схожи между собой по форме, хотя нисходящую ветвь кривой ДТА<sub>2</sub> характеризует значительное число перегибов, не свойственных аналогичным участкам кривых ДТА<sub>1</sub> и ДТА<sub>3</sub>.



**Рис. 34.** Термограммы нагревания в атмосфере азота: фрагментов оболочек семян манго (1, навеска 458,8 мг, шкала ТГ 500 мг), полученного из них карбонизата (2, навеска 368,2 мг, шкала ТГ 200 мг) и активного угля парогазовой активации (3, навеска 286,2 мг, шкала ТГ 100 мг)



**Рис. 35.** Термограммы нагревания в воздушной атмосфере: фрагментов оболочек семян манго (1, навеска 377,2 мг, шкала ТГ 500 мг), полученного из них карбонизата (2, навеска 389,9 мг, шкала ТГ 500 мг) и активного угля парогазовой активации (3, навеска 320,3 мг, шкала ТГ 200 мг)

### 3.6. Побочные продукта операций пиролиза и активации

Охарактеризованные выше данные материальных балансов операций пиролиза сырья и активации его целевого продукта водяным паром, реализованных в оптимальных условиях, свидетельствуют о значимости вопросов установления состава и использования побочных продуктов обоих переделов.

#### 3.6.1. Конденсат пиролиза

Конденсат пиролиза – мутная, не расслаивающаяся при хранении и негорючая жидкость, желтоватого цвета, плотностью около 1,04 кг/дм<sup>3</sup>, обладающая резким неприятным запахом. Ее разгонка на фракции на песчаной бане в интервале температур кипения 90-115 °С приводит, как это иллюстрируют

данные табл. 22, к образованию конденсата (~66 % об.) в виде также мутной негорючей жидкости, имеющей слабый желтый цвет и величину рН=3. Неперегоняемый остаток этой операции (~30 % об.) имеет вид темно-коричневой непрозрачной и горючей жидкости, обладающей хорошей адгезией к различным материалам. При охлаждении эта жидкость застывает, образуя продукт в виде смолообразной упругой консистенции практически черного цвета с блестящей поверхностью, имеющей температуру плавления 75 °С.

**Таблица 22**

Показатели перегонки на песчаной бане конденсата пиролиза  
оболочек семян манго

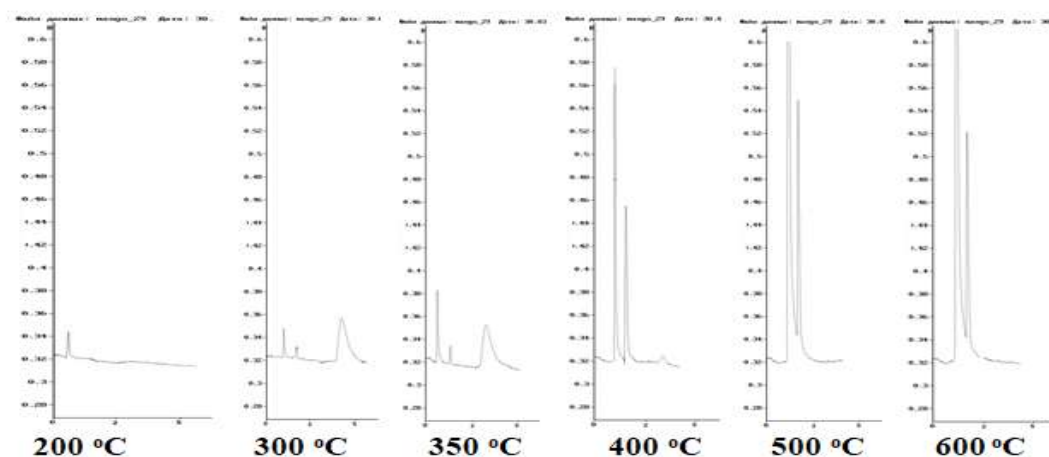
Интервал выкипания фракции, °С	Показатель				
	Выход, %, об.	Цвет погона	рН	Горючесть	Примечание
90 – 115	65,58	слабо желтый	~3	Нет	мутный
Остаток	29,46	темно- коричневый	–	Да	не прозрачный
–	4,96	–	–	–	потери

### 3.6.2. Конденсат активации

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

### 3.6.3. Газы пиролиза

Газы пиролиза, не конденсирующиеся при комнатной температуре, горючи и, согласно данным определениям, выполненным с использованием газового хроматографа, содержат  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  и  $CO_2$ , как об этом свидетельствуют данные рис. 36.



**Рис. 36.** Хроматограммы неконденсируемых газов пиролиза оболочек семян манго

Результаты обработки данных рис. 36 представлены в табл. 23.

Как следует из представленной информации, концентрации названных газов в характеризваемом побочном продукте пиролиза не постоянны в процессе нагревания сырья. При относительно низких температурах (200-350 °C) содержание  $H_2$  и  $CO$  близко к 1 % по объему ( $CH_4$  практически отсутствует), в области 400-600 °C появляется метан, его содержание характеризует максимум в районе 500 °C (~12,8 % об.). Концентрация водорода в этом температурном интервале интенсивно возрастает с 1,8 до ~25 % об., причем оксид углерода в этой температурной области не фиксирован.



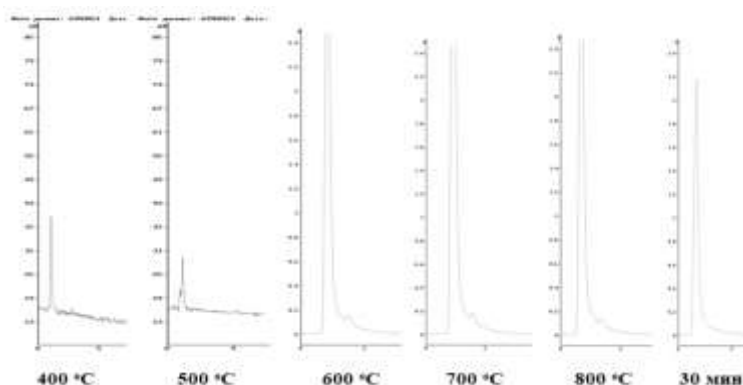
Показатели принадлежности пиков хроматограмм и объемной доли компонентов в пробах неконденсируемых газов пиролиза оболочек семян манго

Температура, °С	№ пика	Газ	Высота пика, мВ	% по объему	Масса, г
200	1	H <sub>2</sub>	24	1	0,004
300	1	H <sub>2</sub>	26	1,02	0,007
	2	CO	12	1,00	0,005
	3	CO <sub>2</sub>	38	12,67	1,020
350	1	H <sub>2</sub>	64	1,30	0,005
	2	CO	19	1,00	0,005
	3	CO <sub>2</sub>	37	22,25	1,800
400	1	H <sub>2</sub>	254	1,80	0,007
	2	CH <sub>4</sub>	134	5,89	0,172
	3	CO <sub>2</sub>	26	15,64	1,200
500	1	H <sub>2</sub>	2075	23,37	0,085
	2	CH <sub>4</sub>	177	12,79	0,375
60*	1	H <sub>2</sub>	2136	24,92	0,091
	2	CH <sub>4</sub>	41	1,80	0,050

\* при длительности выдержки 60 мин при 500 °С

### 3.6.4. Газы активации

Аналогичные хроматограммы неконденсируемых газов процесса активации карбонизата оболочек семян манго водяным паром представлены на рис. 37.



**Рис. 37.** Хроматограммы состава неконденсируемых газов активации карбонизата оболочек семян манго

Результаты обработки хроматограмм рис. 37 представлены в табл. 24.

Показатели принадлежности пиков хроматограмм компонентам неконденсируемых газов активации карбонизата и их объемной доли в пробах

Температура, °С	№ пика	Газ	Высота пика, мв	% по объему	Масса, г
400	1	H <sub>2</sub>	23	1	0,022
500	1	H <sub>2</sub>	17	0,80	0,018
600	1	H <sub>2</sub>	3866	68,98	1,539
	2	CH <sub>4</sub>	163	10,53	1,850
700	1	H <sub>2</sub>	3902	67,06	1,500
	2	CH <sub>4</sub>	153	9,09	2,040
800	1	H <sub>2</sub>	3917	67,23	1,500
	2	CH <sub>4</sub>	145	7,63	1,363
30*	1	H <sub>2</sub>	2932	50,325	1,000

\* при длительности выдержки 30 мин при 800 °С

Неконденсирующиеся газы активации не горят при поднесении к ним открытого пламени. Содержание в их составе фиксированных хроматографическим анализом водорода и метана меняется в течение процесса активации. Выделение водорода начинается в области ~400 °С, резко возрастает к 600 °С и затем медленно сокращается вплоть до 800 °С. Начало выделения метана фиксировано в области 600 °С, при дальнейшем нагревании оно монотонно ослабевает.

### 3.7. Прикладные свойства активного угля паровой активации

#### 3.7.1. Ионообменные свойства активного угля на базе оболочек семян манго

Результаты оценки ионообменных свойств активного угля паровой активации с привлечением 100 см<sup>3</sup> 0,1 N водных растворов NaOH и HCl и 1 г сорбента приведены в табл. 25

Определение ионообменных свойств активного угля  
на базе оболочек семян манго

Раствор	Величина показателя			
	Нормальности		Значение СОЕ (мг-экв/г) для:	
	Начального раствора	Конечного раствора	Анионного обмена	Катионного обмена
NaOH	0,10	0,10	-	0
HCl	0,09	0,074	1,58	0

### 3.7.2. Обработка жидкофазных объектов

Как отмечено в гл. 2, объектами угледсорбционной обработки являлись стоки АО «Москок», водные растворы желатина и плавающие на водной поверхности нефтепродукты в виде пленок различной толщины дизельного топлива.

#### 3.7.2.1. Очистка стоков АО «Москок»

Результаты изучения эффективности обработки полученным углем паровой активации сточных вод коксохимического производства АО «Москок» выражают данные табл. 26 и дублирующая их с целью наглядности информация рис. 38.

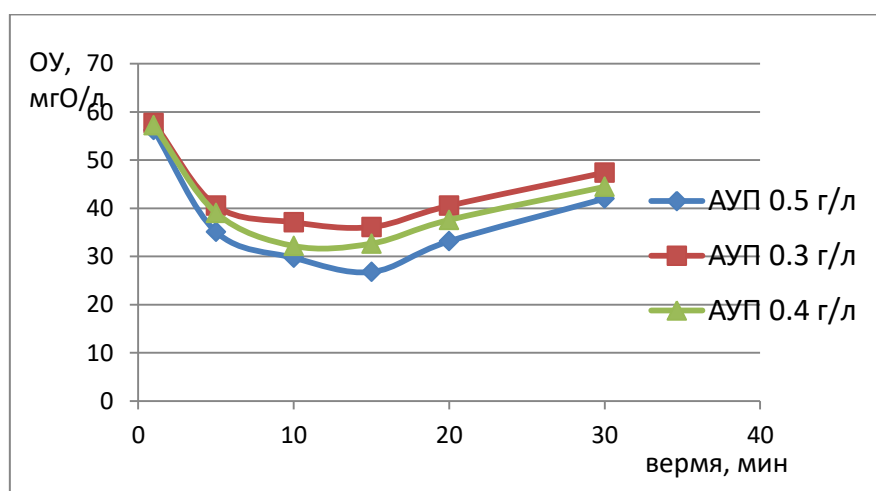
Таблица 26

Кинетика очистки стока АО «МОСКОКС» с содержанием ОУ 90 мг/л различными дозами активного угля паровой активации фракции 0,25 – 0,5 мм (20 °С,  $R_{em} = 2250$ )

Время контакта фаз, мин	Содержание ОУ (мг/л) при дозе адсорбента в г/л		
	0,3	0,4	0,5
0	94	93	90
1	58	57	56
5	41	39	35

10	37	32	29
15	36	32	26
20	40	37	33
30	47	44	41

Рис. 38 дает наглядное представление о кинетических кривых по данным табл. 26.



**Рис. 38.** Кинетика очистки стока АО «МОСКОКС» с содержанием ОУ 90 мг/л активным углем фракции 0,25 – 0,5 мм

Отличительной особенностью характеризуемого взаимодействия является необходимость прекращения контакта фаз и их разделения через примерно 15 мин. от его начала. Характерное увеличение загрязнения стока при большей длительности обработки сопряжено с явлениями, охарактеризованными в работе [85, 147]. Дозой поглотителя, надежно обеспечивающей необходимую глубину очистки (на уровне 30 мг/л ОУ), является 0,5 г/л.

### 3.7.2.2. Осветление растворов желатина

Нативный коллаген (фибрилярный белок, составляющий основу соединительной ткани животных – кожи, связок, сухожилий, хрящей, костей и др. и обеспечивающий ее прочность) плохо растворим в воде при pH ~7. При умеренном нагревании в водных растворах денатурирует с разрывом

нековалентных связей -  $\alpha$ -цепи расплетаются, «плавятся» с образованием желатина. Получаемый из коллагена желатин (он легко образует студни) используют в пищевой промышленности при изготовлении фотографических материалов, как среду для культивирования микроорганизмов в микробиологии [166].

Для оценки эффективности использования активного угля с целью осветления (очистки) инъекционных растворов фракцию его частиц размером менее 100 мкм после специальной обработки контактируют с водным раствором желатина медицинского 10 %-ного для инъекций, производимым в фармацевтической промышленности, определяя обеспечиваемую его применением осветляющую способность. Названную специальную обработку осуществляют в соответствии с методикой, описанной в [167]. Ее существо заключается в дозированном помещении угля в горячую ( $\sim 90$  °C) и содержащую постепенно добавленное заданное количество химически чистой соляной кислоты **очищенную** воду, перемешивании результирующей суспензии в течение 30 мин, ее переносе на нутч-фильтр для отделения угля от раствора и в его многократной промывке вначале горячей, а затем очищенной водой комнатной температуры с тщательным отжимом и анализом промытого угля на наличие солей кальция, тяжелых металлов, хлоридов и сульфатов.

Оценка собственно осветляющей способности состоит во внесении в водный раствор желатина медицинского 10 %-ного для инъекций (из расчета на 1 л раствора) белка трех яиц и 3 % активного угля, свежеработанного согласно охарактеризованной выше методике, нагревании полученной суспензии до 105 °C и ее выдерживании в течение 15 мин, сопровождаемом объемным захватом механических загрязнений свернувшимся белком. Эффект осветления определяют с использованием высокого градуированного цилиндра Спеллена и печатного шрифта Спеллена № 1 (высота букв на белой пластинке 3,5 мм) согласно стандарту, представленному в [168-169].

Активный уголь, полученный из оболочек семян манго, в условиях охарактеризованных испытаний обеспечил осветляющую способность,

составляющую 94-98 %, тогда как таковая, демонстрируемая активным углем-прототипом [170], находится в пределах 81-84 %. На способ получения активного угля на основе растительных отходов, обеспечивающего указанные результаты, получен [171].

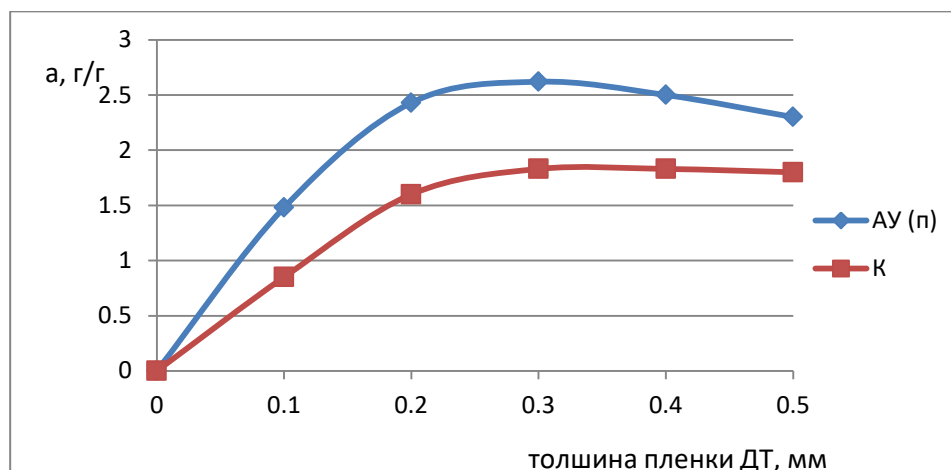
### **3.7.2.3. Фиксация плавающих пленочных нефтепродуктов**

Загрязнение воды нефтью и ее производными представляет собой все более возрастающую проблему [172-173]. Наряду с этим при возможной организации производства углеродных адсорбентов на основе оболочек семян манго вероятно образования их отходов в виде случайных просыпей, продуктов зачистки оборудования при ремонтных работах, брака и тому подобных материалов. Одним из возможных вариантов полезного применения последних целесообразно рассматривать возможность их использования для фиксации нефтепродуктов, находящихся на поверхности воды в виде пленок.

Оценка эффективности использования с данной целью карбонизата и активного угля его паровой активации в виде зерен фракции 0,5-1,0 мм осуществлена в работе на примере обработки пленок дизельного топлива толщиной 0,1-0,5 мм. В выполненных экспериментах в чашки Петри с 50 мл дистиллированной воды микрошприцем дозировали определенное количество дизельного топлива, обеспечивая его сплошную пленку. На эту пленку быстро рассеивали навеску зерен испытуемого материала, стараясь обеспечить их равномерное распределение, и отмечали начало опыта длительностью в одни сутки.

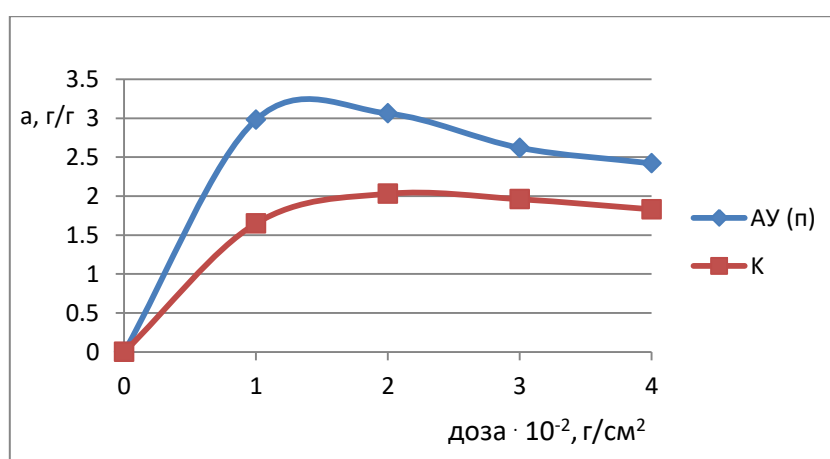
Процесс связывания (адгезии) дизельного топлива испытуемым углеродным материалом проявлялся в исчезновении целостности (сплошности) пленки топлива и стягивании ее фрагментов к отдельным частицам поглотителя или их агломератам, практически завершаясь в течение 3-5 мин. Дальнейшее развитие контакта фаз не приводило к заметным изменениям.

На рис. 39 охарактеризованы результаты суточных контактов пленок дизельного топлива различной толщины с примерно равномерно распределенными на их поверхность порошками карбонизата и активного угля дозами 38 и 30 мг/см<sup>2</sup> соответственно.



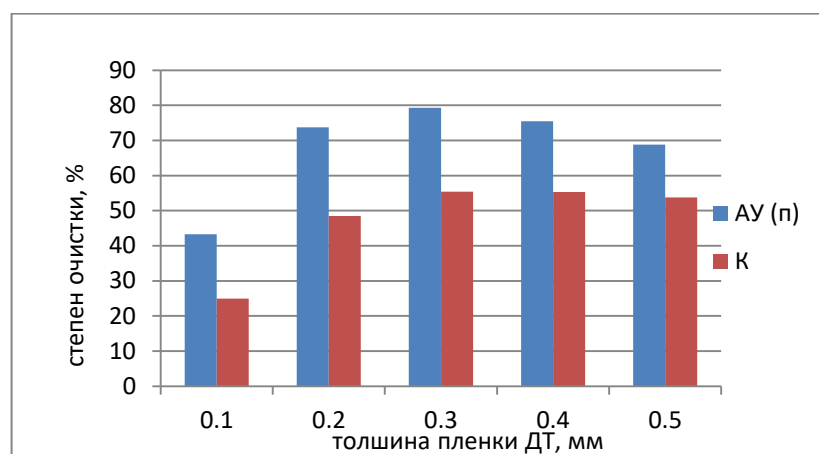
**Рис. 39.** Зависимость удельной фиксации дизельного топлива карбонизатом оболочек семян манго (К) и активным углем его паровой активации (АУП) от толщины его пленки

Данные рис. 40 на примере обработки пленки дизельного топлива толщиной 0,3 мм в названных выше условиях контакта фаз характеризуют зависимость величины ее удельной фиксации от дозы адсорбента.



**Рис. 40.** Связь величин удельной фиксации пленочного дизельного топлива с дозой углеродных поглотителей

Рис. 41 дает представление об эффективности фиксации (степени удаления) дизельного топлива карбонизатом (К) и активным углем паровой активации (АУ) на основе оболочек семян манго в названных выше дозах в зависимости от толщины его пленки.

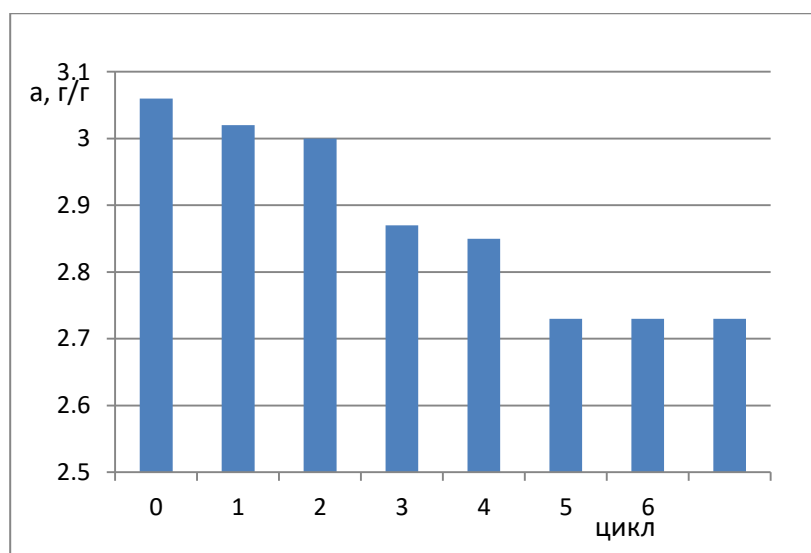


**Рис. 41.** Зависимость степени связывания дизельного топлива полученными углеродными адсорбентами от толщины его пленки

Из данных рис. 39-41 следует, что максимальный очистной эффект в изученных условиях охарактеризованные адсорбенты обеспечивают при толщине пленки дизельного топлива, близкой 0,3 мм.

Выполненными исследованиями, связанными с экстракционной регенерацией отработанного активного угля (с использованием  $\text{CCl}_4$  с последующей отгонкой остатка растворителя в сушильном шкафу при  $110\text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы), количественно удаленного с поверхности воды, и его циклическим использованием для фиксации пленки дизельного топлива толщиной 0,3 мм дозой  $30\text{ мг/см}^2$ , получены результаты, характеризуемые данными рис. 42.





**Рис.42.** Эффективность циклического использования активированного угля на базе оболочек семян манго при очистке поверхности воды от пленочного дизельного топлива

Таким образом, оба изученных материала могут быть использованы для фиксации пленочных нефтепродуктов с эффективностью, не превышающей 50 и 80 % для карбонизата и активированного угля соответственно, хотя демонстрируемая ими степень насыщения (~2-3 г/г) существенно ниже таковой (8-12 г/г), обеспечиваемой лучшими на рынке сорбентами, предназначенными для этих целей [173].

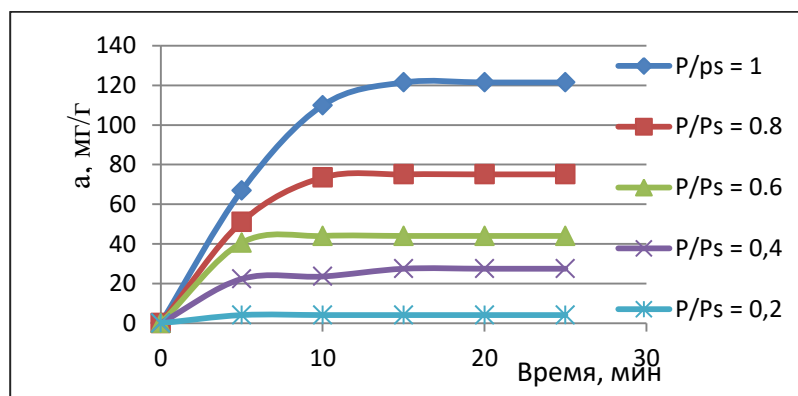
### 3.7.3. Очистка воздуха от паров летучих органических растворителей

Эффективность использования полученного в работе активированного угля в решении задач рекуперационной очистки от паров воздуха ЛОР оценена с использованием паровоздушных смесей н-бутанола. В табл. 27 охарактеризована кинетика поглощения паров бутанола этим адсорбентом.

Кинетика насыщения зерен фракции 5-8 мм активного угля паровой активации парами н-бутанола из его ПВС при 20 °С

Время, мин	Величины поглощения при P/P <sub>s</sub> :				
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
0	0	0	0	0	0
5	4	22	41	51	67
10	5	24	44	73	110
15	5	27	44	75	121
20	5	27	44	75	121
25	5	27	44	75	121

Рис. 43 наглядно характеризует кинетику адсорбции паров этого растворителя при 20 °С активным углем паровой активации.

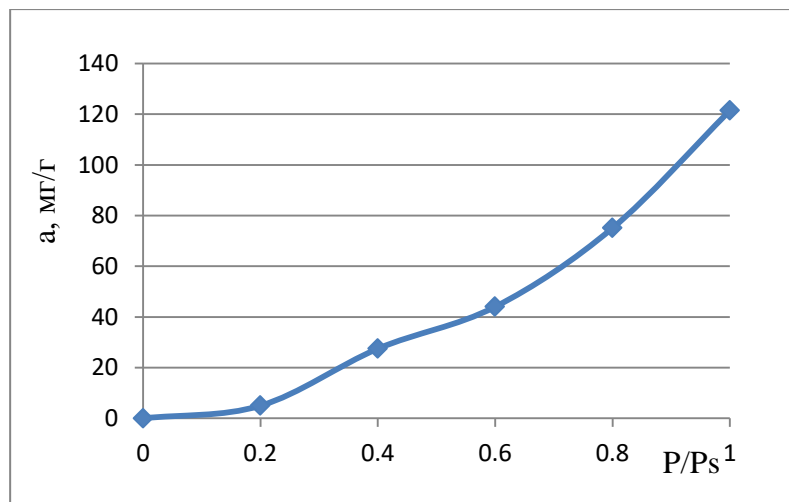


**Рис. 43.** Кинетика адсорбции н-бутанола активным углем паровой активации из оболочек семян манго при различных P/P<sub>s</sub>

Формальное описание кривых рис. 43 возможно с использованием следующих уравнений, в которых величина адсорбции (a) имеет размерность мг/г:  $a = 121 \cdot [1 - \exp(-0.23 \cdot \tau)]$  для P/P<sub>s</sub> = 1;  $a = 75 \cdot [1 - \exp(-0.26 \cdot \tau)]$  для P/P<sub>s</sub> = 0,8;  $a = 44 \cdot [1 - \exp(-0.3 \cdot \tau)]$  для P/P<sub>s</sub> = 0,6;  $a = 27 \cdot [1 - \exp(-0.4 \cdot \tau)]$  для P/P<sub>s</sub> = 0,4 ;  $a = 5 \cdot [1 - \exp(-0.3 \cdot \tau)]$  для P/P<sub>s</sub> = 0,2;

Изотерму адсорбции, построенную по данным рис. 43 и представленную на рис. 44, характеризует вогнутая по отношению к оси абсцисс форма, свидетельствующая о целесообразности использования данного активного угля

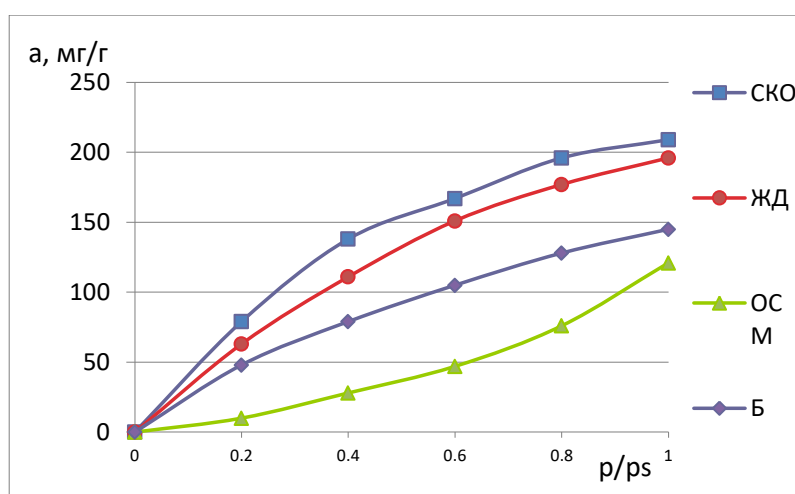
лишь при сравнительно высоких содержаниях паров растворителя в смесях с воздухом.



**Рис. 44.** Изотерма адсорбции паров бутанола на активном угле паровой активации при 20 °С

Формальное описание изотермы рис. 44 возможно с использованием уравнения следующего вида:  $a = 318,86(p/p_s)^4 - 580,82(p/p_s)^3 + 414,61(p/p_s)^2 - 30,956(p/p_s)$ , мг/г.

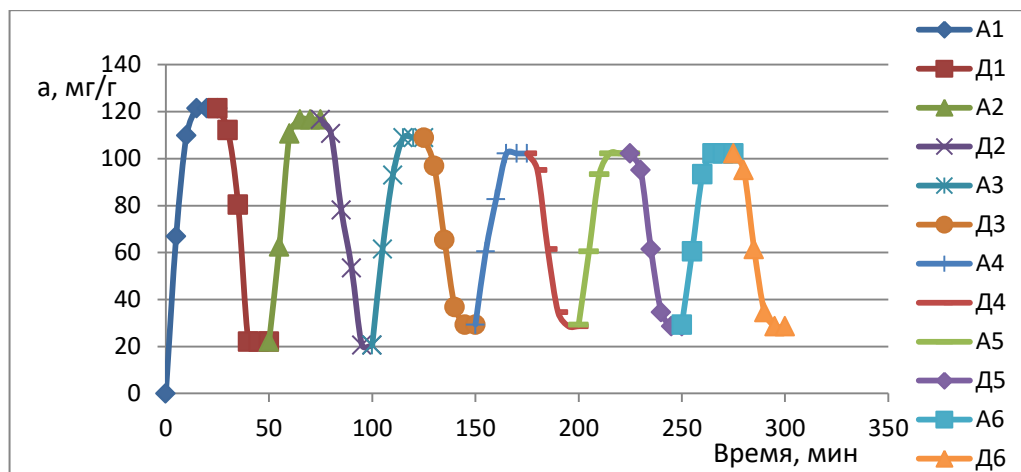
Сформулированное выше заключение подтверждают и данные рис. 45, на котором изотерма рис. 44 сопоставлена с таковыми для других активных углей на растительной основе по данным работ [107-174].



**Рис. 45.** Равновесие адсорбции паров н-бутанола из его смесей с воздухом при 20 °С активными углями, полученными из оболочек семян манго (ОСМ) – ▲,

скорлупы кокосовых орехов (СКО) – ■, древесины железного дерева (ЖД) – ● и березы (Б) – ◆

Результаты циклической эксплуатации активного угля паровой активации в характеризуемом процессе при его насыщении при  $P/P_s = 1$  и в условиях термической регенерации насыщенного адсорбента при 120-150 °С с последующим охлаждением в токе чистого воздуха характеризуют данные рис. 46.



**Рис. 46.** Характер изменения активности адсорбента при его циклическом использовании: A1-6 – циклы адсорбции, D1-6 – циклы десорбции

Информация рис. 46 указывает на возможность стабильной эксплуатации адсорбента, начиная с 5-го цикла, когда он демонстрирует практически равную величину поглощения на уровне –110 мг/г.

### 3.7.4. Возможности модернизации активного угля путем химической активации сырья и оценка свойств ее целевых продуктов

Активный уголь паровой активации характеризует, как это явствует из раздела 3.7.1, сравнительно низкая величина анионообменной статической обменной емкости ( $COE_a=1,58$  мг-экв/г) и отсутствие способности к катионному обмену. Наряду с этим данные выполненного литературного обзора свидетельствуют о целесообразности химической активации оболочек семян манго, целевые продукты которой обладают выраженной способностью к сорбции ионов тяжелых металлов.

С учетом этого обстоятельства в работе в сопоставимых условиях, свойственных одному из режимов паровой активации карбонизата оболочек семян манго, выполнена серия экспериментов с использованием ряда агентов, широко используемых в практике химической активации. Ее результаты отражают данные табл. 28.

**Таблица 28**

Технические характеристики активных углей химической активации, полученных при скорости нагревания 15 °С/мин до 800 °С без изотермической выдержки при массовом соотношении пропитки 1:2 (сырье:активатор)

Активатор	$V_{sH_2O}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{sCCl_4}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{sC_6H_6}$ , см <sup>3</sup> /г	МГ, мг/г	$I_2$ , %	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	Выход, %
ZnCl <sub>2</sub>	0,11	0,12	0,19	21,53	57,95	0,99	35,0
КОН	0,09	0,05	0,13	22,08	53,02	1,77	16,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,13	0,02	0,04	9,40	21,17	1,67	23,5

Как следует из данных табл. 28, наиболее рациональна химическая активация сырья с хлоридом цинка. Для нахождения ее оптимальных условий выполнена серия экспериментов, результаты которой характеризуют данные табл. 29-32.

В табл. 29 оценено влияние на результаты пиролиза соотношения пропитки.

**Таблица 29**

Технические характеристики активных углей хлорцинковой активации (скорость нагревания 15 °С/мин до 800 °С без изотермической выдержки при разных соотношениях пропитки)

Отношение пропитки	Выход, % масс	$V_{\Sigma H_2O}$ , см <sup>3</sup> /г	$V^s$ , см <sup>3</sup> /г			$I_2$ , %	МГ, мг/г
			$V^s_{C_6H_6}$	$V^s_{CCl_4}$	$V^s_{H_2O}$		
3:1	33,8	1,23	0,47	0,51	0,07	108,32	176
2:1	38	0,96	0,23	0,21	0,02	81,37	40,49
1,5:1	30	1,08	0,28	0,29	0,09	88,40	48,6

1:1	30	1,07	0,22	0,17	0,17	61.06	14,7
1:2	35	0,99	0,19	0,12	0,11	57.95	11,1
1:3	29	1,07	0,16	0,03	0,09	48.55	7,79

Данные табл. 29 указывают на рациональность использования отношения пропитки, равного 3:1.

В табл. 30 охарактеризовано влияние конечной температуры на результативность процесса.

**Таблица 30**

Технические характеристики активного угля, полученного при отношении пропитки 3:1 (скорость нагревания 15 °С/мин, без выдержки при конечной температуре)

Конечная температура, °С:	Выход, % масс	$V_{\Sigma H_2O}$ , см <sup>3</sup> /Г	$V^s$ , см <sup>3</sup> /Г			F, %	МГ, мг/Г
			$V^s_{C_6H_6}$	$V^s_{CCl_4}$	$V^s_{H_2O}$		
550	42,30	1,02	0,27	0,26	0,12	78,44	70,5
600	41,48	0,99	0,38	0,38	0,11	88,77	130,2
700	37,40	1,12	0,42	0,43	0,09	92,47	166,7
800	33,80	1,23	0,47	0,51	0,07	108,30	176
900	28,50	0,89	0,27	0,28	0,10	85,9	78,75

Данные табл. 30 свидетельствуют, что наиболее целесообразно использование конечной температуры пиролиза, составляющей 800 °С.

Результаты влияния на процесс пиролиза интенсивности нагревания импрегната отражают данные табл. 31.

**Таблица 31**

Влияние интенсивности нагревания до 800 °С без изотермической выдержки на технические показатели активного угля, полученного при отношении пропитки

3:1

Показатель	Интенсивность нагревания, °С/мин:		
	10	15	20
Выход, %	29,5	33,8	35,6
$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,7	1,23	0,87
$V_{SH_2O}$ , см <sup>3</sup> /Г	0,29	0,07	0,12

$V_{SCCl_4}$ , см <sup>3</sup> /г	0,35	0,51	0,30
$V_{SC_6H_6}$ , см <sup>3</sup> /г	0,32	0,47	0,29
F, %	95,25	108,3	88,8
МГ, мг/г	146,9	176,1	75,12

Анализ данных табл. 31 указывает на интенсивность нагревания, составляющую 15 °С/мин, как на оптимальную для процесса пиролиза.

Влияние на результативность пиролиза длительности изотермической выдержки материала отражают данные табл. 32.

**Таблица 32**

Технические характеристики активных углей хлорцинковой активации, полученных пиролизом сырья с отношением пропитки 3:1 нагреванием со скоростью 15 °С/мин до 800 °С с различной длительностью выдержки

Показатель	Длительность выдержки при конечной температуре, мин.:				
	0	30	45	60	90
Выход, %	33,8	33,4	33,2	28,4	30,88
$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	1,23	1,01	0,90	1,03	1,01
$V_{SH_2O}$ , см <sup>3</sup> /г	0,07	0,32	0,07	0,34	0,09
$V_{SCCl_4}$ , см <sup>3</sup> /г	0,51	0,34	0,34	0,39	0,35
$V_{SC_6H_6}$ , см <sup>3</sup> /г	0,47	0,34	0,33	0,39	0,33
F, %	108,32	97,4	92,5	102,3	94,6
МГ, мг/г	176	145	133	164	140

По данным табл. 32 с учетом целесообразности получения сорбента с минимальной величиной  $V_{\Sigma}$  с коротким временем изотермической выдержки в качестве таковой рационален выбор последней, составляющей 30 мин.

Таким образом, оптимальными для получения активного угля хлорцинковой активации из оболочек семян манго следует считать отношение пропитки 3:1, интенсивность нагревания 15 °С/мин, предельную температуру 800 °С и длительность изотермической выдержки при ней 30 мин.

Наиболее важные технические показатели активного угля хлорцинковой активации, полученного в названных оптимальных условиях пиролиза импрегнированного сырья, охарактеризованы в табл. 33.

**Таблица 33**

Показатели активного угля хлорцинковой активации

Показатель	Значения показателя
$V_{\Sigma\text{объ}}, \text{см}^3/\text{г}$	1,01
$V_{\text{SH}_2\text{O}}, \text{см}^3/\text{г}$	0,32
$V_{\text{SCCl}_4}, \text{см}^3/\text{г}$	0,34
$V_{\text{SC}_6\text{H}_6}, \text{см}^3/\text{г}$	0,35
$I_2, \%$	97,4
МГ, мг/г	145
Выход, %	33,4
W, %	0,2
A, %	8,5
Прочность, %	96,9
Размер фракции, мм	5-10
$d, \text{г}/\text{см}^3$	0,22

Результаты элементного анализа активного угля хлорцинковой активации, полученные ЦКП университета, сведены в табл. 34.

**Таблица 34**

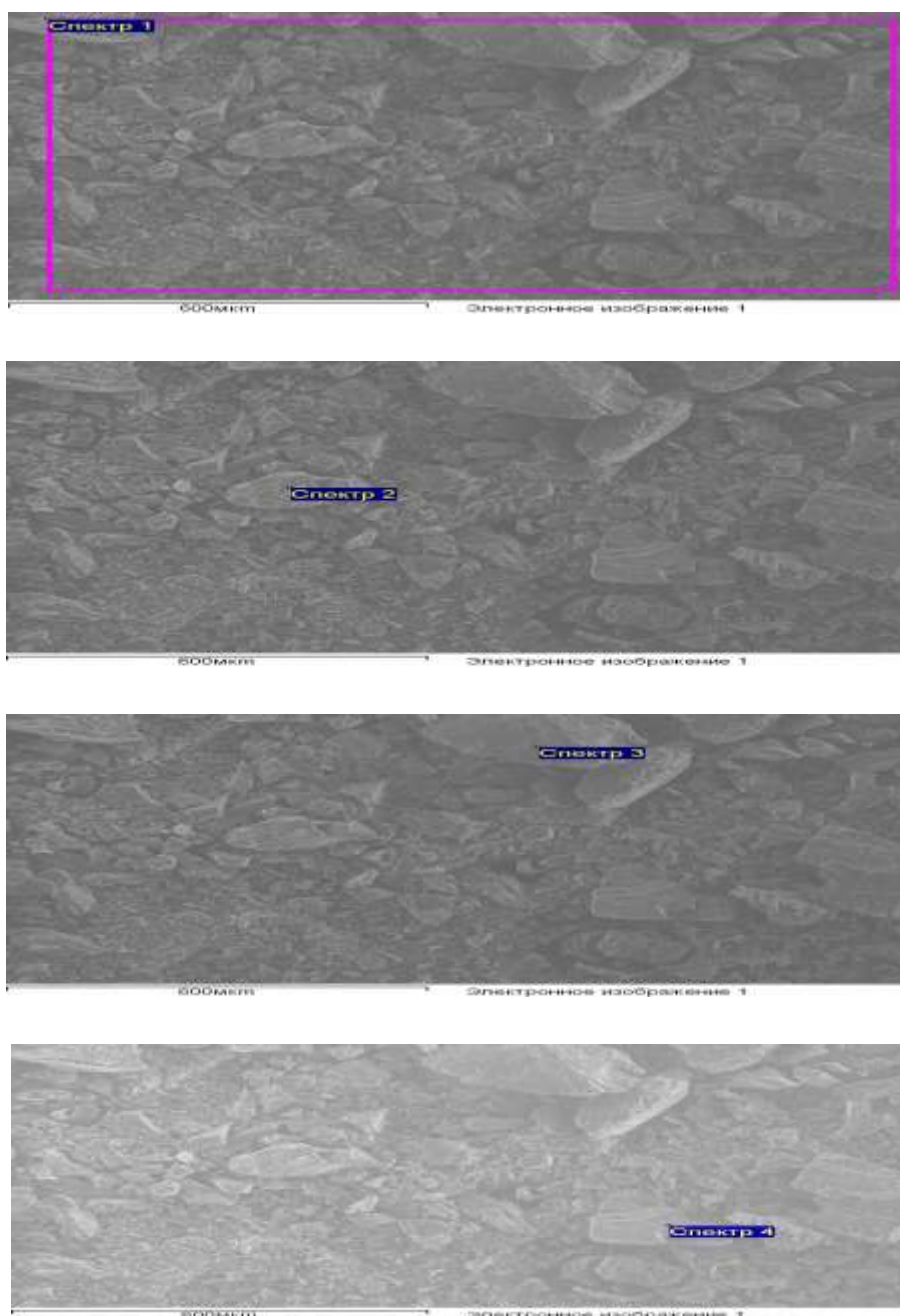
Элементный состав активного угля хлорцинковой активации

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



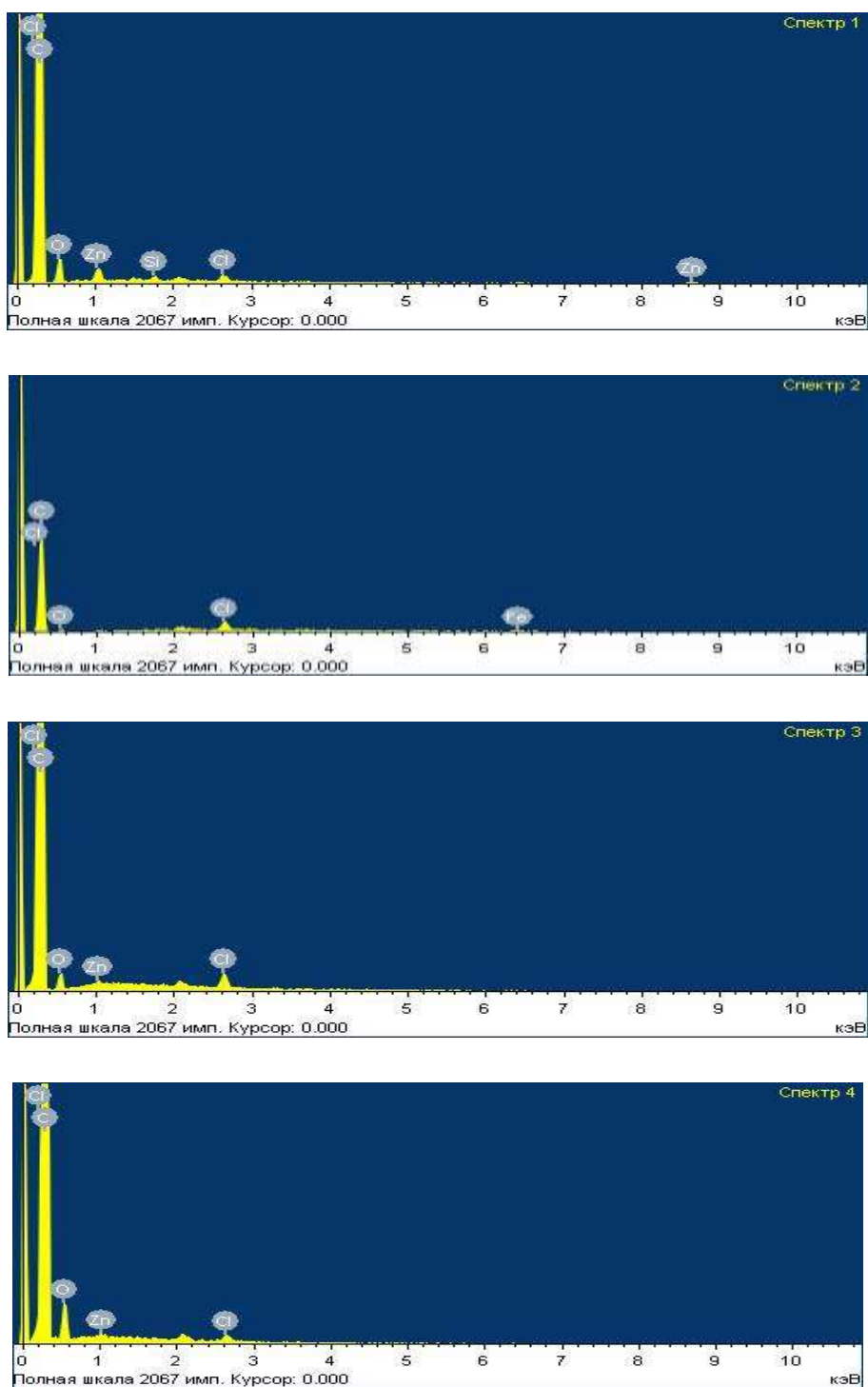
Результаты табл. 34, сопоставленные с аналогичными данными для активного угля паровой активации, указывают большее содержание в активном угле хлорцинковой активации углерода и, напротив, меньше - кислорода и водорода.

Результаты выполненных в ЦКП университета определений, связанных с поверхностью активного угля хлорцинковой активации, выполненной в охарактеризованных оптимальных условиях, отражают данные рис. 47 и 48.



**Рис. 47.** Микрофотографии поверхности фрагмента активного угля хлорцинковой активации

Анализ данных рис. 47 свидетельствует о наличии на поверхности фрагмента активного угля хлорцинковой активации более мелких образований по сравнению с активным углем паровой активации.



**Рис. 48.** Спектры произвольных точек поверхности фрагмента активного угля хлорцинковой активации

В табл. 35 сведены данные спектров рис. 48 и охарактеризованы их средние значения.

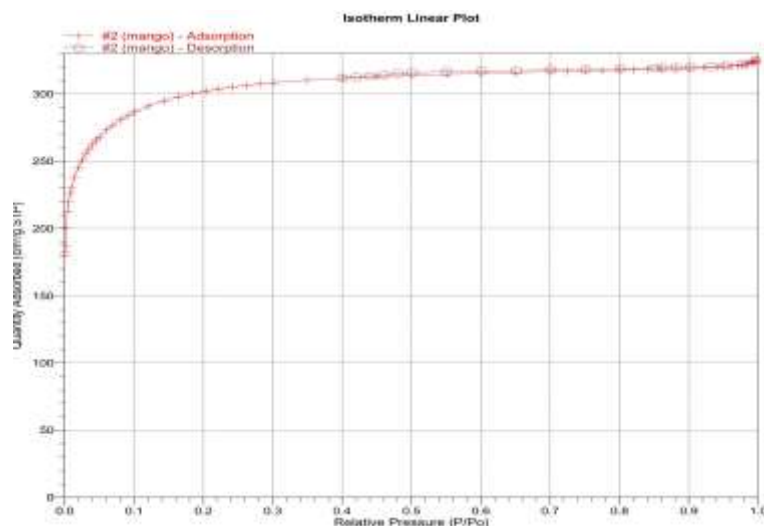
**Таблица 35**

Элементный состав активного угля хлорцинковой активации в произвольных точках его поверхности

Элемент	Содержание (% масс) согласно спектру №:				Среднее значение
	1	2	3	4	
C	87,86	87,57	95,13	92,33	90,72
O	9,60	4,69	3,74	7,17	6,30
Si	0,25	-	-	-	0,06
Cl	0,66	4,31	0,83	0,32	1,53
Zn	1,64	-	0,30	0,19	0,53
Fe	-	3,44	-	-	0,65
Итого	100,01	100,01	100,00	100,01	99,79

Сравнение данных табл. 35 с аналогичными для активного угля паровой активации показывает примерно аналогичное содержание углерода и кислорода на поверхности обоих активных углей.

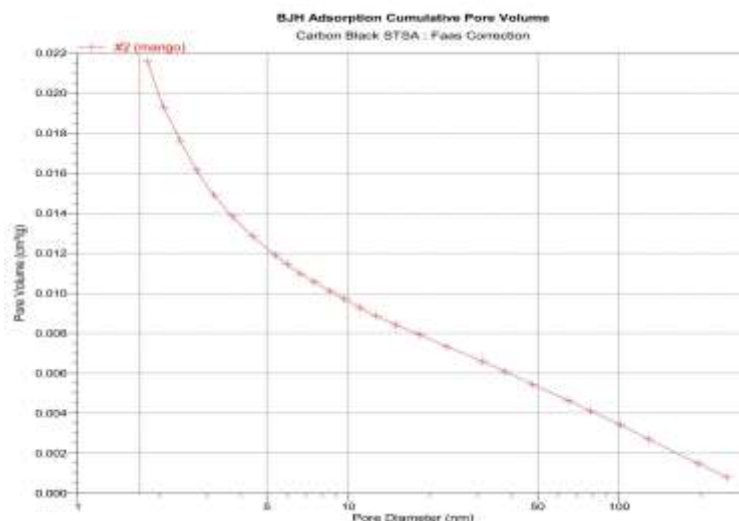
Рис. 49 характеризует равновесие низкотемпературного поглощения азота образцом активного угля хлорцинковой активации.



**Рис. 49.** Изотермы адсорбции - десорбции азота при 77 К на активном угле из оболочек семян манго, полученном активацией с хлоридом цинка

Из данных рис. 49 следует, что полученный адсорбент характеризует существенно возросшее качество по сравнению с таковым активного угля паровой активации: его увеличение удельная поглотительная способность по азоту увеличена до уровня около  $300 \text{ cm}^3/\text{g STP}$ .

Данные рис. 50 представляют распределение объема пор по размерам для характеризованного угля.



**Рис. 50.** Распределение объема пор по размерам для активного угля из оболочек семян манго, полученного активацией с хлоридом цинка

Рис. 50 свидетельствует о схожести характера распределения объема пор по размерам для углей паровой и хлорцинковой активации.

Прикладные свойства активного угля хлорцинковой активации изучены с применением ряда тех же охарактеризованных в разделе 2.2 объектов.

Так, в частности, в табл. 36 охарактеризована кинетика поглощения активным углем хлорцинковой активации бутанола из его ПВС.

**Таблица 36**

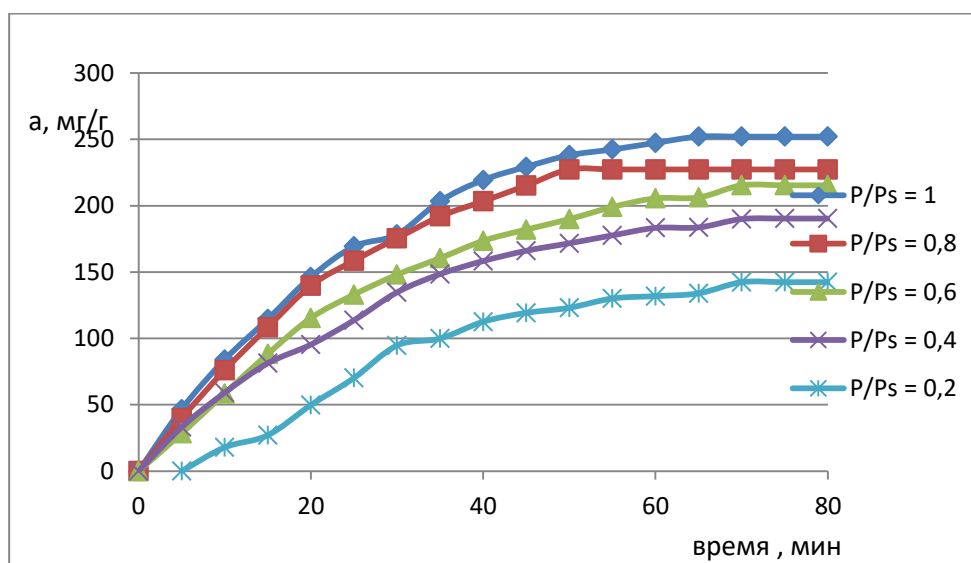
Скорость адсорбции паров н-бутанола

[20 °С, удельный расход ПВС 2,5 л/(мин·см<sup>2</sup>), размер зерен 5-8 мм]

Время, мин	Величины поглощения (мг/г) при P/P <sub>g</sub> :				
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
0	0	0	0	0	0
5	18	33	28	40	47
10	27	59	59	76	84
15	50	81	88	108	115
20	70	95	115	140	146
25	95	114	133	159	169
30	100	135	148	175	178
35	113	148	160	192	203
40	119	158	174	203	219
45	123	166	182	215	229
50	130	172	190	227	238
55	132	178	199	227	242
60	134	183	206	227	247
65	142	184	206	227	252
70	142	190	215	227	252
75	142	190	215	227	252
80	142	190	215	227	252

Данные табл. 36 и наглядно иллюстрирующие их зависимости, представленные на рис. 51, позволяют привлечь для формального описания охарактеризованных кривых уравнения следующего вида  $a = 252,06 \cdot [1 - \exp(-$

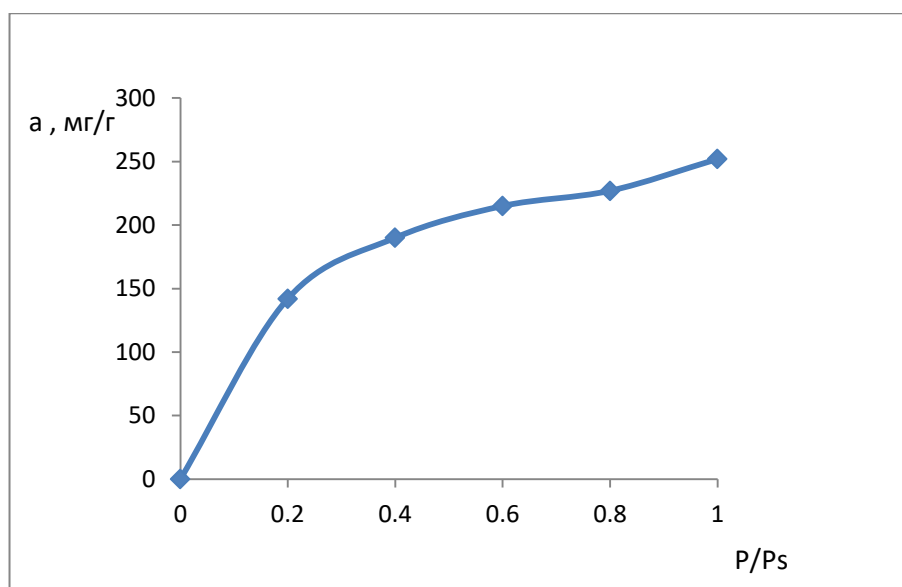
$0,43 \cdot \tau$ ],  $a = 227,34 \cdot [1 - \exp(-0,04 \cdot \tau)]$ ,  $a = 215,39 \cdot [1 - \exp(-0,03 \cdot \tau)]$ ,  $a = 190,34 \cdot [1 - \exp(-0,04 \cdot \tau)]$  и  $a = 142,39 \cdot [1 - \exp(-0,028 \cdot \tau)]$  мг/г для  $P/P_s = 1, 0,8, 0,6, 0,4$  и  $0,2$  соответственно.



**Рис. 51.** Кинетические кривые адсорбции н-бутанола активным углем хлорцинковой активации

Формальное описание кинетических кривых рис. 51 возможно с использованием следующих уравнений:  $a = 252,06 \cdot [1 - \exp(-0,43 \cdot \tau)]$ ,  $a = 227,34 \cdot [1 - \exp(-0,04 \cdot \tau)]$ ,  $a = 215,39 \cdot [1 - \exp(-0,03 \cdot \tau)]$ ,  $a = 190,34 \cdot [1 - \exp(-0,04 \cdot \tau)]$  и  $a = 142,39 \cdot [1 - \exp(-0,028 \cdot \tau)]$  (в мг/г) для величин  $P/P_s$ , равных 1, 0,8, 0,6, 0,4 и 0,2 соответственно.

Эти же данные позволяют охарактеризовать равновесие в изученной системе в виде зависимости, характеризуемой на рис. 52.

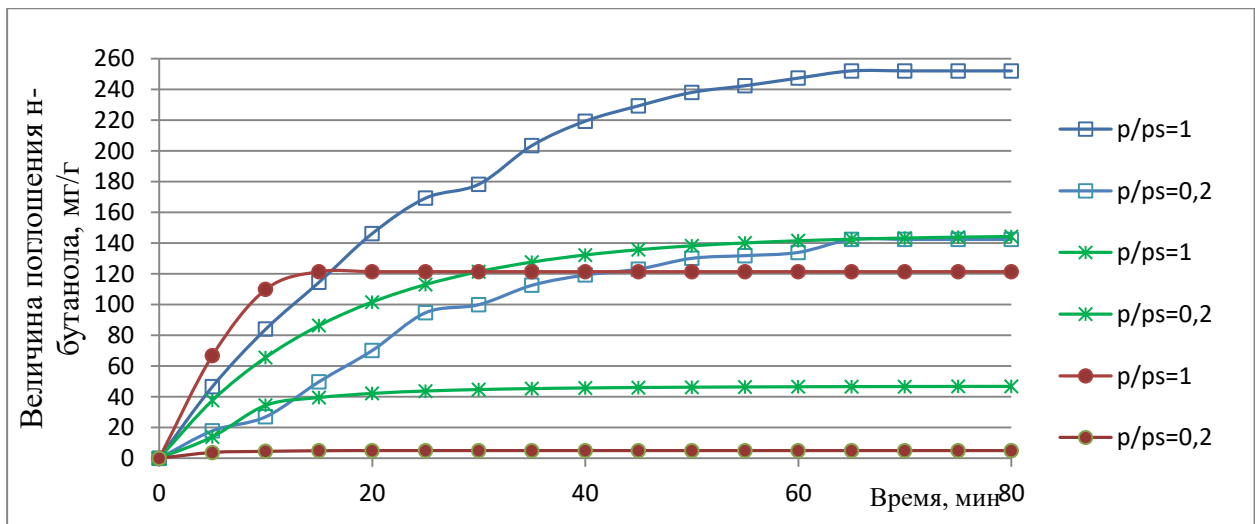


**Рис. 52.** Изотерма адсорбции при 20 °С паров бутанола активным углем хлорцинковой активации

Представленную на рис. 52 кривую хорошо аппроксимирует формально привлекаемое уравнение  $a = 252 \cdot (P/P_s)^{0.47}$  мг/г.

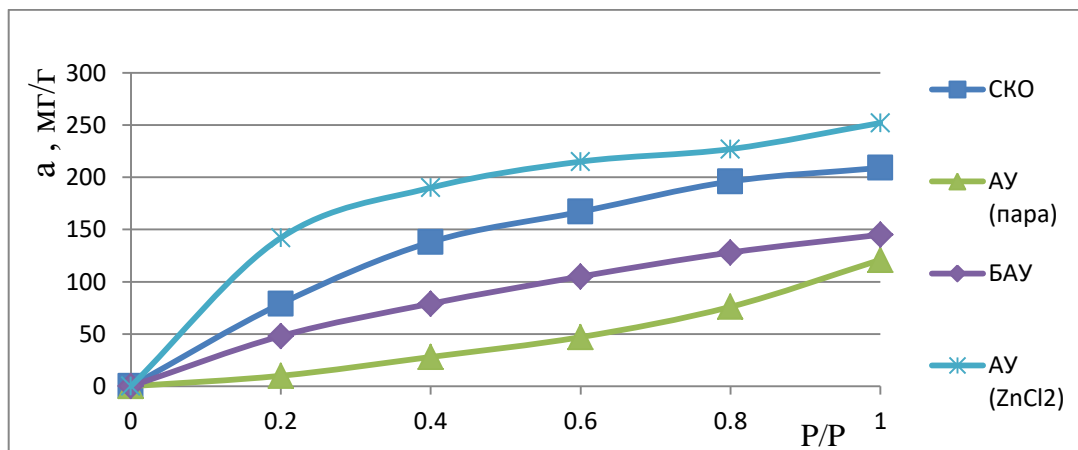
Сопоставление данных рис. 52 и 44 указывает на резкие положительные изменения характера равновесия в системе «активный уголь хлорцинковой активации – пары бутанола» по сравнению с системой «активный уголь паровой активации – пары бутанола». Отчетливо заметны и изменения в кинетике поглощения паров бутанола, что вытекает из сопоставления данных рис. 43 и 51. Кинетика адсорбции на активном угле хлорцинковой активации заметно замедляется, но существенно (в 2 с лишним раза) возрастает величина поглощения.

На рис. 53 сопоставлены кинетические кривые адсорбции в идентичных условиях бутанола из его ПВС полученными активными углями и активным углем БАУ российского производства.



**Рис. 53.** Кинетические кривые адсорбции при 20 °С паров бутанола из его ПВС различной концентрации активным углем паровой активации (●), активным углем хлорцинковой активации (□) и активным углем БАУ (×) [удельный расход ПВС 2,5 л/(мин·см<sup>2</sup>)]

На рис. 54 сопоставлено равновесие адсорбции бутанола при 20 °С на полученных в работе активных углях, активном угле из скорлупы кокосовых орехов (СКО) [174] и активном угле БАУ.



**Рис. 54.** Равновесия адсорбции при 20 °С паров н-бутанола на активных углях СКО, БАУ, паровой и хлорцинковой активации

Очевидные преимущества активного угля хлорцинковой активации не вызывают сомнений, как это очевидно из данных рис. 54.



### 3.7.4.1 Удаление ионов тяжелых металлов

Для активного угля, полученного активацией с  $ZnCl_2$ , способность к обмену ионами, как это охарактеризовано в табл. 37, существенно меняется по отношению к таковой для активного угля паровой активации, охарактеризованной в разделе 3.7.1.

**Таблица 37**

Определение ионообменных свойств активного угля хлорцинковой активации

Использованный раствор	Показатель			
	Нормальность раствора		Величина СОЕ, мг-экв/г	
	Начального	Конечного	анионо-обменная	катионо-обменная
NaOH	0,09	0,072	-	2,61
HCl	0,1	0,08	1,96	-

Результаты оценки способности к извлечению ионов тяжелых металлов активного угля хлорцинковой активации представлены на рис. 55 и 56 применительно к растворам с содержанием 100 мг/л.

Как видно из данных рис. 55, поглотительная способность активного угля во всех случаях исчерпывается за первые 1,5-2 мин контакта фаз, свидетельствуя о практически линейной кинетике процессов. Кроме того, охарактеризованная обработка не обеспечивает очистки водных растворов ИТМ до действующих санитарных нормативов. Не приводят к необходимому результату и повторные контакты прошедших очистку растворов со свежими порциями активного угля.

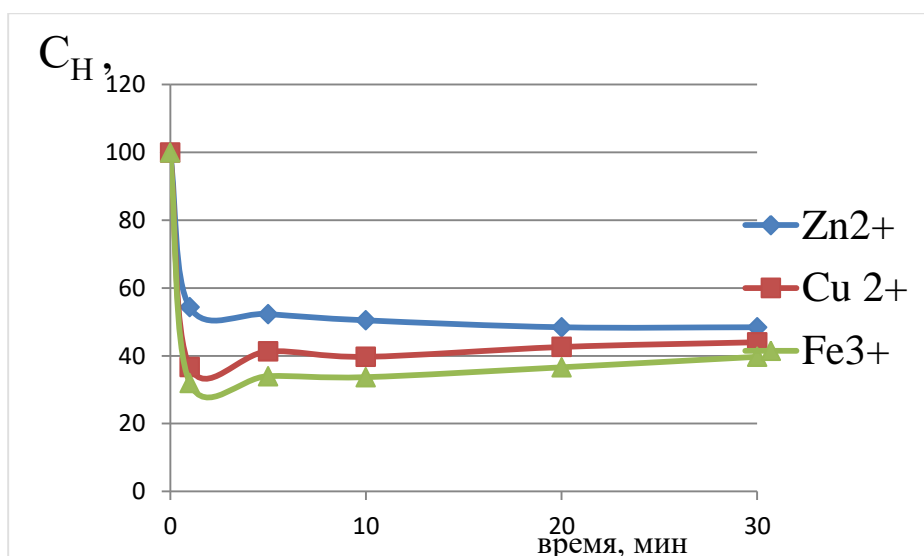


Рис. 55. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов из их индивидуальных водных растворов активным углем хлорцинковой активации (доза угля 0,5 г/л, 20 °С, Re<sub>м</sub> ~2250)

На рис. 56 охарактеризовано равновесие сорбции при 20 °С ионов тяжелых металлов активным углем хлорцинковой активации.

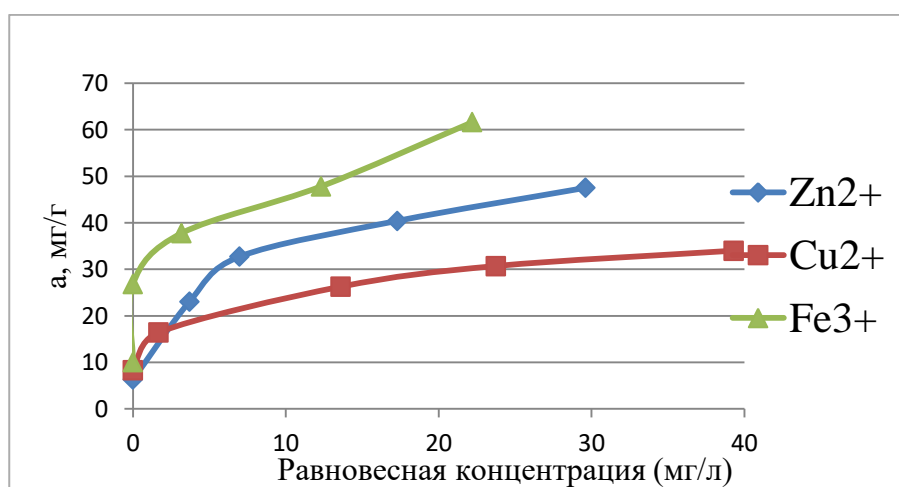


Рис. 56. Изотермы сорбции при 20 °С ионов тяжелых металлов активным углем хлорцинковой активации

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

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

### 4.1. Предпосылки и условия организации производства

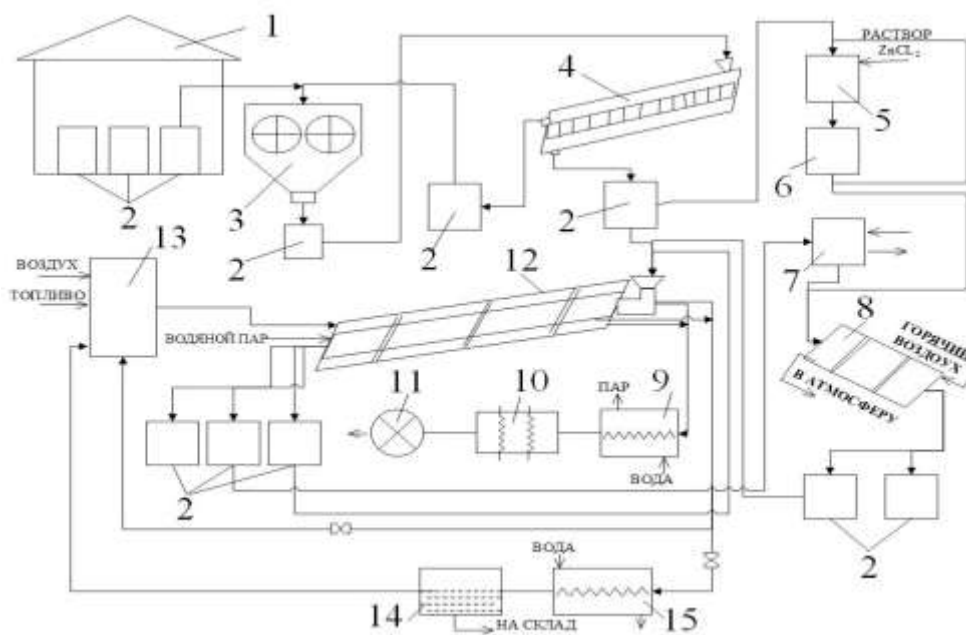
Планируемое производство предназначено для функционирования в течение 308 дней в году в 8-часовом режиме с получением 50 т/год активных углей.

Данные приведенных в работе материальных балансов позволяют констатировать необходимость годового получения  $(34,3 \cdot 50) : 13,7 = 125,182$  т карбонизата при использовании  $(125,182 \cdot 100) : 24,8 = 504,766$  т сырья. Таким образом, ежесуточная переработка сырья должна составлять  $504,766 : 308 = 1638,85$  кг или  $1638,85 : 0,25 = 6555,4$  л/6,5554 м<sup>3</sup> с получением  $[(504,766 \cdot 24,8) : 100] : 308 = 406,43$  кг или  $406,43 : 0,12 = 3386,96$  л/3,387 м<sup>3</sup> карбонизата и  $(13,7 \cdot 406,43) : 34,3 = 162,335$  кг или  $162,335 : 0,14 = 1159,53$  л/1,159 м<sup>3</sup> активного угля.

Климат страны благоприятствует сокращению капитальных затрат на сооружение фундаментальных построек для размещения под легкими навесами и даже без таковых. Наличие большого числа поверхностных водотоков практически исключает проблемы использования на технологические нужды пресной воды и сброса воды, использованной для охлаждения.

### 4.2. Предлагаемая аппаратурно-технологическая схема

Результаты выполненных исследований позволяют предложить к гипотетической реализации процесса получения активных углей на основе отходов пищевых производств Мьянмы в виде оболочек семян манго аппаратурно-технологическую схему, представленную на рис. 57.



**Рис. 57.** Аппаратурно-технологическая схема гипотетического производства активных углей из оболочек семян манго:

1 – сырьевой склад; 2 – контейнер; 3 – валковая дробилка; 4 – грохот; 5 – емкость для пропитки; 6 – емкость для отделения избытка пропиточного раствора; 7 – емкость для отмывки избытка хлорида цинка; 8 – сушилка; 9 – котел-утилизатор; 10 – подогреватель дутьевого воздуха и неконденсированных газов пиролиза сырья; 11 – дымосос; 12 – трубчатая печь косвенного нагрева; 13 – топка; 14 – разделитель фаз; 15 – конденсатор

#### 4.3. Описание эксплуатации аппаратурно-технологической схемы

На планируемую переработку принимают отходы в воздушно-сухом состоянии, либо доставляемые в специализированных и снабженных крышками контейнерах 2 объемом 1 м<sup>3</sup> (оборотная тара), либо доставленные иным способом с пересыпкой в обратную тару на территории сырьевого склада 1. Транспортирование заполненных соответствующими материалами контейнеров к отдельным агрегатам и устройствам технологической линии производят с помощью тельферной лебедки, перемещаемой по монорельсу.

Доставляемые со склада отходы подвергают переработке в валковой дробилке 3 с зубчатыми или рифлеными валками. Продукт дробления рассеивают на грохоте 4, возвращая надрешетный материал на доизмельчение в дробилку и аккумулируя подрешетный продукт в контейнеры 2. Последующая переработка сырья предусматривает два варианта.

Согласно одному из них, сырье, дозируемое шнековым питателем или секторным затвором, загружают во вращаемую трубчатую печь косвенного нагрева 12, где подвергают вначале пиролизу, а затем активации водяным паром. Необходимый тепловой режим обеих операций обеспечивают подачей в кольцевой зазор между наружной стенкой реторты и внутренней стенкой наружного барабана печи дымовых газов с заданными расходом и температурой из топки 13. Для запуска печи в работу используют дизельное топливо (солярковое масло). Карбонизацию сырья обеспечивают дымовые газы сжигания горючих продуктов его термического распада при пиролизе. Тепло отработанных дымовых газов сначала используют в котле-утилизаторе 9 с целью получения пара, частично направляемого на собственные технологические нужды, а затем для подогрева направляемых в топку потоков дутьевого воздуха и неконденсируемых горючих газов пиролиза, после чего дымовые газы дымососом 11 эвакуируют в атмосферу. Целевые продукты, получаемые пиролизом сырья и активацией его карбонизата водяным паром, наряду с таковыми химической активации сырья аккумулируют в контейнерах 2, где изолируют от атмосферы до практически полного остывания.

Согласно другому варианту, подрешетный продукт грохота 4 загружают в специальные сетчатые вставки-корзины, размещенные в контейнерах 2, и доставляют на импрегнирование, где сырье, находящееся в сетчатой вставке-корзине, погружают на определенное время в емкость 5 с раствором хлорида цинка, затем освобождают в емкости 6 от избытка этого раствора обычным произвольным его стеканием, после чего обезвоживают горячим воздухом в барабанной сушилке 8 и подвергают пиролизу в печи 12. Полученный в печи продукт, аккумулированный в сетчатой вставке-корзине контейнера 2, отмывают

соляной кислотой и водой для глубокого удаления избытка  $ZnCl_2$  в емкости 7 и сушат в названном агрегате 8 горячим воздухом. Товарные продукты переработки сырья перемещают на склад.

Пары и газы реализуемых процессов пиролиза направляют непосредственно в топку 13. При необходимости предусмотрена возможность выделения из них конденсата и сжигания неконденсируемых газов. Парогазы, результирующие процесс активации карбонизата водяным паром, объединяют с потоком дымовых газов.

#### 4.4. Техничко-экономические оценки

Для реализации технологии предусмотрено использование вращаемой трубчатой печи косвенного нагрева с толщиной стенки стальной внутренней реторты 10 мм,  $D_{вн} = 0,61$  м и длиной 6 м [175]. При принимаемой степени заполнения 40 % ее полезный внутренний объем составляет  $3,14 \cdot (0,61^2/4) \cdot 0,4 = 2,804$  м<sup>3</sup>. Печь может работать как в периодическом, так и в непрерывном режиме. Время карбонизации сырья в охарактеризованных выше оптимальных условиях составляет  $600/10 + 30 = 90$  мин. Длительность же пиролиза суточного объема (6,5554 м<sup>3</sup>) сырья в непрерывном режиме составляет  $(6,5554:2,804) \cdot 90 = 210,4$  мин, что определяет резерв времени суточной эксплуатации печи, составляющий  $60 \cdot 8 - 210 = 270$  мин. Временные затраты на активацию в оптимальных условиях водяным паром карбонизата, полученного пиролизом оболочек семян манго, согласно данным выполненного в настоящей работе исследования, составляют  $(800:15) + 90 = 143,(3)$  мин. Это обстоятельство обуславливает возможность переработки  $270:143,(3) = 1,88$  порций разовой загрузки карбонизата или двух его порций (406,43 кг/3,387 м<sup>3</sup>) в условиях эксплуатации печи в непрерывном режиме с получением 162,335 кг/1,159 м<sup>3</sup> активного угля.

## К оценке себестоимости производства

Для принятого периодического режима эксплуатации производства эффективный фонд времени работы оборудования приравнен номинальному, составляющему 308 дней или 2464 часа. Односменность работы предопределяет возможность выполнения планово-предупредительных и прогнозируемых аварийных ремонтов оборудования во внерабочее суточное время или в выходные и праздничные дни.

В расчете капитальных затрат в связи с названными климатическими условиями Мьянмы учтена лишь стоимость оборудования, охарактеризованного в табл. 38.

**Таблица 38**

Перечень основного оборудования установки и его стоимость

Оборудование	Количество	Цена единицы, US \$	Общая стоимость, US \$
1	2	3	4
Печь косвенного нагрева	1	44776	44776
Топка	1	4627	4627
Зубчатая валковая дробилка	1	1844	1844
Грохот	1	2087	2087
Котел-утилизатор	1	2410	2410
Конденсатор	1	2135	2135
Воздуходувка	2	1766	3532
Дымосос	1	1137	1137
Подогреватель неконденсированных газов пиролиза	1	830	830
Подогреватель дутьевого воздуха	1	6350	6350
Емкость с крышкой для аккумуляции сырья, охлаждения и временного хранения карбонизата и активных углей	17	403	6851
Сетчатая емкость-корзина для перемещения активных углей	2	373	746
Емкость для отделения и	1	450	450

сбора конденсата			
Пропиточная емкость	1	450	450
Емкость для отделения избыточного раствора хлорида цинка	1	450	450
Сушилка барабанного типа	1	3730	3730
Итого		73818	82405

Наряду с итогом, указанным в табл. 38 общая стоимость оборудования должна включать стоимость неучтенного оборудования в виде насосов, циклонов и т.п. (15 % от учтенного оборудования), транспортно-заготовительных и складских затраты (8 % стоимости оборудования, включая неучтенное), монтажа оборудования (14 %), трубопроводов (10 %), КИПиА (10 %) и специальных работ (10 %). Следовательно, капитальные затраты ( $K_3$ ) должны быть равны  $56200,21 + 82405 = 138605,21$  \$.

Эксплуатацию установки обеспечивают наличием (месячная заработная плата каждого в \$ указана в скобках) 4-х аппаратчиков (200), механика (200), электрика (200), 2-х разнорабочих (170), уборщика (180) и начальника участка (230). Таки образом, годовой фонд заработной платы составляет 25560 \$.

Потребности в сырье, топливе и электроэнергии для годового производства активного угля в соответствии с предлагаемой технологией вместе с их стоимостью характеризуют данные табл. 39. Среди них расходы воды на производство пара и охлаждение не учтены, так как в районе планируемого расположения установки наличествуют большие и близко расположенные источники природной воды.

Величина амортизационных отчислений на оборудование (7293,42 \$) и их средневзвешенная норма (8,44 %) оценены согласно [175], с учетом чего величина амортизационных отчислений должна составлять  $56200,21 \cdot 0,0844 = 4743,3$  \$ (здесь 56200,21 \$ представляют указанные выше капитальные затраты).



Таблица 39

К расчету затрат на сырье, топливо и электроэнергию

Наименование	Един. измерения	Норма расхода на 1 т продукта	Всего за год	Цена за единицу, \$	Общая стоимость, \$
Сырье (оболочки семян манго)	т	10,095	504,766	22	11104,85
Дизельное топливо*	л	215,6	10780	0,66	7114,8
Электричество	кВт-ч	3420,4	171020	0,08	13681,6

\* на стадии активации

Табл. 40 выражает смету расходов на содержание и эксплуатацию оборудования.

Таблица 40

Смета расходов по содержанию и эксплуатации оборудования

№	Статья расходов	Сумма, \$	Примечание
1	Расходы по амортизации оборудования	12262,61	оценено согласно [175]
2	Расходы по эксплуатации оборудования	6930,26	5 % от итоговой стоимости
3	Расходы по текущему ремонту оборудования	6930,26	5 % от итоговой стоимости
	Итого	26123,13	
4	Прочие расходы	2612,31	10 % от суммы п.п. 1-3
	Всего	28735,44	

Информация табл. 41 характеризует калькуляцию себестоимости производства 50 тонн в год активного угля из оболочек семян манго

Таблица 41

Калькуляция себестоимости целевой продукции (проект)

№	Статья	Ед. измерения	Цена за единицу, \$	Затраты на годовой выпуск		Себестоимость единицы продукции	
				количество	сумма, \$	норма расхода	сумма, \$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Сырье	т	22	504,766	11104,85	10,095	222,10

2	Энергия на технологические цели: электроэнергия дизельное топливо	кВт-ч л	0,08 0,66	171020 10780	13681,6 7114,8	3420,4 215,6	273,63 142,30
3	Заработная плата	\$			25560		511,2
4	Расходы по содержанию и эксплуатации оборудования				28735,44		574,71
	Всего						1723,94

Высокая себестоимость производства активного угля из оболочек семян манго обусловлена периодичностью его функционирования согласно разработанной технологии.

Как известно, сумма текущих затрат на единицу продукции ( $T_3$ ) и произведения нормативного коэффициента ( $E_n=0,15$ ) на капитальные затраты ( $K_3$ ) на единицу получаемого продукта характеризует приведенные затраты ( $\Pi_3$ ):  $\Pi_3 = T_3 + E_n \cdot K_3 = 28735,44:50 + 0,15 \cdot (138605,21:50) = 574,71 + 415,82 = 990,53$  \$/т.

Оптовая цена весьма высококачественных активных углей Каусорб-212, -221, -223, -224 на кокосовой основе на российском рынке составляет около 3700 \$/т [176]. В связи с изложенной информацией соотношение цена/качество и ряд конкретных обстоятельств в хозяйственной деятельности Мьянмы представляются определяющими в решении вопроса о целесообразности реализации охарактеризованной технологии, способной в соответствующих условиях обеспечивать определенную прибыль. Так, при отпускной цене активного угля, получаемого на проектируемой установке, равной 2000 \$/т, обеспечиваемая прибыль может быть близкой  $(2000-1700) \cdot 50 = 15000$  \$ в год.

## Выводы

1. Обоснована принципиальная возможность использования крупнотоннажных отходов предприятий пищевого профиля Мьянмы, представленных оболочками семян манго для производства активных углей.
2. Выполнен литературный обзор, на основании которого установлена целесообразность выполнения исследований, связанных с оценкой рациональности указанной переработки путем парогазовой и химической активации.
3. С привлечением ансамбля физико-химических методов (термографии, молекулярных щупов, хроматографического, химического и весового анализов), лабораторных пиролизных установок и устройств (а также приборов аппаратного парка ЦКП университета) для адсорбционных измерений и стандартизованных аналитических методик установлен характер влияния на показатели выхода, пористой структуры и поглотительной способности получаемых названной переработкой углеродных материалов, управляющих параметров ее ключевых стадий и оптимальные условия их реализации, обеспечивающие рациональное сочетание выхода и адсорбционной способности результирующих их продуктов.
4. Определены значения влагосодержания, элементного состава, гравиметрической плотности, показателей прочности при истирании сырья и углеродных продуктов его переработки, величин выхода и ансамбля технических характеристик последних, сведены материальные балансы основных переделов и обсуждены направления использования их побочных продуктов.
5. Методом низкотемпературной адсорбции азота исследована структура пор обуглероженных продуктов названных переделов, указывающая на их принадлежность к мезопористым материалам.
6. Проведена оценка эффективности использования полученных активных углей в процессах очистки производственных стоков и улавливания паров растворителей из их смесей с воздухом. Сопоставлением ее результатов с

таковыми обработки этих объектов активными углями на древесной основе определена сфера перспективного использования адсорбентов на базе оболочек семян манго.

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

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

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

### Список использованной литературы

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с нем. - Л.: Химия, 1984. – 216 с.
2. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. Carbon, 1994, v. 32, № 5, p. 759-769.
3. Дубинин М.М. Поверхностные окислы и сорбционные свойства активных углей. Успехи химии, 1995, т. 24, № 5, с. 513-526.
4. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы. Осушители. Химические поглотители / Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1996. – 124 с.
5. Алехина М.Б. Промышленные адсорбенты. Учебное пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 116 с.
6. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М., Metallургия, 1972 – 254 с.
7. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Изд-во института катализа СО РАН, 1995. – 518 с.
8. Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей. – М.: Недра, 1975. – 160 с.
9. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
10. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наукова думка, 1981. – 196 с.
11. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов / Учебное пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.
12. Дубинин М.М. Микропористые структуры углеродных адсорбентов. Общая характеристика микро- и супермикропор для щелевидной модели. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, № 8, с. 1691-1696.
13. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: изд-во АН СССР, 1962. – 250 с.
14. Поляков Н.С., Петухова Г.А. Современное состояние теории объемного заполнения микропор. ЖФХО им. Д.И. Менделеева, 1995, т. 39, № 6, с. 7-14.
15. Торочешников Н.С., Родионов А.И., Кельцев Н.В. и др. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1981. – 368 с.

16. Угли активные / Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1983. – 17 с.
17. Иванова Т.Н., Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М. Влияние кристаллической микротекстуры на микропористую структуру и химическое состояние поверхности углеродных адсорбентов. В сб. «Синтез, исследование и применение адсорбентов» (тезисы докладов II Национального симпозиума). М., ИФХ РАН, 1995, с. 6-7.
18. Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. – 137 с.
19. Дубинин М.М. Современное состояние теории объемного заполнения микропор. Изв. АН СССР. сер. хим., 1991, № 1, с. 9-30.
20. Волощук А.М. Кинетика физической адсорбции микропористыми адсорбентами. Автореферат дисс. докт. хим. наук. М., 1989. – 49 с.
21. Вартапетян Р.Ш. Адсорбция молекул воды и трансляционная подвижность молекул воды и органических веществ в углеродных адсорбентах. Автореферат дисс. докт. хим. наук. М., 1995. – 42 с.
22. Активированный уголь [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.chemsystem.ru/aktivirovannyy-ugol/>.
23. Дубинин М.М. Современное состояние теории объемного заполнения микропор при адсорбции газов и паров на углеродных адсорбентах. ЖФХ, 1965. Т. 39, № 6, с. 1305-1317.
24. Стекли Х.Ф. Теория объемного заполнения микропор и адсорбция диоксида углерода активными углями. В сб. «Современные проблемы теории адсорбции», т. 1, М., ИФХ РАН, 1995, с. 12-21.
25. Дубинин М.М., Поляков Н.С., Устинов Е.А. Неоднородные микропористые структуры и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов. Сообщение 3. Уравнения адсорбции теории объемного заполнения микропор. Изв. АН СССР. сер. хим., 1985, с. 2680-2684.
26. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1984. – 592 с.
27. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.

28. Дубинин М.М., Поляков Н.С., Катаева Л.И. К теории адсорбции в микропорах углеродных адсорбентов. В сб. «Современные проблемы теории адсорбции», т. 1, М.: ИФХ РАН, 1995, с. 5 – 11.
29. Dubinin M.M., Stoeckly F.G. Homogenous and heterogenous micropore structure in carbons adsorbents. Coll. and Int. Sei., 1980, v. 75, № 1, p. 34-42.
30. Дубинин М.М. Неоднородные микропористые структуры и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов. Докл. АН СССР, 1984, т. 275, № 6, с. 1442-1446.
31. Stoeckly F., Rebstein P., Ballerini L. Porous structure for active carbons. Carbon, 1990, v. 28, p. 907.
32. Polyakov N.S., Dubinin M.M., Kataeva L.I., Petukhova G.A. Porous structure and adsorption properties for active carbons. Pure Appl. Chem., 1990, v. 65, p. 2189-2193.
33. Поляков Н.С., Петухова Г.А., Касаткина А.А. Развитие теории объемного заполнения микропор. Труды международного симпозиума по адсорбции и хроматографии макромолекул. М.: ПАИМС, 1994, с. 3-7.
34. Петухова Г.А., Поляков Н.С., Касаткина А.А., Устинов Е.А. Описание равновесной адсорбции паров активными углями различными уравнениями теории объемного заполнения микропор. В сб. «Синтез, исследование и применение сорбентов» (тезисы докладов 2 национального симпозиума по адсорбции). М.: Изд-во МИПО «НИОПИК», 1995, с. 3-4.
35. Поляков Н.С., Петухова Г.А., Касаткин А.А. Новое уравнение адсорбции для определения параметров микропористой структуры. Изв. АН СССР, сер. хим., 1995, № 10, с. 1931-1933.
36. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. – 511 с.
37. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. Свойства и методы испытаний. Справочник. Л.: Химия, 1972. – 56 с.
38. Тарковская И.А. Сто «профессий» угля. Киев: Наукова думка. 1990. – 197 с.

39. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2007. – 800 с.
40. Кировская И.А. Адсорбционные процессы. – Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 1995, С. 304.
41. Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями. – М.: Высшая школа, 1998. – 78 с.
42. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. – М.: КолосС, 2009. – 184 с.
43. 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.
44. Кауш О. Активные угли, их получение и применение. М., Госхимтехиздат, 1933. – 402 с.
45. Плаченев Т.Г. Технология сорбентов (Активированные угли). Ч. 1, Л., ГУУЗ-НКБ-СССР, ЛХТИ им. Ленсовета, 1941. – 185 с.
46. Постоянный технологический регламент № 6-04873044-39-94 производства активных гранулированных углей марок АГ-3, АГ-3у, АГ-5, АГ-3П, АГ-ПР, УСК-5. Дзержинск: АООТ «Заря», 1994. – 243 с.
47. Технологический регламент № 6-16-14-58-81 производства активных гранулированных углей. Пермь: ПХМЗ, 1981. – 179 с.
48. Технологический регламент № 6-17-5795739-127-91 производства активных дробленых и молотых углей. Пермь: УПО «Сорбент», 1991. – 105 с.
49. Технологический регламент № 6-16-2953-87 на производство активного угля марки КАД-йодный. Ленинск-Кузнецкий: ПО «Ленинскхимпром», 1987. – 50 с.
50. Продукция ПО «Заря». Каталог. Дзержинск: ПО «Заря», 1992. – 63 с.
51. Технологический регламент № 6-16-2824-85 производства активных углей марок УАМ, УАФ и КАД-молотый. Дзержинск: ПО «Заря», 1985. – 32 с.



52. Технологический регламент производства активных углей марок БАУ. Пермь: ПХМЗ, 1962. – 25 с.
53. Технологический регламент № 6-16-2246-78 производства углей сернисто-калиевой активации. Электросталь: ЭХМЗ, 1978. – 130 с.
54. Временный технологический регламент № 6-16-28-1473-92 производства гемосорбента углеродного ФАС. Электросталь: ЭХМЗ, 1992. – 28 с.
55. Патент РФ № 2023966. Печь для термообработки углеродсодержащих материалов. Бобиченко Г.И., Дерябин Е.И., Мухин В.М. и др. Б.И., 1994, № 22.
- 56.** Олонцев В.Ф. Некоторые тенденции в производстве и применении активных углей в мировом хозяйстве. Химическая промышленность, 2000, № 8, с. 7-14.
57. Ямагуши Т. Получение активного угля и легкого масла из нефтяных асфальтенов. Попытка утилизации тяжелых нефтяных остатков. Fuel, 1980, т. 59, № 6, с. 444-445.
58. Поконова Ю.В., Нахина Л.А., Ворожбитова Л.Н. и др. Адсорбенты из продуктов переработки сланцев. Химия твердого топлива, 1985, № 6, с. 123-126.
59. Самойлова Н.А. Моделирование стадии карбонизации при производстве активных углей из отходов древесины. ЖПХ, 1993, т. 66, № 10, с. 2337.
60. Гюльмисарян А.Т., Туманян Б.П., Вайлов А.В. Получение и исследование высокодисперсных углеродных материалов на основе печных саж. В сб. «Наука и технология углеводородных дисперсных систем». М.: ГАНГ, 1997, с. 51-52.
61. Галушко Л.Я., Хазипов В.А., Пашенко Л.В. и др. Получение активированных углей из фруктовых косточек. Химия твердого топлива, 1998, № 3, с. 33-38.
62. Бойкова Г.И., Анпилова Т.Б., Рябов Н.Б. и др. Влияние способа измельчения гидролизного лигнина на пористую структуру и свойства углей. В сб. «Получение, структура и свойства сорбентов». Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988, с. 28-32.

63. Ахмина Е.И. Состояние разработок и перспектива производства углеродных адсорбентов из гидролизного лигнина. В сб. «Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности». М.; Наука, 1983, с. 48-58.
64. Федоров Н.Ф. Нетрадиционные решения в химической технологии углеродных сорбентов. ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1995, т. 39, № 6, с. 73-83.
65. Бергер Л.-М., Клушин В.Н., Родионов А.И. Исследование пиролиза отработанных патронных фильтров. В сб. «Экономия лакокрасочных материалов и пути создания малоотходных технологий в лакокрасочном производстве». Л.: ЛДНТП, 1988, с. 52-54.
66. Клушин В.Н., Родионов А.И., Кесельман И.Л. и др. Углеродные адсорбенты на основе полимерсодержащих отходов. М.: Биоларус, 1993. – 141 с.
67. Богданович Н.И., Добеле Г.В., Дижбите Т.Н. и др. Углеродные адсорбенты на основе отходов целлюлозно-бумажного производства. В сб. «Адсорбционные процессы в решении проблем защиты окружающей среды». Рига, 1991, с. 23-26.
68. Лупашку Ф.Г., Стрелко В.В., Ропот В.М. и др. Формирование пористой структуры и область применения активных углей из вторичного сырья, получаемого при переработке сельскохозяйственной продукции. В сб. «Адсорбенты и адсорбционные процессы в решении проблем охраны природы». Кишинев: Штиинца, 1988, с. 38-39.
69. Вайсман Я.И., Глушанкова И.С. и др. Переработка полимерных материалов при утилизации легковых автомобилей с получением активных углей. Научные исследования и инновации, 2011, № 4, с. 27-31.
70. Михеев Л.И. Новые экологические материалы из отходов. Экология и промышленность России, 1996, № 7, с. 45-46.
71. Parra J.B., Ania C.O., Arenillas A. and others. Texture development during activation of carbonaceous materials derived from polyethylenterephthalate. Abstracts. Intern.Conf. on Carbon. Oviedo (Spain), 2003, 6-10 July.
72. Parra J.B., Ania C.O., Arenillas A. High value carbon materials from PET recycling // Applied surface science, 2004, vol. 238, p. 304-308.

73. Хомутов А.Н., Клушин В.Н., Нистратов А.В. Оценка реологических свойств торфополимерной пасты, используемой для получения высокопрочных гранулированных активных углей. Журнал прикладной химии, 2008, т. 81, № 9, с. 1503-1507.
74. Бальшин Ю.М. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. М., Металлургия, 1972 – С. 336.
75. Галиулин Р.В., Галинлина Р.А., Сорбция гербицида 2,4-д из почвы активированными углями. Химия твердого топлива, 2010. №.6, С. 69-70.
76. Войлошников Г.И., Войлошникова Н.С., Бывальцев А.В., Сорбция цианидных комплексов металлов активными углями. Цветные металлы. 2010, № 7, с. 29-32.
77. Романцова И.В., Бураков А.В., Кучерова А.Е. Изучение кинетики процесса жидкофазной адсорбции органических веществ на гибридных наноструктурированных углеродных сорбентах. Известия Самарского научного центра РАН. 2014, т. 16, № 4-3, с. 611-614.
78. Кирсанов М.П. Сорбционная доочистка питьевой воды для производства продуктов питания. Техника и технология пищевых производств. 2010. Т. 18. № 3. С. 96-100.
79. Краснова Т.А., Беляева О.В., Голубева Н.С. О возможности многократного использования активного угля при очистке сточных вод от органических компонентов коксохимического производства. Экология и промышленность России. 2010. № 6. С. 41-43.
80. Фарберова Е.А., Виноградова А.В., Никирова О.А. Изучение процесса биорегенерации активных углей, насыщенных фенолом, после проведения сорбционной очистки сточных вод. Вода: химия и экология. 2012. № 12 (54). С. 89-94.
81. Мухин В.М., Курилкин А.А., Клушин В.Н. Применение активного угля, модифицированного гидроксидом калия, в очистке сточной воды на действующем предприятии. Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 2. С. 188-191.

82. Нистратов А.В., Клушин В.Н., Ерофеева В.Б. Разработка процесса очистки от хрома (vi) сточных вод гальванического производства активным углём на торфополимерной основе. Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 10 (139). С. 94-98.
83. Смолин С.К., Корж Е.А., Васенко Л.В., Швиденко О.Г., Забнева О.В. Глубокая очистка сточных вод от синтетических органических соединений с помощью активных углей. В книге: The European Scientific and Practical Congress «SCIENTIFIC ACHIEVEMENTS 2015» International Scientific Association «Science & Genesis», 2015, С. 126-129.
84. Глушанкова И.С., Атанова А.С., Докучаева Д.В. Активные угли для систем очистки сточных вод: экспериментальная оценка эффективности. Вода Magazine. 2016. № 6 (106). С. 46-51.
85. 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.
86. Астракова Т.В. Усовершенствование пористой структуры и адсорбционных свойств промышленных активных углей. Катализ в промышленности. 2012. № 1. С. 64-68.
87. Курилкин А.А., Мухин В.М. Получение активных углей по технологии ускоренного формирования пористой структуры и исследование их адсорбционных свойств. Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 5 (154). С. 33-36.
88. Маликов И.Н., Кураков Ю.И. Технология образования первичной пористой структуры активных углей. Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: проект, технологии, оборудование». Пермский ГНИУ (Естественно-научный институт). 2011. С. 132-135.
89. Stavinskaya O.N. Взаимосвязь между характеристиками частиц катализатора и изменением пористой структуры активного угля в катализируемой железом

реакции гидрогенизации углерода. Хімія, фізика та технологія поверхні. 2013. Т. 4. № 1. С. 62-66.

90. Лагунова Е.А., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Цаплина С.А. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота углеродных адсорбентов из черного щелока. В сборнике международной научно-технической конференции «Тенденции развития техники и технологий». 2015 Тверь сборник статей Под общей редакцией М.Г. Шалыгина. 2015. С. 36-38.

91. Смирнов Д.А. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. – 168 с.

92. Адсорбционная технология очистки сточных вод // Когановский А.М., Левченко Т.М., Рода И.Г., Марутовский Р.М. – К.: Техніка, 1981. – 175 с.

93. Сорбция (очистка сточных вод) [Электронный ресурс] режим доступа: [http://zinref.ru/000\\_uchebniki/03700\\_ochistka\\_vodi/002\\_metody...](http://zinref.ru/000_uchebniki/03700_ochistka_vodi/002_metody...) (дата обращения: 22.12.2018).

94. Очистка воды активными углями [Электронный ресурс] режим доступа: <http://chem21.info/info/143105/> (дата обращения: 22.12.2018).

95. Сорбционные методы очистки воды на активированных углях [Электронный ресурс] режим доступа: [http://www.mediana\\_filter.ru/water\\_filter\\_activated\\_coal.html](http://www.mediana_filter.ru/water_filter_activated_coal.html) (дата обращения: 22.12.2018).

96. Активные угли в экотехнологиях [Электронный ресурс] режим доступа: [http://newchemistry.ru/letter.php&n\\_id=993](http://newchemistry.ru/letter.php&n_id=993) (дата обращения: 16.09.2017)].

97. Мокшаев А.Н., Мухин В.М., Филимонов С.Н. Реактивация отработанных активных углей в газодобывающей промышленности. Экспозиция Нефть Газ. 2016. № 4 (50). С. 68-70.

98. Иванец М.Г., Савицкая Т.А., Невар Т.Н., Гриншпан Д.Д. Адсорбционные и структурные характеристики углеродных сорбентов. Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 10. С. 1170-1175.

99. Круглова А.А. Применение активных углей для очистки воды от органических веществ. Материалы II международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы внедрения энергоэффективных технологий

в строительство и инженерные системы городского хозяйства», Кызыл. 2015. С. 144-149.

100. Metin Açıkyıldız, Ahmet Gürses, Semra Karaca. Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 198, 1 November 2014, P. 45-49.

101. Yong Zhou, Lei Zhang, Zhengjun Cheng. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. *Journal of Molecular Liquids*, Volume 212, December 2015, P. 739-762.

102. Юркина О.А. Отходы сельскохозяйственного производства, проблемы их утилизации и переработки. Сборник: «Молодежь – науке: образование, здоровье, экология – 2015» 2015. С. 98-99. Красноярск.

103. Saeedeh Hashemian, Khatereh Salari, Zahra Atashi Yazdi Abstract. Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 20, Issue 4, P. 1892-1900.

104. Громыко Н.В., Усманова Л.М. Журнал: вестник магистратуры Общество с ограниченной ответственностью Коллоквиум (Йошкар-Ола) ISSN: 2223-4047.

105. Alslaibi T.M., Abustan I., Ahmad M.A., Foul A.A. a review: «Production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating». *Journal of Chemical Technology and Biotechnonology*. 2013. Т. 88. № 7. С. 1183-1190. [Электронный ресурс] режим доступа: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.4028> (дата обращения: 14.03.2019).

106. Пузий А., Пасальский Б.К., Чикун Н.Ю. Фосфорсодержащие углеродные сорбенты для очистки воды. *Товары и рынки*. 2014. № 1 (17). С. 159-166.

107. Клушин В.Н., Нистратов А.В., Со В.М., Си Т.А. Оценка качества отходов переработки риса и кокосовых орехов в республике мьянма как сырья для производства активных углей. *Химическая промышленность сегодня*. 2016. № 2. С. 20-25.

108. Тиньгаева Е.А., Фарберова Е.А. Исследование возможности использования лигнина и целлюлозы для получения гранулированных активных углей. Химическая технология и биотехнология. 2016. № 1. С. 47-60.
109. Митракова Т.Н., Лозинская Е.Ф., Хоанг К.Б., Темкин О.Н. Использование сорбентов из растительных отходов для очистки сточных вод от ионов меди (II). Вода: химия и экология. 2015. № 12. С. 56-63.
110. Mamdouh S. Masoud, Wagdi M. El-Saraf, Ahmed M. Abdel - Halim, Alaa E. Ali, Hamad M.I. Hasan, Rice husk and activated carbon for waste water treatment of El-Meh Bay, Alexandria Coast, Egypt, Arabian Journal of Chemistry, Volume 9, Supplement 2, November 2016, P. s1590-s1596.
111. Иванов И.П., Судакова И.Г., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Изучение свойств активных углей из зерновой коры лиственницы. Химия растительного сырья. 2011. № 1. С. 81-86.
112. Мухин В.М., Курилкин А.А., Воропаева Н.Л., Гурьянов В.В., Карпачёв В.В., Лексюкова К.В. Получение активных углей из первичных отходов сельскохозяйственных культур и перспективы их применения. Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 8 (167). С. 96-98.
113. Zaharaddeen N. Garba, Afidah Abdul Rahim, Evaluation of optimal activated carbon from an agricultural waste for the removal of para-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol // Process safety and environmental protection. Vol. 102. July 2016. p. 45-63.
114. Muthanna J. Ahmed, Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 4, Issue 1, March 2016, p. 89-99.
115. Muthanna J. Ahmed, Preparation of activated carbons from date (Phoenix dactylifera L.) palm stones and application for wastewater treatments: Review, Process Safety and Environmental Protection, Volume 102, July 2016, P. 168-182.
116. Hasan Saygılı, Fuat Güzel, High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization,

characterization and dyes adsorption, *Journal of Cleaner Production*, Volume 113, 1 February 2016, P. 995-1004.

117. Kien Tiek Wong, Nguk Chin Eu, Shaliza Ibrahim, Hyunook Kim, Min Jang, Recyclable magnetite-loaded palm shell-waste based activated carbon for the effective removal of methylene blue from aqueous solution, *Journal of Cleaner Production*, Volume 115, 1 March 2016, P. 337-342.

118. Nour T. Abdel-Ghani, Ghadir A. El-Chaghaby, Mohamed H. ElGammal, El-Shaimaa A. Rawash, Optimizing the preparation conditions of activated carbons from olive cake using KOH activation, *New Carbon Materials*, Volume 31, Issue 5, October 2016, P. 492-500.

119. George Z. Kyzas, Eleni A. Deliyanni, Kostas A. Matis , Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 490, 5 February 2016, P. 74-83.

120. Yili Li, Yanling Li, Liping Li, Xiujuan Shi, Zhan Wang, Preparation and analysis of activated carbon from sewage sludge and corn stalk, *Advanced Powder Technology*, Volume 27, Issue 2, March 2016, P. 684-691.

121. Muthanna J. Ahmed, Samar K. Theydan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*, Volume 318, 25 March 2012, P. 115.

122. Носкова Т.В. Спиренкова О.В., Папина Т.С. Адсорбция 2-хлорфенола на активных углях. *Химия и экология*. 2015. № 1. С. 73-75.

123. Григорьев Л.Н., Веренцова Л.Г., Шанова О.А., Родионова А.А. Получение активного угля из растительных остатков и оценка его адсорбционных свойств. *Химия растительного сырья*. 2015. № 4. С. 93-99.

124. Сыч Н.В., Трофименко С.И., Викарчук В.М., Пузий А.М., Акташ З., Ягмур Э., Ковтун М.Ф. Сорбция ионов тяжелых металлов активными углями, полученными химическим активированием кизиловой косточки. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2011. Т. 2. № 2. С. 213-218.



125. Akpen G.D., Nwaogazie I.L., Leton T.G. Optimum condition of color removal from waste water by mango seed shell based activated carbon // Indian Journal of Science and Technology, 2011, vol. 4, No. 8, p. 890-894.
126. RayalaAzath, "Colour Removal Studies on Silk Filature Composit Wastewater", M.Tech. Env. Engg. P.D.A.C.E.G, (1996).
127. Akpen G.D., Nwaogazie I.L., Leton T.G.. Adsorption characteristics of mango (*Magnifera indica*) seed shell activated carbon for removing phenol from wastewater // Journal of Applied Science and Technology, 2014, vol. 19, № 1 и 2, p. 43-48.
128. Ali Mohammad, Mohammad Ajmall, Rehana Yousuf & Anees Ahmedb, Adsorption of Cu(II) from water on the seed and seed shell of *Mangifera indica* (Mango). //Department of Applied Chemistry, Z.H. College of Engineering and Technology, India. Received 23 July 1996; accepted 29 May 1997.
129. M. K. Rai, G. Shahi, V. Meena , R. Meena, S. Chakraborty, B. N. Rai, R. S. Singh, Preparation and characterization of activated carbon from mango seed kernel for heavy metal removal from aqueous solution, Department of Chemical Engineering & Technology, IIT (BHU), Varanasi, 221005 (U.P), India.
130. Shashikant.R.Mise, Smita G Jagannath. Adsorption studies of colour removal by activated carbon derived from mangifera indica (mango) seed shell. International Journal of Research in Engineering and Technology eISSN:2319-1163| pISSN: 2321-7308.
131. Манго (растение) [Электронный ресурс] режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B0%D0...> (дата обращения: 31.03.2018)
132. Манго индийское [Электронный ресурс] режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B0%D0...> (дата обращения: 29.09.2017).
133. Манго: дерево-долгожитель и «стахановец»-производитель [Электронный ресурс] режим доступа: [https://www.greeninfo.ru/artcafe/cookery/exotic\\_foods/mango-derevo...](https://www.greeninfo.ru/artcafe/cookery/exotic_foods/mango-derevo...) (дата обращения: 01.04.2018).

134. Где растет манго? [Электронный ресурс] режим доступа: <http://growthsummitrussia.ru/77158/> (дата обращения: 09.07.2018).
135. Манго – король фруктов [Электронный ресурс] режим доступа: <http://rudomtv.com/news/mango-korol-fruktoy/> (дата обращения: 01.04.2018).
136. Плодовые тропические растения [Электронный ресурс] режим доступа: <https://vseobiology.ru/kulturnye-rasteniya/342-55-plodovye-tropicheskie-rasteniya> (дата обращения: 01.04.2018).
137. Где растет манго – страна, особенности и интересные факты [Электронный ресурс] режим доступа: <https://www.syl.ru/article/365511/gde-rastet-mango---strana-osobennosti->. (дата обращения: 09.07.2018).
138. Манго [Электронный ресурс] режим доступа: <http://www.yamagazin.ru/kak/mango> (дата обращения: 01.04.2018).
139. Во, S. H. 2003. Banana R&D in Myanmar, A.B. Molina, L.B. Xu, V.N. Roa, Van den Bergh and M.A. Maghuyop (eds), Advancing banana and plantain R & D in Asia and the Pacific Vol. 12, Proceedings of the 3rd BAPNET Steering Committee meeting held in Jakarta, Indonesia, 6-11 October 2003.
140. Department of Agriculture (DOA). Ministry of Agriculture and Irrigation, Department of Agriculture, Myanmar Horticultural Crops Production Report (2010-2011). [Электронный ресурс] URL: [http://www.fao.org/fileadmin/user\\_upload/faoweb/docs/MM3/Statements/Myanmar.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/faoweb/docs/MM3/Statements/Myanmar.pdf) (дата обращения: 27.10.2018).
141. Ministry of Agriculture and Irrigation (MOAI). Myanmar Agriculture in Brief 2011, Ministry of Agriculture and Irrigation (MOAI). Nay Pyi Taw, Myanmar. [Электронный ресурс] URL: <http://www.fao.org/3/a-bl842e.pdf> (дата обращения: 27.10.2018).
142. Tun A. Banana R&D in Myanmar, A.B. Molina, L.B. Xu, V.N. Roa, I. Van den Bergh and K.H. Borromeo (eds), Advancing banana and plantain R & D in Asia and the Pacific Vol. 13. China. 23-26 November 2004. [Электронный ресурс] URL: [http://banana-networks.org/Bapnet/files/2013/06/BAPNET-Proceedings\\_China\\_2004.pdf](http://banana-networks.org/Bapnet/files/2013/06/BAPNET-Proceedings_China_2004.pdf) (дата обращения: 22.10.2018).

143. Naing, W. 2003. Effects of modified atmosphere packing (MAP) with and without chemicals on postharvest characteristics of mango (*Mangifera indica* L.) cv. Sein Ta Lone. Master Thesis Dissertation, Department of Horticulture, Yezin Agricultural University, Nyi Pyi Taw, Myanmar;
144. Kittiphoom S. Utilization of Mango seed, Faculty of Agro Industry // International food research journal, vol.19(4), Thailand, 2012, p. 325-335.
145. Сорта и свойства манго [Электронный ресурс] режим доступа: <http://www.activestudy.info/sorta-i-svoystva-mango/> (дата обращения: 01.04.2018).
146. Манго [Электронный ресурс] режим доступа: [http://www.tvoysad.com/vidyi\\_rasteniy/plodovo-yagodnie\\_kulturyi/tropicheskie\\_pl...](http://www.tvoysad.com/vidyi_rasteniy/plodovo-yagodnie_kulturyi/tropicheskie_pl...) (дата обращения: 01.04.2018).
147. Zubakhin N.P., Klushin V.N., Dmitrieva D.A., Zenkova E.V. Removing Petroleum Products from Coke-Plant Wastewater by Means of Coal Concentrates and Coking Products // Coke and Chemistry, 2011 vol. 54, No. 4, p. 129-132.
148. Зубахин Н.П., Клушин В.Н., Дмитриева Д.А., Зенькова Е.В. Оценка концентратов ископаемых углей и полученных на их основе углеродных материалов как средств очистки от нефтепродуктов сточных вод с территории коксохимического производства // Кокс и химия, 2011, № 4, с. 39-42.
149. Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1979. – 526 с.
150. 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.
151. ГОСТ 125497-67 Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе,
152. ГОСТ 12596-67 Активные угли. Метод определения зольности.
153. ГОСТ 16190-70 Сорбенты. Метод определения насыпной плотности.
154. ГОСТ 17219-71 Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде.
155. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод // М.: Химия, 1974. – 336 с.

156. Киселева О.И. Разработка процессов очистки водных конденсатов от органических примесей. Дисс. к.т.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1989. – 201 с.
157. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый марки БАУ-А.
158. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный.
159. 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.
160. Активированный уголь: производство из косточек фруктов, опилок, отходов с/х. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.asia-business.ru/torg/mini-factory/coal/activated/activated\\_1147.html](http://www.asia-business.ru/torg/mini-factory/coal/activated/activated_1147.html) (дата обращения 18.04.14).
161. Хоанг К.Б., Тимофеев В.С., Темкин О.Н., Шафаров И.Г. Патент РФ № 2237013 Способ приготовления активированного угля из растительного сырья. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://bankpatenttov.ru/node/96409>. <http://www.findpatent.ru/patent/223/2237013.html> (дата обращения 20.05.16).
162. Голубев В.П., Мухин В.М., Тамамьян А.Н. и др. Патент РФ № 2111923 Способ получения активного угля из косточек плодов и скорлупы орехов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/pftent/211/2111923.html> (дата обращения 27.11.15).].
163. Пиролиз древесины [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://wood-prom.ru/clauses/derevoobrabotka/piroliz-drevesiny> (дата обращения: 17.04.2018).
164. 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.
165. Сухая перегонка древесины – в чем суть пиролиза? [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://derevo-s.ru/material/zashita/piroliz-drevesiny> (дата обращения: 18.04.2018).
166. Химическая энциклопедия, т. 2, с. 432-433.

167. Промышленная технология лекарств. Глава 5. Лекарственные средства для парентерального применения [Электронный ресурс] режим доступа: [ztl.nuph.edu.ua/html/medication/chapter19\\_05.html](http://ztl.nuph.edu.ua/html/medication/chapter19_05.html) (дата обращения: 08.04.2018).
168. Определение прозрачности [Электронный ресурс] режим доступа: [http://www.meddr.ru/rucovodstvo\\_k\\_prakticheskim\\_zanyatiyam\\_po\\_me/issledovanie](http://www.meddr.ru/rucovodstvo_k_prakticheskim_zanyatiyam_po_me/issledovanie) (дата обращения: 08.04.2018).
169. Прозрачность [Электронный ресурс] режим доступа: [http://twf.mpei.ac.ru/ochkov/VPU\\_book\\_new/analit\\_tab\\_2\\_04.html](http://twf.mpei.ac.ru/ochkov/VPU_book_new/analit_tab_2_04.html) (дата обращения: 08.04.2018).
170. Пат. РФ № 2377179 кл. С01В 31/08 опубл. 27.12.2009 г.
171. Способ получения активного угля на основе растительных отходов, патент РФ на изобретение № 2675576 опубл. 19.12.2018 бюл. 35.
172. Долгих О.Г., Овчаров С.Н. Использование углеродных адсорбентов на основе растительных отходов для очистки нефтезагрязненных сточных вод // Вестник Северо-Кавказского ГТУ, 2010, № 1, с. 156-162.
173. Сорбенты для нефти [Электронный ресурс] режим доступа: <http://www.allbest.ru/> (дата обращения: 19.04.2018).
174. Наинг Линн Сое, Зин Мое, Со ВинМьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Оценка древесных отходов Республики Союз Мьянма как сырья для производства актив-ных углей парогазовой актива-цией Сб. статей н/п конферен-ции «Экологическая, про-мышленная и энергетичес-кая безопасность – 2017» 11-15.09.2017, Севастополь 2017, с. 948-953.
175. Со Вин Мьинт, Исследование в области технологии термической переработки скорлупы орехов кокоса республики Мьянма, Диссертация, Москва, 2017.
176. Уголь активный кокосовый [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.mtkSORBENT.ru/ugol-aktivnyj-aktivirovannyj/ugli-aktivnye-na-osnove-kokosa...> (дата обращения: 23.12.2016).