

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В.
Ломоносова»

Высшая школа естественных наук и технологий

(наименование высшей школы / филиала / института / научного центра)

18.06.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Хвиюзова Кристина Александровна

(ФИО аспиранта)

На правах рукописи

**НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(ДИССЕРТАЦИЯ)**

Термохимическая активация отходов переработки растительных материалов
с получением наноструктурированных углеродных адсорбентов

(наименование научно-квалификационной работы)

Утверждена приказом от «27» марта 2020 г. №744/1

Научный руководитель	_____		Н.И. Богданович
Рецензент	_____		И.А. Паламарчук
Рецензент	_____	_____	Д.Г. Чухчин
Нормоконтроль	_____	_____	Я.В. Казаков
Руководитель ОПОП	_____		Н.И. Богданович
	(дата)	(подпись)	(инициалы, фамилия)

Постановление ГЭК от «__» _____ 20__ г.
Признать, что обучающийся (-ая)

_____ (инициалы, фамилия)

выполнил(-а) и представила(а) результаты
НИР с отметкой

_____ (отметка прописью)

Председатель ГЭК

_____ (подпись)

_____ (инициалы, фамилия)

Секретарь ГЭК

_____ (подпись)

_____ (инициалы, фамилия)

Архангельск 2020

РЕФЕРАТ

Хвиюзова К.А. Термохимическая активация отходов переработки растительных материалов с получением наноструктурированных углеродных адсорбентов. Руководитель научно-квалификационной работы – профессор, доктор технических наук Богданович Н.И.

Научно-квалификационная работа. Пояснительная записка объемом 82 с. содержит 19 рисунков, 7 таблиц, 67 источников.

Ключевые слова: активированный уголь, адсорбция, термохимическая активация, солома рапса, растительные отходы.

Цель настоящей работы, являлось получение углеродных адсорбентов на основе переработки углеродсодержащих растительных сельскохозяйственных ежегодно возобновляемых отходов (соломы рапса) методом термохимической активации.

На основании выполненного обзора литературы предложена технология пиролиза соломы рапса в режиме термохимической активации гидроксидом натрия. В методической части описаны методики получения активированных углей, анализа их свойств и пористой структуры.

В экспериментальной части изучено влияние режимных параметров на формирование пористой структуры, выход и их свойства.

Аспирантка *Ивсюзова*

Научный руководитель *Иванова*

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ

ССЫЛКИ.....5

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И
СОКРАЩЕНИЯ.....6

ВВЕДЕНИЕ.....
..9

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ
ОБЗОР.....11

1.1 Пористая
структура.....11

1.2 Исходное сырье и методы получения углеродных
адсорбентов.....13

1.3 Методы активации углеродных
материалов.....19

1.4 Области применения активированных
углей.....24

1.5 Рынок активированного угля в
России.....32

1.6 Выводы по литературному
обзору.....34

2	МЕТОДИЧЕСКАЯ	
ЧАСТЬ.....		35
2.1	Подготовка	
образцов.....		35
2.2	Лабораторная установка для получения активированного	
угля.....		36
2.3	Отмывка	полученного
сырца.....		37
2.4	Методика	определения
угля.....		38
2.5	Определение	йодного
числа.....		38
2.6	Определение осветляющей способности по метиленовому	
голубому.....		39
2.7	Определение	равновесной
воде.....		41
2.8	Определение	содержания
зола.....		41
2.9	Определение	адсорбции
2.....		42
2.10	Определение	адсорбционных
низкотемпературной		адсорбции
азота.....		43
2.11	Обработка	изотерм
азота.....		45
2.11.1	По	уравнению
Теллера.....		45
2.11.2	По	уравнению
Радущкевича.....		49

2.11.3	По	методу	Хорвата-Кавазое.....	50
2.11.4		По	t-методу.....	52
2.12	Расчет	констант	уравнения Фрейндлиха.....	53
3.		ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ	ЧАСТЬ.....	55
3.1	Графическая интерпретация зависимости адсорбции йода и метиленового голубого в координатах уравнения Фрейндлиха.....			58
3.2	Влияние условий активации на адсорбционные свойства получаемых адсорбентов.....			63
3.3	Влияние условий активации на формирование структурных свойств адсорбентов.....			66
3.4	Взаимосвязь адсорбционных свойств с параметрами пористой структуры.....			68
3.5	Испытание полученных активных углей в детоксикации почв.....			70
3.6	Адсорбция	микотоксина	T-2.....	72
3.7	Выводы	по	экспериментальной части.....	73

СПИСОК
ИСТОЧНИКОВ.....75

ИСПОЛЬЗОВАННЫХ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей пояснительной записке использованы ссылки на следующие нормативные документы:

СанПиН 2.1.4.1175-02. Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников.

СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.

ГОСТ 16399-70. Продукты лесохимические. Методы определения воды. - введен 01.01.71., М., 1971, 4 с.

ГОСТ 445-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей пояснительной записке применяются следующие определения, обозначения и сокращения:

сорбция (лат. Sorbeo - поглощающий) - поглощение газов, паров или твердых веществ из растворов твердыми телами или жидкостями. Различают:

а) адсорбция - поглощение поверхностью твердого тела;

б) абсорбция - объемное поглощение веществ жидкостью или твердым телом;

в) хемосорбция (химическая адсорбция) - процесс поглощения (адсорбции) газов, паров или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями (адсорбентами), сопровождающиеся образованием химических соединений;

г) капиллярная конденсация, которая заключается в том, что газ или пары конденсируются в порах и капиллярах адсорбента;

сорбенты (лат. Sorbens - поглощающий) - твердые вещества или жидкости, применяющиеся для поглощения газов, паров или растворенных веществ. Сорбентами являются активированный уголь, силикагель, оксид алюминия, ионообменные смолы и пр.;

адсорбенты - высокодисперсные природные или искусственные материалы с большой поверхностью, на которой происходит адсорбция веществ из соприкасающихся с ней газов или жидкостей. Наиболее важные адсорбенты: активированный уголь, силикагели, алюмосиликагели,

оксиды и гидроксиды некоторых металлов, губчатые металлы, природные минералы;

активированный уголь (АУ) - это пористый углеродный адсорбент с развитой внутренней поверхностью (от 500 до 2000 м²/г). АУ получают путем термической обработки углеродсодержащего сырья;

микотоксин Т-2 (известный также, как «Жёлтый Дождь») — органическое соединение, трихотеценовый микотоксин, продуцируемый при метаболизме токсинов плесневых грибов рода фузариум, чрезвычайно токсичен для эукариотических организмов;

гербициды (от лат. herba — трава и caedo — убиваю) — химические вещества, применяемые для уничтожения растительности;

пестициды (лат. pestis «зараза» + caedo «убивать») — химические средства, используемые для борьбы с вредителями и болезнями растений, а также с различными паразитами, сорняками, вредителями зерна и зернопродуктов, древесины, изделий из хлопка, шерсти, кожи, с эктопаразитами домашних животных, а также с переносчиками опасных заболеваний человека и животных;

детоксикация почв - удаление загрязняющих веществ.

АУ - активированный уголь;

У-С - уголь-сырец;

ПГ - парогазы;

ДГ - дымовые газы;

I₂ - йод;

МГ - метиленовый голубой;

ρ_н - насыпная плотность, г/л;

а.с.с - абсолютно сухое сырье;
 $T_{\text{TХА}}$ - температура термохимической активации, °С;
D - дозировка гидроксида натрия, г/г;
 τ - продолжительность активации, мин;
 A_{I_2} - йодное число, мг/г;
 $A_{\text{МГ}}$ - осветляющая способность по МГ, мг/г;
 $A_{\text{Г}}$ - адсорбционная активность по гексану, мг/г;
 $A_{\text{В}}$ - адсорбционная активность по воде, мг/г;
ДР - метод Дубинина - Радушкевича;
ХК - метод Хорвата- Кавазое;
БЭГ - Уравнение Брунауэра, Эмметта и Теллера;
Суд. - удельная поверхность, м²/г;
Суд. ми. - удельная поверхности микропор, м²/г;
Суд. ме. - удельная поверхность мезопор, м²/г;
 V_{Σ} - суммарный объем пор, см³/г;
 $V_{\text{ми.}}$ - объем микропор, см³/г;
 $V_{\text{ме.}}$ - объем мезопор, см³/г.

ВВЕДЕНИЕ

Наращивание темпов экономического развития в различных сферах деятельности человечества привело к тому, что крайне обострилась проблема использования и утилизации образующихся отходов [1]. В частности, крайне нерационально используются углеродсодержащие растительные сельскохозяйственные ежегодно возобновляемые отходы, в том числе и солома, а также другие побочные продукты растениеводства, которые, несомненно, являются источником получения новой ценной продукции малотоннажной химии с комплексом полезных свойств. Причем, как известно, количество ежегодных растительных сельскохозяйственных остатков в несколько раз превосходит долю целевой выращенной продукции [2].

Анализ ресурсного потенциала вторичного сырья, его состава и использования дал возможность распределить сырьевые ресурсы и выявить наиболее перспективные направления использования. Вовлечение в народнохозяйственный оборот вторичного сырья осуществляется по следующим основным направлениям:

в отраслях пищевой промышленности - для выработки дополнительной продукции пищевого, кормового и технического назначения или в качестве дополнительных компонентов к ней;

в сельском хозяйстве - в виде кормов для скота, птицы, а также в виде удобрений и для «снятия пестицидной нагрузки» с экосистем за счет избыточного использования разнообразных, часто достаточно токсичных химических

средств защиты растений, при возделывании различных сельскохозяйственных культур;

в ряде других отраслей народного хозяйства (химической, фармацевтической и др.) – в качестве сырья или компонентов для получения особо ценной продукции.

В связи с этим возникает необходимость рационального решения проблем послеуборочной обработки почвы и утилизации растительных отходов, поскольку в настоящее время их просто сжигают или запахивают в землю. Солома относится к растительному сырью, на основе которого создаются активные угли (АУ) с необходимыми физико-химическими характеристиками, в том числе различными параметрами пористой структуры.

Учитывая вышеизложенное целью настоящей работы, являлось получение углеродных адсорбентов на основе переработки углеродсодержащих растительных сельскохозяйственных ежегодно возобновляемых отходов (соломы рапса) методом термохимической активации.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Углеродные адсорбенты – органические, высокомолекулярные твердые дисперсные материалы, имеющие развитую удельную поверхность и обладающие способностью эффективно и избирательно поглощать вещества из разных сред [3].

1.1 Пористая структура

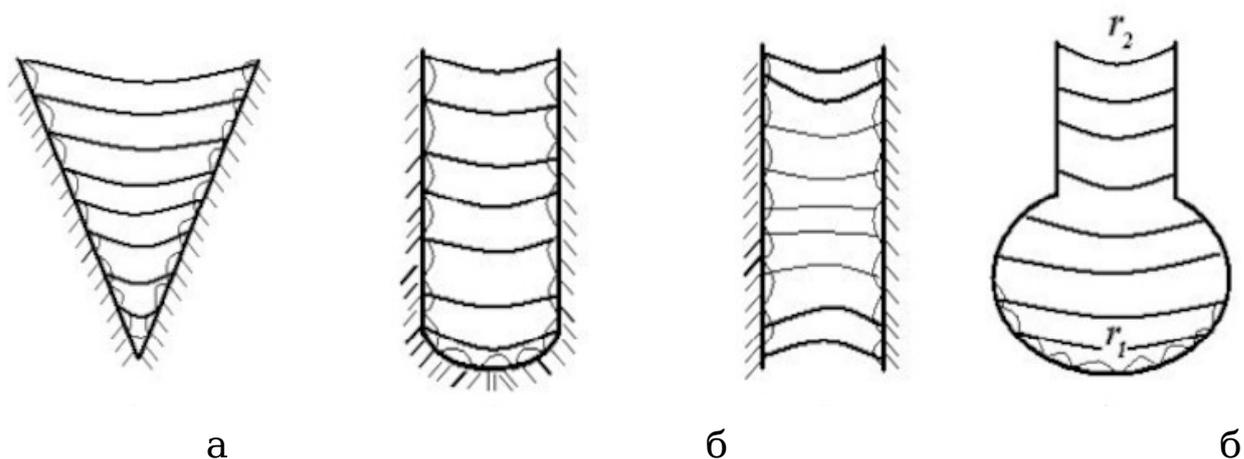
Неоднородная масса, образованная из аморфного углерода, обуславливает своеобразную структуру активных углей [4-6]. Исследованию параметров пористой структуры посвящено большое количество работ [7-13]. Адсорбенты, обычно, характеризуются развитой полидисперсной структурой, хотя возможен и их синтез с узким распределением пор по радиусам определенных размеров. Установлено, что активным углям свойственно наличие всех известных разновидностей пор - макропоры с радиусами свыше 100 нм, мезопоры с радиусами от 1,5 до

100 nm и микропоры с радиусами менее 1,5 nm [7, 14]. В группе микропор М.М. Дубинин дополнительно выделяет в отдельную категорию ультрамикропоры («истинные» микропоры) с размерами 0,6-0,7 nm и супермикропоры, имеющие эффективные радиусы в диапазоне 0,7-1,5 nm [15,16]. Эти разновидности представляют единую разветвленную систему, в которой переходные поры являются ответвлениями от макропор, а микропоры - продолжением системы переходных пор.

От распределения объемов пор по размерам зависит практическая область применения адсорбента.

Механизм адсорбции в порах, различающихся размерами, специфичен. Так размеры микропор соизмеримы с размерами адсорбирующихся молекул и адсорбция в них характеризуется объемным заполнением адсорбционного пространства, т.е. самого объема микропор. В мезопорах, как и на поверхности непористых материалов, адсорбция сводится к образованию последовательных адсорбционных слоев на стенках и завершается их заполнением по механизму капиллярной конденсации. Макропоры же вносят незначительный вклад в процесс адсорбции, т.к. они уже не способны заполняться по механизму капиллярной конденсации из-за большого размера и выполняют функции транспорта молекул адсорбата к «сорбирующим» порам.

Форма пор активных углей различна (рис.1). Помимо пор с цилиндрической неправильной формой в углях присутствуют V-образные, щелевидные, а также бутылкообразные поры с узкими входами.



в

Рисунок 1. Форма пор активных углей: а) V- образные (конусовидные), б) щелевидные, в) бутылкообразные

Линейные размеры пористой структуры адсорбентов и распределение пор по их эффективным диаметрам зависят от ряда факторов: природы исходного углеродного сырья, его первичной механической и химической переработок, степени активирования. В зависимости от количественного характера распределения пор по радиусам, различают, так называемые: макропористые, мезопористые и микропористые адсорбенты. В таблице 1 приведено распределение объема пор в различных типах адсорбентов. Одной из важных характеристик поглотительной способности сорбентов является удельная поверхность, которая является показателем степени развития внутренней поверхности пор. Значение удельной поверхности у высококачественных активных углей может достигать 1500 м²/г [17].

Таблица 1. Распределение объема пор в различных типах адсорбентов

№	Тип адсорбента	Объем пор, см ³ /г		
		Микропоры, d < 1,5 nm	Мезопоры, 1,5 < d < 100 nm	Макропоры, d > 100 nm
1	Мезопористые	0,1 - 0,2	0,6 - 0,8	0,4
2	Микропористые	0,6 - 0,8	0,1	0,3
3	Углеродные молекулярные сита	0,25	0,05	0,1

Поэтому при выборе способа получения адсорбентов решающее значение имеет способность получить продукт с высокими значениями удельной поверхности. При этом следует отметить, что свойства углеродных адсорбентов также зависят от природы исходного сырья.

1.2 Исходное сырье и методы получения углеродных адсорбентов

Зачастую углеродные сорбенты получают главным образом из органических веществ биологического, растительного происхождения. В качестве сырья используют древесину различных пород, торф и торфяной полукокс с небольшим содержанием золы, ископаемые угли разной стадии метаморфизма (бурые, каменные угли, антрациты), полукокс и коксы на их основе и другие материалы, содержащие углерод [18-20].

При получении сорбентов для противогазов и для других специальных назначений, которые должны обладать высокими прочностными свойствами и большим объемом тонких пор, используется скорлупа коксового ореха [21]. В США, например, широко используются нефтехимические продукты, лигнитовые угли. Кроме того, приводятся сведения о возможном использовании большого числа углеродсодержащих природных и синтетических материалов [14]: скорлупа различных видов орехов, фруктовые косточки, асфальт, карбиды металлов, сажа, углеродсодержащие отходы разного рода (мусор), осадки сточных вод, летучая зола, изношенные резиновые покрышки, отходы производства поливинилхлорида, синтетические полимеры и многое другое. Однако, для промышленного производства активных углей эти материалы не нашли широкого применения [14].

Из скорлупы лесного ореха и оливковых косточек, представляющих

собой отходы производства оливкового масла в странах Средиземноморья, возможно получение прочного углеродного сорбента с удельной поверхностью до 1500 м²/г [22].

Существует ряд работ, посвященных получению углеродных адсорбентов из древесины и древесного угля. Древесный уголь, используемый в настоящее время для производства АУ, производится в стальных ретортах большого объема. Стружку и другие мелкоизмельченные древесные отходы, также возможно карбонизовать во вращающихся печах или аппаратах с движущимися слоями. Карбонизация древесной коры и последующее активирование газом позволяет получать дешевый активный уголь, который применяется для обесцвечивания стоков бумажного производства.

В литературе имеются данные об использовании черного торфа в качестве сырья. Содержание углерода в нем составляет около 60%, однако содержание связанного углерода S_{ϕ} отнесенное к сухому веществу, составляет только 35%. Из-за высокого содержания летучих компонентов черный торф необходимо подвергнуть карбонизации перед активированием газами. При химическом активировании процесс можно вести сразу после осушки торфа.

Для газового активирования выгодно использовать торфяной кокс, получаемый промышленным способом в шахтных печах с внешним обогревом примерно при 850°C.

Торфяной кокс характеризуется содержанием связанного углерода S_{ϕ} почти 90%, золы около 2.5 - 4,5 %. Подобно древесному углю он хорошо активируется и дает продукты с удельной поверхностью по БЭТ до 1600 м²/г.

Ряд производителей получает активный уголь из скорлупы кокосового ореха. Обычно скорлупа подвергается начальной карбонизации, для чего используются

вращающиеся печи, а затем активируется водяным паром. Получаемые зернёные активные угли отличаются высокой прочностью и очень тонкими порами. Они используются преимущественно для противогазовой защиты. Из скорлупы лесного ореха и косточек плодов также можно получить прочный активный уголь.

В странах Средиземноморья, оливковые косточки представляют собой отходы производства оливкового масла. Из косточек, обработанных 10%-ной серной кислотой и водой, после карбонизации при температуре около 830 °С получают продукт с внутренней удельной поверхностью около 500 м²/г, которая после активирования увеличивается до 1500 м²/г [23]. Содержание кислорода в таких углях составляет 3 – 5 %. В США активные угли получают также из персиковых косточек.

В литературе описано множество способов использования лигнина в качестве сырья для получения углеродных адсорбентов различного назначения.

На Бирюсинском гидролизном заводе создан цех по получению активных углей из гидролизного лигнина. Технология основана на получении активных углей из гранул, сформованных из влажного лигнина. Метод не лишен недостатков, главные из которых низкая прочность и высокая истираемость гранул АУ. Для улучшения их свойств предложено активировать лигнин в смеси с кукурузной кочерыжкой, целлолигнином одубины фурфурольных варок в щелевом аппарате в вертикальном слое, обеспечивающем совместное проведение процессов пиролиза кускового углеродсодержащего сырья и активации образующегося из

него угля. При этом получают высококачественные адсорбенты, удовлетворяющие требованиям действующих стандартов.

Исследователями [24] был получен порошковый АУ, который в дальнейшем получил название «Карболин». Технология получения адсорбента включает предпирилиз ГЛ и термохимическую активацию полученного угля-сырца с гидроксидом натрия с последующей отмывкой полученного АУ от золы и щелочи. «Карболин» имеет завешенные значения адсорбционной ёмкости – 704 мг/г по МГ и 2350 мг/г по иоду, суммарный объём пор составляет 1,24 см³/г, удельная поверхность по БЭТ достигает 2445 м²/г. Полученный уголь показал хорошие результаты при очистке сиропов, он имеет активность по мелассе 113 %, также он оказался пригодным для очистки водочных сортировок по технологии «Полтавчанка».

Из гидролизного лигнина может быть получен активный уголь типа БАУ, БАУ-МФ, а также окисленный активный уголь [25]. Разработан одностадийный способ получения активных углей из лигнина и других видов растительной биомассы, использующий катализаторы низкотемпературного разложения и порообразующие добавки [26]. Установлено, что дегидратация и углефикация пропитанной катализаторами биомассы протекают при 80–350 °С. Таким образом можно получать универсальные угольные сорбенты, обладающие как высоким сорбционным объемом пор, так и ионообменными свойствами. Адсорбент перспективен для очистки газовых выбросов, создания

метановых хранилищ, сорбции примесей сточных вод и технических жидкостей.

В обзоре [27] изучен процесс формирования микротекстуры в углеродных сорбентах, полученных на основе гидролизного лигнина. Адсорбенты получали карбонизацией гранул гидролизного лигнина в течение 120 мин при 300–1300 °С со скоростью нагрева 0,1–4 град/мин и последующей активацией при 800 °С в течение 5–120 мин. Были получены однородно микропористые адсорбенты с узким распределением пор по размерам в диапазоне 0,7–0,9 нм и величиной удельной поверхности до 750 м²/г. По существующим представлениям с увеличением температуры активации происходит постепенное выгорание фрагментов структуры исходного углеродного материала, имеющих различную термическую устойчивость. Оно сопровождается снижением выхода АУ и увеличением его удельной поверхности (S_{уд.}) [28]. Величина S_{уд.} достигает максимального значения при определенной температуре, а затем снижается. С увеличением степени обгара при активации гидролизного лигнина наблюдается монотонное возрастание объема микропор и удельной поверхности, при этом средний размер пор по сравнению с не активированным материалом сначала уменьшается с 1,24 до 0,80 нм при обгаре 18 %, а затем возрастает (при обгаре 82 % – 1,26 нм) [27].

Исследователями [29] был получен АУ из кожуры граната. Семена и мембрану отделяли от кожуры. Затем их нарезали на мелкие кусочки, многократно промывали деионизированной водой для удаления растворимых

примесей и, наконец, сушили при 100 °С в течение 24 часов для удаления влаги. Высушенные гранатовые кожуры измельчали перед активацией, которую проводили в муфельной печи при 800 °С со скоростью подачи азота 100 мл мин⁻¹ в течение 90 мин. После активации образцы помещали в хорошо герметичную трубку из нержавеющей стали, и просеивали на ситах с размерами от 90 до 180 мкм. Конечный продукт хранили отдельно в воздухонепроницаемой стеклянной трубке для дальнейшего исследования.

В работе [30] показана возможность получения АУ из рисовой шелухи (РШ). Материал подвергали пиролизу в температурном интервале 500–900 °С с шагом нагрева 100 °С при скорости нагрева 15–20 °С/мин. Сырье выдерживали при конечной температуре пиролиза в течение 30 и 120 мин. Образующуюся при этом парогазовую смесь сжижали в системе конденсации с водяным охлаждением. Неконденсирующиеся газы подвергали вторичному пиролизу. При разной продолжительности пиролиза РШ до температуры 800 °С включительно наблюдаются общие закономерности формирования твердого и жидкого продуктов: по мере повышения температуры выход твердого продукта уменьшается, а жидкого увеличивается.

Коллектив авторов из Китая [31] для синтеза АУ использовали кукурузную солому. Материал биомассы, высушенный на воздухе, измельчали и просеивали через сито 100 меш. Полученные порошки толщиной менее 150 мкм сушили при 120 °С в течение 24 ч в вакууме. АУ, полученные из кукурузной соломы, были синтезированы посредством

гидротермальной карбонизации и последующей стадии активации. Порошки кукурузной соломы (8,00 г) добавляли в дистиллированную воду (60 мл) и перемешивали в течение 2 часов. Подготовленную суспензию затем переносили в герметичный автоклав с тефлоновым покрытием объемом 100 мл, нагревали до 180 ° С и выдерживали при этой температуре в течение 12 часов. После охлаждения автоклава до комнатной температуры, гидротермальный продукт отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и окончательно высушивали в вакууме при 120 ° С в течение 24 часов. Для оптимального процесса гидротермальный продукт смешивали с различными активирующими агентами в весовом соотношении 1: 4, помещали в никелевую ванну в горизонтальной трубчатой печи и нагревали до 900 ° С в течение 1 часа при 5 ° С мин⁻¹ в атмосфере Ar. После охлаждения до комнатной температуры продукты тщательно промывали 0,1 М HCl и дистиллированной воды до достижения значения pH 7. Полученные образцы сушили в вакуумной печи при 120 ° С в течение 12 часов. В качестве активирующих агентов были использованы KOH, ZnCl₂, K₂CO₃ и Na₂CO₃.

В литературе имеются данные об использовании листового опада в качестве сырья для получения АУ [32]. Адсорбенты на основе листового опада получали следующим образом: измельченную листву пропитывали водными растворами гидроксидов лития, натрия, калия, хлорида цезия различной концентрации (0,1М и 1М) в весовом соотношении сырье : раствор = 1:1. Смесь выдерживали в течение 24 часов, сушили при 110 ±5 °С и подвергали термолизу при

различных значениях температуры 600°C - 800°C в течение 1 часа, либо активировали водяным паром или углекислым газом с момента достижения заданной температуры. Эксперименты по термической обработке образцов проводили в обогреваемом металлическом реакторе длиной 200 мм и диаметром 18 мм со скоростью нагрева 9°C/мин. Загрузка образцов в каждом отдельном

Известен способ [33,34], по которому для синтеза АУ используют солому рапса. Рапсовую солому измельчают, загружают в стальную реторту, которую закрывают крышкой с отводами и помещают в электропечь, подавая в реторту азот для создания инертной атмосферы. Нагрев со скоростью подъёма температуры 1-20°C/мин до 450-500°C и выдерживают при конечной температуре карбонизации в течение 30-60 мин. После завершения процесса карбонизации реторту охлаждают до комнатной температуры и выгружают карбонизат в ретортную печь активации. В ней шёл процесс активации перегретым водяным паром при температуре 820 - 850 °C. Пар подавали с расходом 3 - 5 кг на 1 кг карбонизованного продукта. После завершения активации ретортную печь охлаждали до комнатной температуры, выгружали полученный активный уголь и определяли его адсорбционную способность.

1.3 Методы активации углеродных материалов

В настоящее время разработано и предлагается множество способов и модификаций парогазовой активации получения АУ, но большинство из них представляют теоретический интерес. Практические методы активации

продолжают базироваться на способе обработки угля-сырца при 850 – 900 °С водяным паром.

Определенную роль в процессе парогазовой активации имеют катализаторы. Так реакция древесного угля с паром катализируется оксидами и карбонатами щелочных металлов, и в небольшом количестве иногда их в промышленности добавляют к исходному сырью при производстве АУ. Для этой цели обычно используется гидроксид и карбонат калия в количествах 0,1 – 5 %. Установлено, что калий внедряется между плоскостями кристаллической углеродной решетки с увеличением расстояния от 0,34 до 0,38 нм. «Вскрытые» углеродные слои становятся доступными для последующего газового активирования. В небольших количествах можно применять гидроксид натрия, соли щелочных и щелочноземельных металлов, сульфиты и многие кислоты. Сообщается также о применении соединений железа, марганца и алюминия.

Известны методы обработки угля солями, которые при высокой температуре выделяют газ-активатор, например CO_2 , O_2 : карбонатами, сульфатами, нитратами, кислотами - окислителями (азотной, серной, фосфорной и др.) и концентрированными растворами некоторых солей [35].

Химическую активацию проводят при 200 – 650 °С. Каждый из реагентов имеет свои недостатки и достоинства. Так, обработку серной кислотой ведут при температуре не выше 200 °С. Полученный уголь после выщелачивания в сухом состоянии обладает незначительной адсорбционной способностью.

При активации фосфорной кислотой необходимы температуры в пределах 375 – 500 °С и в этих условиях возникают проблемы связанные с коррозией аппаратуры.

В качестве активаторов иногда применяют хлориды магния, железа, аммония, а также тиоционат калия, карбонат калия и другие вещества. Процессы химической активации характеризуются коэффициентом пропитки – отношение массы безводного активатора к массе сухого исходного углеродистого материала. С увеличением коэффициента пропитки происходит развитие микропористости угля, за счет чего увеличивается объем пор. С увеличением значений коэффициента объем микропор уменьшается и развивается макропористость. При степени пропитки – 2, уголь, полученный хлор цинковой активацией, содержит преимущественно крупные поры.

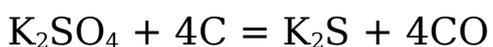
Активные угли, полученные методами химической активации, отличаются более однородной структурой, чем угли парогазовой активации. Данное свойство характерно и для отдельных гранул таких углей, т.к. их периферийные и внутренние участки однотипны. Основным недостатком методов химической активации является значительный объем токсичных сточных вод, дополнительные затраты на химикаты и особые требования к коррозионной стойкости материалов применяемого оборудования.

С помощью активации сернистым калием получают гранулированные адсорбенты. Такие АУ выпускаются в виде черных гранул диаметром от 1 до 5 мм в зависимости от марки. Угли изготавливают на основе торфа или смеси торфа с другими углеродсодержащими материалами путем

пропитки сырья сернистым калием с образованием однородной пасты, грануляции, термической обработки гранул, отмывки их от остатка химических добавок и минеральных примесей с последующей сушкой и парогазовой активацией. Торф подвергают двум стадиям дробления до крупности 40 – 60 мм. Затем дробленный торф тарельчатым питателем подают на вибрационный грохот с размером отверстий в зависимости от влажности торфа от 0,9 до 3,5 мм. Целевую фракцию молотого торфа взвешивают на бункерных весах, установленных над смесителем, в котором проводят импрегнирование. Раствор сернистого калия плотностью 1,3 – 1,5 г/см³ для импрегнирования готовят в чане с использованием возвратных щелочных растворов со стадии отмывки гранул. При необходимости в смеситель вводят каменноугольную пыль, лигнин и другие подобные добавки с помощью бункерных весов. Перемешивание до образования эластичной, однородной пасты в зависимости от качества (степени разложения и влажности) торфа длится от 25 до 60 минут. Необходимую консистенцию пасты обеспечивают добавлением воды. При перемешивании пасты сернистый калий взаимодействует с органической массой торфа, пластифицирует и гомогенизирует ее, что сопровождается выделением тепла. Оптимальная температура для приготовления пасты – 50 – 60 °С. Прессование пасты осуществляется в вертикальных гидравлических прессах при давлении 8 – 20 МПа. Выдавливаемые из фильер «сырье» нити торфяной пасты, транспортером направляются в сушильный барабан. При этом нити самопроизвольно ломаются на гранулы, сушку

которых осуществляют топочными газами, температура на входе 500 – 600 °С, на выходе не более 150°С, в течении 30 – 35 минут. Высушенные гранулы подают в печь карбонизации. Карбонизацию осуществляют топочными газами, температура на входе 600 – 700 °С, на выходе не более 250 °С в течении 2 – 2,5 часов. При разложении органической массой торфа в присутствии сернистого калия удаляются: остаточная влага и летучие соединения, содержание которых в гранулах после карбонизации составляет 8 – 13%. Активацию карбонизированных гранул осуществляют в течении 4 – 5 ч. При температуре 780 – 860 °С в горизонтальной вращающейся муфельной печи, обогреваемой продуктами сгорания природного газа. При активации сернисто- калиевые соединения вступают в химическое взаимодействие с углеродом и кремнеземом зольных элементов карбонизата. Взаимодействуя с углеродом, калий восстанавливается до металлического состояния и при высокой температуре внедряется в формирующуюся кристаллическую решетку активного угля. Сера, в свою очередь, реагирует с его зольными элементами. В процессе активации происходит окончательное удаление летучих из углеродсодержащего материала, его дальнейшее обогащение углеродом, уплотнение, повышение прочности гранул и заканчивается формирование пористой структуры активных углей.

Медицинские активные угли производят пропиткой угля – сырца растворами сульфида и сульфата калия. После пропитки уголь подвергают активации при 900 – 1000 °С. При этом протекает реакция:



Для производства активных углей высокой степени чистоты, продукт активации обрабатывают раствором сульфида калия, промывают соляной, а затем плавиковой кислотой.

В работе [36] рассмотрен метод активации хлоридом цинка. Раствор плотностью 1,8 г/см³, и пылевидный исходный материал вводят в аппарат и перемешивают при 90 °С в течении 3-х часов. Коэффициент пропитки обычно составляет 1,0 - 1,4. Аппарат выполняют из бронзы, учитывая коррозионность среды. Пластичную пасту после охлаждения формируют в футерованном бронзой аппарате. В зависимости от назначения, размер отверстий фильер позволяет получать гранулы диаметром 2 - 8 мм.

Влажные гранулы сушат при температуре 180 °С во вращающейся печи. Длинные гранулы в процессе сушки обламываются, образуя частицы длиной 3 - 12 мм. Активацию проводят также во вращающейся печи, в противотоке с бескислородным газом при 600 - 700 °С. Отходящие газы содержат пары воды, органических веществ и аэрозоль хлорида цинка. При активации улетучивается до 30 - 60 % хлорида цинка, который используется при приготовлении пасты. Для увеличения степени улавливания хлорида цинка, после конденсационного отделения устанавливают абсорбционные колонны, орошаемые разбавленным раствором хлорида цинка и электрофилтры. Степень улавливания аэрозоля в электрофилтрах достигает 90%.

Уголь после активации насыщен хлоридом цинка, его отмывают в вертикальной экстракционной колонне с

циркулирующим разбавленным раствором хлорида цинка, подкисленным соляной кислотой. В нижней части экстракционной колонны остаток хлорида цинка из угля вымывают горячей соляной кислотой. Регенерированный хлорид цинка возвращается в процесс. Экстракция угля продолжается несколько часов, с последующей промывкой водой для снижения кислотности и содержания хлор - ионов в промывных водах до заданного уровня. Гранулы промытого угля сушат во вращающейся печи и подвергают дополнительной активации водяным паром с целью улучшения пористой структуры угля [36].

1.4 Области применения активированных углей

Пористые углеродные материалы (сорбенты) человечество использует на протяжении многих столетий. Еще в XVIII веке была открыта способность древесного угля очищать различные жидкости и поглощать некоторые газы. До начала XX века углеродные сорбенты применяли преимущественно в пищевой промышленности и виноделии для очистки жидкостей. Необходимость обезвреживания боевых отравляющих веществ, возникшая в ходе первой мировой войны, стимулировала развитие работ по очистке газов. Разработанный российским ученым Н.Д. Зелинским противогаз с активным углем в качестве сорбента до сих пор является наилучшим способом защиты от летучих ядовитых веществ.

В настоящее время основные направления использования углеродных сорбентов связаны с технологическими процессами адсорбционной очистки, разделения, выделения и концентрирования в газовых и

жидких средах. Постоянно возрастает роль углеродных сорбентов в решении экологических проблем: очистке питьевой воды, стоков, отходящих газов предприятий промышленности и энергетики. Расширяются области использования углеродных сорбентов в медицине и фармацевтике. Так, например, углеродные гемосорбенты применяют для очистки крови у больных, а энтеросорбенты – внутрь в целях очистки организма от вредных веществ и микробов. Углеродные сорбенты используют в различной форме: в виде порошка с размером частиц до 0,8 мм, гранул более крупного размера, блоков различной формы и величины, пленок, волокон тканей. Наиболее распространены порошкообразные сорбенты, которые достаточно просто получать из измельчённого сырья.

В работе [37] описывается способ очистки и стабилизации красного сухого виноградного виноматериала активированным углем. Виноградные виноматериалы разделили на пять частей по 300 мл, в четыре поместили навеску активированного угля, пятая служила контролем. После добавления активированного угля к виноматериалам колбы закрывали пробками и тщательно перемешивали. Далее образцы оставляли в холодильнике при температуре +5 °С на 18 часов, встряхивая содержимое через каждые четыре часа. Затем отфильтровывали и оставляли образцы виноградных виноматериалов в холодильнике еще на 48 часов.

После проводили анализ физико-химических качеств виноматериала. Содержание спирта и плотность после обработки АУ по сравнению с контрольным образцом не

изменились. Количество редуцирующих сухих веществ уменьшилось на 17 %. Суммарное содержание титруемых кислот снизилось на 23 %. Количество летучих кислот во всех образцах находилось в пределах нормы (ПДК) и составило от 0,9 г/дм³ до 1,0 г/дм³. Сумма полифенольных веществ снизилась на 32 %. Содержание аскорбиновой кислоты в образцах виноградных виноматериалов, обработанных АУ уменьшилось в среднем на 29 %.

В нашей стране широко представлено производство вискозных волокон с использованием в качестве растворителя сероуглерода, токсичные пары которого попадают в атмосферу цехов [38]. Поэтому вентиляционные выбросы направляются на адсорбционные установки, загружаемые гранулированными АУ типа СКТ, для рекуперации сероуглерода, улавливания сероводорода, образующегося при частичном разложении сероуглерода.

Наиболее эффективно адсорбция сероводорода протекает в мезопорах, для улавливания сероуглерода целесообразны микропористые угли [39]. Поэтому вентиляционный воздух очищают двумя типами углей: сероводород адсорбируют углем с развитой мезопористой поверхностью, сероуглерод – с развитой микропористостью.

В работе [40] представлен опыт использования АУ для обезжелезивания подземных вод.

В производстве химических реактивов и особо чистых веществ, как правило, используют порошковые угли, которые вводят в технологические растворы с целью осветления за счет адсорбции углем органических примесей и продуктов осмоления. Так на заводе химических реактивов ПАО

«ШЗХР» в г. Шостка (Украина) применяются активные угли для очистки растворов гидрохинона и сульфата марганца [41]. В ПО «Химпром» в г. Усолье- Сибирское (Иркутская область) активные угли ОУ- А и БАУ используются при получении галогенидов натрия и калия ОСЧ (NaI, NaCl, KCl, KBr) [42]. Активные угли используют также для очистки фосфорной кислоты, применяемой при производстве безалкогольных напитков, от примесей гуминовых веществ; получения чистого едкого натрия за счет удаления органических примесей ртути [36]. Почти все химические вещества можно обрабатывать активными углями для достижения определенной степени чистоты.

В статье [43] рассказывается об использовании АУ для извлечения золота из цианидных растворов. Золото адсорбируется на активированном угле непосредственно из пульпы цианида. На следующем этапе адсорбированное золото элюируется из активированного угля с использованием эффективных элюентов.

При производстве химико-фармацевтических препаратов такие вещества, как кофеин, хинин, инсулин, применяемые в фармацевтической промышленности, очищают обработкой активным углем [44]. Порошковые активные угли марок ОУ - А и УАФ широко используют в производствах лекарственных препаратов и их продуктов с целью очистки технологических растворов. Такие процессы реализуют на ПХФО «Курскфарм» (г. Курск), где порошковый уголь используют для осветления растворов глютаминовой кислоты, парацетамола, тауфена, неодикумарина и других препаратов; на ХФК г. Усолье - Сибирское в производстве анальгина, синтомицина, суфалена

и др.; в ХФК «Акрихин» п. Старая Купавна (Московская область) в производстве левомицетина, амилолона, в объединении «Биофарм» (г. Белгород) при получении витаминов В₁ и В₂.

Древесный активный уголь, а в последние годы и продукты карбонизации целлюлозы стали широко использовать в медицине в качестве энтеросорбентов, – препаратов, связывающих и выводящих из желудочно-кишечного тракта токсины [45]. При этом сорбенты волокнистой структуры (ваулен), получаемые карбонизацией гидратцеллюлозы, превосходят гранулированные сорбенты как по кинетическим, так и по сорбционным параметрам [46].

Углеродные сорбенты выводят из организма токсины и яды различной природы, благодаря этому энтеросорбция используется для лечения острых и хронических заболеваний, иммунного статуса, метаболизма липидов, желчных кислот и других видов обмена. Кроме этого, активные угли применяются в аппаратах для проведения гемосорбции. В качестве медицинских сорбентов наиболее приемлемы углеродные материалы высокой чистоты, поэтому технология углеродных адсорбентов особой чистоты обязательно включает в себя процесс деминерализации.

Авторы статьи [47] приводят данные исследования адсорбции мочевины, фенола, белка из среды желудка и 12-перстной кишки. Раствором NaCl, доведенным соляной кислотой до pH 2,0 и гидрокарбонатом натрия до pH 7,5 имитировали среду желудка и 12-перстной кишки. Для проведения адсорбции исследователи прибавляли к двум сериям точных навесок адсорбентов по 40 мг по 5 мл

раствора маркерного вещества с рН 2 для одной серии и рН 7,5 для другой. Затем смеси перемешивали на приборе для встряхивания пробирок в течение 1 часа. Время было выбрано исходя из времени пребывания сорбента в соответствующем отделе желудочно-кишечного тракта. После этого смеси центрифугировали и в центрифугате спектрофотометрическим методом измеряли остаточную концентрацию маркера. Из приведенных данных следует, что мочевины сорбируется не значительно, фенол адсорбирован практически полностью.

В сельском хозяйстве измельченный древесный уголь используют в случае выявления болезней пищеварительной системы животных и отравлениях [48], а также вводят в рацион птиц, свиней, молодняка крупного рогатого скота для профилактических целей. В кишечнике и желудке животных уголь поглощает газы, что обеспечивает более быстрый рост, наращивание массы, улавливание вредных соединений и предупреждает возможные заболевания животных.

В литературе имеется множество данных об использовании АУ в водоподготовке. Надземные воды имеют значительное загрязнение органическими примесями, которые не полностью удаляются при обработке окислителями, что особенно относится к хлорсодержащим соединениям. Поэтому важной стадией водоподготовки является обработка воды активными углями. При этом угли должны обладать большой адсорбционной способностью к органическим соединениям хлора. Повышение требований к чистоте сточных вод, образующихся в различных отраслях

промышленности и в городском хозяйстве, расширяет эту область применения активных углей.

Реактивация адсорбента осуществляется либо термическим, либо химическим способами. После нанесения на активный уголь небольших количеств серебра (0,3 – 0,4%) он проявляет бактерицидные свойства, что используется в фильтрах специального назначения.

Эффективным методом очистки сточных вод промышленных предприятий является адсорбционный метод, который обеспечивает высокую степень очистки промышленных выбросов при отсутствии вторичных загрязнений и высокой управляемости процессом очистки. В качестве поглощающих материалов используют чаще всего углеродные адсорбенты. Очистка сточных вод активными углями представляет собой самостоятельный технологический процесс или отдельную стадию в комплексе с другими (коагуляцией, флотацией, фильтрацией и др.), в которых сорбция на углях играет основную роль в извлечении из воды растворенных токсичных соединений. Обычно сорбцию активными углями используют для удаления трудноокисляемых и специфических органических загрязнений из сточных вод, используемых в замкнутых системах оборотного водоснабжения промышленных предприятий и там, где биохимическая обработка (БХО) стоков либо невозможна, либо не эффективна.

Наиболее распространена сорбционная обработка низкоконцентрированных стоков, когда требуемое качество очищенной воды обеспечивается минимальным расходом активных углей.

При сорбционной очистке сточных вод необходимо тщательное предварительное их осветление, улучшающее кинетику сорбции целевых компонентов, значительно удлиняющее срок службы активных углей и облегчающее его последующую регенерацию. Применение сорбции на активных углях позволяет дополнительно извлечь из воды более 80 % остающихся после БХО загрязнений [49-50].

Для очистки сточных вод применяют, как правило, крупнозерновые активные угли марок АГ - 3, АР - 3, КАД, БАУ - А, которые имеют микропоры с широким распределением, что гарантирует сорбцию из сточных вод всего спектра загрязнений (фенолов, диоксинов, хлорорганических соединений, гуминовых кислот и др.).

Загрязнение водоемов нефтью и сопутствующими загрязнителями -острейшая экологическая проблема во многих регионах России. Нефтепродукты являются одними из наиболее распространенных антропогенных загрязнителей поверхностных водоёмов и водотоков, а в некоторых регионах также и подземных источников питьевого водоснабжения. Нефтепродукты попадают в окружающую среду в результате техногенных аварий, сброса неочищенных и недостаточно очищенных нефтесодержащих сточных вод и в значительном количестве в следствие неорганизованного отвода ливневого и талого стоков с территорий, загрязненных различными нефтепродуктами и маслами.

Годовой объём нефтяных загрязнений в России оценивается в размере 10-12 млн. тонн, в то время как загрязнение нефтепродуктами в Европе не превышает 1,6 млн. тонн ежегодно [51].

На сегодняшний день 20 % загрязнений нефтяными продуктами удаляются самым неэффективным и трудозатратным способом – механическим, ещё 20 % – с применением современных сорбирующих веществ, а 60 % не ликвидируются вовсе.

Сорбционный метод очистки является наиболее эффективным и экологически приемлемым методом очистки сточных вод от нефтепродуктов. Его преимуществами являются возможность удаления загрязнений чрезвычайно широкой природы практически до любой остаточной концентрации, независимо от их химической устойчивости, отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом.

Нефтесорбенты должны обладать высокой нефтеёмкостью, флотиремостью (плавучестью), низким водопоглощением и высокопористой поверхностью. Главным требованием, предъявляемым к материалам, сорбирующим углеводороды нефти, является наличие у материала высокоразвитой пористой структуры с гидрофобной поверхностью. Нефтеёмкость – показатель эффективности работы сорбента по поглощению нефти. Кроме того, важными характеристиками являются скорость поглощения нефти, плавучесть, готовность к применению на месте аварии (то есть сорбирующая способность, плотность, способы хранения и нанесения). На российском рынке представлены следующие виды сорбентов: продукты минерального происхождения, продукты животного или растительного происхождения, синтетические продукты и полимеры.

В качестве сырья для производства сорбентов растительного происхождения используются: лужга гречки и подсолнечника, шелуха овса и риса, чёрная скорлупа грецкого ореха, кукурузные початки (отходы), отходы переработки трав, опавшая листва, солома, камышовая сечка, соцветия тростника. Использование всех этих материалов, являющихся потенциальным местным сырьем для производства сорбентов, позволяет увязать ликвидацию отходов сельскохозяйственного производства с природоохранной деятельностью.

Недостатками применения вышеперечисленных сорбентов являются: маленькая сорбционная ёмкость сорбента, большие затраты сорбента, значительная сложность технологии, затраты дополнительных материалов и прочие.

Более крупную группу сорбентов представляют собой продукты минерального происхождения, наиболее известными представителями, которой являются активные угли. В России наибольшее распространение получили активированные угли, занимая долю более 70 %. Это обуславливается тем, что это самый дешевый тип сорбента.

На рынке имеется большое количество сорбентов для сбора нефтепродуктов, мазута, дизтоплива, масла или жира, но не каждый из них может обеспечить требуемую безопасность, удобство применения и качество. Как правило, утилизация производится через захоронение, сжигание или размещение на специальных полигонах. Сжигание возможно только сорбентов, которые, впитав в себя нефтепродукты, остались рассыпчатыми и не образовали сгустков.

В работе [52] авторами была исследована сорбция нефтепродуктов АУ (на основе бурого угля Азейского месторождения) в статических условиях. Технологические, эксплуатационные и экономические преимущества по сравнению с сорбцией в статических условиях имеет процесс сорбции в динамических условиях.

Полученный углеродный сорбент (АБЗ) был исследован для адсорбции нефтепродуктов (дизельного топлива) из модельных растворов в динамических условиях. Водные растворы нефтепродуктов получали перемешиванием дизельного топлива с дистиллированной водой в течение 32-х часов с последующим отстаиванием и разделением водной и органической фаз. Данные показали, что динамическая обменная емкость адсорбентов составляет 30–40%.

1. 5 Рынок активированного угля в России

В течение нескольких лет мировое производство активированного угля росло: были открыты несколько новых заводов, некоторые крупные мировые компании значительно расширили свои производственные мощности, преимущественно в Азии, Европе и Северной Америке. Мировой спрос на активированный уголь также постоянно растет, чему способствует все более активное применение угля в потребляющих отраслях (очистка воды, воздуха, фармацевтика). Наиболее высокий спрос демонстрируют рынки США, Китая, Германии и Японии. Россия является крупным игроком активированного угля на рынке СНГ несмотря на то, что российский рынок в течение нескольких лет находился в стадии стагнации.

На протяжении последних трех лет в России наблюдается как спад, так и подъем производства АУ. Объем производства адсорбентов в РФ в 2017 году составил 10,4 тыс. тонн при объеме внутреннего рынка свыше 25 тыс. тонн. По данным статистики внешней торговли и Федеральной таможенной службы РФ, за период с сентября 2017 года по сентябрь 2018 года Россия импортировала активного угля на сумму более 2,7 млрд рублей, экспорт составил всего 167 тыс. рублей [53].

На рынке активированного угля объем производства изготавливаемой продукции на территории РФ в 2019 году оказался на отметке 10,9 тыс. т, снизившись относительно 2018 года на 18,7%. Ключевым округом, в котором зафиксирован наибольший объем производства, стал Сибирский ФО, его доля оценивалась в 56,7% или 6,2 тыс. т в натуральном выражении [53].

Производство активированных углей в марте 2020 года увеличилось на 12,5% к уровню марта прошлого года и составило 780,0 тонн.

На российском рынке активированного угля импортные поставки за пять лет выросли на 36,27% и достигли 40,54 млн. долларов, в то время как в 2015 году данное значение составляло 29,75 млн. долларов. В 2018 году было отмечено наибольшее увеличение импорта товара в Россию, объем поставок увеличился на 29,9% по сравнению к предыдущему периоду (с 32,5 до 42,22 млн. дол). Такие страны, как Индия, Китай и Филиппины с процентными соотношениями 27,32%, 21,43% и 11,12% соответственно к общему объему ввоза активированного угля в 2019 году, возглавили список

основных зарубежных отправителей товара в РФ. Регион Москва являлся лидирующим импортером товара в 2019 году (41,61% от всего импорта), далее следовали Санкт-Петербург (21,77%) и Московская область (13,86%). На долю тройки региональных лидеров приходилось 31,31 млн. долларов [53].

В период 2017 - 2019 гг. на рынке активированного угля экспорт обладал нестабильной динамикой, увеличившись в 2019 году на 3,5% по отношению к предыдущему году. В рамках рассмотренного периода наибольшее количество товара было вывезено в 2019 году.

Основной объем производства активированного угля приходится на Пермский край, где свою деятельность осуществляют три крупнейших производителя: ОАО «Сорбент», «Активные угли Техносорб», ООО «УралХимСорб». Всего же на территории РФ существует и функционирует девять заводов по производству АУ.

Большинство промышленных активированных углей производятся из угля или мазута, запасы которых постепенно истощаются, а себестоимость их производства неуклонно возрастает. Другая проблема состоит в том, что месторождения данных ископаемых и соответственно возможность добычи и переработки неравномерна. Так как область применения активированного угля очень широка, разрыв между спросом и предложением постоянно увеличивается. Эта ситуация определяет необходимость в освоении новых источников углеродосодержащих материалов, имеющих определенные физико-химические свойства. Данными свойствами являются: высокое содержание углерода, наличие первичной транспортной

пористой структуры или возможность ее формирования, а также низкое содержание минеральной части. Спрос на качественные марки активированного угля, соответствующих требованиям конкретных технологических регламентов, огромен. И подводит к разработке новых способов получения адсорбентов, а также нахождению новой сырьевой базы.

В настоящее время во многих странах мира наблюдается дефицит доступного низкосольного углеродосодержащего сырья, необходимого для получения качественных марок активных углей, производство которых, в связи с обострением экологических проблем, а также успешным освоением новых областей их применения, все более возрастает.

1.6 Выводы по литературному обзору

Резюмируя вышеизложенное, можно отметить:

1. Углеродные адсорбенты являются одним из уникальных видов твердых поглотителей, обладающих высокими характеристиками пористой структуры и значительной механической прочностью. Благодаря особенностям своего строения и физико-химическим свойствам они находят широкое применение в адсорбционных процессах разделения и очистки газов и жидкостей, в пищевой промышленности, в фармацевтике, медицине и многих других областях.

2. Благодаря его полезности в борьбе с загрязнениями спрос на активированный уголь увеличивается. В результате растет и его стоимость, что приводит к поиску новой сырьевой базы для производства активированного угля на предмет ее низкой стоимости, легкодоступности, высокого содержания углерода и малой зольности.

3. На сегодняшний день для активации все шире применяются термохимические методы, с использованием различных реагентных систем, вступающих, как правило, в окислительно-восстановительное взаимодействие с углеродсодержащим материалом, приводящим в итоге к формированию развитой пористой структуры получаемых адсорбентов.

4. Альтернативным сырьем для производства активных углей могут служить сельскохозяйственные отходы, представленные соломой масленичных культур, рисовой шелухой, косточками плодовых растений, скорлупой различных орехов и пр., которые являются при этом регенерируемыми природными ресурсами.

На основании вышеизложенного работа была посвящена получению углеродных адсорбентов из отходов сельского хозяйства. В качестве метода активации был выбран термохимический с использованием гидроксида натрия в качестве активирующего агента. В ходе эксперимента требовалось исследовать влияние технологических параметров на выход и свойства полученного активного угля.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Подготовка образцов

При производстве активного угля вначале исходный материал подвергают термической обработке без доступа воздуха, в результате которой из него удаляются летучие (влаги и частично смолы).

В результате термохимической активации часть органического материала выгорает, а остаток превращается в уголь, отличающийся развитой пористой структурой и

поэтому обладающий огромной внутренней поверхностью [54].

Значительное влияние на формирование пористой структуры адсорбентов, получаемых путем термохимической активации, оказывает коэффициент пропитки - отношение массы безводного активатора к массе сухого исходного углеродного сырья. Вначале с увеличением коэффициента пропитки происходит развитие микропористости материала, за счет чего увеличивается объем пор. При высоких степенях пропитки объем микропор уменьшается, и развивается макропористость.

Кроме природы активатора, его концентрации и коэффициента пропитки на структурные и адсорбционные свойства получаемых активных углей существенное влияние оказывают такие факторы, как природа исходного сырья, температура предварительной сушки, конечная температура термической обработки, скорость подъема температуры, а также наличие и состав атмосферы процесса.

При проведении термохимической активации в качестве активирующего агента использовали гидроксид натрия. Заранее зная влажность исходного сырья и концентрацию раствора щёлочи (NaOH), их смешивали в определенных отношениях. Полученную вязкую массу заливали в металлическую реторту и помещали в заранее разогретую до необходимой температуры печь для пиролиза. Сушка реакционной смеси происходила в реторте перед началом термохимического разложения.

2.2 Лабораторная установка для получения активных углей

Термохимическую активацию соломы рапса в присутствии гидроксида натрия осуществляли на установке, изображенной на рисунке 2.1.

Основными элементами установки является реторта (реактор), которая помещается в печь с регулируемым электрообогревом, и конденсационная система, включающая прямой и обратный холодильники, а также приемник жидких продуктов.

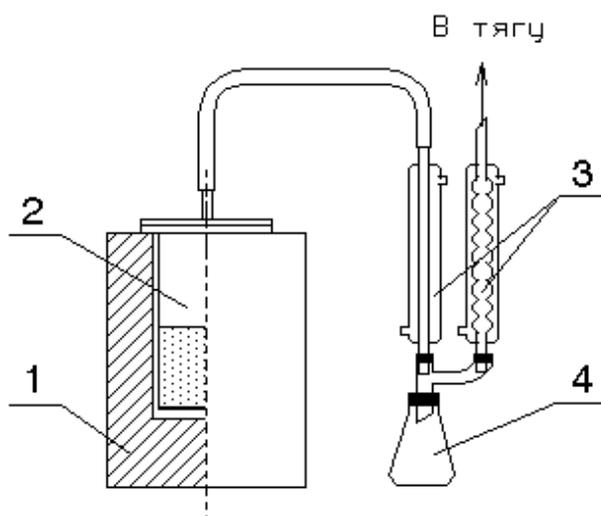


Рисунок 2.1. Схема установки с металлической ретортой
1 - электропечь; 2 - реторта; 3 - конденсационная система; 4 - приемник конденсата.

Металлическая реторта имеет форму цилиндра высотой 300 мм, внутренним диаметром 100 мм и толщиной стенки 3 мм. Сверху реторта закрывается металлической крышкой, к которой приварен штуцер для вывода парогазов. Крышка крепится к корпусу реторты с помощью 12 болтов. Уплотнение достигается за счет паранитовой прокладки.

Так как в металлическую реторту осуществляли жидкую загрузку, в процессе термообработки первоначально наблюдалась интенсивная отгонка влаги. О начале

термического разложения судили по появлению парогазов. По окончании процесса пиролиза реторту вынимали из печи, охлаждали и производили выгрузку угольного остатка. Выгрузку осуществляли в водной фазе. Достигалось это путём заливания остывшей реторты 400 мл дистиллированной водой и количественного переноса угля в батарейные стаканы для его дальнейшей обработки и анализа.

2.3 Отмывка полученного угля - сырца

Выщелачивание - это процесс отмывки угля от содопродуктов, образующихся при пиролизе. При предварительных исследованиях было установлено, что наиболее полное извлечение содопродуктов достигается при трехкратном получасовом кипячении угля (каждый раз со свежей порцией дистиллированной воды).

По окончании отмывок уголь обрабатывали 0.5 н раствором соляной кислоты для снижения его зольности. После кислотной отмывки остаток на фильтре промывали дистиллированной водой. Окончание отмывки угля от кислоты контролировали по универсальной индикаторной бумаге.

Отмытый активный уголь высушивали при температуре 105 °С до абсолютно сухого состояния, истирали и просеивали через сито с размерами ячеек 0,1 мм, а затем взвешивали.

2.4 Методика определения выхода АУ

Выход активного угля рассчитывали в расчёте на сухую массу исходного сырья по следующей формуле:

$$B = \frac{M_{AV}}{M_C(1 - \frac{W_C}{100})} \cdot 100\%,$$

(2.1)

$$\frac{M_{AV}}{M_C(1 - \frac{W_C}{100})} \cdot 100\%, \text{ где } M_{AV} - \text{выход активного угля, г;}$$

M_C – масса исходного материала, г;

W_C – влажность исходного сырья, %.

2.5 Определение йодного числа

Определение йодного числа проводили по ГОСТ 33618-2015, но со следующими изменениями: объем йода уменьшили в 2 раза, а навеску угля в 10 раз (объем раствора йода 50 миллилитров, навеска угля 0,1 грамм).

Ход определения: Навеску 0,1 г измельченного угля взвешивают с точностью до 0,0003 г, помещают в коническую колбу, приливают 50 мл раствора йода, закрывают пробкой и взбалтывают 30 минут на аппарате-мешалке. Затем содержимое колбы отстаивают до осаждения частичек угля. Пипеткой отбирают 10 мл раствора, помещают в коническую колбу и титруют раствором тиосульфата натрия до соломенно-желтого цвета. В конце титрования добавляют 1 мл крахмала и титруют до исчезновения синей окраски.

Одновременно проводят определение начального содержания йода в растворе. Для этого отбирают 10 мл исходного раствора йода и титруют раствором тиосульфата натрия.

Йодное число χ , мг/г, определяется по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V) \cdot 0,0127 \cdot 50 \cdot 100}{10 \cdot m},$$

(2.2)

где V_1 - объем 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование 10 мл раствора йода, мл;

V - объем 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование 10 мл раствора йода после обработки угля, мл;

0,0127 - масса йода, соответствующая 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия, г;

50 - объем йода, мл;

m - масса навески угля, г.

2.6 Определение осветляющей способности по метиленовому голубому

Для определения осветляющей способности по метиленовому голубому пользовались стандартной методикой по ГОСТ 4453-74, основанной на фотоколориметрическом определении светопропускания раствора метиленового голубого до и после обработки углем.

Для проведения анализа необходимо построить градуированный график зависимости оптической плотности водного раствора от содержания метиленового голубого, представленный на рисунке 2.2.

С этой целью готовят растворы, содержащие 15, 30, 45, 60, 90...мг/л метиленового голубого. Растворы готовят в мерных колбах на 50 мл, вливая в них 0,5; 1,0; 1,5...мл раствора метиленового голубого с концентрацией 1500 мг/л. Оптическую плотность приготовленных растворов измеряют

на сканирующем спектрофотометре UNICO при длине волны 440 нм в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм.

Ход определения: Примерно 0,05 г активного угля взвешивают с точностью до 0,0003 г, помещают в коническую колбу на 100 мл, прибавляют 50 мл раствора, колбу закрывают пробкой и взбалтывают на аппарате-качалке 30 минут.

Сразу после окончания взбалтывания уголь отфильтровывают через бумажный фильтр и определяют в отфильтрованном растворе концентрацию МГ с помощью спектрофотометра.

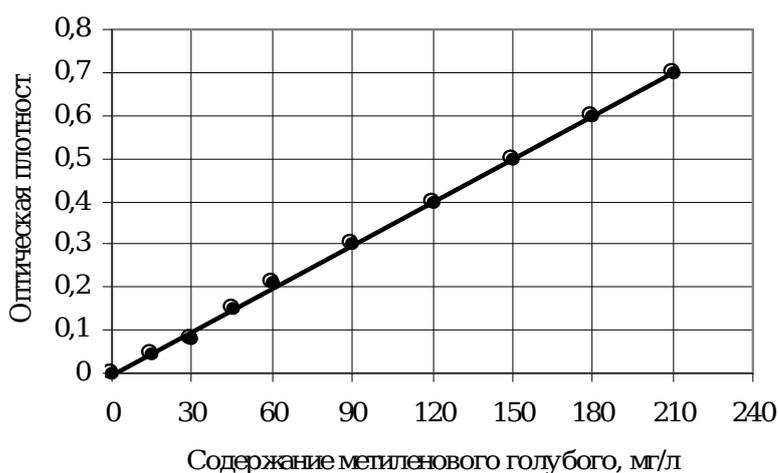


Рисунок 2.2. Калибровочный график

Осветляющую способность угля по МГ A , мг/г, определяют по формуле:

$$A = \frac{(c_{\text{исх}} - c_p) \cdot 0,05}{m}, \quad (2.3)$$

$$C_p = K \cdot 10 \cdot D, \quad (2.4)$$

где $C_{\text{исх.}}$ – концентрация исходного раствора красителя, мг/л;

C_p – концентрация раствора после обработки углем, мг/л;

0,05 – объем раствора МГ, взятого для анализа, мл;

K – константа, равная тангесу угла наклона калибровочной кривой;

D – оптическая плотность раствора МГ после обработки углем;

10 – коэффициент разбавления раствора, взятого для анализа после контактирования с углем;

m – масса навески угля, г.

2.7 Определение равновесной адсорбции по гексану и воде

Навеску каждого образца примерно по 0,5 г активного угля взвешивают с точностью до 0,0003. Помещают в бюксы, предварительно доведенные до постоянной массы, и оставляют в эксикаторах, наполненным, соответственно, гексаном, и водой. Взвешивание бюксов производят через 24 часа.

Адсорбцию паров определяют по формуле:

$$A = \frac{m_1 - m_2}{m_n} \cdot 1000, \quad (2.5)$$

где m_1 – масса бюкса с навеской угля после взаимодействия с адсорбатом, г;

m_2 – масса бюкса с навеской угля до взаимодействия с адсорбентом, г;

m_n – масса навески, г.

2.8 Определение содержания золы

Определение содержания золы в угле проводили по методике, рекомендованной ГОСТ 12596-67, но со следующим изменением: прокаливание зольного остатка проводили при температуре $700 \pm 0,25$ °С в течение трёх часов.

В соответствии с указанным стандартом на анализ берут навеску угля массой около 1 г (фракция меньше 0,5мм) на аналитических весах, помещают в предварительно прокаленный при температуре 850 °С до постоянной массы фарфоровый тигель вместимостью 15-20 см³ и высотой не более 25 мм.

Тигель с навеской помещают в холодную или предварительно нагретую до температуры не выше 300°С муфельную печь, приблизительно в среднюю ее часть. По достижению температуры анализа пробу выдерживают в печи в течение 3 часов, после чего тигли вынимают и в течение 10 минут выдерживают на фарфоровой подставке для предварительного охлаждения. После этого тигель с золой помещают в эксикатор и через 30 минут взвешивают.

Массовую долю золы в угле в расчете на абсолютно сухую навеску вычисляют по формуле, %,

$$Z = \frac{(m_2 - m) \cdot 100 \cdot 100}{m_1 \cdot (100 - w)},$$

(2.6)

где m , m_1 , m_2 – массы тиглей: пустого, с углем, с золой соответственно, г;

W – содержание воды в угле.

За результат испытаний для активных углей принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до 0,1 %.

2.9 Определение адсорбции микотоксина Т-2

Показатель адсорбции микотоксина Т-2 определяли при рН 2.0 и температуре 37 ± 0.2 °С и постоянном встряхивании в течение 30 минут. Значения рН и температура проведения испытания взяты как имитация кислотности желудка, её температура, перистальтика и время нахождения пищи в желудке. Для этого в пробирки вносили 5 мл предварительно подкисленного соляной кислотой (до значения рН 2.0) 0,89% раствора натрия хлорида, 10 мкл этилового спирта с растворенным в нем 50 мкг кристаллического Т-2 токсина, с чистотой не менее 99,8% (производство «Fermentek Ltd.», Израиль). Затем вносили 5 мг испытуемого образца адсорбента и инкубировали при температуре 37 ± 0.2 °С с закрытой пробкой при постоянном встряхивании в течение 30 минут. Далее центрифугировали взвесь в течение 10 минут при 3000 об/мин. Надосадочную жидкость оставляли для определения в ней содержания токсина. Осадок использовали далее для определения значения десорбции. Десорбцию микотоксина проводили при рН 8.0 и температуре 37 ± 0.2 °С при постоянном встряхивании в течение 120 минут. Слабощелочное значение рН проведения испытания взяты как имитация кислотности кишечника, её температура, перистальтика и время нахождения в 12-ти перстной и тощей

кишке кишечника . В пробирку с осадком после центрифугирования вносили 5 мл предварительно подщелоченной натрия гидроксидом (до значения рН 8.0) 0,89% раствора натрия хлорида. Далее инкубировали при температуре 37 ± 0.2 °С с закрытой пробкой при постоянном встряхивании в течение 120 минут. Далее центрифугировали взвесь в течение 10 минут при 3000 об/мин. Надосадочную жидкость оставляли для определения в ней содержания токсина. В качестве контроля для оценки адсорбции и стабильности внесенного токсина использовали 2 варианта - с внесением в пробирки 0,89% раствора натрия хлорида и 10 мкл этилового спирта с микотоксином без внесения адсорбента при рН 2 и рН 8. Для количественного анализа микотоксина Т-2 использовали метод иммуноферментного анализа с применением специального набора Ridascreen FAST Т-2 (производство «R-Biopharm»). Для определения величины ингибирования сигнала в системе ELISE использовали планшетный фотометр «Multiscan FC» при длине волны 450 нм. Эксперимент проводили в десяти повторностях.

2.10 Определение адсорбционных свойств по методу низкотемпературной адсорбции азота

Определение удельной поверхности основано на измерении количества газа- адсорбата, который адсорбируется на поверхности исследуемого адсорбента при различных относительных парциальных давлениях при температуре кипения жидкого азота 77 К.

В настоящей работе исследование пористой структуры полученных адсорбентов проводили на анализаторе удельной

поверхности ASAP 2020 MP. В качестве газа- адсорбата использовали азот.

Суть метода состоит в анализе сорбции газа твердым телом при постоянной криогенной температуре и постепенном повышении давления. Образец исследуемого вещества предварительно очищается путем нагрева в условиях вакуума либо путем продувки в динамической газовой атмосфере. После очистки в ячейку с образцом подается небольшое количество газа - адсорбата, молекулы которого конденсируются на поверхности образца, постепенно образуя монослой. По количеству газа, ушедшего на образование монослоя, можно судить о величине удельной поверхности этого материала.

Общий вид анализатора удельной поверхности по методу низкотемпературной адсорбции азота ASAP 2020 MP, представлен на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3. Внешний вид установки анализатора площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP

Анализатор ASAP 2020 MP включает в себя две независимые вакуумные системы: одна для подготовки образцов, а вторая – для их анализа. Наличие двух отдельных систем, а также отдельных портов для подготовки образцов позволяет параллельно осуществлять подготовку и анализ образцов, т. е. реализовать непрерывную работу прибора. Между вакуумным насосом и коллектором в системах анализа и дегазации встроены охлаждаемые ловушки. Рядом с портом анализа образцов находится пробирка для измерения давления насыщения образца (P_{sat}). На боковой панели анализатора удобно расположены патрубки напуска газа и электрические разъемы. Перед началом эксперимента должен быть определен вес образца с точностью до 0,001 грамма с использованием аналитических весов. Для получения точных результатов важно использовать чистые и сухие пробирки для образцов.

Большинство твердых материалов абсорбируют влагу и прочие загрязнители из атмосферы. Во время анализа образец должен быть чистым. Поэтому для удаления влаги и прочих загрязнителей образец нагревается и помещается в вакуум. Эту операцию называют дегазацией образца. Дегазация образца производится легко и практически полностью в автоматическом режиме в 2 стадии:

1. Нагрев образца до заданной температуры и создание вакуума в пробирке.
2. Выдерживание образца в условиях дегазации в течение заданного времени.

После дегазации образца и его перемещения в порт для анализа можно начать анализ.

2.11 Обработка изотерм низкотемпературной адсорбции азота

Изотермы адсорбции используются для определения удельной площади поверхности и пористой структуры для высокодисперсных твёрдых тел или систем с развитой пористостью. Наиболее распространённым методом для определения удельной площади поверхности является метод Брунауэра - Эммета-Теллера (БЭТ).

2.11.1 По уравнению Брунауэра - Эмметта - Теллера

Уравнение БЭТ связывает адсорбцию (a) вещества на поверхности с давлением пара (p) того же вещества над поверхностью. Уравнение описывает полимолекулярную адсорбцию в интервале давлений от $p = 0$ до давления насыщенного пара адсорбируемого вещества p_0 . Когда давление достигает p_0 , начинается конденсация вещества на поверхности с образованием объемной фазы.

Модель БЭТ основывается на трёх важных допущениях:

1. Считается, что поверхность адсорбента является однородной и, следовательно, все адсорбционные центры энергетически эквивалентны.
2. Адсорбционные центры послойно заполняют молекулы адсорбата, причём молекулы во всех слоях, следующих за первым, рассматриваются как совершенно идентичные.
3. Модель учитывает лишь силы взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента («вертикальные» силы) и пренебрегает силами взаимодействия между молекулами адсорбата на поверхности в данном адсорбционном слое («горизонтальные» силы).

В реальности поверхности твёрдых тел являются неоднородными, а взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью значительно уменьшается по мере удаления от поверхности. Из природы межмолекулярных сил следует, что взаимодействия адсорбат – адсорбат может быть значительным, когда адсорбированный слой приближается к завершению и средние расстояния между молекулами становятся малыми по сравнению с их размерами. Но, несмотря на все указанные допущения, уравнение БЭТ позволяет довольно точно определять удельную поверхность из изотерм **II** и **IV** типа. Рассмотрим его подробный вывод.

На каждом адсорбционном центре может находиться k молекул адсорбата (от нуля до бесконечности, рис.2.4). В зависимости от количества молекул адсорбата на i -ом слое он характеризуется степенью заполнения q_i . Суммарное число адсорбционных центров равно единице.

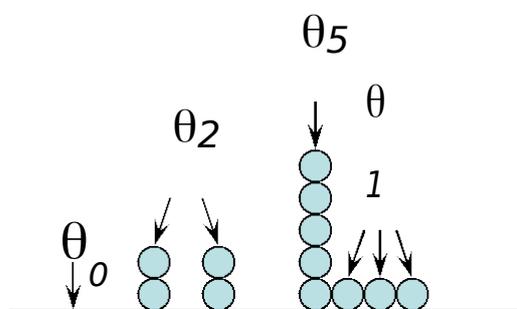


Рисунок 2.4. Адсорбция молекул на поверхности согласно модели БЭТ

$$q_0 + q_1 + \dots + q_k = 1 \quad (2.7)$$

где q_0, q_i – доля свободных центров и центров, на которых адсорбировано i молекул, соответственно.

Наиболее удобной формой уравнения БЭТ для его приложения к экспериментальным данным является [55]:

$$\frac{P/P_s}{(a(1-P/P_s))} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} (P/P_s),$$

(2.8)

где P – давление газа,

P_s – давление его насыщенных паров,

a – масса газа, адсорбированного при относительном давлении P/P_s ,

a_m – вес адсорбированного вещества, образующего покрывающий всю поверхность монослой,

C – константа ВЕТ, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое и, следовательно, ее значение характеризует взаимодействие адсорбент/адсорбат.

Уравнение БЭТ носит линейный характер и может быть использовано для отношения P/P_s в пределах от 0,05 до 0,35. Этот линейный участок для микропористых материалов соответствует относительно низким давлениям. Стандартная процедура метода БЭТ требует не менее трех точек в соответствующем диапазоне давлений. Вес монослоя адсорбата W_m можно получить из наклона s и отрезка i , отсекаемого прямой на оси ординат. Из уравнения БЭТ получаем

$$s = \frac{C-1}{W_m \cdot C},$$

(2.9)

Из этой системы можно рассчитать W_m :

$$W_m = \frac{1}{s+i}, \quad (2.10)$$

Следующим шагом в применении метода БЭТ является расчет площади поверхности. Для этого необходимо знать площадь поперечного сечения посадочной площадки A_{cs}

молекулы адсорбата. Тогда общую площадь поверхности пробы S_t можно представить как:

$$S_t = \frac{W_m \cdot N \cdot A_{cs}}{M} ,$$

(2.11)

Удельную поверхность S твердого вещества можно рассчитать из общей площади поверхности S_t и массы навески w по уравнению:

$$S = \frac{S_t}{W} ,$$

(2.12)

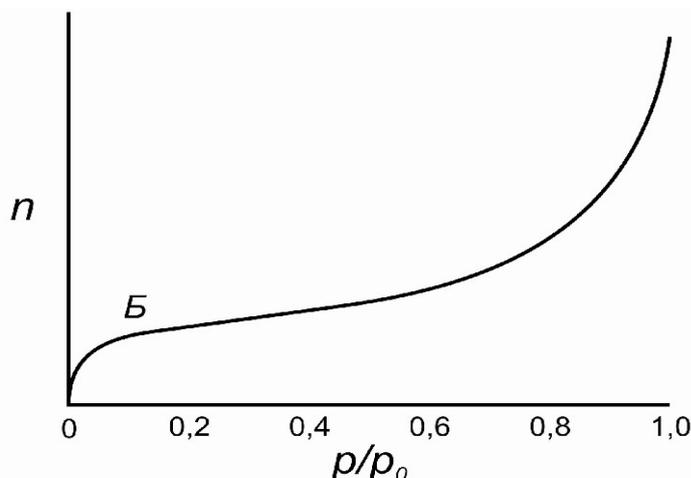
Общий объем пор получается из количества газа, адсорбированного при относительном давлении близким к единице, в предположении, что поры затем будут заполнены жидким адсорбатом. Если твердое вещество не содержит макропор, изотерма остается почти горизонтальной в диапазоне P/P_s , приближающемся к 1 и объем пор в этом случае определяется хорошо. Однако, при наличии макропор изотерма круто поднимается вблизи $P/P_s = 1$ и может даже получить почти вертикальное направление. В этом случае истинного объема пор определить не удастся. С помощью уравнения объем адсорбированного азота (V_{ads}) можно преобразовать в объем содержащегося в порах жидкого азота (V_{liq}):

$$V_{liq} = \frac{P_a \cdot V_{ads} \cdot V_m}{R \cdot T} , \quad (2.13)$$

где P_a и T - давление и температура окружающей среды, V_m - молярный объем жидкого адсорбата (для азота $V_m = 34,7$ см³/моль) [56].

Следует отметить, что метод БЭТ даёт величину удельной поверхности, не соответствующую истинной, если изотерма

принадлежит к I, III или V типу. Изотермы II и IV типов пригодны для анализа методом БЭТ, если константа C не



слишком велика и график БЭТ линеен в области изотермы, включающей точку B (см. рис. 2.5). Если величина C больше, чем нормальное её значение для данной системы газ – твёрдое тело, то возможно, что в исследуемом образце имеются микропоры, даже если изотерма принадлежит к II или IV типу.

Рисунок 2.5. Изотерма II типа

2.11.2 По уравнению Дубинина-Радушкевича (ДР)

Теория ДР основывается на идее Поляни об экспоненциальном ослабевании взаимодействия между поверхностью твёрдого тела и молекулами адсорбата по мере удаления от поверхности [57]. Развивая эту идею, Дубинин и Радушкевич постулировали особый механизм адсорбции в микропорах, согласно которому в процессе адсорбции происходит не послойное покрытие поверхности пор, а их объёмное заполнение. Таким образом, плато на изотермах I типа соответствует заполнению пор адсорбатом в процессе, аналогичном (но не идентичном) капиллярной конденсации,

а не послойному образованию адсорбционной плёнки на стенках пор.

Уравнение, полученное Дубининым и Радушкевичем очень важно, так как все последующие теории являются его модификациями.

Важным параметром теории ДР является дифференциальная молярная работа адсорбции A , определяемая выражением:

$$A = RT \ln(p/p_0) \quad (2.14)$$

Степень заполнения определяется выражением:

$$\theta = W/W_0, \quad (2.15)$$

где W – объём микропор, заполняемых при некотором p/p_0 ,

W_0 – общий объём микропор.

Постулируется, что распределение степени заполнения микропор θ по дифференциальной мольной работе адсорбции A описывается гауссовой кривой:

$$q = \exp [-k(A/\beta)^2], \quad (2.16)$$

где β и k – характеристические параметры адсорбатов.

Из уравнений (2.14)-(2.16) получаем:

$$W = W_0 \exp \{-(k/\beta^2) \cdot [RT \ln(p_0/p)]^2\} \quad (2.17)$$

или

$$W/W_0 = \exp \{-B \cdot (T/\beta)^2 [\lg(p_0/p)]^2\}, \quad (2.18)$$

где $B = 2,303R^2/k$

Для построения графика Дубинина - Радушкевича уравнение (2.18) приводят к виду:

$$\lg W = \lg W_0 - D \cdot [\lg(p_0/p)]^2, \quad (2.19)$$

где $D = B \cdot (T/\beta)^2$

В этом уравнении W - объём адсорбированной жидкости, причём $W=n/\rho^*$, где ρ^* - плотность адсорбата в микропорах, которую при температурах вблизи точки кипения адсорбтива можно принять равной плотности нормального жидкого адсорбтива. Параметр k выражает ширину гауссова распределения кумулятивного объёма микропор W по нормализованной работе адсорбции A/β и, следовательно, определяется пористой структурой. Таким образом, константа B также характеризует пористую структуру адсорбента, и в соответствии с этим она была названа структурной константой адсорбента.

2.11.3 По методу Хорвата - Кавазое (ХК)

Метод ХК позволяет рассчитать распределение микропор по размерам по области низких давлений на изотерме [57]. Этот метод выражает зависимость потенциала адсорбции щелевидных пор от ширины пор по уравнению:

$$RT \ln(p/p_0) = K \frac{N_s A_s + N_A A_A}{(l-d)\sigma^4} \cdot \left[\frac{\sigma^4}{3(l-d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l-d/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(l-d/2)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(l-d/2)^9} \right], \quad (2.20)$$

где K - число Авогадро,

N_s - число атомов на единице поверхности адсорбента;

A_s и A_A задаются формулами:

$$A_s = \frac{6mc^2\alpha_s\alpha_a}{\alpha_s l \chi_s + \alpha_a l \chi_a}, \quad (2.21)$$

$$A_a = \frac{3mc^2\alpha_a\chi_a}{2}, \quad (2.22)$$

где N_a – число молекул на единице поверхности адсорбата,

m – масса электрона,

c – скорость света,

A_s – поляризационная способность адсорбента,

A_a – поляризационная способность адсорбата,

χ_s – магнитная восприимчивость адсорбента,

χ_a – магнитная восприимчивость адсорбата,

$(l-d)$ – эффективная ширина поры,

$$d = d_s + d_a,$$

$$(2.23)$$

где d_s – диаметр молекулы адсорбента,

d_a – диаметр молекулы адсорбата,

l – расстояние между двумя слоями адсорбента,

$$s = 0,858d/2.$$

Метод ХК применяют следующим образом: выбирают эффективную ширину микропор и по уравнению ДР (2.19) рассчитывают соответствующие p/p_0 . Из изотермы адсорбции определяют величину адсорбции, соответствующую каждому значению p/p_0 . Затем берут производную отношения объёма адсорбированного газа к общему объёму (W/W_0) по

эффективной ширине поры и получают распределение микропор по размерам [57].

2.11.4 По t -методу

В t -методе де Бура и Липпенса [58] при построении $V-t$ графиков на оси абсцисс откладывались среднестатистические величины толщин адсорбционной пленки на стандартном образце, на оси ординат — адсорбированные объемы для исследуемого образца. Для определения распределения пор можно использовать метод сравнения t -распределений для пористых тел с непористыми аналогами, для которых оно будет иметь вид прямой, наклон которой соответствует удельной поверхности. Если метод используется для микропористых адсорбентов, то в начальной области относительных давлений зависимость количества адсорбированного вещества удельной поверхности пор и толщины адсорбированного слоя t может быть представлена соотношениями:

$$\frac{\text{Адсорбированный объем}}{\text{Поверхность}} = \text{Толщина адсорбированного слоя } t$$

и t - распределение остается линейным.

С повышением парциального давления заполняются субмикропоры. Построение соответствующих графиков зависимости адсорбированного объема от толщины слоя дает возможность определить объем заполненных пор с диаметром $2t$ на соответствующем участке на оси объема. При постоянном парциальном давлении величина t связана с так называемым диаметром Кельвина d и истинным диаметром пор D следующим образом:

$$D = d + 2t$$

(2.24)

Толщины адсорбционной пленки получены делением объема жидкого адсорбата (при допущении, что он имеет плотность нормальной жидкости) на удельную поверхность исследуемого образца. Для азота после преобразований получено:

$$A = 1,547 \cdot \frac{V_{\alpha}}{t},$$

(2.25)

$$t = 1,547 \cdot \frac{V_{\alpha}}{A},$$

(2.26)

где V_{α} — адсорбированный объем, см³ НТД/г при данном давлении,

A — удельная поверхность, м²/г.

Коэффициент 1,547 получен в результате перевода объема адсорбированного газа в объем жидкости и после соответствующего пересчета использованных единиц физических величин. В качестве стандартных образцов авторы использовали гидроксиды и оксиды алюминия и построили единую кривую зависимости величин t от P/P_0 [59]. Авторы другой работы [60] сгруппировали экспериментальные данные по адсорбции азота на оксидах титана, циркония и магния, сернокислого бария и кремнезема в три универсальные t -кривые.

Информация, которая может быть получена из этого (также как и из других) сравнительного метода значительно богаче. Во-первых, область прямолинейности позволяет убедиться, что изотерма (или ее участок) является действительно аффинной. Во-вторых, определение удельной поверхности производится не по одной точке, а по всему

интервалу аффинности. В-третьих, удастся отметить наличие дополнительного процесса — капиллярной конденсации. В-четвертых, появляется возможность выявить различные участки образца, последовательно заполняемые в ходе сорбционного процесса, и определить их удельную поверхность.

2.12 Расчёт констант уравнения Фрейндлиха

Достоинство формулы Фрейндлиха в простоте и удовлетворительном соответствии опыту в широком интервале концентраций растворенных веществ, вследствие чего ее часто применяют в настоящее время, особенно для практических расчетов. Обычно в расчетах используют линейную форму уравнения:

$$\lg A = \lg k + n \lg C, (2.27)$$

Эмпирическое уравнение Фрейндлиха является частным случаем более общего но также эмпирического уравнения изотермы адсорбции теории объёмного заполнения микропор.

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right], (2.28)$$

Если принять, что:

$$k = a_0 \quad \text{и} \quad n = 0,434 \cdot \frac{RT}{E}$$

(2.29)

На рисунке 2.6 представлена изотерма адсорбции в линейной форме уравнения Фрейндлиха.

Тангенс угла наклона прямой позволяет определить значения коэффициента n , а отрезок, отсекаемый ею на оси ординат — $\lg k$.

Обработка данных с использованием ПК заключается в построении изотермы в координатах уравнения Фрейндлиха и автоматическим выводом уравнения полученной прямой.

Представим полученное уравнение в линейной форме:

$$y = b_0 + k_x \cdot x \quad (2.30)$$

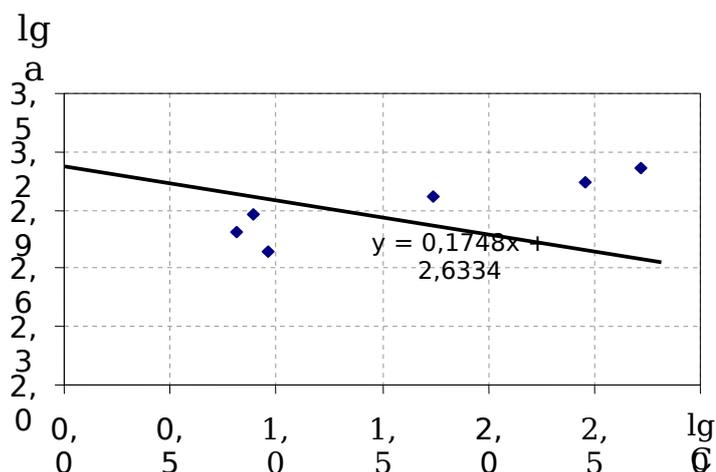


Рисунок 2.6. Изотерма адсорбции в координатах уравнения Фрейндлиха

Константа k уравнения Фрейндлиха будет рассчитываться по формуле:

$$E = 10^{b_0} \quad (2.31)$$

Значение константы n будет численно равно:

$$n = k_x \quad (2.32)$$

Константа k в уравнении Фрейндлиха является качественной характеристикой величины предельной сорбции для данного класса адсорбентов, а константа n характеризует значение характеристической энергии адсорбции E , по которой судят о пористой структуре АУ. В

частности, о строении микропор синтезируемых активированных углей.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью работы являлось получить углеродные адсорбенты на основе переработки углеродсодержащих растительных сельскохозяйственных ежегодно возобновляемых отходов (соломы рапса) методом термохимической активации. Определить влияние режимных параметров на структурные и адсорбционные характеристики получаемых углеродных адсорбентов.

Для решения поставленной задачи был реализован центральный композиционный ротатабельный униформ - план второго порядка для трех переменных, варьирующихся на 5 уровнях. В качестве меняющихся параметров были выбраны температура термохимической активации ($T_{\text{ТХА}}$), продолжительность процесса (τ , мин) и расход сухого гидроксида натрия на грамм угля (D , г/г). Значения и интервалы варьирования факторов представлены в таблице 3.1.

Экспериментальное исследование проводили с температурной предобработкой сырья. Для этого солому измельчали до размера частиц менее 40 мм, загружали в стальную реторту, которую закрывали крышкой с отводами и помещали в заранее разогретую до температуры 400 °С электропечь. Реторту выдерживали при конечной температуре карбонизации в течение 90 мин. После завершения процесса карбонизации реторту охлаждали до комнатной температуры, выгружали уголь-сырец, определяли выход продукта. Затем процесс переводили в режим

активации. Для этого полученный уголь-сырец смешивали в определенном соотношении с насыщенным водным раствором гидроксида натрия и подвергали термической обработке. После завершения активации реторту охлаждали до комнатной температуры, выгружали реакционную массу, отмывали дистиллированной водой от натриевых оснований. По окончании отмывок уголь обрабатывали 0.5 н раствором соляной кислоты для снижения его зольности. После кислотной отмывки определяли адсорбционные свойства и другие физико-химические показатели АУ, которые представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.1. Уровни факторов термохимической обработки соломы рапса в присутствии активирующего агента

Переменные факторы	Уровни факторов и интервалы варьирования					
	Шаг варьирования, λ	Интервалы варьирования, λ				
		-1,682 (-α)	-1	0	1	1,682 (α)
T _{ТХА} , °С	30	650	670	700	730	750
τ, мин	25	23	40	65	90	107
D, г/г	0,20	1,16	1,30	1,50	1,70	1,84

№ п/п	Выход от а.с.с*., %	Йодное число, мг/г	Осветляющая способность по метиленовому голубому, мг/г	Адсорбция по парам, мг/г		Удельная поверхность (S _{уд.}), м ² /г			Объем пор (V пор), см ³ /г		
				воды	гексана	Общая	Мезопор	Микропор	Общий	Микропор	Мезопор
1	24	1776	747	733,86	574,43	2092	304	1788	1.3	1.0	0.2
2	38	2024	744	978,30	816,73	2305	379	1926	1.4	1.0	0.2
3	34	2091	742	1016,36	813,83	2553	603	1950	1.5	1.1	0.3
4	25	1832	742	1064,76	1032,79	2573	1175	1398	1.6	0.9	0.5
5	33	1773	740	915,38	707,21	2215	423	1792	1.3	1.0	0.2
6	27	1711	739	984,31	827,11	3838	2536	1312	2.5	1.4	0.9
7	28	1712	739	1007,83	878,19	2585	870	1716	1.6	1.0	0.3
8	21	1709	565	593,69	595,33	2599	585	1741	1.6	1.3	0.3
9	27	2021	738	1151,39	696,28	2412	937	1476	1.5	1.0	0.4
10	43	1586	589	1228,40	398,60	1233	163	1070	0.7	0.6	0.1
11	68	1080	415	178,5	143,7	503	61	442	0.3	0.3	0.1

				7	1						
12	27	2028	742	886,9 0	738,7 9	2372	1188	1183	1.5	0.9	0.5
13	38	1965	726	831,0 1	729,2 5	1763	342	1421	1.1	0.8	0.2
14	24	1965	741	95,63	819,0 9	2709	1409	1300	1.7	1.0	0.5
15	31	2032	744	1061, 14	850,1 1	2698	935	1763	1.6	1.1	0.4
16	28	2157	691	1019, 76	896,8 3	3192	1636	1555	2.0	1.1	0.7
17	29	2038	742	1575, 05	860,7 1	2946	1243	1703	1.8	1.2	0.4
18	32	1773	740	954,8 1	927,2 7	2805	454	2351	1.7	1.3	0.3
19	37	1709	734	756,4 9	629,4 3	2686	542	2144	1.6	1.2	0.3
20	31	1780	740	1007, 84	719,5 9	2560	846	1714	1.5	1.1	0.3

* - Выход от абсолютно сухого сырья, %.

Полученные экспериментальные данные были использованы для расчета коэффициентов уравнений регрессии и разработки статистических моделей, связывающих значения выходных параметров с условиями их получения [61]. В общем виде искомая по плану второго порядка математическая (статистическая) модель достаточно надежно аппроксимируется уравнением:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3$$

По уравнениям, описывающим математические модели, были построены поверхности отклика, которые наглядно демонстрируют влияние режимных параметров на выходные характеристики. Учитывая, что для всех уравнений расчетное значение критерия Фишера не превосходит табличное для уровня значимости 0,05 и числа степеней свободы $f_2 = 5$, можно считать, что полученные эмпирические уравнения достаточно верно описывают опытные данные. Сравнение абсолютных значений коэффициентов уравнений регрессии свидетельствует о том, что режимные параметры в разной степени влияют, как на выход, так и на свойства получаемых углей.

3.1 Графическая интерпретация зависимости адсорбции йода и метиленового голубого в координатах уравнения Фрейндлиха

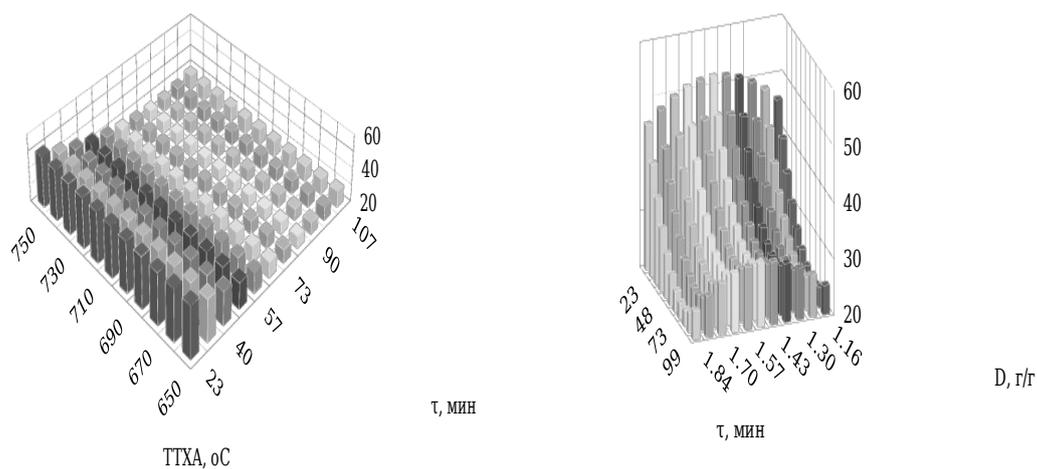


Рисунок 3.1. Влияние условий получения АУ на их выход

Как видно из рисунка 3.1, на выход АУ основное влияние оказывает продолжительность термохимической активации. Причем выход готового продукта изменяется от 21 до 38 % от массы абсолютного сухого сырья.

Для всех образцов угля были получены изотермы адсорбции йода, которые представлены на рисунке 3.2.

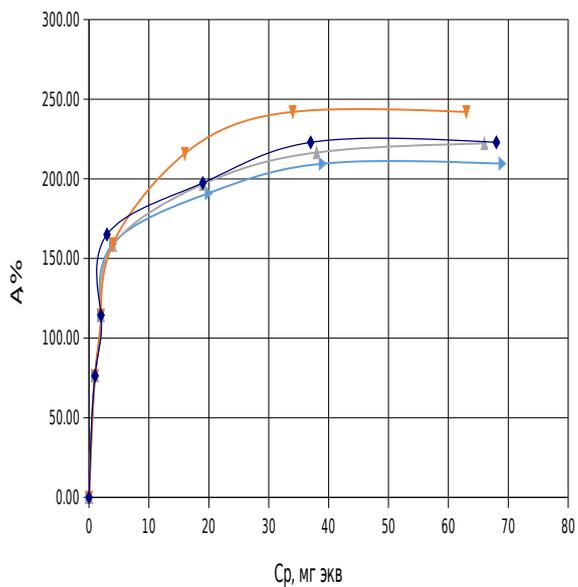
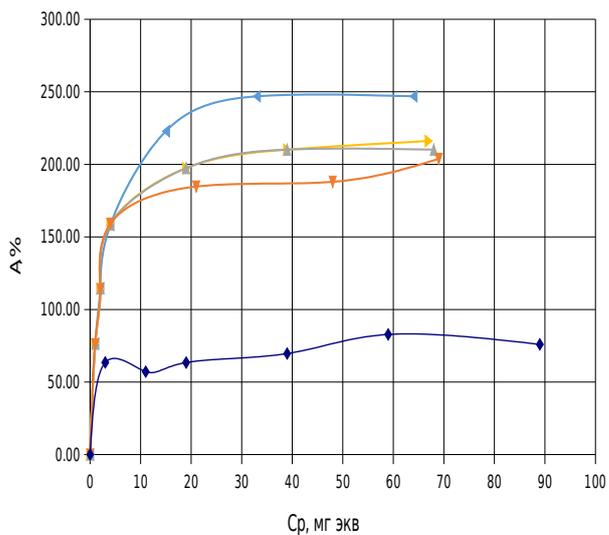
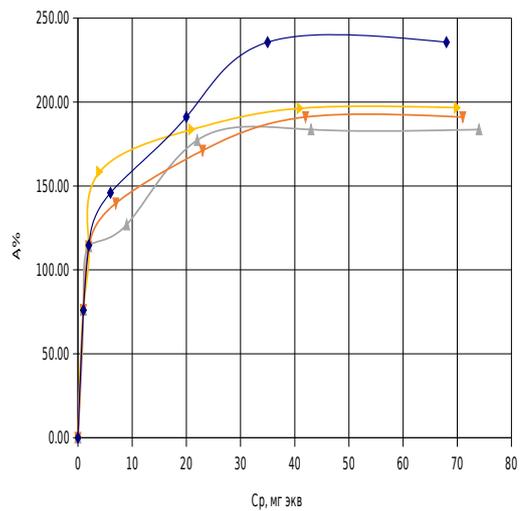
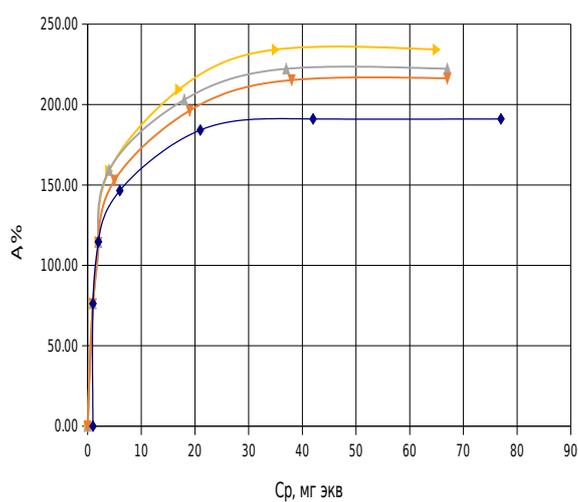


Рисунок 3.2. Изотермы адсорбции йода активированным углем

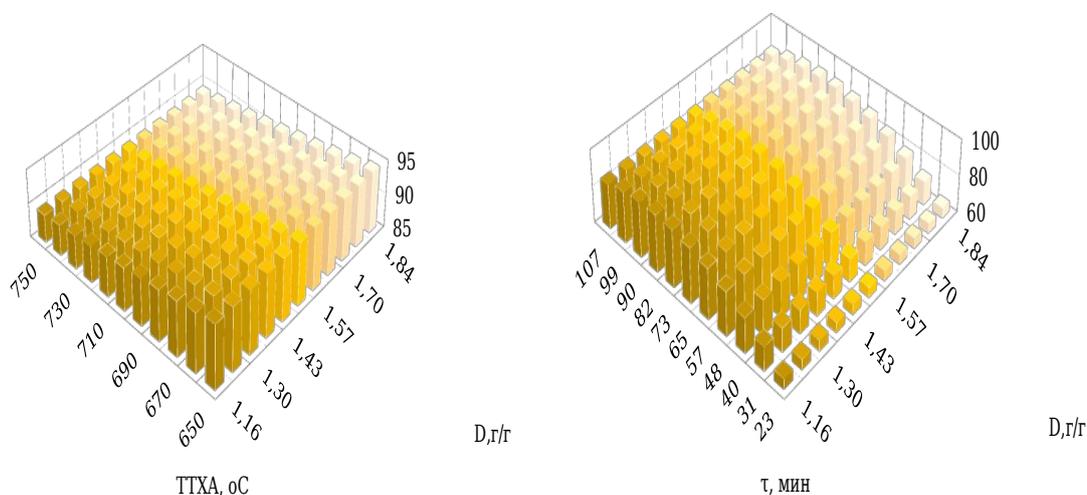
Полученные изотермы были обработаны в координатах уравнений Фрейндлиха. На основании полученных данных были рассчитаны уравнения регрессии и построены поверхности отклика, связывающие значения коэффициентов с условиями синтеза АУ.

Уравнения регрессий для констант уравнения Фрейндлиха будут иметь вид (3.1-3.2):

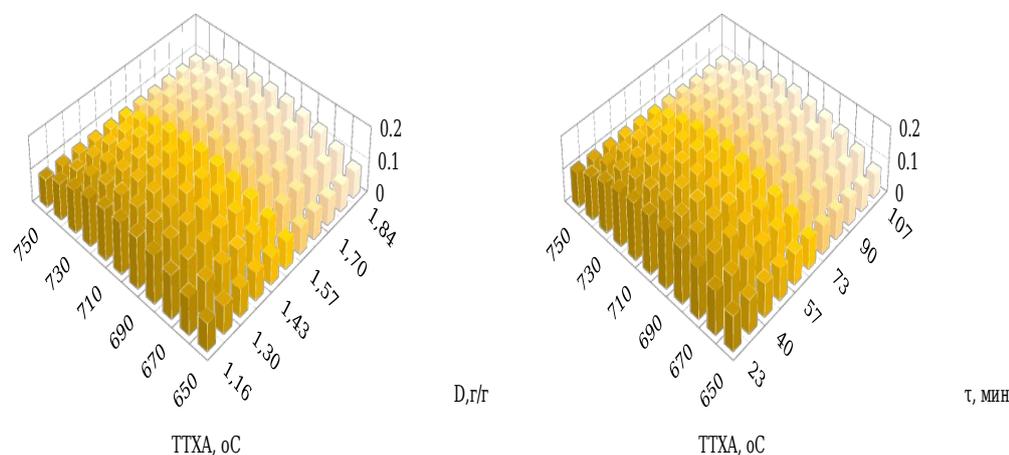
$$k = 90,96 - 1,49 \cdot x_1 + 5,53 \cdot x_2 + 0,11 \cdot x_1^2 - 5,20 \cdot x_2^2 \quad (3.1)$$

$$n = 0,23 + 0,01 \cdot x_2 - 0,01 \cdot x_1^2 - 0,03 \cdot x_2^2 \quad (3.2)$$

Полученные модели использовали для построения поверхностей отклика констант от режимных параметров (рис. 3.3).



а



б

Рисунок 3.3. Поверхности отклика констант уравнения Фрейндлиха для адсорбционной активности по йоду: а) – константа k ; б) – константа n .

На значение константы k уравнения Фрейндлиха положительное влияние оказывает продолжительность активации АУ. То есть чем дольше идет процесс, тем выше будет значение коэффициента k , а значит, тем выше будет величина предельной адсорбции.

Анализ поверхностей отклика и уравнения регрессии показывает, что на величину характеристической энергии адсорбции влияет температурный режим. Следует отметить,

что при максимальных и минимальных значениях температуры данного интервала варьирования величина энергии адсорбции будет наименьшей. Дозировка активирующего агента и продолжительность активации сильного влияния не оказывают.

Для всех образцов были построены изотермы адсорбции МГ, некоторые из них представлены на рисунке 3.4. Полученные изотермы были использованы для расчета коэффициентов уравнения Фрейндлиха. Зависимость коэффициентов от режимных параметров получения образцов АУ была обработана с получением уравнений регрессии (3.3-3.4).

$$k = 289,38 - 14,87 \cdot x_1 + 31,58 \cdot x_2 + 23,79 \cdot x_1^2 - 26,31 \cdot x_2^2 \quad (3.3)$$

$$n = 0,16 - 0,01 \cdot x_2 - 0,02 \cdot x_1^2 \quad (3.4)$$

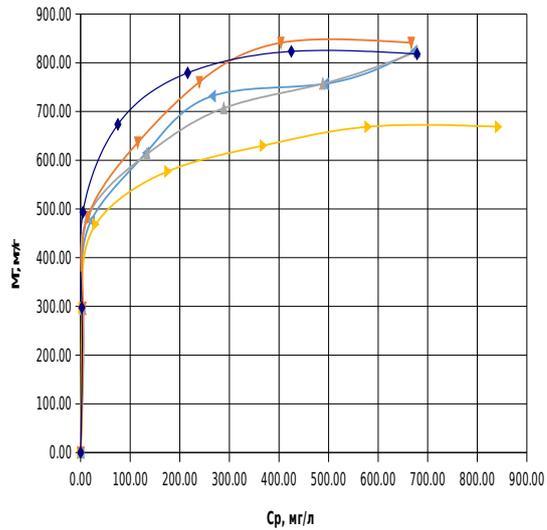
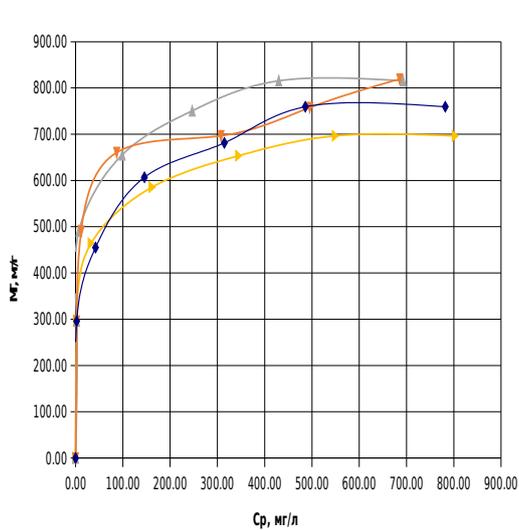
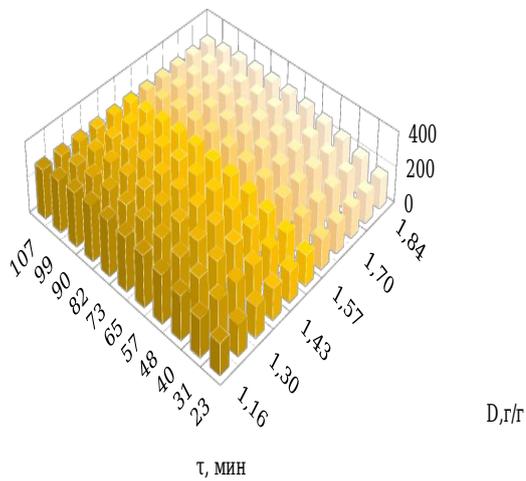
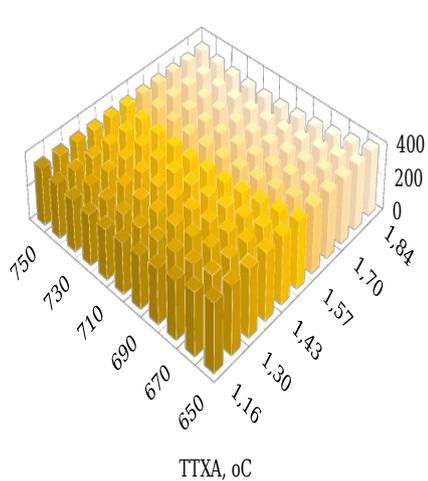
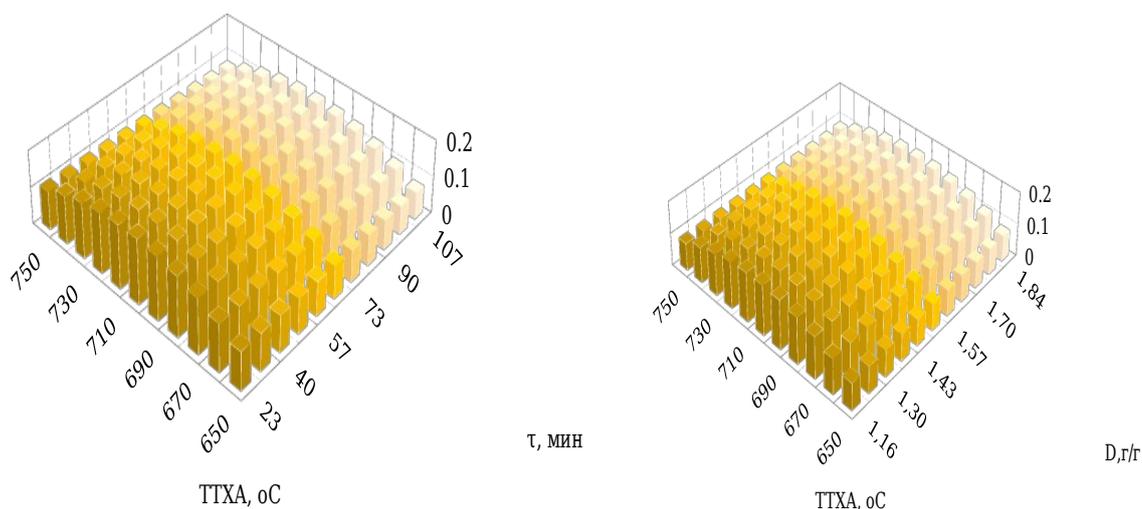


Рисунок 3.4. Изотермы адсорбции метиленового голубого активированным углем.



а



б

Рисунок 3.5. Поверхности отклика констант уравнения Фрейндлиха для адсорбционной активности по метиленовому голубому: а) – константа k ; б) – константа n .

Из графика следует, что на коэффициент, характеризующий величину предельной адсорбции (k), положительное влияние оказывает продолжительность активации. Наивысшие значения k наблюдаются при максимальной и минимальной температурах. Дозировка активирующего агента и продолжительность активации оказывают незначительное влияние на величину характеристической энергии адсорбции.

3.2 Влияние условий активации на адсорбционные свойства получаемых адсорбентов

Определение адсорбционной активности по йоду (A_{I_2}) (йодное число) проводили по ГОСТу 33618-2015. Для

определения осветляющей способности по метиленовому голубому (A_{MG}) использовали ГОСТ 4453-74, при условии, что объем раствора гидроксида натрия, взятый для обработки активированным углем составлял 50 мл, вместо 25. Методика основана на фотоколориметрическом определении светопропускания раствора метиленового голубого до и после обработки углем. Оптическую плотность приготовленных растворов измеряли на сканирующем спектрофотометре UNICO (UNICO, США) при длине волны 440 нм в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм.

Выходные параметры, приведенные в таблице 3.2, были использованы для расчета коэффициентов уравнений регрессии (3.5-3.8). Уравнения регрессии со значимыми коэффициентами проверялись на адекватность экспериментальными данными по критерию Фишера при уровне значимости $\alpha = 0,05$ и использовались для построения поверхностей отклика, связывающих изменение этих параметров с условиями синтеза АУ [61].

$$A_{I2} = 191,03 - 6,35 \cdot x_1 + 12,13 \cdot x_2 - 5,98 \cdot x_3 - 11,37 \cdot x_2^2$$

(3.5)

$$A_{MG} = 728,98 - 31,43 \cdot x_1 + 26,91 \cdot x_2 - 40,28 \cdot x_2^2$$

(3.6)

$$A_B = 1054,78 - 144,11 \cdot x_2^2$$

(3.7)

$$A_G = 806,36 + 102,16 \cdot x_2 - 87,91 \cdot x_2^2 - 78,03 \cdot x_1 \cdot x_3 - 64,53 \cdot x_2 \cdot x_3$$

(3.8)

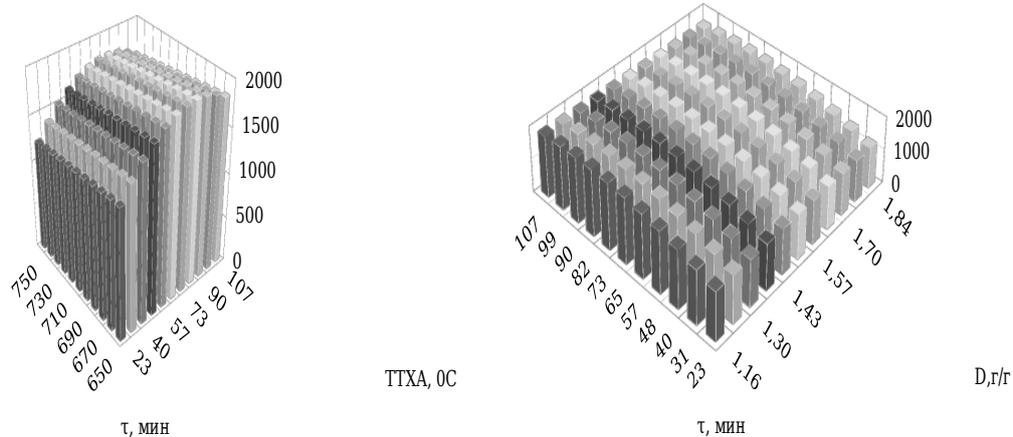


Рисунок 3.6. Влияние режимных параметров на йодное число.

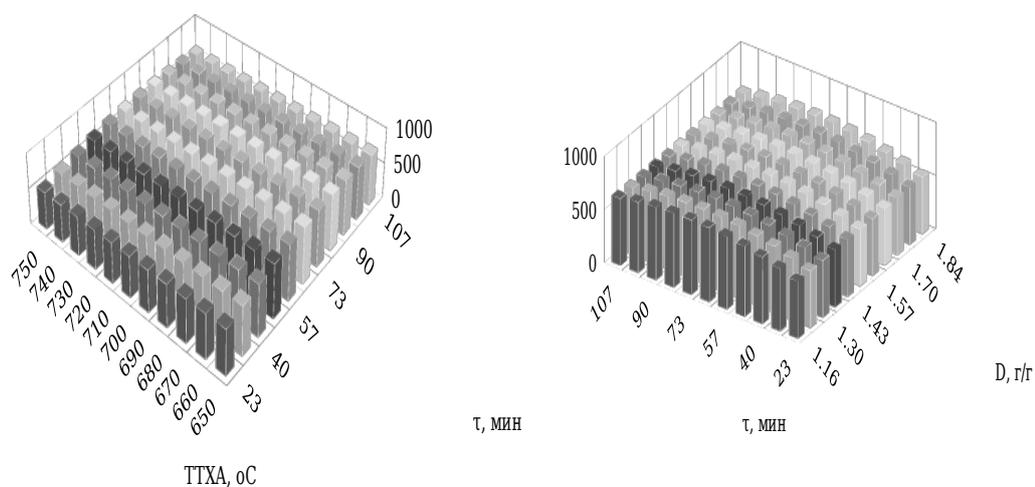


Рисунок 3.7. Влияние режимных параметров на осветляющую способность по метиленовому голубому.

Как видно из рисунков 3.6 и 3.7, сорбция I_2 достигает 2157 мг/г (215,7%), МГ - 747 мг/г.

Основное положительное влияние на сорбцию АУ оказывает продолжительность активации. С повышением температуры термохимической активации сорбционные свойства АУ несколько снижаются, а значит, ее необходимо поддерживать при промышленной реализации процесса на нижнем уровне (650°C), что является экономически выгодным с точки зрения энергозатрат. Дозировка реагента в заданных интервалах варьирования практически не оказывает влияние на свойства получаемых АУ. Следовательно, ее также можно поддерживать на минимальном уровне, что является также чрезвычайно важным с экономической точки зрения. Не исключается и то, что дозировку можно снизить, однако для этого потребуются дополнительные исследования.

Следует особо отметить, что йодное число и осветляющая способность по МГ полученных адсорбентов в 3 и более раз превышает требования, предъявляемые к промышленно выпускаемым АУ подобного класса, синтезируемыми методом парогазовой активации [62].

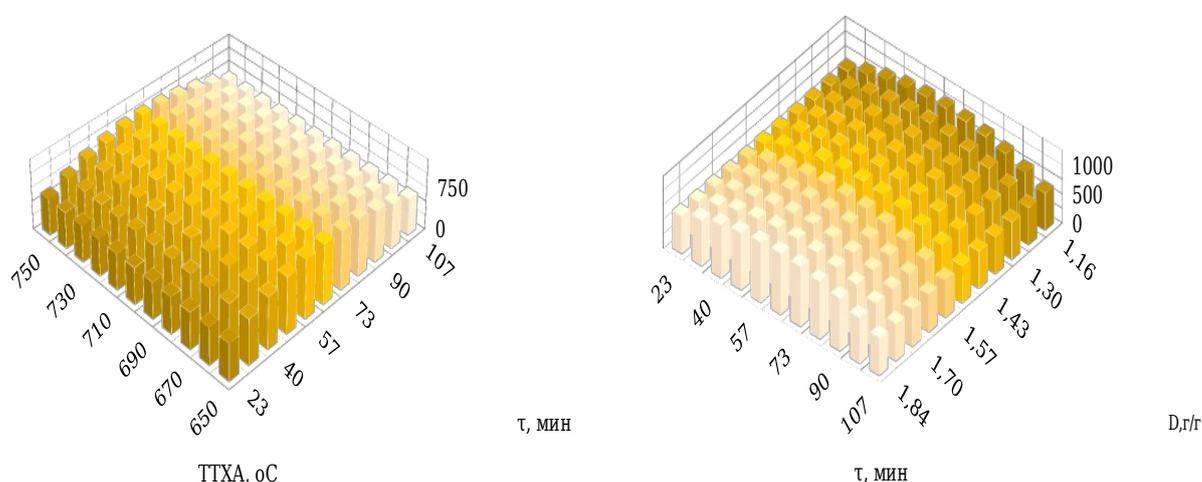


Рисунок 3.8. Влияние режимных параметров на адсорбцию паров воды.

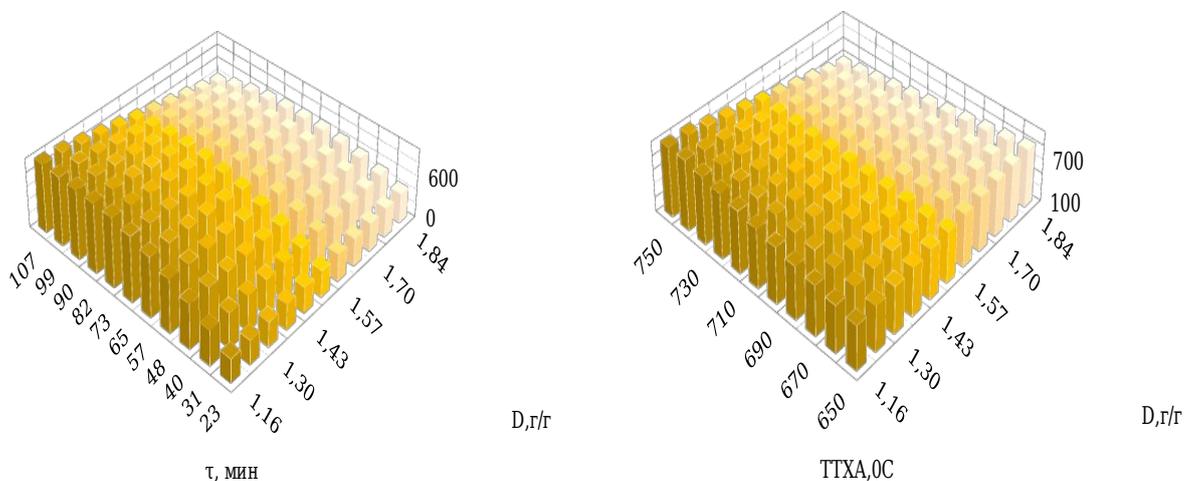


Рисунок 3.9. Влияние режимных параметров на адсорбцию паров гексана.

На рисунках 3.8, 3.9 представлено влияние режимных параметров на адсорбцию паров воды и гексана.

Положительное влияние на сорбционные свойства АУ оказывает продолжительность активации. С повышением температуры термохимической активации наблюдается улучшение сорбционных свойств АУ по парам гексана. При промышленной реализации процесса температуру активации следует поддерживать на среднем уровне (700°C). Дозировку реагента в заданных интервалах варьирования целесообразно увеличивать при максимальной температуре активации и продолжительность процесса.

3.3 Влияние условий активации на формирование структурных свойств адсорбентов

$$V_{\Sigma} = 1,68 + 0,16 \cdot x_3 - 0,18 \cdot x_2^2 \quad (3.9)$$

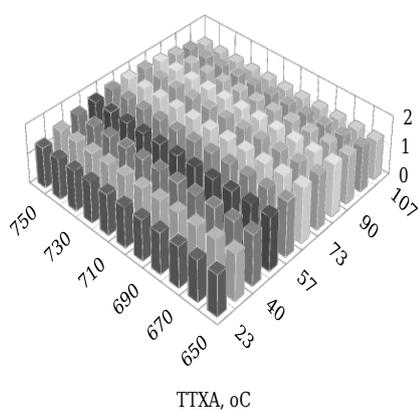
$$V_{ми.} = 1,15 + 0,07 \cdot x_2 + 0,08 \cdot x_3 - 0,06 \cdot x_1^2 - 0,13 \cdot x_2^2 + 0,11 \cdot x_1 x_3 \quad (3.10)$$

$$V_{ме.} = 0,40 + 0,03x_1 + 0,04x_2 + 0,07x_3 - 0,04x_1^2 - 0,11x_2x_3 \quad (3.11)$$

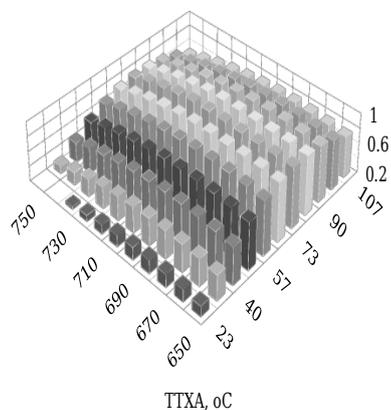
$$S_{уд.} = 2784,81 + 241,94x_3 - 312,53x_2^2 \quad (3.12)$$

$$S_{уд.} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (3.13)$$

$$S_{уд.} = 1850,33 - 113,60x_1 - 247,81x_2^2 \quad (3.14)$$



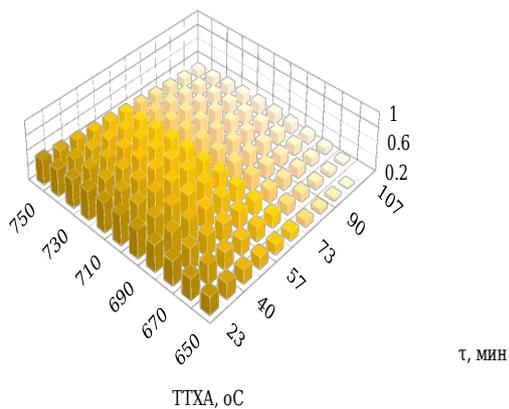
τ, мин



τ, мин

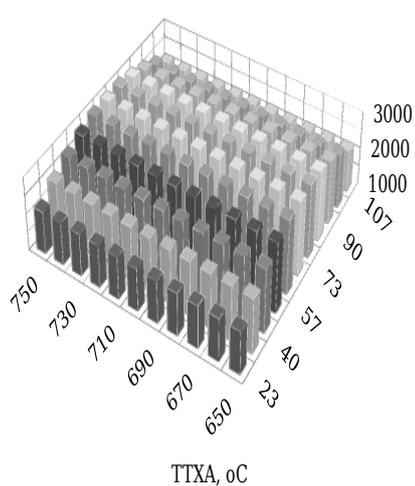
а

б

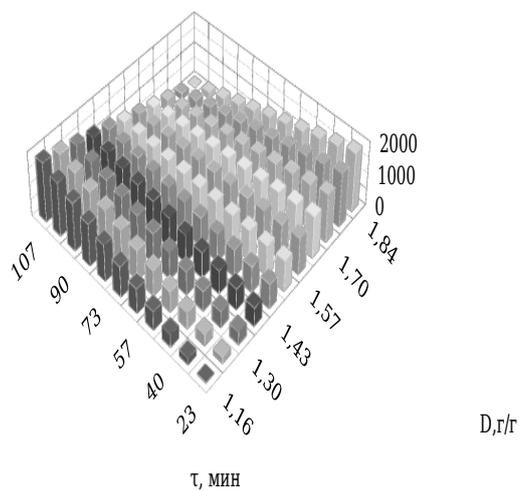


в

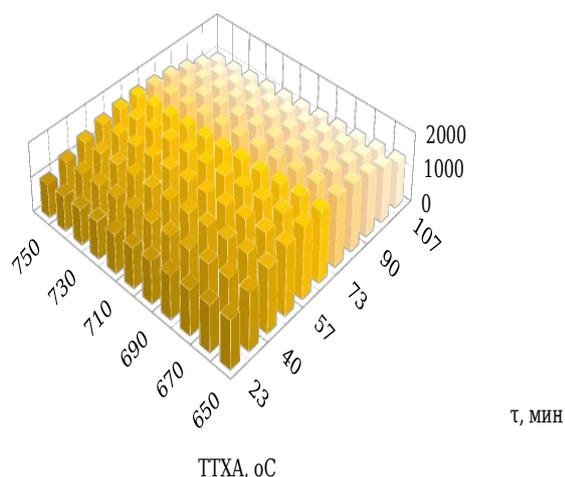
Рисунок 3.10. Влияние режимных параметров на объем пор:
а) суммарный объем пор; б) объем микропор; в) объем мезопор.



а



б



В

Рисунок 3.11. Влияние условий получения АУ на формирование их удельной поверхности: а) общей; б) удельной поверхности мезопор; в) удельной поверхности микропор.

Как видно из результатов, представленных на графиках (рисунки 3.10, 3.11), снижение температуры термохимической обработки соломы рапса практически не оказывает влияния на формирование пористой структуры АУ. При продолжительности процесса 80 минут наблюдается четкий оптимум, а дальнейшее увеличение продолжительности активации оказывает отрицательное влияние на формирование пористой структуры.

Важно отметить, что основное положительное влияние на формирование удельной поверхности АУ также оказывает продолжительность активации. Повышение температуры

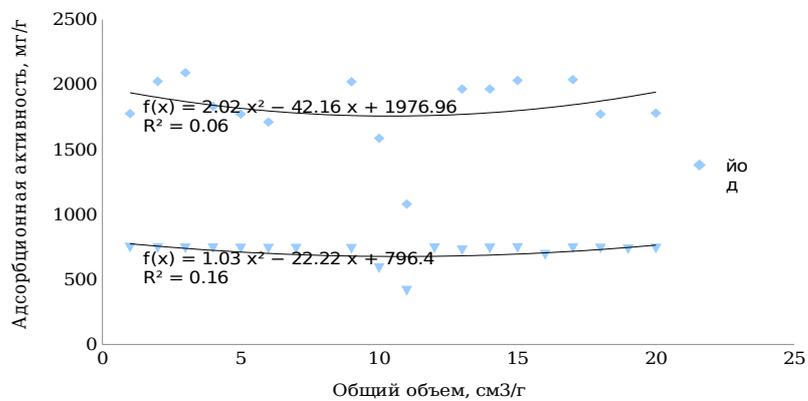
термохимической активации в заданных интервалах варьирования опять же практически не оказывает влияния на формирование удельной поверхности АУ. При этом наблюдается интересная взаимосвязь влияния дозировки активирующего агента и продолжительности процесса на формирование поверхности мезопор АУ. Так, при низкой дозировке с повышением продолжительности процесса удельная поверхность АУ резко возрастает до 2500 м²/г и, наоборот, при высокой дозировке с повышением продолжительности активации значение формирующейся площади удельной поверхности АУ резко снижается. Объяснение данному феномену нами пока не найдено.

3.4 Взаимосвязь адсорбционных свойств с параметрами пористой структуры

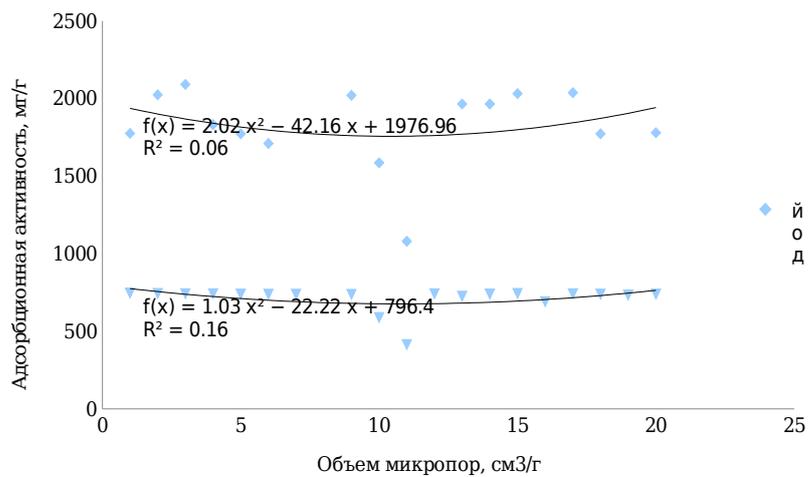
Известно, что активные угли с высоким объемом микропор характеризуются наиболее развитой удельной поверхностью. Микропоры имеют высокое соотношение удельной поверхности к объему и, следовательно, вносят наибольший вклад в значение удельной поверхности активных углей. Размер микропор сопоставим с размером молекул и играет важную роль в селективности адсорбции, так как ограничивает диффузию и обеспечивает эффект молекулярного сита.

В этой связи представляло интерес определить наличие взаимосвязи адсорбционных свойств с параметрами пористой

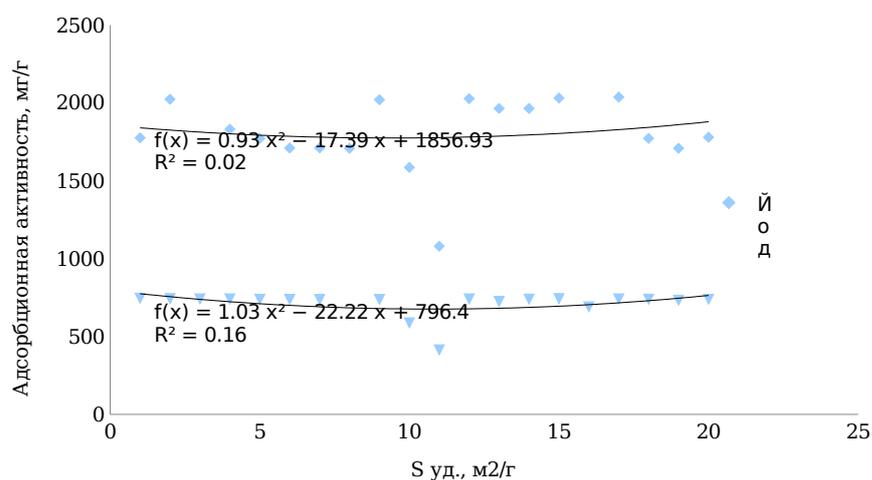
структуры, а именно, с объемом пор и удельной поверхностью (рисунок 3.12).



а



б



В

Рисунок 3.12. Взаимосвязь адсорбционной активности АУ с параметрами их пористой структуры: а) - общим объемом пор, б) - объемом микропор, в) - общей удельной поверхностью.

Из рисунка 3.12 достаточно убедительно следует, что адсорбционные свойства АУ как по метиленовому голубому, так и по йоду зависят от общей удельной поверхности, а также от общего объема пор и объема микропор. Зависимости не являются линейными, что свидетельствует о несколько более сложной корреляции указанных параметров между собой. Коэффициент парной аппроксимации (R^2) превышает значение 0,5 при уровне значимости 0,05 (5%). Приведенные уравнения в последующем можно использовать для прогнозирования адсорбционных свойств АУ в зависимости

от параметров пористой структуры без проведения специального экспериментального исследования. С другой стороны, именно адсорбционные свойства по указанным адсорбтивам во многом определяют их способность извлекать и аккумулировать разнообразные токсические вещества из различных сред, что позволяет прогнозировать возможные сферы применения активных углей, получаемых с использованием планирования эксперимента.

3.5 Испытания полученных активных углей в детоксикации почв

Принимая во внимание, что проблема загрязнения земель сельскохозяйственного назначения в России и других развивающихся странах стоит очень остро, проведены лабораторные, вегетационные и полевые испытания полученных активных углей в углеадсорбционной детоксикации почв от остаточных количеств различных пестицидов и продуктов их полураспада, а также в качестве матриц-носителей с детоксикационной активностью при предпосевной обработке семян [63-67].

Определение эффективности полученных АУ непосредственно при детоксикации почв от остатков применяемых пестицидов и продуктов их полураспада предварительно осуществлено в модельных опытах. Опыты проводили в лаборатории искусственного климата (ЛИК) в

ФГБНУ ВНИИ фитопатологии по соответствующей методике [66].

В качестве пестицида, слабо деградирующего в почве, в данном опыте использовали гербицид Зингер, смачивающийся порошок, содержащий 600 г/кг метсульфурон-метила (СП ,60% метсульфурон-метила) с нормой применения 1,0 г/га. Выбор этого токсичного «загрязнителя» почвы обоснован тем, что это - один из эффективнейших гербицидов последнего поколения, относящийся к гербицидам класса сульфонилмочевин, с уникальной физиологической активностью, широко применяющийся в сельском хозяйстве Российской Федерации для борьбы с сорняками в посевах различных сельскохозяйственных культур, но сохраняющийся в течение длительного периода в почве до полного разложения. К сожалению, к остаточным количествам гербицида Зингер, СП в почве и продуктам его полураспада очень чувствительны некоторые овощные, масличные, в том числе капустные (рапс), и другие двудольные культуры, которые либо плохо развиваются, либо вообще погибают при возделывании на таких сельхозугодьях.

В качестве тест-растений в данном опыте испытывали яровой рапс сорта Ратник. В качестве детоксиканта гербицида Зингер,СП использовали активные угли, полученные термохимической активацией, вносимые в почву в дозах 200 и 100 кг/га. Контролем служили образцы почвы, не обработанные гербицидом и активным углем. В опыте

были также заложены варианты, где в почву вносились только гербицид и только активный уголь.

При анализе полученных данных сравнительных испытаний активных углей АУ в дозах 100 и 200 кг/га, полученных переработкой первичных растительных сельскохозяйственных отходов масличных культур (соломы, жмыха рапса) с помощью метода термохимической активации, по снятию пестицидной (в частности, гербицидной) нагрузки на примере гербицида Зингер, СП на тест - растениях ярового рапса выявлено, что полученные активные угли оказались эффективными при обеих дозах внесения (16,7% и 22,2% в дозах 100 и 200 кг/га соответственно). При этом все испытанные АУ в дозе 200 кг/га способствовали стимулированию роста тест-растений рапса сорта Ратник в вариантах без внесения гербицида Зингер, СП на 27,8%. При проведении полевых испытаний полученных активных углей в качестве матриц-носителей с детоксикационной активностью при предпосевной обработке семян прибавка урожая составила 24,60%. Следовательно, полученные физико-химические характеристики АУ позволяют рекомендовать их в качестве перспективных материалов с наноструктурной организацией для реабилитации почв от остаточных количеств пестицидов и других детоксикационных процессов в АПК .

3.6 Адсорбция Микотоксина Т-2

Методика проведения адсорбции Микотоксина Т-2 подробно описана в пункте 2.9 данной работы.

Исследование было проведено лишь для некоторых образцов АУ.

Таблица 3.3. Значения адсорбции Микотоксина Т-2

Образец	Адсорбция, %	Десорбция, %	Истинная адсорбция, %
1	91	0	91
2	87	0	87
3	80	2	78
4	100	2	98

Величина А представляет собой среднее значение показателя сорбции, которое выражено в процентах от общего количества Микотоксина, взятого в эксперименте (50 мкг). Величина D представляет собой среднее значение показателя десорбции, которое выражено в процентах от общего количества адсорбированного Микотоксина. Разность показателей адсорбированного и десорбированного Микотоксина определяли как количество прочно (необратимо) сорбированного Микотоксина выраженного в процентах от общего количества Микотоксина, взятого в эксперименте («истинная адсорбция»).

Из таблицы видно, что адсорбенты из рапсовой соломы практически полностью адсорбируют Микотоксин Т-2 из организма животных. Что еще раз подтверждает, полученные АУ можно использовать в качестве энтеросорбента.

3.7 Выводы по экспериментальной части

1. Методом термохимической активации с использованием планирования эксперимента получены активные угли на основе переработки растительного сырья - углеродсодержащих сельскохозяйственных ежегодно возобновляемых отходов, в частности, соломы рапса, как одной из возможных альтернатив утилизации невостребованных для других целей сельхоз остатков.

2. Показано влияние технологических параметров (температуры термохимической активации, продолжительности процесса и дозировки активирующего агента) на характеристики полученных АУ.

3. Выявлено, что адсорбционные свойства полученных АУ по йоду и метиленовому голубому в 3 и более раз превышают требования, предъявляемые к промышленно выпускаемым АУ подобного класса, синтезируемым методом парогазовой активации.

4. Положительное влияние на сорбцию АУ оказывает продолжительность активации. С повышением температуры термохимической активации сорбция АУ несколько снижается, а значит, ее необходимо поддерживать при промышленной реализации процесса на нижнем уровне (650°С), что является экономически выгодным. Дозировка реагента в заданных интервалах варьирования практически

не оказывает влияние на свойства получаемых АУ и поэтому ее можно поддерживать на минимальном уровне, что является также чрезвычайно важным с экономической точки зрения.

5. Показано положительное влияние на формирование площади удельной поверхности АУ продолжительности активации. Повышение температуры термохимической активации в изученных интервалах варьирования практически не оказывает влияния на формирование площади удельной поверхности АУ. Выявлена неоднозначная взаимосвязь влияния дозировки активирующего агента и продолжительности процесса на формирование поверхности мезопор АУ. Так, при низкой дозировке с повышением продолжительности процесса удельная поверхность резко возрастает до 2500 м²/г и, наоборот, при высокой дозировке с повышением продолжительности активации значение площади формирующейся удельной поверхности резко снижается.

6. Показано, что адсорбционные свойства как по метиленовому голубому, так и по йоду зависят от общей удельной поверхности, а также от общего объема пор и объема микропор АУ, однако эти зависимости не являются линейными, что свидетельствует о несколько более сложной корреляции указанных параметров между собой.

7. Оценена эффективность полученных АУ в детоксикационных технологиях АПК. Выявлено в лабораторных, вегетационных и полевых опытах, что использование АУ способствует активизации ростовых процессов и прибавке урожая рапса на 24,60%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Черепко В.М., Алешина Е. и др. Переработка и утилизация отходов производства и потребления: указатель лит. Липецк, 2017. 156 с.
2. Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Карпачев В.В. Рапсовая солома как сырье для получения активных углей // Кормопроизводство. 2014. №1. С. 41- 43.
3. Лимонов Н.В., Олонцев В.Ф., Глушанков С.Л. Физико-химические исследования углеродсодержащих материалов – основа технологии углеродных сорбентов // Российский химический журнал. – 1995. – №6. – С. 104-110.
4. Мазина О.И., Макеева Г.П., Дрожалина Н.Д. Исследование пористой структуры продуктов карбонизации торфа в присутствии ортофосфорной кислоты // Химия твердого топлива. – 1980. – № 4. – С. 64-67.

5. Дрожалина Н.Д., Бумакова Н.А., Жуков В.К. Пористая структура углеродных адсорбентов из смеси торфа и бурого угля // Химия твердого топлива. - 1984. - № 4. - С. 82 - 86.

6. Баранчикова М.И., Жуков В.К., Мазина О.И. Пористая структура углеродных адсорбентов из торфа, карбонизованного в присутствии хлорида алюминия // Химия твердого топлива. - 1997. - № 3. - С. 45-50.

7. Нефёдов Ю.А., Соколовская И.Б., Хитрик С.И. Исследование физико-химических свойств активированных коксов // Химия твердого топлива. - 1976. - №5. - С.147-151.

8. Поконова Ю.В., Поташов В.А. Свойства углеродных адсорбентов из различных ископаемых углей // Химия твердого топлива. - 1984. - №2. - С. 117-120.

9. Поконова Ю.В., Ворожбитова Л.Н., Заверткин Л.И. Исследование сорбционных свойств модифицированных угольных адсорбентов // Химия твердого топлива. - 1990. - №5. - С.116-122.

10. Еремина А.О., Головин Ю.Г., Головина В.В. Адсорбционная активность продуктов термической переработки бурых углей // Химия твердого топлива. - 1994. - № 4-5. - С. 142-147.

11. Дударев В.И., Домрачева В.А., Ковальская Л.В. Получение и исследование углеродных адсорбентов из длиннопламенных углей // Химия твердого топлива. - 1999. - №1. - С. 36-39.

12. Передерий М.А., Носкова Ю.А., Карасева М.С. Новые углеродные сорбенты // Химия твердого топлива. - 2009. - №6. - С. 36-46.
13. Тамаркина Ю.В., Бован Л., Кучеренко В.А. Свойства твердых продуктов термолиза бурого угля, импрегнированного // Химия твердого топлива. - 2008. - №4. - С. 13-18.
14. Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. - Л.: «Химия». - 1984. - 216 с.
15. Sartape, Ashish. Removal of Bi (III) with adsorption technique using coconut shell activated carbon / Ashish Sartape, Aniruddha Mandhare, Prathmesh Salvi // Chinese Journal of Chemical Engineering. - 2012. - V. 20. - P. 768-775.
16. Serge Ello, Aimé. Coconut shell-based microporous carbons for CO₂ capture / Aimé Serge Ello, Luiz K.C. de Souza, Albert Trokourey, et. al. // Microporous and Mesoporous Materials. - 2013. - V.180. - P. 280-283.
17. Передерий М.А. Углеродные сорбенты из ископаемых углей:

состояние, проблемы и перспективы развития // Химия
твердого топлива. – 2005. – №1. – С.76-90.

18. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Гоба В.Е. Природа
поверхности и сорбционные свойства модифицированных
полукоксов бурого угля // Химия твердого топлива. – 2002. –
№5. – С. 65-72.

19. Поконова Ю.В., Заверткина Л.И Углеродные адсорбенты
из продуктов переработки горючих ископаемых // Химия
твердого
топлива. – 2000. – №5. – С. 47-54.

20. Clecius A. de Lima, Ari. Modified coconut shell fibers: A
green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous
solutions / Ari
Clecius A. de Lima, Ronaldo F. Nascimento^{a,1}, Francisco F. de
Sousa, et. al. //
Chemical Engineering Journal. – 2012. – V. 185-186. – P. 274-
284.

21. Sartape, Ashish. Removal of Bi (III) with adsorption
technique using coconut
shell activated carbon / Ashish Sartape, Aniruddha Mandhare,
Prathmesh Salvi //
Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2012. – V. 20. – P.
768-775.

22. Iley, M. Adsorptive properties of carbonised olive stones / M. Iley, H Marsh, F Rodriguez-Reinoso // Carbon. - 1973. - V. 11. - № 6. - P. 682.

23. Marsh H., Reinoso F.R. Activated Carbon. - Elsevier Science, 2006. - ISBN: 9780080455969. - URL: <http://books.google.ru/books?id=Ua0XSk2vFVQC>.

24. Белецкая М.Г. Синтез углеродных адсорбентов методом термохимической активации гидролизного лигнина с использованием гидроксида натрия [Текст] / Дисс. на соискание учен. степени канд. техн. наук - Архангельск. - 2014. - 153 с.

25. Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Спиридонов Ю.Я., Богданович Н.И., Гурьянов В.В. Получение активных углей из растительного сырья и изучение их адсорбционных свойств. - С. 77 - 83

26. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях// Химия растительного сырья. - 2000. - №2.- С. 5-15.

27. Лунева Н.К., Сафонова А.М., Рекашова Н.И., Гончарова И.А. Получение активных углей на основе термического разложения биомассы// Новое в экологии и безопасности

жизнедеятельности: Сб. тр. Междунар. экологического конгресса. СПб., - 2000. - Т.1. - С. 582.

28. Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздов В.А. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья// Российский химический журнал. - 2004. - Т. 48. - №3. - С. 89–94.

29. Gunduz Figer, Bayrak Bahar. Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies // Journal of Molecnlar Liquids. - 2017. - V. 243. - P.790-798.

30. Ефремова С.В., Кабланбеков А.А., Кулик Т.В., Сарсембаева Н.Б., Турсурмуратова А.Ж., Богданович Н.И., Романенко К.А., Канарский А.В. Оптимизация технологических параметров получения углеродминеральной кормовой добавки из рисовой шелухи // Вестник технологического университета. - 2016. - Т.19. - №16. - С. 38- 42.

31. Yanhong Lu, Guankui Long, Long Zhang, Tengfei Zhang, Mingtao Zhang, Fan Zhang, Yang Yang, Yanfeng Ma, Yongsheng Chen. What are the practical limits for the specific surface area and capacitance of bulk sp² carbon materials? // Science China Press and Spring - Verlag Berlin Heidelberg. - 2015. - PP. 1-7.

32. Дмитрук А.Ф., Лесишина Ю.О., Симонова В.В., Каменев В.И. Структурные характеристики и сорбционные свойства активированных углей из листового опада. - С. 142-146.

33. Богданович Н.И., Воропаева Н.Л., Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я., Глинушкин В.В., Зеленков В.Н., Хвиюзова (Романенко) К.А. Активные угли, полученные методом термохимической активации из растительных остатков рапса // Сборник научных трудов «Нетрадиционные природные ресурсы, инновационные технологии и продукты». - Москва, Белгород. - 2018. - Т. 26. - С. 138-151.

34. Хвиюзова К.А., Богданович Н.И., Воропаева Н.Л., Карпачев В.В. Активные угли, полученные методом термохимической активации соломы рапса // Химия растительного сырья. - 2020. - № 1. - С. 337-346.

35. Спицын А.А., Пиялкин В.Н., Куликов К.В. Химия и технология производства активных углей из биомассы дерева, СПб.. - 2014. - 245 с.

36. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России, Москва, «Металлургия». - 2000. - 352 с.

37. Вагнер В.А., Камаева С.И., Кажибекова А.Е., Педа О.И. Влияние обработки активированным углем на качество виноградных виноматериалов // Материалы XIX Международной научно-практической конференции

«Современные проблемы техники и технологии пищевых производств». - 2018. - С. 26-29.

38. Плаченев Т.Г. Технология сорбентов (Активные угли). Часть 1. -Л.:ГУУЗ - НКБ - СССР. ЛХТИ им. Ленсовета. - 1941. -185 с.

39. Богданович Н.И., Черноусов Ю.И. Сорбенты для очистки сточных вод ЦБП на основе отходов переработки древесины // Обзор, инф. ВНИПИЭИ-леспром.-М.. - 1989. - 44 с.

40. Пропольский Д.Э., Романовский В.И., Романовская Е.В. Модифицированный активированный уголь для обезжелезивания подземных вод // Вестник Брестского государственного технологического университета. - 2019. - № 2. - С. 47-49.

41. ТР 6-16-2824-85. Производство активных углей марок УАМ, УАФ, КАД- молотый.

42. Тарковская И.А. Сто профессий угля. - Киев: Наукова думка.- 1990. - 200 с.

43. Kishibaev K.K., Tokpaev R.R., Atchabarova A.A., Efremof S.A., Voropaeva N.L., Maria Jose Fernandez- Sanjurio, Nechipurenko S.V., Nauryzbaev M.K., Tasibekov Kh. S., Karpachev V.V. Activated Carbons of varied Nature in Recovery

of Gold // Russian Journal of Applied Chemistry/ - 2016. - V. 89. - № 3. - PP.381-387.

44. Howard F., Spooner E. C.R. Removal of taints from water // Chemistry and Industry. - 1946. - Vol. 5. - PP.186.

45. Nustranta A. Novel applications of lipases. - Turku: ESPOO. - 1995. - 83 p.

46. Nikolaev V.G., Strelko V.V. Chemisorption on Active Carbon. - Kiev: Nauka Dumka. - 1979.

47. Маркелов Д.А., Ницак О.В., Геращенко И.И. Сравнительное изучение адсорбционной активности медицинских сорбентов // Химико - фармацевтический журнал. - 2008. - Т.42. - № 7. - С. 30-33.

48. Розанов А.Я. Ферментная технология. Руководство по классическим и новым технологиям. Справочные таблицы. - Одесса: Печатный двор. - 1996. - 293 с.

49. Очистка производственных сточных вод / Под ред. Турского Ю.И. и Филиппова И.В., Л.: Химия. - 1967. - 332 с.

50. Лукиных Н.А. Методы доочистки сточных вод. М.: Стройиздат. - 1978. - 174 с.

51. Луценко А.Н. О применении инновационных сорбентов и устройств для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов // Технологии техносферной безопасности. 2012. - № 3.

52. Домрачева В.А., Трусова В.В. Адсорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами в динамических условиях // Вестник ИрГТУ. - 2012. - № 7 (66). - С. 135 - 138.

53. Рынок активированного угля в России // Маркетинговое исследование. - 2020. - 138с.

54. Романенко К.А. Синтез нанопористых материалов методом термохимической активации гидролизного лигнина. Липецк. - 2015. - С.146 - 151

55. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1984. - 592 с.

56. Вячеславов А.С., Померанцева А.С. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота // Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова. метод. разработ. Москва. - 2006. - 55 с.

57. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов // Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова. метод. разработ. Москва. - 2011. - 65 с.

58. Гурьянов В. В., Петухова Г. А., Поляков Н.С. Прогнозирование параметров микропористой структуры и адсорбционных свойств активных углей // Известия академии наук. Серия химическая. - 2001. - №6. - С. 933 - 937.
59. Aligizaki K.K. Taylor & Francis Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing Interpretation and Requirements (Modern Concrete Technology). - USA. - 2005. - 432 p.
60. Новиков Д.В., Измайлова М.Ю., Деньщиков К.К. Факторы, влияющие на электрохимическое окно стабильности электролита суперконденсатора 1-Me-3-BuImBF₄ // Тезисы II Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», Плес. - 2010. - С. 26.
61. Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Третьяков С.И., Жабин В.И. Планирование эксперимента в примерах и расчетах. - Архангельск. - 2010. - 126 с.
62. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2012. - 308 с.
63. Spiridonov J.J., Mukhin V.M., Karpachev V.V., Gorshkov V.I., Gorshkova E. K., Voropaeva N.L., Shachenev N.V., Figovsky O.L. // International Letters of Natural Sciences. - 2017. - Vol. 62. - pp. 28-34.

64. Figovsky O., Spiridonov Y., Mukhin V., Voropaeva N., Gorskov V., Gorskova E., Karpachev V. // Инженерный вестник Дона.- 2014. - № 4.

65. Спиридонов Ю.Я., Мухин В.М., Воропаева Н.Л., Богданович Н.И. // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 85-летию со дня рождения Д.И. Чканикова «Современные проблемы гербологии и оздоровления почв» 2016 г., Большие Вяземы. - 2016. -С. 336 - 341.

66. Спиридонов Ю.Я., Карпачев В.В., Мухин В.М., Воропаева Н. Л., Горшков В.И., Горшкова Э.К., Абубикеров В. А., // Успехи современной науки. - 2017. -Т. 2. -№ 10. -С. 77-84.

67. Карпачев В.В., Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я., Воропаева Н. Л., Богданович Н.И., Горшков В. И., Горшкова Э. К., Курилкин А. А. // В сборнике «Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства»: Сборник научных трудов по материалам V Международной научной экологической конференции, посвященной 95- летию Кубанского ГАУ.- Краснодар: КубГАУ. - 2017. - С. 683 - 686.

