

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет»

На правах рукописи

Евдокимова Екатерина Валериевна

**ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНОГО УГЛЯ
НА ОСНОВЕ ОСИНОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ**

05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки
биомассы дерева; химия древесины»

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель – Ю. Л. Юрьев,
доктор технических наук, профессор

Научный консультант – Г. И. Мальцев,
доктор технических наук,
старший научный сотрудник

Екатеринбург
2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА.....	7
1.1 Осина как сырье для химической переработки.....	7
1.2 Варианты производства древесного угля.....	9
1.3 Активация древесного угля.....	15
1.4 Математическое моделирование активации угля.....	23
2 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ.....	32
2.1 Проведение процесса пиролиза осиновой древесины.....	32
2.2 Проведение активации осинового древесного угля.....	34
2.3 Методы изучения структуры угля.....	37
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	43
3.1 Пиролиз тонкомерной древесины.....	43
3.2 Пиролиз спелой древесины.....	49
3.3 Получение активного угля на основе осиновой древесины.....	64
3.4 Математическая модель активации осинового угля.....	72
3.5 Технология переработки осинового угля.....	79
3.6 Изучение сорбционных свойств активного осинового угля.....	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	96
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	97
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	112
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	115

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Российская Федерация, в частности Уральский федеральный округ (УрФО), обладает большими ресурсами древесины мягколиственных пород. Используется, в основном, только береза, хотя площади, занимаемые осиной, увеличиваются с каждым годом. Запас осины в РФ составляет 3,1 млрд м³.

Осина растет быстро и часто вырастает на бывших сельскохозяйственных землях и вырубках первой, так что основной лесной породой вблизи лесопильных и деревообрабатывающих предприятий УрФО обычно оказывается именно осина. Однако древесина осины не находит промышленного применения, что связано с почти повсеместным заражением осины сердцевинной гнилью, слабой механической прочностью древесины, кроме того сейчас значительно уменьшилось потребление дров населением и резко сократился выпуск спичек. В настоящее время перед лесопромышленным комплексом стоит задача увеличения эффективности переработки осинового сырья. Её решение возможно путем проведения процесса пиролиза с целью получения древесного угля, пользующегося спросом на рынке. В свою очередь, древесный уголь является основой для получения таких перспективных углеродных нанопористых материалов, как, например, активные угли.

Тема исследования соответствует таким приоритетным направлениям развития науки, техники и технологий в Российской Федерации как «рациональное природопользование» и «индустрия наносистем».

Степень разработанности темы. Вопросами переработки древесины путем пиролиза, а также получения сорбентов из древесного угля занимались такие ученые, как Н. И. Богданович, А. Н. Грачев, А. Н. Завьялов, В. Н. Козлов, В. С. Петров, В. Н. Пиялкин, Р. Г. Сафин, Р. Р. Сафин, Ю. Л. Юрьев и др. Большинство работ посвящено пиролизу древесины твердолиственных пород и березы и переработке получаемого при этом древесного угля. Вопросы получения и переработки осинового угля изучены сравнительно мало.

Целью работы является исследование процесса пиролиза осиновой древесины, активации полученного осинового угля, оценка свойств получаемых продуктов. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- 1) собрать и проанализировать имеющуюся научно–техническую информацию по теме работы;
- 2) определить влияние основных действующих факторов на процесс пиролиза осиновой древесины и свойства получаемого угля;
- 3) провести активацию древесного угля и выявить оптимальный режим получения активного осинового угля.

Научная новизна заключается в следующем:

- 1) впервые проведен сравнительный анализ выхода и качества угля при пиролизе тонкомерной и спелой осиновой древесины;
- 2) впервые получен активный уголь из осинового угля-сырца с использованием процесса активации во вращающейся печи с Z–образной вставкой;
- 3) впервые построена математическая модель активации осинового угля;
- 4) впервые показана возможность использования активного осинового угля для отделения примесей из воды и водных растворов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Изучено влияние основных действующих факторов процессов пиролиза осиновой древесины и активации осинового угля на выход и качество получаемых продуктов. Практическая значимость работы заключается в создании эффективной технологии переработки осиновой древесины на активные угли.

Методология и методы исследований. Методологической основой исследований являлись современные теоретические представления о пиролизе древесины и математические методы статистического анализа.

Поставленные задачи решались с применением современных физико-химических методов анализа, использованием теории факторного эксперимента и

регрессионного анализа и вычислительных программ. Проверка теоретических данных и расчетов осуществлялась экспериментально в лабораторных условиях по принятым методикам и планам экспериментов.

На защиту выносятся следующие положения:

- 1) влияние основных действующих факторов процесса пиролиза осиновой древесины на выход и качество получаемых углей;
- 2) влияние основных действующих факторов процесса активации осиновой древесины на выход и качество активного угля;
- 3) математическая модель активации осинового угля.

Степень достоверности. Обоснованность и достоверность результатов и выводов по работе базируются на применении научно обоснованных методов, использовании современных литературных источников. Обоснованность научных положений и выводов подтверждена публикациями, в том числе в рецензируемых журналах, а также положительной оценкой представленных результатов на конференциях. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, подкреплены фактическими данными.

Достоверность полученных результатов базируется на логичном, методически обоснованном подходе к постановке и решению задач, а также на успешном достижении цели исследований.

Апробация результатов работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на международных научно-технических конференциях:

– IOP Conference: Earth and Environmental Science. IV scientific-technical conference «Forests of Russia: policy, industry, science and education» (Санкт-Петербург, 2019 г.);

– Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием для молодых ученых, аспирантов, студентов и школьников «Химия. Экология. Урбанистика». – Пермь, 20-21 апреля 2017 г.;

– XIV Всероссийская научно-техническая конференция «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России». – Екатеринбург: УГЛТУ, 2018.

Публикации. По результатам диссертационных исследований опубликовано 8 работ, в том числе 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, 1 статья в издании, индексируемом в базе данных Scopus, 2 свидетельства о регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех разделов, заключения, приложений, списка литературы, включающего 138 наименований. Общий объем работы 116 страниц, 39 рисунков, 15 таблиц.

1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

1.1 Осина как сырье для химической переработки

Осина обыкновенная, тополь дрожащий (*Populus tremula* L.), – листопадное дерево рода тополь, семейства ивовых. Осина занимает второе место в числе основных лесообразующих лиственных древесных пород, произрастающих в Уральском федеральном округе (УрФО). В УрФО по данным учета лесного фонда на 2019 год ресурсы осинового сырья составляют 392 млн м³, в том числе в Свердловской области 105 млн м³.

Основной путь распространения осины – вегетативный. Именно это и обуславливает активное возобновление осины на местах вырубок. В таких местах всходы осины за первый год жизни могут достигнуть высоты одного метра, практически не давая вырасти другим породам, в том числе хвойным, имеющим высокую ценность. При высокой конкуренции с осиной хвойные породы во вновь образованном древостое имеют весьма небольшую долю на вырубках [1].

Древесина осины белого цвета с зеленоватым оттенком со слабо заметными годичными слоями. У нее практически не видны сердцевинные лучи. Древесина осины имеет однородное строение, легко пропитывается, не дает сильно коптящего пламени.

До недавнего времени осина являлась основным сырьем для производства спичек. В настоящее время она используется в сельской местности лишь для строительства колодцев и погребов. В промышленности ее применяют в производстве древесных плит, целлюлозы, картона и фанеры. Основное ограничение применения осины, особенно как конструкционного материала, – часто встречающаяся сердцевинная гниль [2].

Сравнение динамики распределения покрытых лесом земель (по данным учета лесных земель УрФО) показало, что в 2008 году осина произрастала на площади 5,5 млн га с общим запасом насаждений 566 млн м³, а в 2018 году уже на

площади 5,6 млн га с общим запасом 576 млн м³, т.е. запас осиновой древесины вырос на 1,8 % (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Динамика распределения площадей и запасов основных лесообразующих древесных пород в УрФО за 10 лет по данным учета земель на 01.01.2019 [4–15]

Порода	Изменения за 10 лет (2008–2018 гг.)	
	Площадь, %	Запас, %
Сосна	-0,9	-2,4
Ель	+1,9	-4,2
Пихта	-2	+8,7
Кедр	+0,2	-3,1
Осина	+1,4	+1,8
Береза	-1,1	-6
Лиственница	+0,4	-10,3
Прочие	-30,9	-4,8

Очевидно, что при нынешних тенденциях осина в ближайшее время станет существенной частью лесосырьевой базы лесоперерабатывающих предприятий УрФО. Поэтому так остро встает вопрос рационального использования ресурсов осиновой древесины.

В настоящее время имеется множество различных искусственных материалов, которые обладают существенными преимуществами по сравнению с природными материалами. В связи с этим использование древесины осины в естественном виде продолжает снижаться. Основные объемы осиновой древесины оставляются на лесосеках, поскольку ее вывозка нерентабельна. И только малая часть древесины идет на дальнейшую переработку – производство пиломатериалов, фанеры, различных отделочных материалов.

На основании исследований, проведенных ранее на кафедре химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов УГЛТУ, был предложен вариант переработки мягколиственной древесины путем пиролиза, при котором может быть использовано сырье невысокого качества. Поэтому возрастает интерес к такому перспективному направлению переработки осины, как пиролиз. Основным продуктом технологии пиролиза является древесный уголь, который имеет обширную сферу применения в различных отраслях народного хозяйства. В свою очередь, на основе угля из осиновой древесины возможно производство других углеродных нанопористых материалов, например, активных углей [3].

1.2 Варианты производства древесного угля

Для производства древесного угля (ДУ) используют обычный (400...600 °С) и высокотемпературный (600...800 °С) пиролиз. Торрефикация (другие названия - низкотемпературный пиролиз, предпиролиз, дегидратация) проводится обычно при температуре 200...400 °С (в основном до 300 °С) чаще всего для использования биомассы в качестве топлива. Интеграция торрефикации с другими процессами делает ее экономически более жизнеспособной, чем в качестве самостоятельного процесса [16].

Торрефикация в основном используется для преобразования лигноцеллюлозного сырья в «обугленный» продукт, который находит свое применение в качестве топлива для электростанций, установок сжигания и газификаторов. Обзор литературы, касающейся торрефикации волокнистых сельскохозяйственных отходов, пищевых отходов и нелигноцеллюлозных отходов (бактерий, водорослей, дрожжей и др.), представлен в работе [17]. В целом, средние условия проведения торрефикации позволили получить значительно улучшенное биотопливо по сравнению с исходным сырьем.

Торрефикация является мягкой предварительной термической обработкой ($T < 300$ °С), что улучшает измельчение и свойства хранения биомассы [18]. Исследовано влияние торрефикации на газификацию и окислительную

реактивность углей из торрефицированной и сырой биомассы, на реакционную способность газификации углей из сырой и торрефицированной биомассы [19].

Нами были изучены литературные данные по использованию рисовой [20] и пшеничной [21] соломы, рисовой шелухи [22], других отходов сельского хозяйства в разных странах [23, 24, 25, 26, 27]. Описано, например, получение торрефицированной рисовой шелухи при различных температурах торрефикации (180...330 °С). Определено, что содержание нелетучего углерода и зольность увеличились с 17 до 35 % и с 7 до 38 % соответственно, а содержание летучих веществ снизилось с 71 до 22 % при повышении температуры торрефикации с 105 до 330 °С. Цвет торрефицированной рисовой шелухи менялся от желтого до коричневого при легкой торрефикации и до черного при сильной торрефикации.

Сухое и влажное торрефицирование биомассы микроводорослей рассмотрено в работах [28, 29]. Мокрая торрефикация – это новая технология производства биоуглей из микроводорослей, она имеет ряд преимуществ перед другими методами предварительной обработки. Приведены последние исследования топливных свойств биоуглей после торрефикационного процесса.

Исследованы характеристики торрефицированного желтого тополя (*Liriodendron tulipifera*) в зависимости от времени реакции (30 мин) и температуры (240...280 °С) [25], проанализированы термогравиметрическая измельчаемость и теплотворная способность торрефицированной биомассы. Самая высокая теплотворная способность составляла 1233 кДж/кг, когда торрефикация проводилась при температуре 280 °С и продолжительности процесса 30 мин. Бамбук и сосна Массона подвергались торрефикации с температурой 300 °С в течение 2 часов пребывания в атмосфере аргона [30]. Частицы бамбука и сосны перед торрефикацией были однородно перемешаны в разных соотношениях. Характеристики пиролиза и горения исследованы с помощью термогравиметрии. Торрефицированная биомасса имела более высокую температуру пиролиза и горения, что обусловлено удалением влаги и летучих веществ и термическим разложением гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина в процессе торрефикации.

Исследовано влияние и механизм шарового вальцевания на процесс торрефикации [31]. Образцы сосновых опилок с шаровым и молотковым измельчением ~ 1 мм подвергали торрефикации при трех температурах (230, 260 и 290 °C) и продолжительности 30 и 60 мин для изучения их торрефикационного поведения и физико-химических свойств. Показано, что при одинаковых условиях торрефикации шаровые опилки сосны имеют более высокое содержание углерода и фиксированного углерода, а также более низкое содержание водорода и кислорода, чем торрефицированные молотковые опилки сосны. Шаровое измельчение разрушает кристаллическую структуру целлюлозы и тем самым снижает термическую стабильность гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, вызывая их деградацию при относительно низких температурах. Таким образом, биомасса, предварительно обработанная с помощью комбинации шарового измельчения и торрефикации, имеет потенциал для получения альтернативного угля топлива.

Термическая предварительная обработка, или торрефикация биомассы в бескислородном состоянии может привести к получению энергонасыщенного и стабильного качественного твердого топлива из биомассы [32]. Исследованы топливные характеристики и измельчаемость сосновой щепы и лесозаготовительных остатков, торрефицированных при температурах 225...300 °C и времени обработки 30 мин. Удельная энергия, необходимая для измельчения торрефицированной биомассы, значительно уменьшается с повышением температуры торрефикации.

Изучены литературные данные возможности получения высококачественного биоугля при торрефикации пищевых отходов [33]. Температурная зависимость торрефикации изучалась в диапазоне 225...300 °C в течение 1 и 3 часов при фиксированной скорости нагрева 15 °C/мин. Торрефикация повысила плотность энергии, теплотворную способность и содержание углерода по сравнению с использованием необработанного сырья.

Для обеспечения гибких операций по эффективному обновлению биомассы при более низких затратах энергии изучены свойства волокна масличной пальмы

и эвкалипта, предварительно обработанных в азотной и воздушной атмосфере при 250...350 °С за 1 час [34]. Предварительная обработка волокна масличной пальмы на воздухе привела к получению топлива с низкими плотностью и энергетическим выходом и поэтому не рекомендуется. Для эвкалипта азот и воздух могут быть использованы при модификации биомассы, и предлагаемые температуры составляют 325 и 275 °С соответственно.

Богатая лигнином скорлупа лесного ореха и богатая полисахаридами скорлупа семян подсолнечника подвергались торрефикации при 300 °С и карбонизации при 600 °С в атмосфере азота [35]. Проведено сравнение торрефицированной и карбонизированной биомассы. Торрефикация не обеспечивает эффективного улетучивания из богатой лигнином биомассы, в то время как она относительно более эффективна для богатой полисахаридами биомассы.

Предварительная обработка торрефикацией потенциально улучшает свойства биомассы. Проведена оценка технологии обработки видимых изображений для анализа свойств торрефицированной биомассы для возможного использования в будущем при оперативном управлении технологическими процессами [22].

В последние годы усилился интерес к такому направлению переработки различных материалов растительного происхождения как пиролиз [36, 37]. Он считается одним из перспективных вариантов переработки лиственной древесины невысокого качества. Его можно проводить на установках с низкой экологической опасностью [38, 39] даже рядом с источником сырья.

Основными тенденциями развития пиролиза древесины в России можно считать следующие:

- перемещение производства древесного угля непосредственно к источникам малоценной древесины и древесных отходов;
- резкое снижение экологической опасности технологии пиролиза древесины за счет организации сжигания парогазовой смеси;

– вовлечение в переработку древесных отходов и организацию производства древесноугольных брикетов.

В настоящее время в связи с истощением запасов ископаемого топлива существует потребность в большом количестве энергии, получаемой из альтернативных видов топлива (биомасса, древесный уголь со связующим и без него) [40]. В большинстве развивающихся регионов карбонизированные брикеты рассматриваются в качестве возможного источника энергии, заменяющего древесный уголь [41]. Установлено, что общие теплотворные способности (4663 – 6517 ккал/кг) сопоставимы для карбонизированных брикетов и древесного угля. Однако средние затраты на выработку энергии полученными брикетами оказываются более чем в два раза выше, чем для древесного угля. Намибия, например, добилась значительных успехов в переработке засухоустойчивых кустарников-сорняков в экосистеме саванны в древесную щепу и затем, при необходимости, в уголь [42].

Приводятся технико-экономические обоснования возможности расширения масштабов этих проектов, одновременно изучаются другие существующие и новые устойчивые технологии, такие, как гранулирование, газификация, пиролиз.

Известно, что использование дров и древесного угля в Пакистане привело к обширной вырубке лесов, использование керосина истощает валютные запасы страны. Замена этих видов топлива угольными брикетами из местного угля в жилищной и коммерческой сферах, легкой промышленности, для приготовления пищи и отопления могла бы помочь решить эти проблемы. Показано, что угольные брикеты могут успешно конкурировать с дровами, а также с древесным углем и керосином в большинстве районов Пакистана. Наиболее перспективным брикетом является смесь угля и биомассы, не требующая карбонизации [43]. Производство древесного угля растет во многих странах Африки.

Древесный уголь вносит свой вклад в экономику страны, и его производство продолжается до сих пор, рост обусловлен предпочтениями и запросами растущего городского населения. В мире древесный уголь потребляют выше 40 миллионов человек [44]. Древесный уголь обеспечивает регулярный

доход домашним хозяйствам особенно во время неурожайных сельскохозяйственных сезонов, служит в качестве защитной меры от экономических потрясений и помогает вывести домохозяйства из кризиса и бедности.

Традиционный процесс получения древесного угля осуществляется в земляных ямах или кирпичных печах, в которых энергия, необходимая для карбонизации, получается от сжигания части древесины, что приводит к значительному снижению чистого производства углерода в сочетании с отсутствием контроля температуры процесса. В результате получается продукт более низкого качества и максимальный выход 200...300 кг на тонну используемой древесины. Предложена конструкция и дана оценка солнечной печи, способной производить древесный уголь из древесины [45]. В построенном лабораторном прототипе можно получать 70 г древесного угля из 180 г древесины примерно за 5 часов в солнечный день и с мощностью облучения 800 Вт/м².

Перед сталелитейной промышленностью стоит проблема сокращения выбросов CO₂ при использовании угля. В долгосрочной перспективе инъекция измельченных частиц древесного угля из биомассы через фурмы доменных печей, называемая Bio-PCI, является привлекательным методом как с экологической, так и с металлургической точки зрения [46]. Преимущества Bio-PCI оценены при борьбе с выбросами CO₂ и с экономической точки зрения. Возможно снижение выбросов CO₂ на 18...40 %. Результаты экономической оценки показывают, что Bio-PCI не может конкурировать с ископаемым углем только по цене; поэтому для повышения конкурентоспособности этого метода необходимо снизить стоимость Bio-PCI или ввести углеродные налоги. Исходя из текущих цен на сырье, электроэнергию и углеродные налоги, Bio-PCI должен составлять 130,1...236,4 долл./т: углеродные аналоги 47,1...198,7 долл./т, чтобы облегчить замещение Bio-PCI в исследуемых странах. Что касается осуществления процесса, то Бразилия, Индия, Китай и США, как представляется, находятся в более выгодном положении для развертывания Bio-PCI.

В патенте Пушкина С. А. [47], предложен способ получения древесного угля без доступа воздуха в ретортах пиролизной камеры, включающий сушку сырья при температуре 160...200 °С, пиролиз, охлаждение угля в герметичной емкости с последующей стабилизацией угля путем постепенной ее разгерметизации. Способ отличается тем, что после сушки сырья ведут его торрефикацию при температуре 225...300 °С с последующим охлаждением до температуры 15...30 °С; пиролиз ведут при температуре 560...600 °С, при этом процесс торрефикации и пиролиза ведут при скорости нагрева в интервале 5...15 °С/мин

Устройство для пиролиза углеродосодержащего сырья, созданное Гапоновым Д. Ю. и др., отличается тем, что внутри пиролизной камеры размещены ряды труб, продольные оси которых перпендикулярны продольной оси пиролизной камеры; по боковым сторонам пиролизной камеры выполнен по меньшей мере один коллектор газообразных продуктов пиролиза, сообщающийся с камерой и магистралью для отвода газов [48].

Установка для производства древесного угля, разработанная Магитом А. Ю., Карабиным А. Б., отличается тем, что внутри реторт расположены шнеки; реторты внутри каждой камеры соединены между собой трубами для вывода парогазов и трубными переборками для пересыпания сырья [49].

В способе и устройстве для получения древесного угля, предложенных Башкировым В. Н., Грачевым А. Н. и др., предусмотрено дожигание парогазовой смеси, образующейся при пиролизе [50]. В работах [51, 52, 53] предложены технология и оборудование для пиролиза таких древесных отходов, как отработавшие железнодорожные шпалы.

1.3 Активация древесного угля

Микроскопический анализ структуры активного угля (АУ) на древесной основе показал, что при активации сохраняются элементы исходного сырья, но сама пористая структура неоднородна и нерегулярна.

В настоящее время около 80 % от общего объема производства АУ в мире направляется на обработку жидких сред, преимущественно воды. Около 20 % активированного угля используется в газоочистке. Предполагается, что доля очистке газов будет возрастать.

На сегодняшний день активация древесного угля считается основным способом его термохимической переработки. Сырьем для производства АУ являются древесный, каменный и бурый уголь, торф, а так же такие отходы сельского хозяйства как бамбук, скорлупа кокоса, косточки фруктов и оливок, солома и др.[54].

Годовое потребление АУ в мире превышает 2 миллиона тонн. Значительная доля прироста потребления АУ обеспечивается развивающимися странами. Самыми крупными производителями АУ являются в Америке – США, в Азии – Китай и Япония, в Европе –Германия и Нидерланды. В последние годы к ним присоединились такие страны Южной и Юго–Восточной Азии, как Индия, Филиппины и Шри–Ланка.

В производстве АУ можно отметить две основные тенденции – высокие темпы роста (выше среднемировых), связанные с повсеместным ужесточением экологических норм, и ускорение темпов производства марок активированных углей, используемых для газо- и водоочистки и применяемых в гидроэнергетике [55].

Разработанный Рыжовым В. А. и др. способ получения древесноугольного сорбента отличается тем, что сырье влажностью 10...30 % подвергают пиролизу при температурах 450...600 °С, а затем активируют с помощью парогазовой смеси при температурах 650...800 °С при расходе 3...12 кг пара на 1 кг ДУ. Затем полученный АУ охлаждают в тонком слое до 20...30 °С со скоростью снижения температуры 10 °С/мин. При этом происходит дополнительная активация за счет окисления угля кислородом, содержащимся в атмосферном воздухе [56].

Широко известны работы Мухина В. М. в области техники и технологии активных углей и, в частности, переработки отходов агропромышленного комплекса [57, 58, 59, 60, 61].

Представляют интерес результаты исследования по получению активного угля из початков кукурузы обыкновенной и его использованию в качестве адсорбента для удаления загрязнений из жидкой и газовой фаз [62]. Конечными продуктами являются микропористые активные угли с хорошо развитой площадью поверхности 337...1213 м²/г.

Исследована адсорбция органических веществ из водных растворов на образцах активного угля, полученных путем постепенного истирания гранул. Для определения параметров пористой структуры исследуемых углеродных образцов применяются изотермы адсорбции/десорбции азота. Изучены изотермы адсорбции фенола, 4-нитрофенола, 4-хлорфенола, а также нитробензола из разбавленных водных растворов. Проведен анализ влияния внутренней пористой структуры углеродной частицы на протекающий процесс адсорбции [63]. Установлено, что пористость углерода является функцией расстояния от поверхности гранул. В процессе исследования были сохранены свойства микропор и стенок мезопор. Для жидких систем обнаружено сходство механизмов адсорбции по всей углеродной грануле.

Описаны разработка, характеристика и применение адсорбентов, полученных из ядер авокадо [64]. Способ включает физическую активацию при температурах до 1000 °С и химическую активацию с Н₃Р₄ и без него, с карбонизацией и без нее. После карбонизации и активации удельная поверхность увеличивалась до 1500 м²/г. В качестве исходного сырья для получения активного угля с помощью СВЧ–индуцированной активации NaOH была использована кожура цитрусовых, в избытке поступающая с заводов по производству фруктовых соков [65]. Процесс активации проводился при входной мощности 800 Вт и времени облучения 5 мин. Определение пористости, функциональной и поверхностной химии проводилось с помощью низкотемпературной адсорбции азота, элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием и оценки кислотности/основности поверхности. Адсорбционное поведение хорошо описано нелинейной моделью изотермы Ленгмюра, показывающей монослойную

адсорбционную способность для метиленового синего и кислотного синего 501,1 мг/г и 444,45 мг/г соответственно. Полученные результаты показали возможность применения полученного из кожуры помело активного угля для удаления катионных и анионных красителей. В области кинетики сорбции известны работы Н. А. Макаревича [66, 67, 68].

Активные угли были химически получены из сельскохозяйственных отходов, таких, как солома, опилки и финиковый орех [69]. Углерод из соломы был получен различными методами, такими как пиролиз, хлорид, сульфат, доломит, кислоты (H_2SO_4 и H_3PO_4) и бикарбонатные процессы. Углерод из опилок и углерод из финикового ореха были получены бикарбонатным способом. Их характеристики (плотность, влажность, потери при воспламенении, зольность, рН, электропроводность, заряд нулевой точки, площадь поверхности, обесцвечивающая способность, фенольное число и катионообменная ёмкость) были выявлены с целью определения пригодности этих углей для очистки воды и сточных вод. Установлено, что площадь поверхности и обесцвечивающая способность угля из соломы, полученного в результате бикарбонатного процесса, больше, чем у углей, полученных в результате других процессов.

Активный уголь, полученный путем химической активации оливковых косточек, исследовали на сорбцию урана и тория из водных растворов [70]. Для получения сорбента использовали соотношение прекурсор/активатор ($ZnCl_2$) (1:2) и температуру карбонизации 500 °С. Установлено, что суммарная сорбционная емкость урана и тория составляет 0,171 и 0,087 ммоль/г соответственно. Сорбция урана и тория изучалась в зависимости от времени встряхивания, рН, начальной концентрации ионов металлов, температуры и концентрации адсорбента в шихтовой системе. Кинетика сорбции описывается уравнением псевдovторого порядка. Значения ΔH° и ΔS° для сорбции тория и урана были рассчитаны по наклону и пересечению графиков « $\ln K_d - 1/T$ ». Положительные значения ΔH° указывают на эндотермический характер процесса для обоих металлов, а снижение значения ΔG° с повышением температуры показывает, что сорбция более благоприятна при высокой температуре.

Исследования адсорбции NH_3 и H_2S на химически активных углях проводились при комнатной температуре с использованием гравиметрического метода адсорбции [71]. Адсорбционная способность NH_3 и H_2S в очень низком диапазоне относительного давления не зависела от расширения площади поверхности. Активные угли с меньшей площадью поверхности обычно поглощают больше этих паров, чем те, что имеют большую площадь поверхности. Это можно объяснить наличием меньших средних размеров микропор и большим количеством активных адсорбционных участков на низкой площади поверхности химически активных углей.

Вопросам термохимической активации различных материалов посвящен ряд работ Н. И. Богдановича, например [72, 73, 74, 75]. Показано, что вишневые косточки-отходы могут быть переработаны в качестве активных углей для электродного материала в суперконденсаторах [76]. КОН-активация этого предшественника при 800...900 °С является эффективным процессом получения углеродов с большой удельной поверхностью (1100...1300 м²/г), средним размером пор около 0,9...1,3 нм, что делает их доступными для ионов электролита, и проводимостью 1...2 см⁻¹.

В качестве адсорбента для удаления ионов Cu(II) из водных растворов использовали активные угли, полученные из скорлупы каштана и виноградных косточек [77]. Адсорбционные эксперименты проводились путем изменения начальной концентрации ионов металлов, температуры и pH; для анализа равновесных данных, полученных при различных условиях адсорбции, использовались изотермы Фрейндлиха и Ленгмюра. Установлено, что изотерма Фрейндлиха лучше соответствует данным равновесия, чем изотерма Ленгмюра.

Активные угли получали путем карбонизации апельсиновой кожуры и частичной газификации с CO_2 [78]. Кожура апельсина содержит значительное количество неорганических веществ, главным образом калия, кальция и фосфора. Газификация CO_2 катализируется калием и кальцием, в результате чего образуются угли с микропористой структурой. Термическая обработка до 900 °С нанесенными на апельсиновую кожицу активными углями дает угли с

высокоразвитой пористой структурой и значительным вкладом мезопор, обусловленным активирующим действием соединений калия.

Твердая оболочка абрикосовых косточек выбрана для получения эффективного и недорогого адсорбента для выделения золота из сточных вод [79]. Исследованы различные параметры адсорбции, такие, как доза адсорбента, размер частиц активного угля, pH и скорость перемешивания при адсорбции золота. Результаты показали, что при оптимальных условиях эксплуатации более 98 % золота адсорбируется на активном угле всего через 3 часа. Данные равновесной адсорбции хорошо описываются изотермами Фрейндлиха и Ленгмюра. Исследования десорбции золота проводили водным раствором смеси NaOH и органических растворителей при температуре окружающей среды. Количественное восстановление ионов золота возможно с помощью этого метода. Поскольку твердая скорлупа абрикосовых косточек выбрасывается в качестве отходов сельскохозяйственной и пищевой промышленности, приготовленный активный уголь, как ожидается, будет экономичным продуктом для извлечения ионов золота из сточных вод.

Активные угли были получены из кукурузных початков химической активацией фосфорной кислотой при 400 °C с использованием различных соотношений пропитки [80]. Полученные из кукурузных початков угли показали высокую адсорбционную способность к меди, особенно при низком pH.

Пористые углеродные продукты из кукурузных початков получены комбинированными методами активации [81]. Показано, что повышенная температура благоприятна для получения углеродных продуктов с высокой площадью поверхности и общим объемом пор; значения истинной плотности и пористости увеличиваются с увеличением температуры активации.

Серия активных углей получена из початков кукурузы путем химической активации $ZnCl_2$ [82]. Установлено, что температура 773 K является оптимальным условием получения углеродов высокой поверхностной площади с активацией $ZnCl_2$.

Фосфорсодержащие углеродные пористые материалы были получены пиролизом сахарозы в присутствии фосфорной кислоты при температуре 400 и 800 °С [83]. Показано, что фосфорсодержащие углеродные сорбенты обладают кислыми свойствами и характеризуются высокой катионообменной емкостью (до 5,9 ммоль/г). Образцы, синтезированные при 800 °С, имеют самое высокое содержание кислотных групп, а также фосфора и кислорода.

Активные угли с хорошо развитой микропористостью получали из древесины пихты, пропитанной небольшим количеством фосфорной кислоты (соотношение пропитки 1,5...4,5 мас.%) [84].

Для получения активных углей была проведена химическая активация яблочной мякоти фосфорной кислотой [85]. Изучено влияние температуры, времени замачивания, коэффициента пропитки и степени промывки. Максимальное развитие пористости наблюдалось при нагревании до 723 К плюс один час замачивания. Количество фосфорной кислоты, используемой на стадии пропитки, сильно влияло на пористую текстуру, причем микропоры преобладали при низких коэффициентах пропитки, в то время как более крупные количества фосфорной кислоты образовывали широкие микропоры и мезопоры.

Гетероатомное легирование углеродных материалов изменяет их химические и электронные свойства. Фосфорсодержащие углеродные материалы рассматриваются с акцентом на их получение, свойства и применение. Способы получения включают карбонизацию углеродного сырья соединениями фосфора, модификацию уже полученных углеродов и осаждение углерода и фосфора из газовой фазы [86]. Описаны методы преобразования органических волокон в высокопористые активные углеродные волокна (ACFs) с различными типами прекурсоров [87]. Производство ACFs включает в себя три этапа:

- 1) стабилизацию/предварительную обработку волокон-предшественников, таких, как полиакрилонитрил, пек, фенольная смола и целлюлозные волокна;
- 2) карбонизацию стабилизированных волокон;
- 3) активацию волокон с помощью физической или химической активации.

Рассматриваются механизмы, химические реакции, структурная эволюция и развитие пористости, которые происходят в этих процессах. Рассматриваются процессы модификации для создания АСFs с уникальными структурами и специфическими функциональными возможностями; перечислены основные производители АСF и коммерчески доступные продукты АСF [87].

В работе [88] дается обзор систем прекурсоров, их переработка и окончательная структура углеродных волокон, зависящая от прекурсоров, включая новые разработки. Обсуждаются следующие системы прекурсоров: сополимеры на основе полиакрилонитрила, пек, целлюлоза, лигнин, полиэтилен и новые синтетические полимерные прекурсоры.

Исследовано получение активных углеродных волокон из листьев ананаса с модификацией фосфорной кислотой методом неуглеродной активации и предварительной карбонизационной активационной обработки [89]. Наилучшая температура при активации волокнистых отходов по обоим процессам активации составляет 600 °С.

Углеродные волокна диаметром 8,1...12,7 мкм были получены с использованием коммерчески доступного мета-арамидного прекурсора после стадий окисления и карбонизации [90]. Процесс карбонизации проводился с использованием одноступенчатой процедуры в диапазоне 500...1100 °С. Выявлено влияние температуры на структуру и свойства углеродных волокон.

Оптимизирован процесс получения модифицированного полукокса с использованием фосфорной кислоты (H_3PO_4) в качестве активатора по методике расчета поверхности отклика [91]. Оценивалось влияние трех основных зависимых переменных: коэффициента пропитки, времени активации и температуры активации – на выход независимых переменных и йодное число.

В работах Юрьева Ю. Л. [92] показано, что из тонкомерной древесины можно получить ДУ стандартного качества. После активации водяным паром данный уголь имеет хорошо развитую поверхность с высокой пористостью [93, 94] и может являться сырьем для получения нанопористых сорбентов, производство которых растет быстрыми темпами [95, 96].

Использование нанопористых углеродных материалов представляется высокоперспективным для производства фильтров доочистки питьевой воды на установках высокой и средней мощности [97, 98, 99].

Эффективность доочистки питьевой воды от хлорсодержащих соединений является предметом пристального внимания научного сообщества [100]. Для этой цели целесообразным представляется применение различных марок АУ [101]. В то же время выбор конкретной технологии очистки во многом зависит от характеристик очищаемой воды [102].

В качестве фильтрующего материала Юрьев Ю. Л. и др. использовали АУ, полученный методом паровой активации ДУ с помощью вращающейся печи с Z-образной вставкой [103]. Пульсирующее давление в такой конструкции обеспечивается высокой степенью заполнения вставки (30...50 %) и соблюдением отношения длины каждого элемента зига к его диаметру в пределах 1,5...6,5 [103]. В условиях проведенных экспериментов это отношение составляло 2,6 (при значениях угла между зигами – 90° и угла естественного скоса материала – 15°). Зольность опытного образца АУ, полученного из тонкомерной березовой древесины, составляла 4,2 %, суммарный объем его пор составлял 3,1 см³/г, а активность по йоду 63 %. Для сравнения - промышленный уголь марки БАУ-А имел значения зольности, суммарного объема пор и активности по йоду 5,1 %; 2,8 см³/г и 62 %, соответственно.

1.4 Математическое моделирование активации угля

Математическое моделирование и оптимизация представляют собой совокупность фундаментальных математических методов, подразумевающих определение наилучших вариантов из ряда альтернатив. Эти методы позволяют избегать весьма затратного перебора всех возможных вариантов. Как известно, поиск оптимальных вариантов лежит в основе всей инженерной деятельности, которая, в свою очередь, ориентирована на выбор оптимальных, эффективных и доступных технических решений. Другим аспектом инженерной деятельности,

как известно, является нахождение способов повышения качества действующих систем [104, 105, 106, 107].

Моделью называют записанную языком математики совокупность знаний, об объекте исследования. Поэтому, можно сказать, что моделирование – это процесс замещения объекта исследования другим с целью получения знаний о важнейших свойствах оригинала по его модели. В случае, если результаты моделирования подтверждаются экспериментально, они могут служить основой для прогнозирования свойств и источником достоверной информации о процессах, протекающих в объектах исследования. В этом случае модель считается адекватной.

Сущность компьютерного моделирования - это изучение математической модели (ММ), построенной с помощью компьютеров, и реализуемое с помощью специальных алгоритмов. Эксперименты с моделями дают возможность глубокого изучения сути явлений и процессов, связанных с объектом изучения. Полнота получаемой в этом случае информации, как правило, недоступна чисто теоретическим или чисто практическим подходам.

Объекты изучения химической технологии, как правило, состоят из значительного количества взаимосвязанных подсистем. Между ними существуют отношения соподчиненности, классически представляемые в виде трехуровневых иерархических структур. На первом уровне обычно располагают типовые технологические процессы с соответствующим аппаратным оформлением (химические, гидродинамические, тепло-, массообменные и др.), а также локальные системы управления этими процессами. На втором уровне находятся производственные цеха, рассматриваемые как совокупности отдельных процессов, аппаратов и автоматизированных систем контроля и управления. Также к этому уровню относятся системы автоматизированного управления цехами в целом. Наивысший, третий, уровень устройства химико-технологического предприятия выражен системами организации, оперативного планирования, а также стратегического управления производством. Данный

уровень можно рассматривать как совокупность процессов деятельности всех цехов предприятия.

Компьютерное моделирование основывается на системном анализе. Поэтому исследования (моделирование) отдельных процессов протекающих на предприятии, должны быть объединены общей стратегией и направлены на повышение эффективности деятельности предприятия. Сущность системного анализа определяется его общей стратегией и рядом правил, применяемых для решения конкретной системной задачи. Принципы системного анализа заключаются в четкой формулировке цели исследования, четкой постановке задач и четком определении критериев эффективности найденных решений.

При детальной проработке стратегии намеченного исследования определяют этапы и направления, способствующие решению задач. Для этого организуют последовательное приближение и повторные циклы исследований на отдельных этапах, придерживаясь принципа вторичности анализа и первичности синтеза в решении составных частей задач.

Система – это объект, находящийся во взаимодействии с внешней средой и обладающий сложным внутренним строением. Как правило, система характеризуется большим числом элементов, или составных частей. Эти представления лежат в основе системного анализа. Элементом системы называют самостоятельную и предположительно неделимую единицу. Все существующие элементы системы и связи между ними представляют собой структуру системы. Элементы системы могут осуществлять взаимодействие как между собой, так и с окружающей средой посредством материальных, энергетических либо информационных процессов. Разбиение системы на подсистемы позволяет раскрыть ее структуру и независимо изучать разные уровни ее организации. Количество элементов и связей, число уровней иерархии и объем информации, циркулирующий в системе, определяет сложность ее структуры. Одной из главных характеристик системы является алгоритм ее функционирования, который направлен на достижение цели технологического процесса.

С помощью математических моделей проводится формализация системы. При этом происходит отображение связей между входными управляющими и возмущающими воздействиями, параметрами состояния системы и ее выходными параметрами.

Сложная система, как правило, формализуется как детерминированная стохастическая модель. Задачи компьютерного моделирования, оптимизации, управления и проектирования химико-технологических процессов в масштабе цеха и выше обычно решаются при использовании достижений системного анализа. Сущность системного подхода заключается в том, что данные, получаемые в лабораторных исследованиях и на опытно-промышленных линиях, накапливаются и используются при построении модели технологической системы. В свою очередь разработанная модель после этого применяется для оптимизации производственных процессов.

С помощью метода компьютерного моделирования исследователь получает возможность проектировать модель реального объекта (процесса) и проводить с этой моделью различные эксперименты. Критерием сходства построенной модели и объекта исследования является степень изоморфизма. У изоморфных моделей ярко выражено четкое соответствие между их элементами и элементами моделируемого объекта. Также для изоморфных моделей сохраняются точные характеристики взаимодействия между элементами моделируемого объекта.

Основой успешного компьютерного моделирования представляется кропотливое проектирование моделей с последовательным продвижением от простых к более сложным формам модели (т.е. более точно отражающим оригинальный объект или процесс). В определении отправной точки процесса совершенствования модели, а также уточнения ее деталей важнейшую роль играют аналогии и ассоциации с хорошо изученными (и смоделированными) структурами. При моделировании химико-технологического процесса необходимо глубоко изучить существующую проблему, проанализировать ее, выделить ее отличительные черты, выдвинуть гипотезы, характеризующие

систему, а затем обрабатывать модель, совершенствовать ее до тех пор, пока она не станет давать полезные для практики результаты.

При изучении сложных химико-технологических процессов практически невозможно учесть всё многообразие действующих факторов: некоторые из них являются существенными, другими же можно пренебречь. В этом случае конструируется модель объекта исследования. Процесс компьютерного моделирования подразумевает наличие трех частей: системы (объекта), математической модели и компьютерных программ, реализующих алгоритмы решения уравнений модели [108]. Классическая схема компьютерного моделирования предполагает ведение единого процесса построения и исследования модели. Схема такого процесса представлена на рисунке.

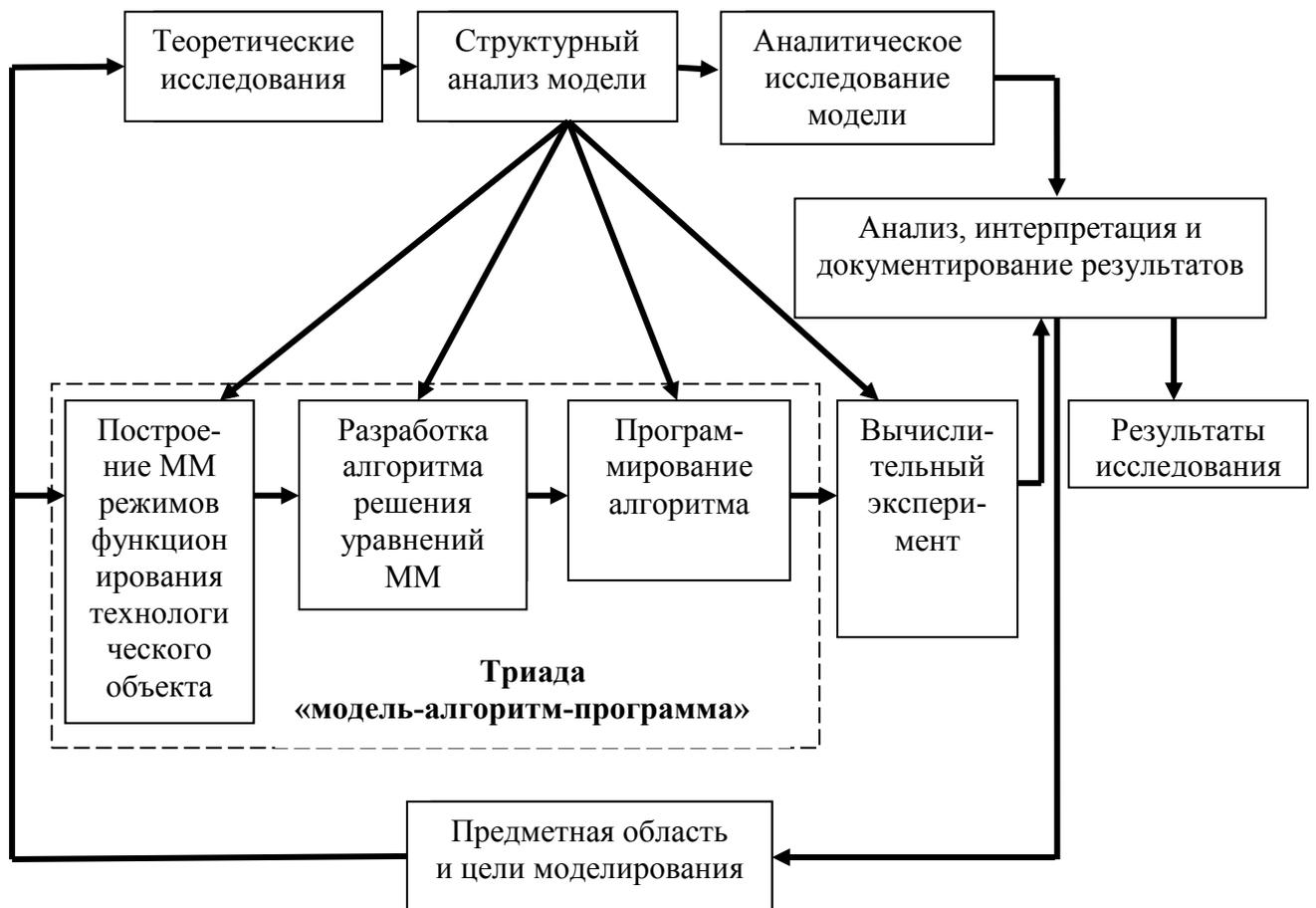


Рисунок 1.1 – Схема организации процесса компьютерного моделирования

Основными этапами процесса компьютерного моделирования являются:

- идентификация: установление границ объекта, ограничений и критериев эффективности его функционирования;
- формализация и построение модели: абстрагирование, переход от реального объекта к некоторой логической схеме;
- подготовка, отбор и представление в соответствующей форме данных для построения модели;
- разработка моделирующего алгоритма (и его программное оформление);
- оценка адекватности разработанной модели;
- стратегическое планирование эксперимента;
- тактическое планирование проведения отдельных серий испытаний, предусмотренных планом эксперимента;
- экспериментирование посредством осуществления имитации для получения необходимых данных и оценки чувствительности метода;
- интерпретация выводов по полученным данным;
- практическое применение результатов моделирования;
- описание хода процесса и его результатов.

На первом этапе построения модели выбирается «эквивалент» исследуемого объекта. Эквивалент должен отражать важнейшие свойства объекта, закономерности его функционирования, а также связи, существующие между его элементами.

На втором этапе разрабатывается метод расчета сформулированной математической задачи или моделирующего алгоритма, представляющего собой совокупность формул, по которым ведутся вычисления, и логических условий, позволяющих установить нужную последовательность применения этих формул. Вычислительные алгоритмы не должны искажать основные свойства модели и, следовательно, исходного технологического объекта, должны быть экономичными и адаптированными к особенностям решаемых задач и используемых компьютеров [109].

На третьем этапе создается программа для реализации разработанного моделирующего алгоритма – компьютерная модель. В процессе исследования реальных систем часто приходится уточнять модели, что влечет за собой перепрограммирование моделирующего алгоритма, иначе процесс моделирования не будет эффективным, если не обеспечить его гибкости. Для этой цели можно использовать формальные схемы, описывающие классы математических моделей из определенной предметной области, поскольку программировать тогда нужно функционирование данной схемы, а не описываемые ею частные модели.

Создание адекватной исходному технологическому объекту триады «модель – алгоритм – программа» позволяет проводить разнообразные «опыты», дающие все требуемые качественные и количественные свойства и характеристики объекта. Процесс компьютерного моделирования сопровождается улучшением и уточнением по мере необходимости всех звеньев триады.

Вычислительный эксперимент подразумевает выполнение компьютерных расчетов и получение необходимой для пользователя информации, точность которой определяется достоверностью модели, алгоритма и компьютерной программы. Написанная программа проверяется с помощью тестовых расчетов, которые также необходимы для тестирования математической модели на адекватность её исследуемому объекту.

При прогнозировании с помощью компьютерной модели предсказывается поведение объекта в таких условиях, когда проведение эксперимента нецелесообразно или невозможно [110].

Технология компьютерного моделирования является одним из наиболее эффективных способов исследования процесса функционирования сложных систем. С ее помощью возможно проведения исследований на всех этапах технологического процесса, в том числе изучение предметной области, выделение проблемной ситуации и проведение компьютерных экспериментов для изучения поведения системы.

В технологии компьютерного моделирования можно выделить два основных аспекта:

- методологический, который предполагает выявление закономерностей, применение которых позволяет находить наиболее эффективные и экономичные приемы компьютерного моделирования;
- прикладной, который подразумевает достижение практически полезных результатов.

В случае, если исходная задача может быть решена аналитически, необходимость в проведении компьютерного моделирования отсутствует. Критерием эффективности исследовательской работы служит соотношение стоимости проделанной работы и значимости найденных результатов.

Методом многомерного регрессионного анализа и компьютерным моделированием с использованием программных пакетов «Mathcad», «Mathematica», «Maple», «Statistica», «MATLAB» были получены регрессионные уравнения – полиномы первой и второй степеней, отражающие зависимость основных показателей (Y_i), в частности адсорбционной активности по йоду, от величины параметров (X_j) активации угля, с целью их оптимизации и последующего использования при разработке систем для эффективного управления и автоматизации разработанной технологии.

Результаты анализа научной и патентной информации по теме диссертационной работы показывают, что не ослабевает интерес к изучению и решению проблем переработки растительного сырья методом пиролиза. Исследователей и изобретателей интересует как классический, так и низкотемпературный пиролиз (торрефикация). Всё больше работ посвящается торрефикации такого сырья, как отходы сельского хозяйства. Особенно это касается стран, слабо обеспеченных ресурсами минерального топлива.

Пиролиз древесины разных пород, направленный на получение древесного угля, постоянно развивается. В то же время, как выяснилось, слабо исследованы

такие процессы, как пиролиз осиновой древесины и дальнейшая переработка получаемого угля. Для России исследования в этом направлении имеют высокую актуальность в связи с огромными, но слабо используемыми запасами осиновой древесины.

2 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Проведение пиролиза осиновой древесины

Установка для пиролиза состоит из вращающегося редуктора, муфельной печи с контролируемой температурой обогрева, вращающейся реторты и коммуникаций для отвода и конденсации ПГС (рисунок 2.1).

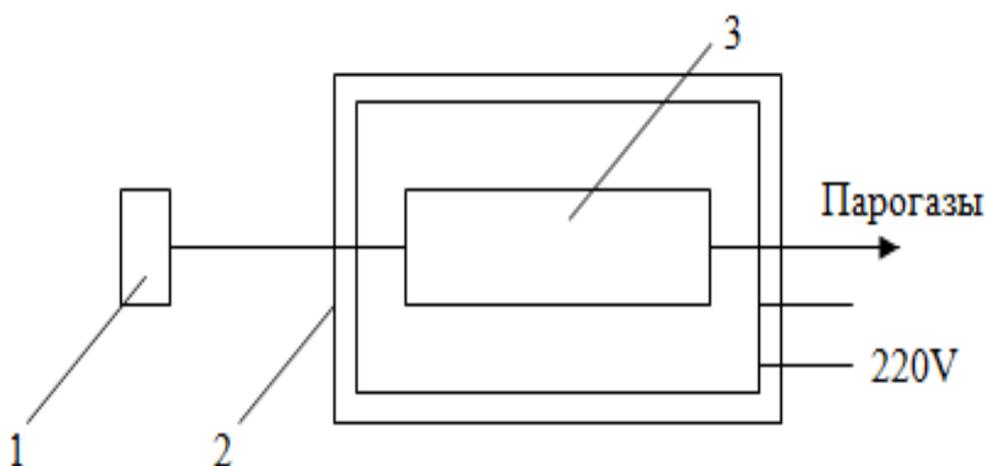


Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки для пиролиза:

1 – редуктор, 2 – муфельная печь, 3 – реторта

Так как при пиролизе мягколиственной древесины в аппаратах с внешним обогревом рекомендуется использовать скорости нагрева $10...35\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$, то в проведенных опытах применялись именно эти скорости. Исходя из данных, имеющих в литературе по режиму пиролиза, нами были выбраны следующие диапазоны действующих факторов: температура процесса от 400 до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительность от 20 до 40 минут. В каждом опыте определяли выход древесного угля, содержание нелетучего углерода, суммарный объем пор, кажущуюся плотность и адсорбционную активность по йоду [111].

При определении закономерностей процессов пиролиза и разработке технологических режимов применялись математические методы планирования эксперимента. Для получения адекватных математических моделей с учетом ранее проведенных исследований был выбран план ПФЭ 2^2 , состоящий из

четырёх опытов. Все опыты дублировались. Матрица планирования эксперимента представлена в таблице; приняты следующие обозначения:

X_1 – температура пиролиза;

X_2 – продолжительность процесса;

Y_1 – выход ДУ, %;

Y_2 – содержание НУ, %;

Y_3 – суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$;

Y_4 – кажущаяся плотность, $\text{г}/\text{см}^3$;

Y_5 – активность по йоду, %.

Таблица 2.1 – Матрица планирования эксперимента по пиролизу

№ опыта	X_1	X_2	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
1	+1	+1					
2	+1	-1					
3	-1	+1					
4	-1	-1					

Обработка данных проводилась с использованием общепринятых методик и ППП “Excel”. Схема дисперсионного и регрессионного анализов результатов эксперимента, когда каждый опыт в матрице планирования повторялся два раза, имеет общий вид: в каждой строчке матрицы планирования определяется среднее значение измеряемой величины по двум параллельным опытам и дисперсия S_i^2 . Проверялась однородность выборочных дисперсий по критерию Кохрена [112]. Для этого составлялось отношение максимальной дисперсии к сумме всех дисперсий.

Полученные значения сравнивались с табличными: $G_T(f_1, f_2)$, где $P = 0,05$, $f_1 = n - 1$, $f_2 = N$. Однородность дисперсий представлялась неравенством $G < G_T$.

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^N S_i^2} \quad (2.1)$$

Так как исследовалась ортогональная матрица независимых переменных, при расчетах коэффициентов регрессии пользовались формулой:

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n x_{ij} y_i \quad (2.2)$$

Полученные регрессионные уравнения имели следующий вид:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 \quad (2.3)$$

Значимость коэффициентов модели определяли по критерию Стьюдента. Незначимые коэффициенты отсеивались из уравнения регрессии. Ввиду ортогональности матрицы планирования остальные коэффициенты не приходилось пересчитывать. Адекватность уравнения регрессии эксперименту проверялась по критерию Фишера, при этом выполнялось условие: $F_p < F_T$.

Используемые в работе методы позволили в проводимых исследованиях моделировать процесс получения древесных углей из березовой щепы различного качества, исследовать их свойства и строение и провести обобщение полученных результатов [113].

Содержание нелетучего углерода определяли согласно ГОСТ 7657-84 [114], адсорбционную активность по йоду – согласно ГОСТ 6217-74 [115], массовую долю золы – согласно ГОСТ 12596-67 [116].

2.2 Проведение активации осинового древесного угля

Установка активации (рисунок 2.2) состоит из вращающейся зигзагообразной реторты, перистальтического насоса, муфельной печи, пароперегревателя, электропривода и коммуникаций для подвода активирующего агента и отвода и анализа газов активации.

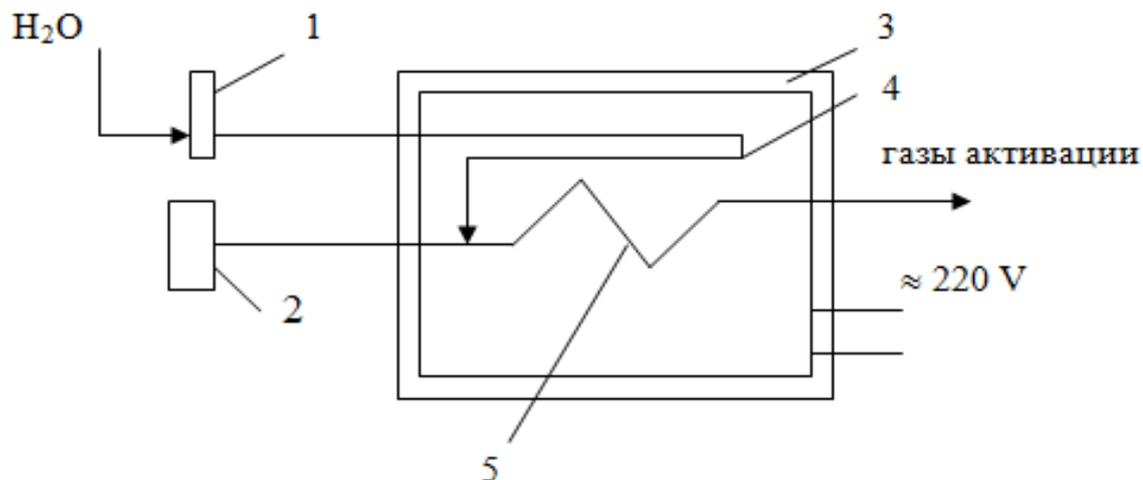


Рисунок 2.2 – Схема лабораторной установки для активации:

- 1 – насос-дозатор воды, 2 – редуктор, 3 – муфельная печь,
4 – пароперегреватель, 5 – реторта

Зигзагообразная реторта выполнена вместе с пароперегревателем из нержавеющей стали. Подача воды в пароперегреватель осуществлялась с помощью дозирующего перистальтического насоса в зависимости от выбранного соотношения пар – уголь. Реторта обогревалась кондуктивным методом и имела зигзагообразные каналы для перемещения материала с отношением длины зига к диаметру, равным трем, при пульсирующем давлении в канале [113].

Реторта с рассчитанной навеской ДУ помещалась в муфельную печь, нагретую до температуры активации. Реторта приводилась во вращательное движение с помощью электропривода со скоростью около 6 об/мин. Далее включался насос-дозатор, регулирующий подачу воды в пароперегреватель, из которого перегретый пар поступал на активацию. Газы активации отбирались на анализ. Прошедший активацию материал выгружался из реторты, взвешивался и анализировался по методикам.

Факторами активации были приняты продолжительность активации, температура активации, расход водяного пара.

При определении закономерностей процесса активации и разработке технологических режимов применялись математические методы планирования

эксперимента. Определение адсорбционной активности по мелассе и метиленовому синему проводили согласно ГОСТ 4453–74 [117], суммарный объем пор по воде – по методике [118].

Методика статистической обработки полученных результатов

Методика определения закономерностей процессов активации предусматривает использование математических методов планирования эксперимента. Для получения адекватных моделей процесса активации был выбран план ПФЭ 2^3 , состоящий из восьми опытов. Все опыты дублировались. Обработка данных проводилась с использованием общепринятых методик и ППП «Excel». Схема дисперсионного и регрессионного анализов результатов эксперимента, когда каждый опыт в матрице планирования повторялся два раза, имеет общий вид: в каждой строчке матрицы планирования определяется среднее значение измеряемой величины по двум параллельным опытам.

Так как исследовалась ортогональная матрица независимых переменных, при расчетах коэффициентов регрессии пользовались формулой

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n x_i y_i \quad (2.4)$$

Полученное регрессионное уравнение имело вид:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3. \quad (2.5)$$

Значимость коэффициентов модели определяли по критерию Стьюдента. Незначимые коэффициенты отсеивались из уравнения регрессии. При этом ввиду ортогональности матрицы планирования остальные коэффициенты не приходилось пересчитывать [113]. Адекватность уравнения регрессии эксперименту проверялась по критерию Фишера, при этом выполнялось условие: $F_p < F_T$.

Используемые в работе методы позволяют обработать экспериментальные данные по активации древесного угля, исследовать его свойства и строение, провести обобщение полученных результатов.

2.3 Методы изучения структуры угля

Определение удельной поверхности угля

Уравнение Брунауэра, Эммета и Теллера (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 [119, 120].

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 [120]. Но, несмотря на все указанные допущения, уравнение БЭТ позволяет довольно точно определять удельную поверхность из изотерм II и IV типов.

$$A = \frac{A_{\infty} C \rho / \rho_s}{(1 - \rho / \rho_s)(1 + (C - 1)\rho / \rho_s)}, \quad (2.6)$$

где A_{∞} – емкость одного адсорбционного монослоя, зависящая от геометрии молекул и определяемая площадью, которую занимает одна молекула в насыщенном монослое;

ρ / ρ_s – относительное давление пара (p – равновесное давление пара, p_s – давление насыщенного пара);

C – константа, характеризующая энергию взаимодействия в адсорбционном слое.

Распределение микропор по размерам

Метод Хорвата – Кавазое (ХК) (Horvath – Kawazoe, НК) позволяет рассчитать распределение микропор по размерам по области низких давлений на изотерме. Этот метод выражает зависимость потенциала адсорбции щелевидных пор от ширины пор по уравнению

$$RT \ln(\rho / \rho_0) = K \frac{N_s A_s + N_a A_a}{\sigma^4 (1 - d)} \left[\frac{\sigma^4}{3(1 - d/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(1 - d/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d/2)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d/2)^9} \right], \quad (2.7)$$

где K – число Авогадро;

N_s – число атомов на единице поверхности адсорбента;

A_s и A_a – задаются формулами

$$A_s = \frac{6\pi c^2 a_s a_a}{a_s / X_s + a_a / X_a}, \quad (2.8)$$

$$A_a = \frac{3mc^2 \alpha_a X_a}{2}. \quad (2.9)$$

Здесь N_a – число молекул на единице поверхности адсорбата,

m – масса электрона,

c – скорость света, α_s – поляризационная способность адсорбента,

α_a – поляризационная способность адсорбата,

X_s – магнитная восприимчивость адсорбента,

X_a – магнитная восприимчивость адсорбата,

$(l - d)$ – эффективная ширина поры,

$$d = d_s + d_a,$$

d_s – диаметр молекулы адсорбента,

d_a – диаметр молекулы адсорбата,

l – расстояние между двумя слоями адсорбента,

$$\sigma = 0,858d/2.$$

Метод ХК применяют следующим образом: выбирают эффективную ширину микропор и по уравнению Дубинина – Радушкевича рассчитывают соответствующие p/p_0 . Из изотермы адсорбции определяют величину адсорбции, соответствующую каждому значению p/p_0 :

$$\lg W = \lg W_0 - D \left[\lg \frac{\rho^0}{\rho} \right]^2, \quad (2.10)$$

где $D = B(T / \beta)^2$.

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.

Согласно уравнению (2.10), график Дубинина – Радужкевича, т. е. зависимость lgW от $[lg(p_0/p)]^2$, должен иметь вид прямой, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный логарифму общего объема микропор W_0 . По наклону этой прямой можно определить величину B/β^2 .

Затем берут производную отношения объема адсорбированного газа к общему объему (W/W_0) по эффективной ширине поры и получают распределение микропор по размерам.

Метод расчета распределения пор по размерам

в пористом материале по изотермам адсорбции или десорбции

Расчеты производили по методу Баррета – Джойнера – Халенды (ВЖХ). Если начальное относительное давление (P/P_0) близко к 1, все поры заполнены жидкостью. В самых крупных порах радиуса r_{p1} присутствует физически адсорбированный слой молекул азота толщиной t_1 . Внутри этого слоя имеются капиллярные каналы радиуса r_m , через которые при снижении P/P_0 происходит испарение. Соотношение между объемом пор V_{p1} и объемом внутренних капилляров V_m (по Кельвину) представляется уравнением:

$$V_{p1} = \frac{V_{m1} r_{p1}^2}{r_{m1}^2}. \quad (2.11)$$

При снижении относительного давления с поверхности десорбируется объем V_1 . В этот объем жидкости входит не только та жидкость, которая заполняла самые крупные поры, но также и некоторое количество жидкости за счет снижения толщины физически адсорбированного слоя на величину Δt_1 . За счет такого уменьшения относительного давления изменение толщины слоя составляет в среднем $\Delta t_1/2$. Объем самых крупных пор можно выразить как

$$V_{p1} = V_1 \left(\frac{r_{p1}}{r_{m1} + \frac{\Delta t_1}{2}} \right)^2. \quad (2.12)$$

При последующем снижении относительного давления до $(p/p_0)_3$ объём десорбированной жидкости составит из жидкости, заполнявшей поры следующего (менее крупного) размера, и жидкости, образовавшейся за счёт дальнейшего снижения толщины физически адсорбированного слоя из самых крупных пор. Этот объём жидкости можно выразить:

$$V_{p2} = \left(\frac{r_{p2}}{r_{m2} + \frac{\Delta t_2}{2}} \right)^2 (V_2 - V_{\Delta t_2}). \quad (2.13)$$

Объём $V_{\Delta t_2}$ можно выразить как

$$V_{\Delta t_2} = \Delta t_2 A_{C1}, \quad (2.14)$$

где A_{C1} – это площадь уже опорожненных пор, из которых физически адсорбированный газ десорбировался. Уравнение (2.13) можно обобщить для любой последующей стадии десорбции:

$$V_{\Delta t_n} = \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{Cj}. \quad (2.15)$$

Сумма в уравнении (2.15) – это суммарная средняя площадь опорожнившихся за счет десорбции пор. Подстановка общего значения $V_{\Delta t_n}$ в уравнение (2.15) позволяет провести расчет объема пор при различных относительных давлениях.

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{Kn} + \frac{\Delta t_n}{2}} \right)^2 \left(\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{Cj} \right). \quad (2.16)$$

Поскольку площадь Ac для любого размера пор не является постоянной величиной, а изменяется с каждым уменьшением P/P_0 , ее следует оценить. Площадь каждой поры A_p – величина постоянная, и ее можно рассчитать из объема поры, если принять за основу цилиндрическую геометрию пор:

$$A_p = \frac{2V_p}{r_p}. \quad (2.17)$$

Теперь, поскольку для каждого шага процесса десорбции известно значение A_p , площадь пор можно накопительно суммировать. По методу ВЖН рассчитывается ΣAc_j для каждого шага изменения давления следующим образом.

Предполагается, что все поры, освободившиеся от конденсата при снижении относительного давления имеют средний радиус r , рассчитанный из полученных по уравнению Кельвина наибольшего и наименьшего значений радиусов на шаг снижения P/P_0 . Средний радиус капилляров рассчитывается как

$$\bar{r}_c = \bar{r}_p - t_{\bar{r}}, \quad (2.18)$$

где $t_{\bar{r}}$ – это адсорбированный слой для пор среднего радиуса для данного шага снижения относительного давления и рассчитывается из уравнения. (2.20). Значение c в уравнении (2.15) вычисляется по уравнению

$$c = \frac{\bar{r}_c}{\bar{r}_p} = \frac{\bar{r}_p - t_{\bar{r}}}{\bar{r}_p}. \quad (2.20)$$

Уравнение (2.16) теперь можно использовать совместно с уравнением (2.20) для наилучшего расчета распределения пор по размерам. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота описано в [121].

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Пиролиз тонкомерной древесины

В основной части диссертации рассматриваются вопросы технологии пиролиза осиновой древесины, изучается влияние качества сырья и технологических факторов на выход и технические характеристики древесного угля, полученного из тонкомерной и спелой осиновой древесины.

Предлагаемая технология получения углеродных материалов (УМ) из осиновой древесины на первой стадии предусматривает проведение пиролиза в реторте с внешним обогревом. Основными факторами, влияющими на процесс пиролиза и качество получаемого древесного угля, являются температура (X_1) и продолжительность процесса пиролиза (X_2). Поэтому было изучено влияние этих факторов на выход и свойства древесных углей из тонкомерной и спелой осиновой древесины. На основании ранее проведенных исследований и изучения патентной и научно-технической информации сделан вывод, что продолжительность пиролиза образцов древесины должна составлять 20 или 40 мин при температуре 400, 500, 600 и 700 °С.

Так как основной объем промышленного ДУ производится в интервале конечной температуры пиролиза 500...600 °С, особое внимание было уделено именно этому диапазону, но для изучения степени влияния действующих факторов исследования проводились и в соседних диапазонах температур - 400...500 °С и 600...700 °С. Для исследования брались образцы спелой и тонкомерной осиновой древесины.

В качестве функций отклика были приняты следующие:

- Y_1 – выход угля, %;
- Y_2 – содержание нелетучего углерода, %;
- Y_3 – суммарный объем пор, см³/г;
- Y_4 – кажущаяся плотность, г/см³;
- Y_5 – активность по йоду, %.

В каждом опыте определялась и зольность полученного угля.

Обработка данных позволила адекватные модели процесса пиролиза. В таблице 3.1 приведены технические характеристики древесных углей, полученных из тонкомерной осиновой древесины.

Таблица 3.1 – Характеристики древесного угля, полученного из тонкомера

Факторы пиролиза		Показатели				
Температура, °С	Продолжи- тельность, мин	Выход, %	Содержание НУ, %	Суммарный объем пор, см ³ /г	Кажущаяся плотность, г/см ³	Активность по йоду, %
X ₁	X ₂	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅
400	20	26,1	74	2,8	0,29	4
400	40	24	77	2,5	0,28	4
500	20	21,9	82	3,5	0,24	10
500	40	20,7	84	3,1	0,23	11
600	20	19,1	85	3,4	0,23	18
600	40	18,6	87	2,9	0,22	18
700	20	17,8	87	2,8	0,25	18
700	40	17	88	2,1	0,25	18

После обработки данных были найдены коэффициенты уравнений регрессии, которые проверялись на значимость с помощью критерия Стьюдента. Затем были получены и проверены на адекватность регрессионные уравнения.

Обработка результатов показала следующие зависимости для выхода и свойств древесного угля из тонкомерной осиновой древесины:

– в диапазоне 400...500 °С $Y_1=42,53-0,038X_1-0,083X_2;$

– в диапазоне 500...600 °С $Y_1=34,83-0,025X_1-0,043X_2;$

– в диапазоне 600...700 °С $Y_1=28,53-0,015X_1-0,033X_2.$

Из уравнений видно, что в данном интервале выбранных температур оба фактора оказывают значимое влияние на выход ДУ, причем их влияние постепенно ослабевает, что видно из рисунка 3.1.

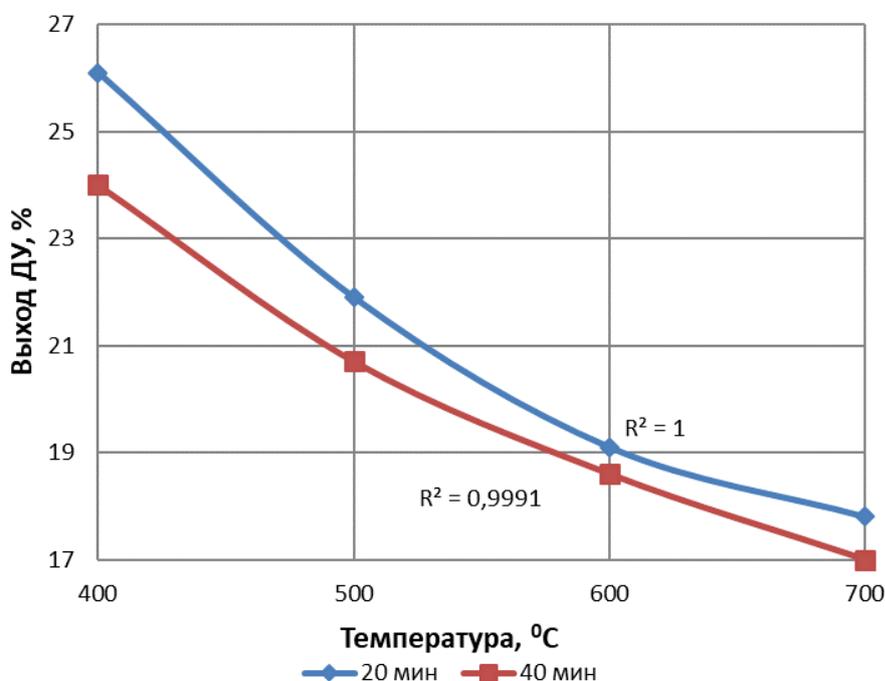


Рисунок 3.1 – Зависимость выхода ДУ от конечной температуры пиролиза при его различной продолжительности

Для содержания нелетучего углерода в ДУ зависимости следующие:

- в диапазоне 400...500 °C $Y_2=41,75+0,075X_1+0,13X_2$;
- в диапазоне 500...600 °C $Y_2=65+0,03X_1+0,1X_2$;
- в диапазоне 600...700 °C $Y_2=74,75+0,015X_1+0,075X_2$.

На содержание нелетучего углерода в ДУ, полученном из тонкомерной древесины осины, оказывает влияние как конечная температура пиролиза, так и его продолжительность. С увеличением конечной температуры пиролиза влияние температуры и продолжительности снижается, что показано на рисунке 3.2.

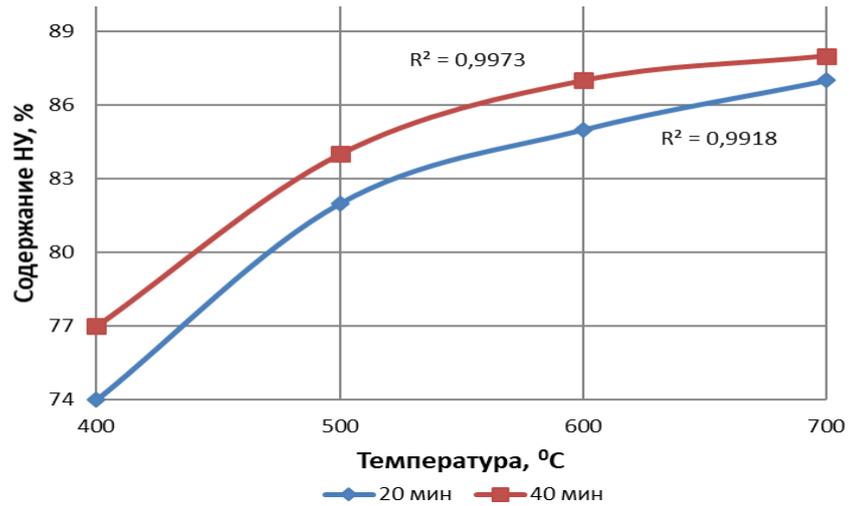


Рисунок 3.2 – Зависимость содержания нелетучего углерода ДУ от конечной температуры пиролиза при различной его продолжительности
Для суммарного объема пор:

– в диапазоне 400...500 °C $Y_3=0,58+0,01X_1-0,018X_2$;

– в диапазоне 500...600 °C $Y_3=4,73-0,002X_1-0,023X_2$;

– в диапазоне 600...700 °C $Y_3=8,25-0,01X_1-0,03X_2$.

Зависимость влияния температуры процесса пиролиза на величину суммарного объема пор показана на рисунке 3.3. Подъем температуры до примерно 500 °C приводит к росту суммарного объема пор. В диапазоне 500...550 °C эта величина остается максимально высокой, после чего снижается.

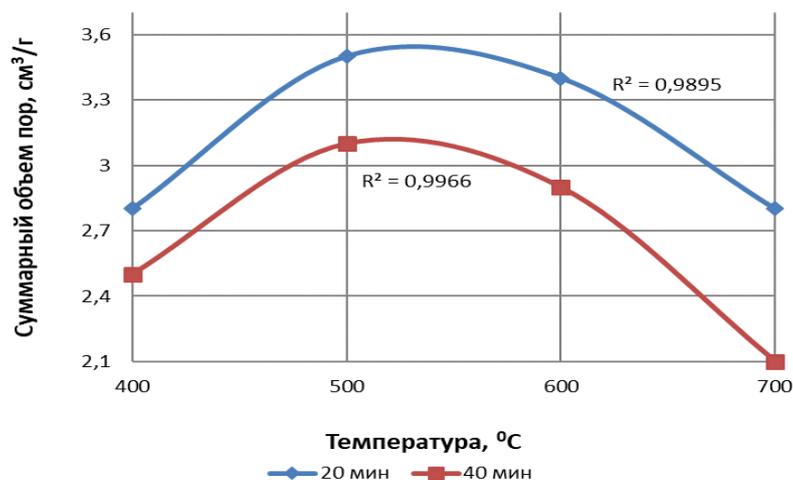


Рисунок 3.3 – Зависимость суммарного объема пор в ДУ от конечной температуры пиролиза при различной его продолжительности

Для кажущейся плотности угля:

- в диапазоне 400...500 °С $Y_4=0,49-0,001X_1$;
- в диапазоне 500...600 °С $Y_4=0,3$;
- в диапазоне 600...700 °С $Y_4=0,083$.

По мере увеличения конечной температуры процесса пиролиза наблюдается снижение кажущейся плотности угля (рисунок 3.4), которая имеет минимальное значение в диапазоне температур 500...550 °С. При дальнейшем увеличении температуры кажущаяся плотность угля возрастает. Этот факт объясняется структурной перестройкой углеродной матрицы и переходом ее из сравнительно рыхлой в более упорядоченную (следовательно, в более термоустойчивую) структуру.

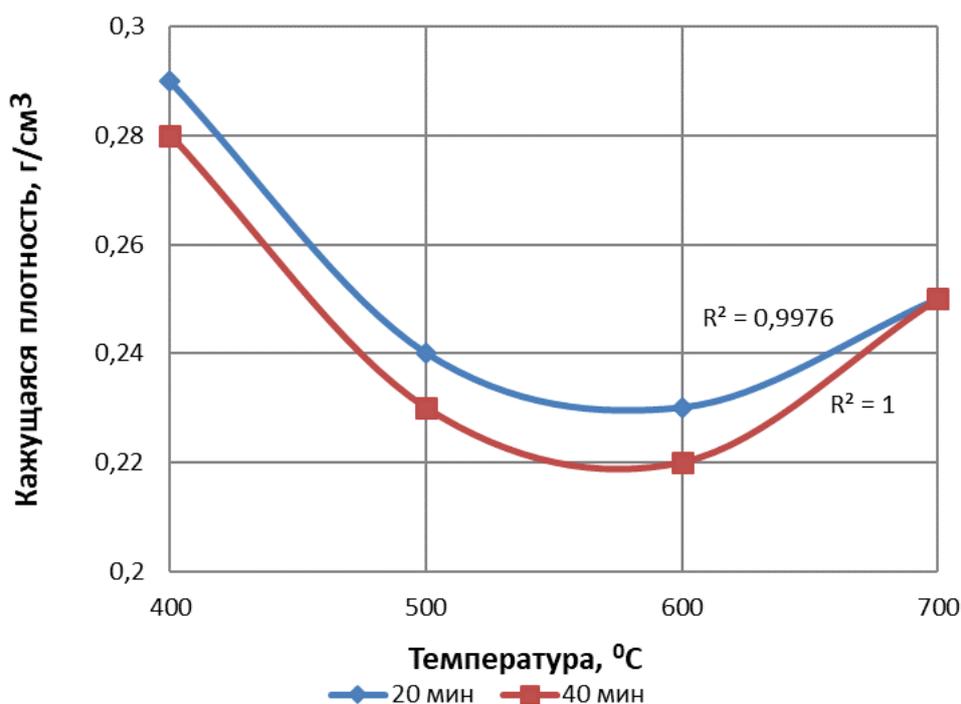


Рисунок 3.4 – Зависимость кажущейся плотности ДУ от конечной температуры пиролиза при различной его продолжительности

Для адсорбционной активности по йоду:

- в диапазоне 400...500 °С $Y_5=-22,75+0,065X_1+0,025X_2$;
- в диапазоне 500...600 °С $Y_5=-27,75+0,075X_1+0,025X_2$;
- в диапазоне 600...700 °С $Y_5=18$.

Адсорбционная активность по йоду определяет степень развития открытой микропористости (рисунок 3.5). С увеличением температуры пиролиза активность осинового ДУ по йоду увеличивается, но остается невысокой, поскольку при пиролизе практически отсутствует активация, сопровождающаяся выгоранием смоляных перегородок и раскрытием всей первичной пористой структуры осинового угля. Наблюдаемое повышение активности осинового угля по йоду с ростом конечной температуры пиролиза, таким образом, может происходить только за счет термической активации, на что указывают и другие исследователи [122].

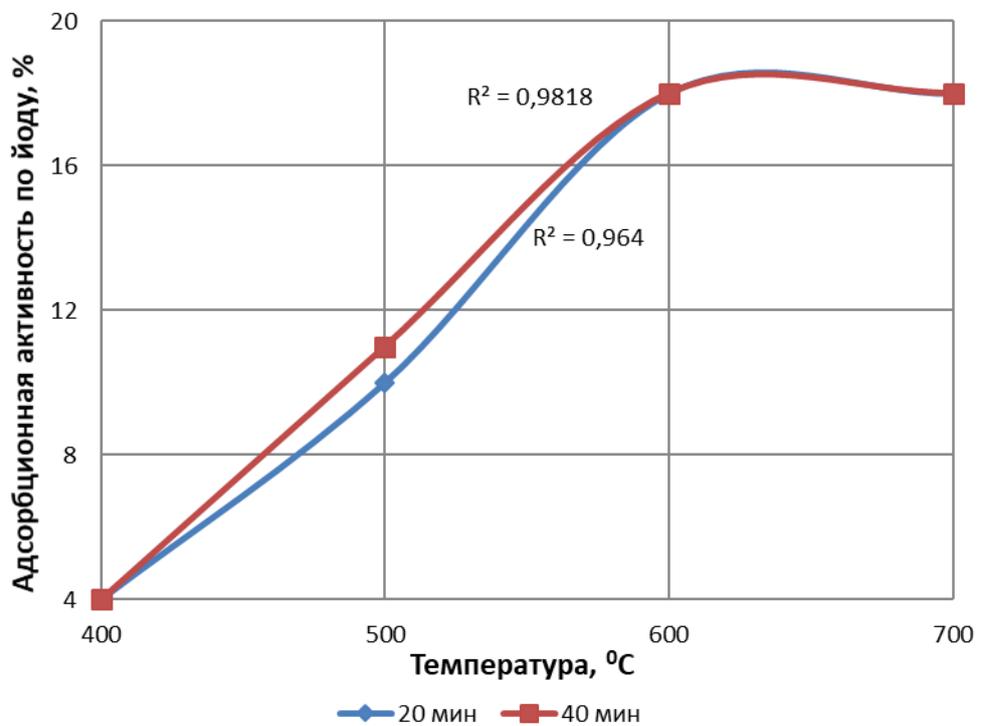


Рисунок 3.5 – Зависимость адсорбционной активности по йоду от конечной температуры пиролиза при различной его продолжительности

По результатам проведенного нами эксперимента дополнительно можно отметить, что зольность осинового угля, полученного из тонкомерной древесины, в выбранном диапазоне действующих факторов находится в пределах 2,1...3,2 %.

3.2 Пиролиз спелой древесины

В таблице 3.2 приведены технические характеристики древесных углей, полученных из спелой осиновой древесины. После обработки полученных данных были найдены и проверены на значимость коэффициенты уравнений регрессии. Далее были получены и проверены на адекватность регрессионные уравнения.

Таблица 3.2 – Характеристики древесного угля,
полученного из спелой древесины осины

Факторы пиролиза		Показатели				
Температура, °C	Продолжи- тельность, мин	Выход, %	Содержание НУ, %	Суммарный объем пор, см ³ /г	Кажущаяся плотность, г/см ³	Активность по йоду, %
X ₁	X ₂	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅
400	20	30,4	76	1,4	0,22	3
400	40	25,9	79	1,4	0,22	5
500	20	24	82	1,8	0,18	8
500	40	21,2	85	1,6	0,2	8
600	20	20,1	87	1,7	0,19	13
600	40	18,9	89	1,5	0,21	13
700	20	17,8	90	1,2	0,23	14
700	40	17,3	92	1,1	0,25	14

Для ДУ, полученных из спелой осиновой древесины в узких интервалах температур пиролиза, получены следующие зависимости.

Для выхода ДУ из спелой осиновой древесины:

– в диапазоне 400...500 °С $Y_1=55,83-0,056X_1-0,18X_2$;

– в диапазоне 500...600 °С $Y_1=41,1-0,031X_1-0,1X_2$;

– в диапазоне 600...700 °С $Y_1=32,48-0,02X_1-0,043X_2$.

Сопоставление зависимостей для сравнительно узких диапазонов температур выявило, что влияние конечной температуры пиролиза и продолжительности проведения процесса на выход ДУ ослабевает с ростом температуры, что связано с повышением термоустойчивости образующейся углеродной матрицы (рисунок 3.6)

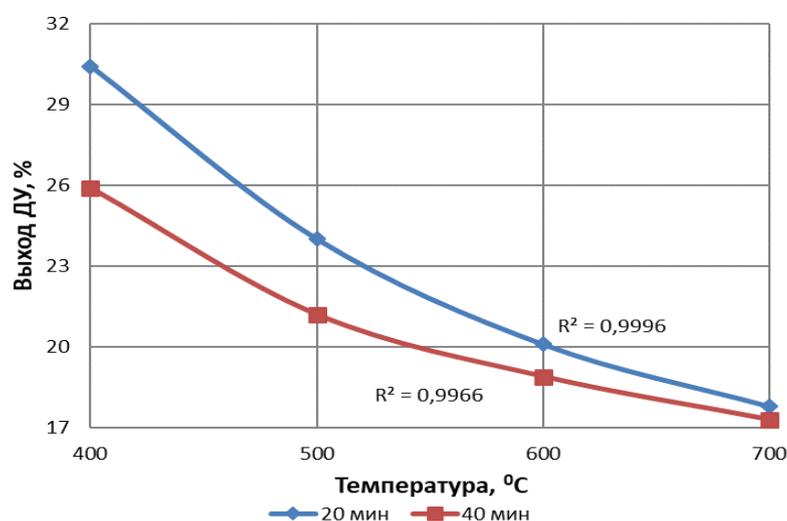


Рисунок 3.6 – Зависимость выхода ДУ от конечной температуры пиролиза при различной его продолжительности

Для содержания нелетучего углерода в ДУ:

– в диапазоне 400...500 °С $Y_2=49+0,06X_1+0,15X_2$;

– в диапазоне 500...600 °С $Y_2=57,25+0,045X_1+0,13X_2$;

– в диапазоне 600...700 °С $Y_2=67+0,03X_1+0,1X_2$.

На содержание нелетучего углерода в ДУ, полученном при конечной температуре до 700 °С, основное влияние оказывает продолжительность пиролиза, однако повышение температуры проведения процесса снижает это влияние (рисунок 3.7).

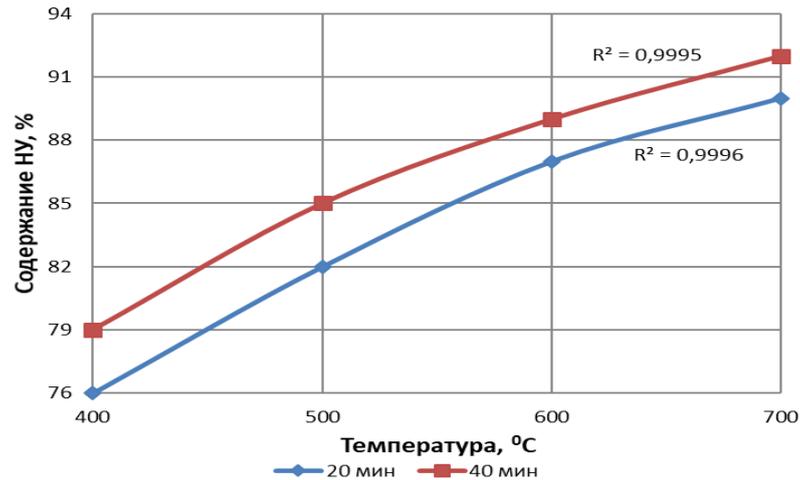


Рисунок 3.7 – Зависимость содержания нелетучего углерода ДУ от конечной температуры пиролиза при различной его продолжительности

Для суммарного объема пор:

- в диапазоне 400...500 °C $Y_3 = 0,35 + 0,003X_1 - 0,01X_2$;
- в диапазоне 500...600 °C $Y_3 = 2,5 - 0,001X_1 - 0,01X_2$;
- в диапазоне 600...700 °C $Y_3 = 4,53 - 0,005X_1 - 0,01X_2$.

Как видно из рисунка 3.8, суммарный объем пор осинового угля имеет максимум в диапазоне 500...550 °C, т.е. можно предположить, что после повышения этих температур происходит уплотнение структуры угля.

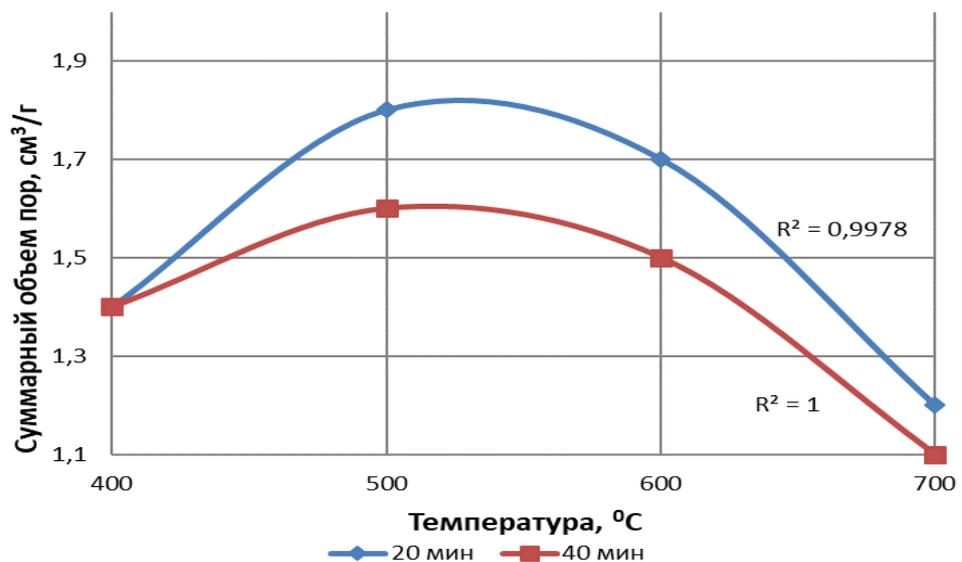


Рисунок 3.8 – Зависимость суммарного объема пор ДУ от конечной температуры пиролиза при различной его продолжительности

Для кажущейся плотности угля:

- в диапазоне 400...500 °С $Y_4 = 0,33 + 0,001X_2$;
- в диапазоне 500...600 °С $Y_4 = 0,11 + 0,001X_2$;
- в диапазоне 600...700 °С $Y_4 = -0,07 + 0,001X_2$.

Кажущаяся плотность ДУ снижается до температуры пиролиза 500 °С, а затем возрастает (рисунок 3.9). Этот факт можно объяснить трансформацией углеродной матрицы в более упорядоченную структуру.

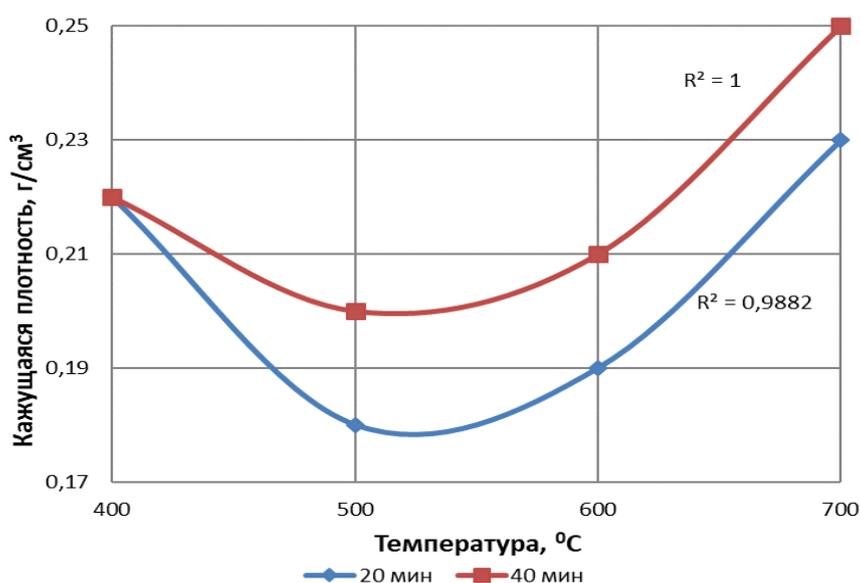


Рисунок 3.9 – Зависимость кажущейся плотности ДУ

от конечной температуры пиролиза при различной его продолжительности

Для адсорбционной активности по йоду:

- в диапазоне 400...500 °С $Y_5 = -13,5 + 0,04X_1 + 0,05X_2$;
- в диапазоне 500...600 °С $Y_5 = -17 + 0,05X_1$;
- в диапазоне 600...700 °С $Y_5 = 7 + 0,01X_1$.

График на рисунке 3.10 показывает, что адсорбционная активность по йоду сравнительно интенсивно растет с ростом температуры пиролиза примерно до 600 °С, а затем ее рост замедляется.

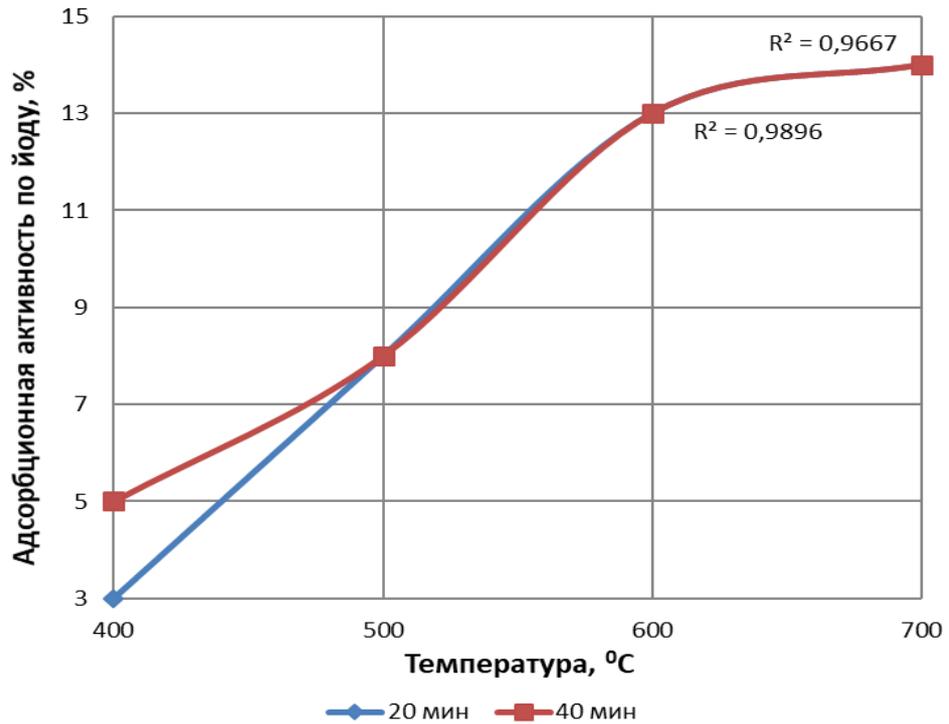


Рисунок 3.10 – Зависимость адсорбционной активности по йоду от конечной температуры пиролиза при различной его продолжительности

Проанализировав технические характеристики ДУ, можно утверждать, что во всем диапазоне изменения факторов у ДУ, полученных из спелой осинового древесины, наблюдается высокое содержание нелетучего углерода, что говорит о хорошей степени готовности угля. Наилучшее развитие пористой структуры ДУ наблюдается при температуре около 600 °C. Поэтому наиболее приемлемым режимом пиролиза для спелой древесины как сырья для активации будет следующий режим: конечная температура пиролиза 600 °C, продолжительность 40 минут. Зольность ДУ, полученного в этих условиях, соответствует стандартным требованиям и составляет 1,6...2,8 %.

Из рисунков 3.11 и 3.12 видно, что при невысокой температуре пиролиза выход ДУ из древесины тонкомера существенно ниже, чем из спелой осинового древесины, но с повышением конечной температуры пиролиза это различие сглаживается, а при температуре пиролиза 700 °C выход ДУ для двух образцов практически одинаков.

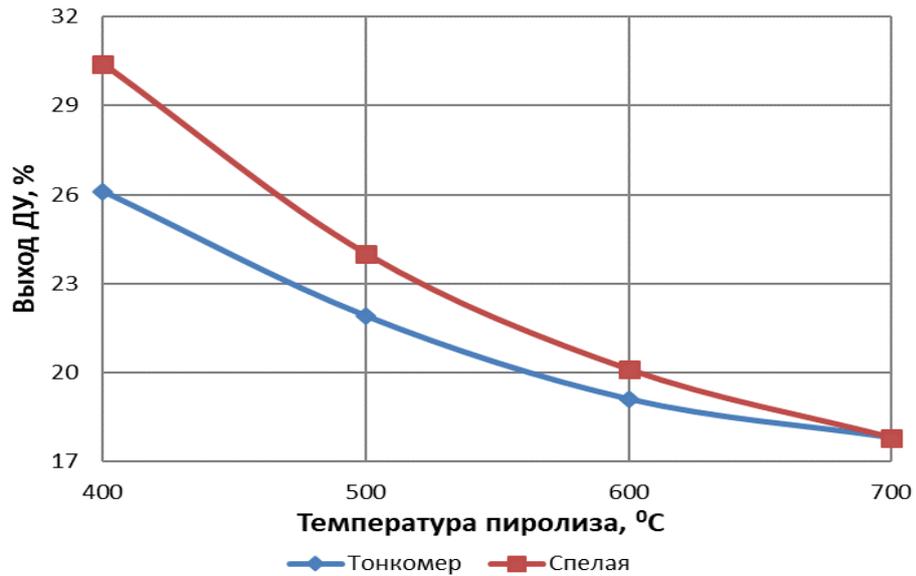


Рисунок 3.11 – Зависимость выхода ДУ от конечной температуры пиролиза при продолжительности процесса 20 мин

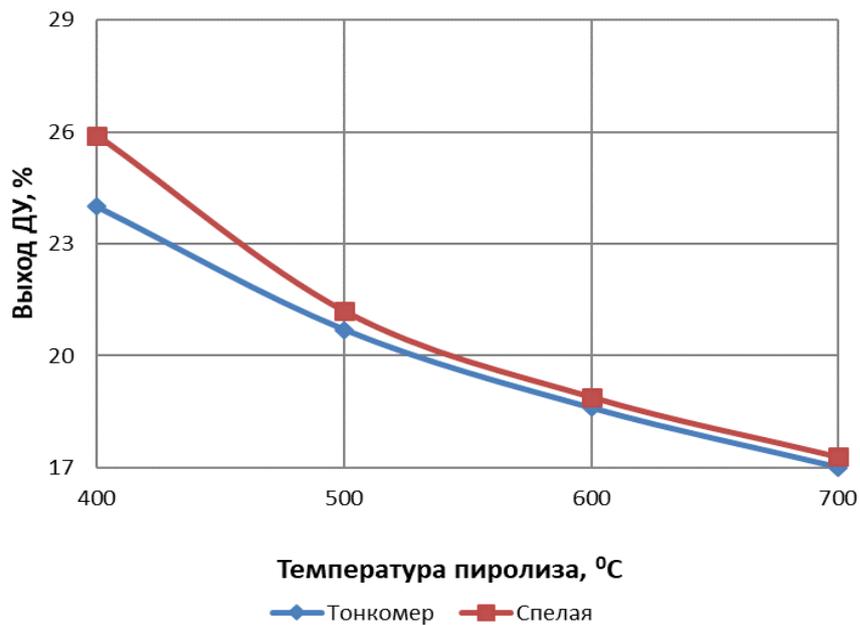


Рисунок 3.12 – Зависимость выхода ДУ от конечной температуры пиролиза при продолжительности 40 мин

С достижением температуры пиролиза 500 °C образовавшийся ДУ почти на 85 % состоит из нелетучего, термически устойчивого углерода, что связано с формированием углеродной матрицы (рисунки 3.13 и 3.14)

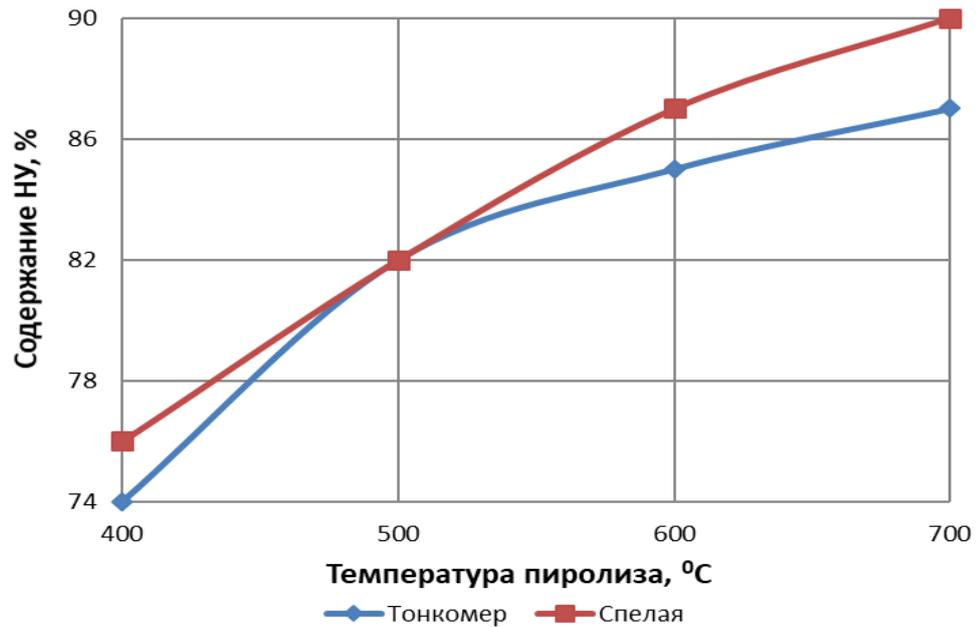


Рисунок 3.13 – Зависимость содержания нелетучего углерода в ДУ от конечной температуры пиролиза при продолжительности 20 мин

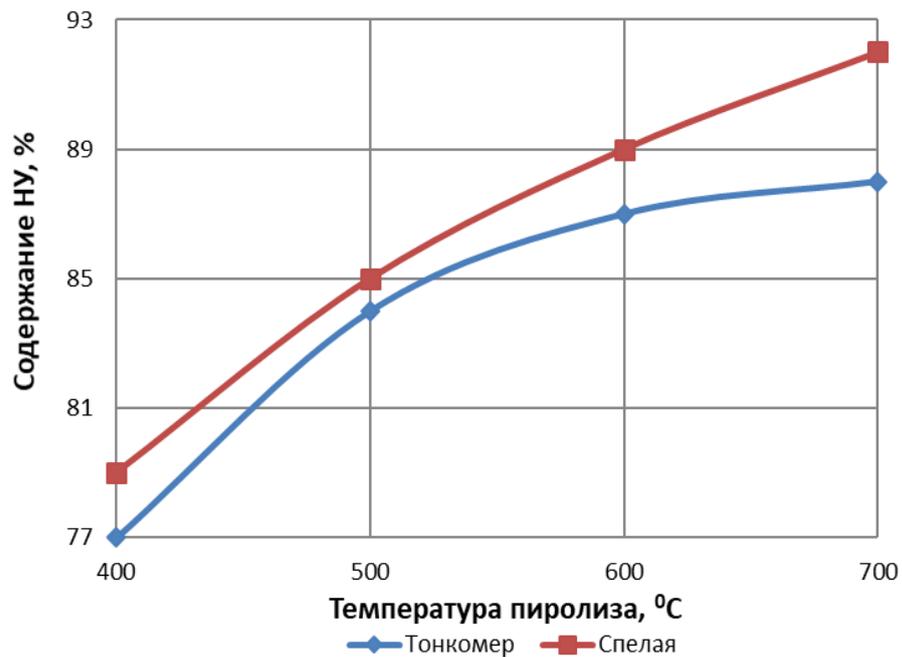


Рисунок 3.14 – Зависимость содержания нелетучего углерода в ДУ от конечной температуры пиролиза при продолжительности 40 мин

На рисунках 3.15 и 3.16 показана зависимость суммарного объема пор от температуры для разных образцов ДУ. Как видно из графиков, в интервале температур 400...500 °C наблюдается увеличение суммарного объема пор, при

температуре 500...600 °С наблюдается максимум, а при дальнейшем повышении температуры – уменьшение значений суммарного объема пор, что можно объяснить процессом уплотнения структуры углеродной матрицы при температурах выше 500 °С. Данный факт подтверждается результатами других исследований [123].

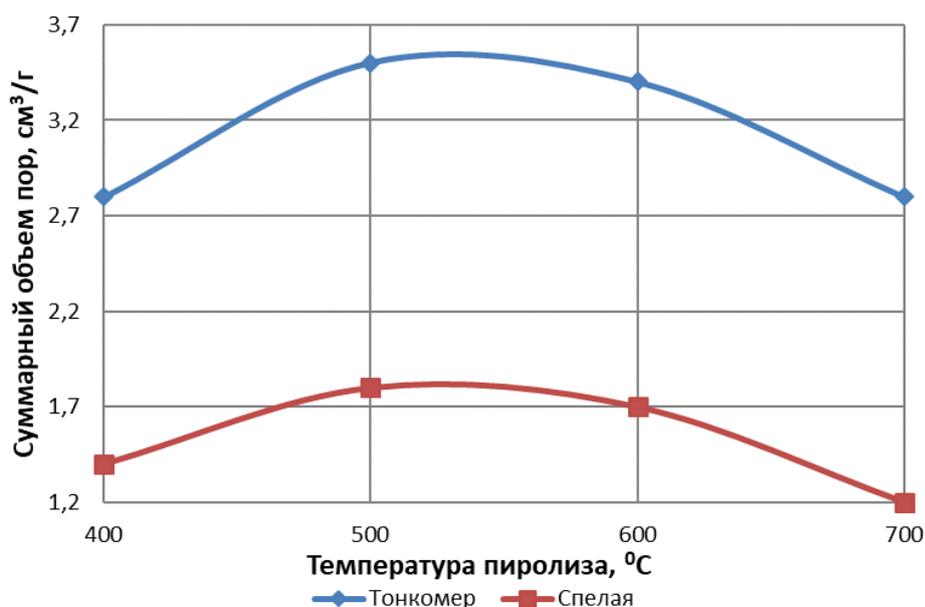


Рисунок 3.15 – Зависимость суммарного объема пор от конечной температуры пиролиза при продолжительности 20 мин

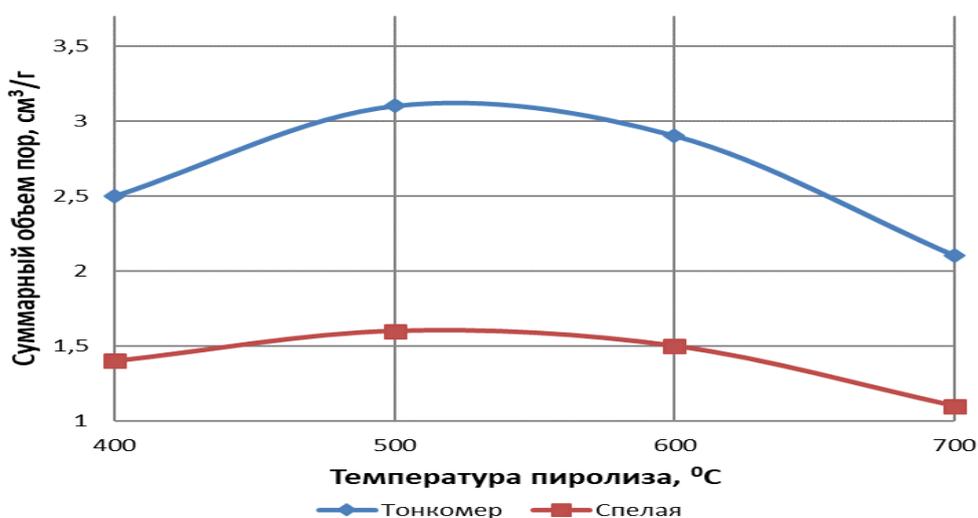


Рисунок 3.16 – Зависимость суммарного объема пор от конечной температуры пиролиза при продолжительности 40 мин

Наибольшее значение суммарного объема пор наблюдается у углей, полученных из тонкомерной древесины, что также объясняется исходным строением древесной матрицы. Молодая древесина имеет более рыхлую структуру клеточных стенок, обеспечивающую лучший доступ питательных веществ, поэтому транспортная пористость у нее развита лучше. С возрастом структура древесины уплотняется, стенки клеток утолщаются, доля паренхимной ткани в древесине уменьшается, что приводит к уменьшению суммарного объема пор в ДУ. Таким образом, при активации наибольший суммарный объем пор можно ожидать для углей, полученных из тонкомерной древесины.

Изменением структуры матрицы ДУ при повышении конечной температуры пиролиза объясняется также экстремальный характер изменения кажущейся плотности ДУ от температуры с минимумом при 500...550 °С, что показано на рисунках 3.17 и 3.18.

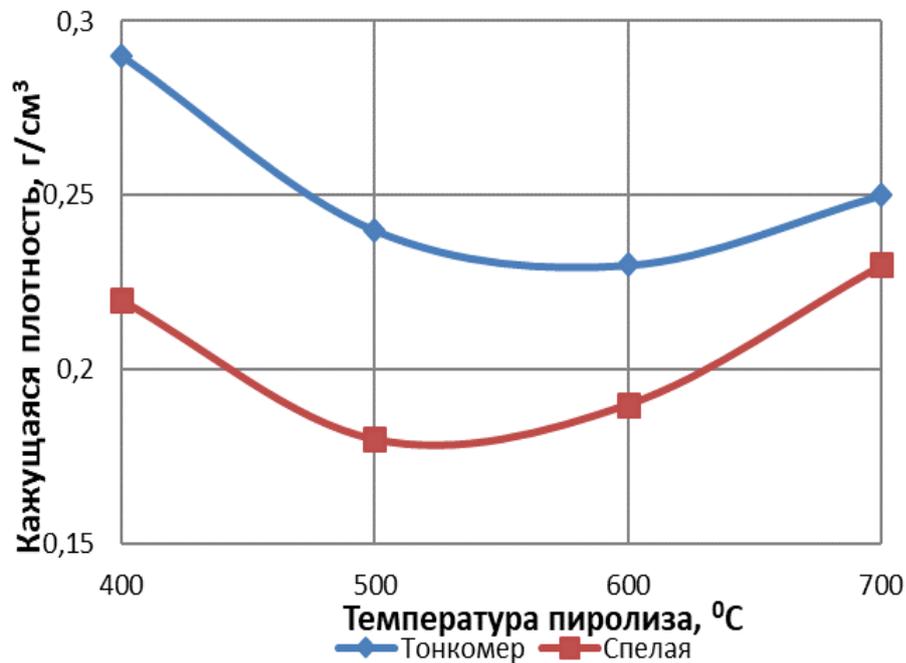


Рисунок 3.17 – Зависимость кажущейся плотности ДУ от конечной температуры пиролиза при продолжительности 20 мин

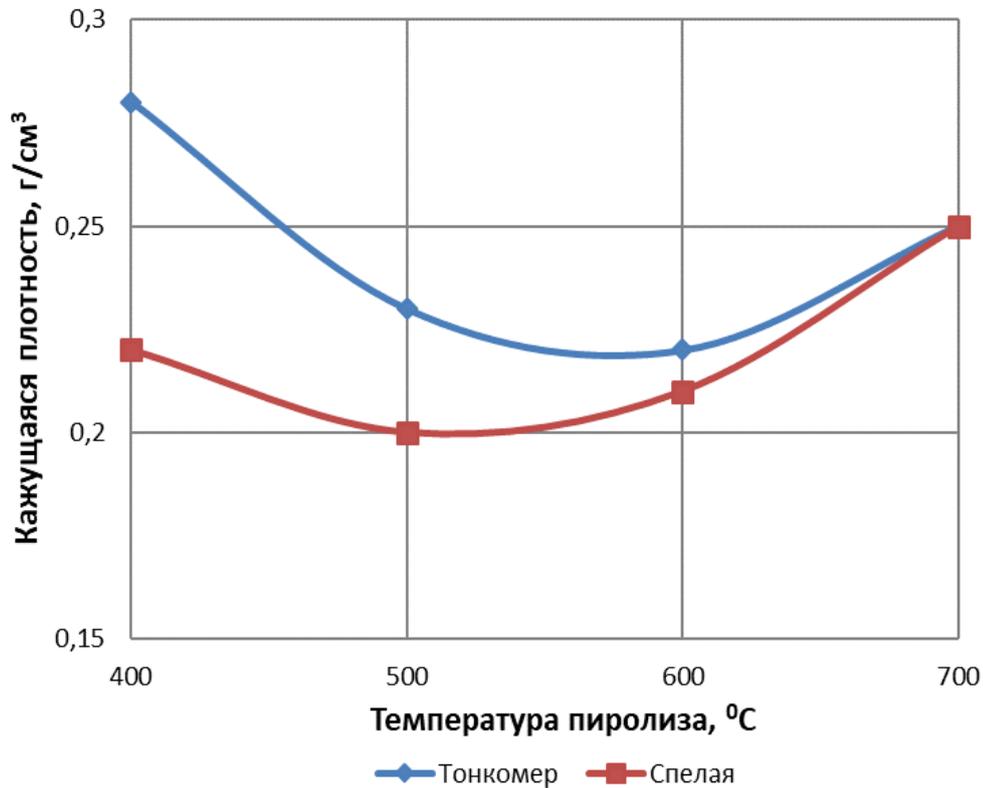


Рисунок 3.18 – Зависимость кажущейся плотности ДУ от конечной температуры пиролиза при продолжительности 40 мин

Кажущаяся плотность ДУ, полученного на основе осиновой древесины, независимо от качества исходной древесины имеет минимум для углей, полученных при конечной температуре пиролиза около 500...550 °С, что связано с процессами трансформации углеродной матрицы и подтверждается литературными данными [124].

Из рисунков 3.19 и 3.20 видно, что адсорбционная активность по йоду углей, полученных при температуре пиролиза 400 °С, практически одинакова у двух исследуемых образцов, однако с увеличением температуры процесса активность по йоду у ДУ, полученных из тонкомерной древесины, имеет большие значения по сравнению с этим показателем для угля, полученного из спелой древесины осины.

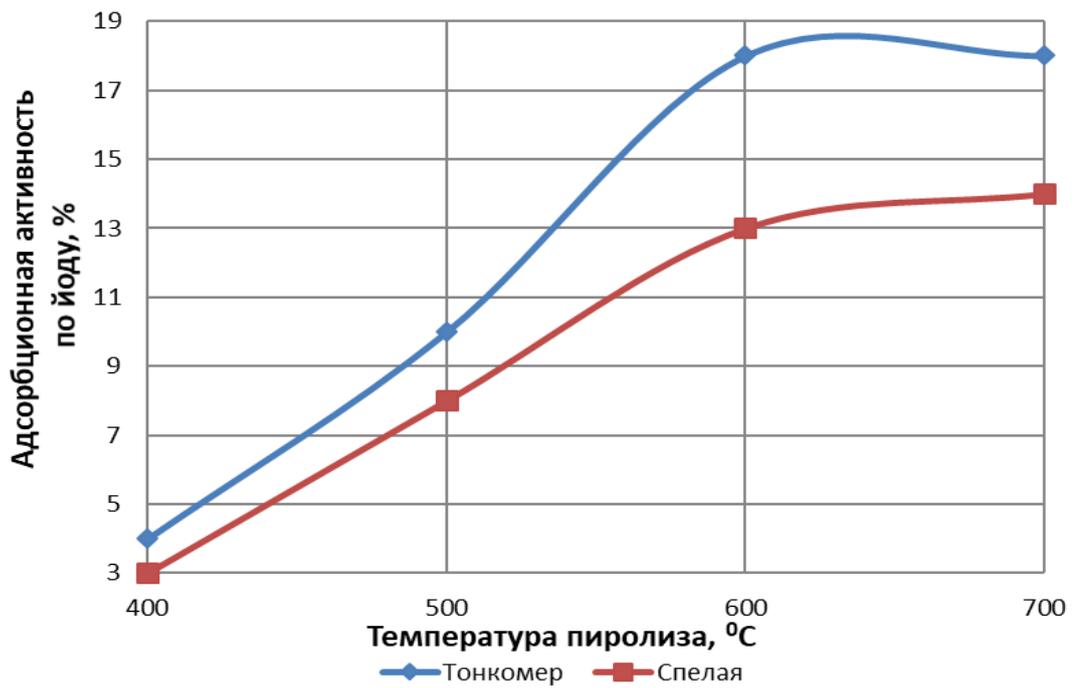


Рисунок 3.19 – Зависимость адсорбционной активности по йоду от конечной температуры пиролиза при продолжительности 20 мин

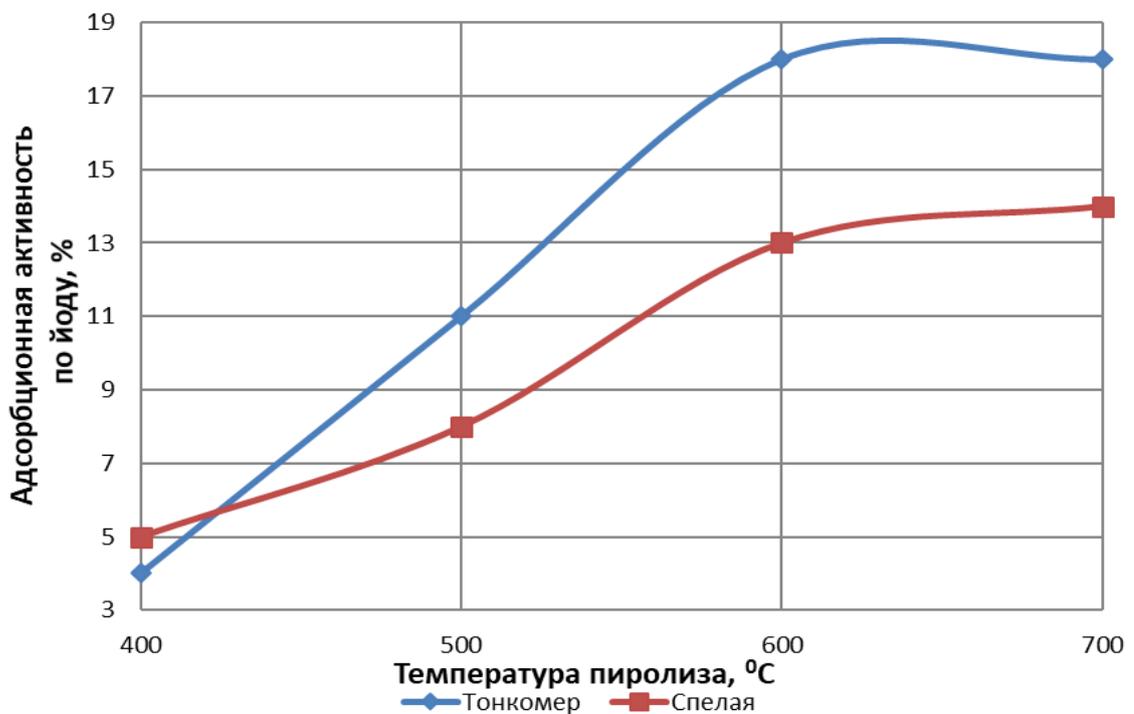


Рисунок 3.20 – Зависимость адсорбционной активности по йоду от конечной температуры пиролиза при продолжительности 40 мин

Тонкомерная древесина является наиболее рыхлой, что делает ее древесную матрицу, а, следовательно, и углеродную матрицу наименее устойчивой к действию температуры. Поэтому открытая микропористость ДУ из тонкомерной древесины развита лучше по сравнению с образцом из спелой осиновой древесины.

У обоих образцов в интервале температур 600...700 °С отмечается стабилизация показателя «адсорбционная активность по йоду», и дальнейшее увеличение его возможно только за счет проведения активации.

Для двух образцов наблюдалась сходная картина влияния температуры и продолжительности процесса на свойства древесных углей. Выход древесного угля падает с увеличением температуры, содержание нелетучего углерода и зольность увеличиваются [124]. Изменения таких свойств, как суммарный объем пор, кажущаяся плотность и активность по йоду, носят экстремальный характер. С увеличением температуры суммарный объем увеличивается вплоть до температуры 500 °С. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается некоторое уменьшение объема пор.

В дальнейших исследованиях полученные уравнения регрессии использовались для определения наиболее оптимальных параметров технологических режимов получения древесного угля. При использовании ДУ в качестве товарного продукта задачи оптимизации формулировались с учетом требований, предъявляемых к древесным углям марки Б. Древесный уголь из тонкомера не соответствует требованиям стандарта по показателям «кажущаяся плотность» и «зольность» [125]. Для ДУ из спелой древесины в исследуемом диапазоне находились значения переменных, обеспечивающие максимизацию выхода ДУ (Y_1), при ограничениях, накладываемых техническими требованиями на содержание нелетучего углерода (Y_2) > 90 % и на кажущуюся плотность (Y_4) > 0,37 г/см³. При этом целью нашей работы являлось получение ДУ как сырья для активации, для которого содержание нелетучего углерода и кажущаяся плотность имеют второстепенное значение по сравнению с потенциалом развития пористой структуры. Из полученных экспериментальных данных можно сделать

вывод, что организация процесса пиролиза осиновой древесины при конечной температуре пиролиза 600 °С и продолжительности 40 минут обеспечивает приемлемый выход ДУ при максимально высоком суммарном объеме пор и хорошо развитой микропористости.

По результатам исследования процесса пиролиза можно сделать вывод, что ДУ, полученный из спелой осиновой древесины при температуре не менее 600 °С, имеет сформированную углеродную матрицу и может использоваться в качестве сырья для активации.

При переработке ДУ может образоваться большое количество мелкой фракции. В этой связи Пономаревым О. С. и др. [126] показано, что целесообразно организовывать производство древесноугольных брикетов (ДУБ), которые выгодно отличаются от стандартного ДУ существенно более высокими прочностью и плотностью. Эти взаимозависимые показатели можно регулировать в процессе брикетирования в широких пределах, вследствие чего увеличивается расстояние экономически оправданной транспортировки, т.е. улучшается логистика.

Перевозка ДУБ обходится примерно в 2 раза дешевле, чем для стандартного ДУ, что наглядно иллюстрирует рисунок 3.21. Из рисунка видно, что при равных затратах на транспорт регион продаж ДУБ охватывает территорию, в 4 раза большую, чем при продаже стандартного ДУ. Организация производства ДУБ позволит осуществлять экспорт продукции даже из сравнительно отдаленных от границы районов РФ. Например, становится возможным экспорт из Уральского региона в Западную Азию. Объем импорта ДУ в этот регион за период 2007...2017 годов. вырос более чем в три раза и имеет хорошие перспективы роста.

Представляет интерес технология производства ДУБ с использованием установок типа МПРУ для стадии пиролиза и не предусматривающая применение стороннего связующего. Эта технология применима в тех случаях, когда поставка связующего материала затруднена или экономически неэффективна.

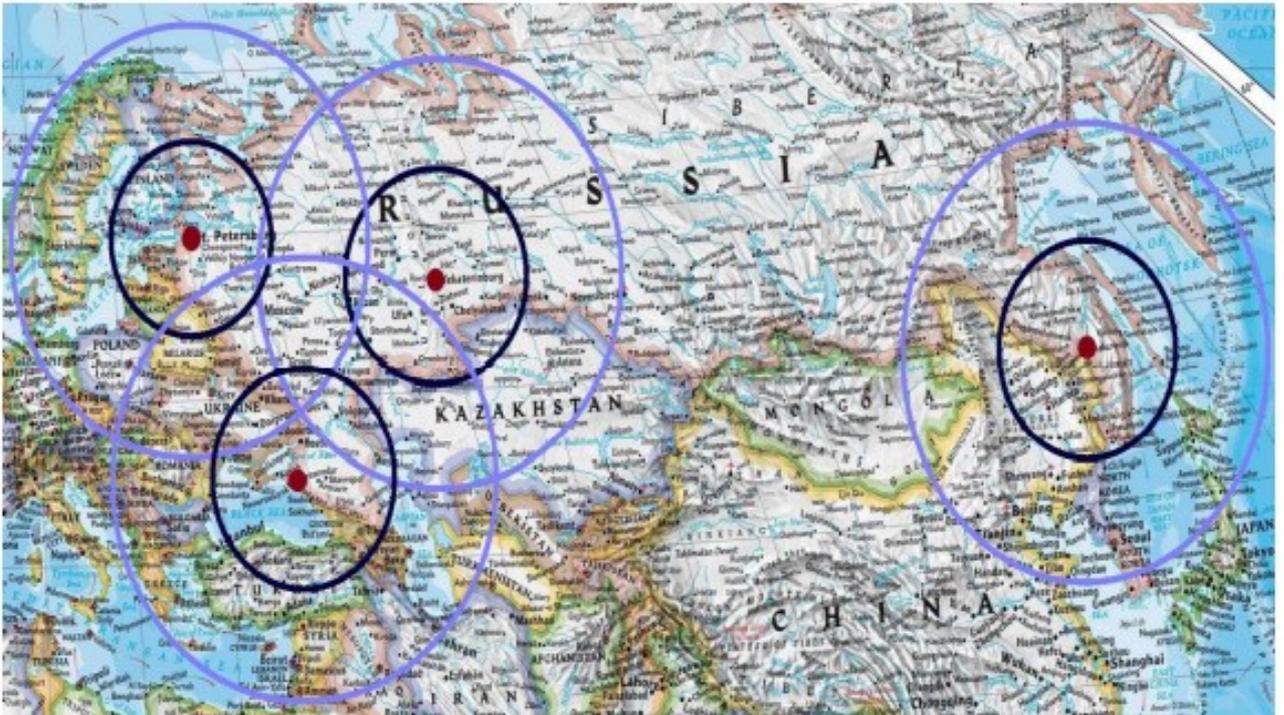


Рисунок 3.21 – Районы равных затрат на перевозку
ДУ (меньший радиус) и ДУБ (большой радиус)

Связующим материалом в шихте является капельная фаза парогазовой смеси (ПГС), образующейся на стадии пиролиза древесины. После пропускания ПГС через слой ДУ в нём остается более 95 % имевшейся в ней отстойной и растворимой смолы.

Во время пиролиза ПГС, выделяющаяся из камеры, проходит через реактор. При этом более 95 % отстойной и растворимой смолы, входящей в состав капельной фазы ПГС, осаждается на поверхности ДУ, а газы пиролиза проходят через слой угля и затем подаются в топку печи, где сжигаются. Полученную в реакторе массу, состоящую из смеси угля с осажденной смолой, направляют на размол и брикетирование.

Прессование проводят на гидравлическом прессе с давлением прессования 300 кг/см^2 . Полученные брикеты необходимо подвергнуть прокалке при $600\text{...}700 \text{ }^\circ\text{C}$. Затем прокаленные брикеты охлаждаются и фасуются. Полученные таким образом брикеты удовлетворяют требованиям ТУ 2455-003-31235731-06, что показано в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Показатели качества брикетов

Наименование показателя	Требования ТУ	Опытные брикеты
Содержание нелетучего углерода, %, не менее	75	91,5
Зольность, %, не более	10	2,5
Влажность, %, не более	15	6
Плотность, кг/м ³ , не менее	571	580...780
Механическая прочность на сбрасывание	Брикеты не раскололись	Брикеты не раскололись

Сравнивая выход и свойства ДУ, полученного из тонкомерной и спелой осиновой древесины, можно увидеть некоторые различия. Выход угля из спелой осиновой древесины выше, чем из тонкомера, однако при конечной температуре пиролиза выше 600 °С это различие сглаживается и становится практически несущественным. Содержание нелетучего углерода в осиновом угле, полученном из спелой древесины, примерно на 2...3 % выше, чем в угле из осинового тонкомера. Суммарный объем пор осинового угля на основе тонкомерной древесины, примерно на 1 см³/г выше, чем угля на основе спелой осиновой древесины.

Кажущаяся плотность угля из спелой осиновой древесины выше, чем угля из тонкомера, но после конечной температуры пиролиза 600 °С это различие сглаживается. Суммарный объем пор и кажущаяся плотность осинового угля имеют экстремальные значения (объем пор – максимум, кажущаяся плотность – минимум) в интервале конечной температуры пиролиза 500...550 °С. Этот факт можно объяснить трансформацией структуры угля, а именно – переходом углеродной матрицы из рыхлого в более упорядоченное состояние.

Активность осинового угля по йоду при невысокой конечной температуре пиролиза примерно на 4 % выше у угля из тонкомера, чем у полученного из спелой древесины, но после 600 °С этот показатель практически не растёт.

3.3 Получение активного угля на основе осинового дерева

Для активации мы использовали образец промышленного осинового ДУ (ГОСТ 7657), полученный из спелой осинового дерева на модульной пиролизной установке типа МПРУ при конечной температуре пиролиза 600 °С. Для определения показателей качества ДУ и АУ использовались общепринятые методы анализа [127]. Исходный осинового уголь имел типичные показатели качества, такие, как зольность, содержание нелетучего углерода и влажность (2,5, 84 и 1,2 % соответственно).

При производстве АУ наименьшую экологическую опасность представляет активация с помощью водяного пара. Для ее проведения мы рекомендуем использовать вращающуюся печь, снабженную Z-образной вставкой. Использование такого аппарата дает возможность получать АУ стандартного качества [128].

Для получения адекватных зависимостей процесса активации осинового угля был выбран план ПФЭ 2³. Диапазон значений факторов составил: температура процесса активации (X_1) – 760 или 820 °С, удельный расход водяного пара (X_2) – 1,3 или 1,8 кг/кг ДУ (таблица 3.4). Продолжительность активации (на основании ранее проведенных опытов) находилась в пределах (X_3) – 90 или 120 минут. Функции отклика - выход АУ (Y_1 , %), адсорбционная активность по йоду (Y_2 , %), адсорбционная активность по мелассе (Y_3 , %), адсорбционная активность по метиленовому синему (Y_4 , %). Матрица планирования и результаты показаны в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Матрица планирования и результаты эксперимента

Факторы			Функции отклика			
X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
-1	-1	-1	68,1	68,1	107,8	201,3
-1	-1	1	65,1	67,7	272,3	254,6
-1	1	1	52,1	77	97,5	189,3
-1	1	-1	53,6	77,6	274,7	267,6
1	1	1	39,9	85,6	261,9	255,2
1	1	-1	43,2	85,2	291,7	263,8
1	-1	1	54,1	75,9	263,2	288,8
1	-1	-1	56,4	75,4	252	216,0

В результате эксперимента выяснено, что на выход АУ, как из осины, так и из березы, в большей мере влияет удельный расход пара. Несколько меньшее влияние имеет температура процесса активации, а влияние продолжительности процесса в исследованном диапазоне является незначимым, что видно из уравнения регрессии (3.1), адекватно описывающего влияние основных действующих факторов на выход и свойства АУ:

$$Y_1 = 54,03 - 5,68X_1 - 6,86X_2. \quad (3.1)$$

Более сильное влияние удельного расхода пара показывает и уравнение регрессии (3.2) относительно активности осинового АУ по йоду:

$$Y_2 = 76,6 + 3,9X_1 + 4,8X_2. \quad (3.2)$$

Микропористая структура осинового АУ развита примерно на 15...20 % лучше, чем в березовом АУ, полученном в тех же условиях, на что указывает показатель активности по йоду. Таким образом, он может использоваться в тех же сферах, как и стандартный уголь БАУ [129]. Как и другие активные угли, полученные на основе древесины, пористая структура осинового АУ имеет все

типы пор – микропоры, мезопоры и макропоры. Такая структура перспективна для изготовления суперконденсаторов в качестве нанопористой углеродной матрицы. В настоящее время для суперконденсаторов используются углеродные материалы различного происхождения, которые содержат микропоры размером менее 2 нм, однако для увеличения ёмкости перспективно использовать и материалы, содержащие мезо- и макропоры [130]. На рисунке 3.22 изображена поверхность отклика для выхода активного угля, которая показывает его зависимость от температуры процесса активации и удельного расхода пара. Максимальный выход продукта достигается при удельном расходе пара 1,3 кг/кг ДУ и температуре 760 °С.

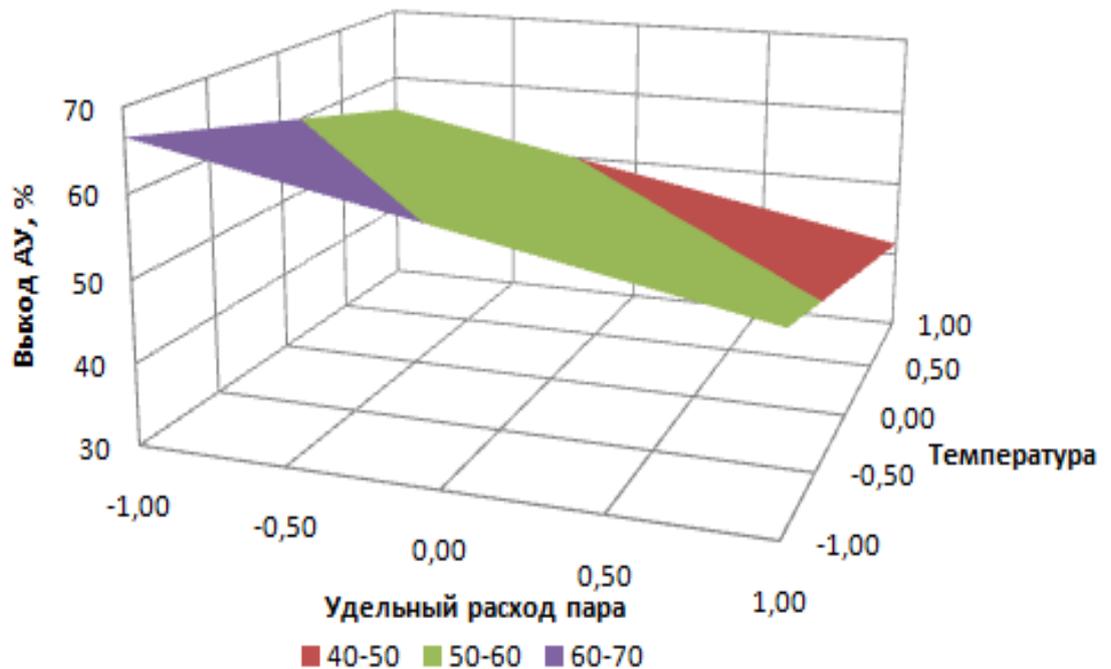


Рисунок 3.22 – Зависимость выхода активного угля от температуры процесса активации и удельного расхода пара

Рисунок 3.23 отображает зависимость адсорбционной активности по йоду от основных действующих факторов процесса активации осинового угля. Видно, что даже при минимальных значениях температуры процесса активации 760 °С и удельного расхода пара 1,3 кг/кг ДУ, показатели адсорбционной активности по йоду соответствуют требованиям ГОСТ 6217–74.

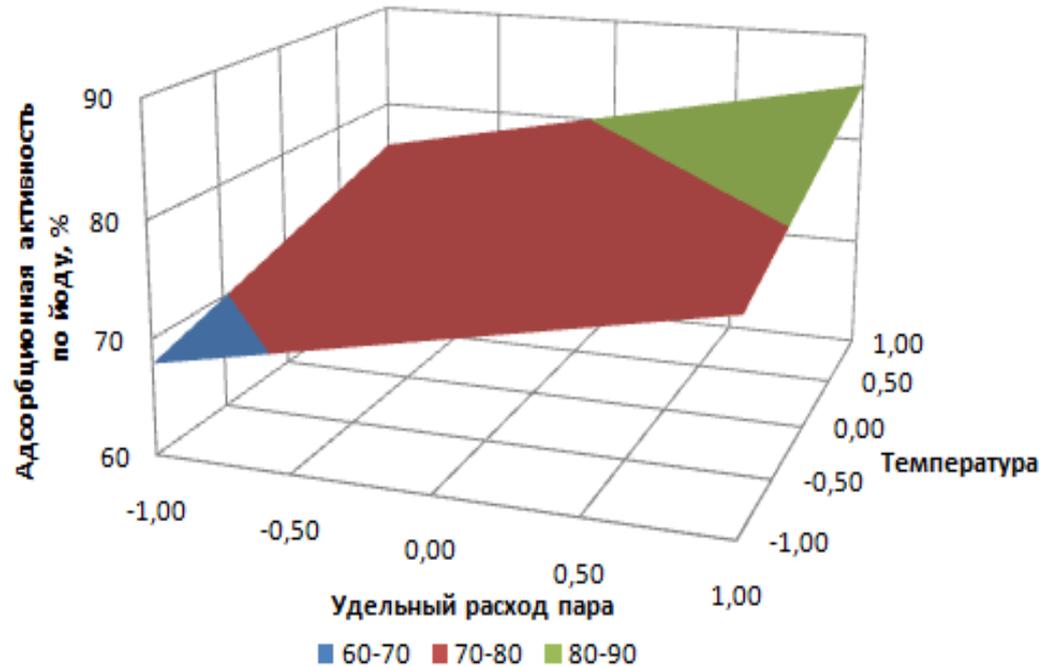


Рисунок 3.23 – Зависимость адсорбционной активности по йоду от температуры процесса активации и удельного расхода пара

Статистическая обработка для Y_3 и Y_4 проводилась аналогично, как для уравнений (3.1) и (3.2).

$$Y_3 = 227,64 + 39,56X_1 + 5,79X_1X_2 - 47,84X_2X_3 + 37,59X_1X_2X_3. \quad (3.3)$$

Как видно из уравнения (3.3), адсорбционная активность по мелассе напрямую зависит от температуры процесса активации и от совместного влияния температуры и удельного расхода пара, а также от совместного влияния всех действующих факторов процесса активации и обратно зависит от удельного расхода пара и продолжительности процесса активации.

Влияние температуры и удельного расхода пара приводит к снижению адсорбционной активности по мелассе, т.е. к развитию макропористой структуры. Действие температуры как самостоятельно, так и совместно с удельным расходом пара и продолжительностью процесса активации приводит к увеличению объема макропор, что согласуется с литературными данными.

$$Y_4 = 242,06 + 13,87X_1 + 4,92X_3 + 11,15X_1X_3 - 26,61X_2X_3 + 6,29X_1X_2X_3. \quad (3.4)$$

Аналогичный характер имеет действие изученных нами факторов на развитие мезопористой структуры АУ, которая может быть охарактеризована показателем адсорбционной активности по метиленовому синему. Далее при обработке результатов использовали методы Horvath – Kawazoe, BET, ВЈН [131]. В качестве объекта сравнения был выбран промышленный образец активного угля БАУ-А, который соответствовал всем требованиям ГОСТ 6217-74.

Результаты определения удельной поверхности и основных характеристик пористой структуры показаны в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Характеристики пористой структуры активных углей

Образец АУ	Средняя ширина микропор, нм (Horvath-Kawazoe)	Средняя ширина мезопор, нм (BET)	Общий объем пор, см ³ /г (BET)	Удельная поверхность, м ² /г (BET)	Удельная поверхность, мезопор, (1,7-50 нм) м ² /г (ВЈН)
БАУ-А	1,12	2,49	0,38	623	96,6
АУ 90 мин	1,15	3,02	0,35	465	135
АУ 120 мин	1,13	4,71	0,74	627	294

Из данных таблицы 3.5 видно, что изменение продолжительности процесса активации оказывает существенное влияние практически на все характеристики пористой структуры АУ, получаемого на основе осиновой древесины. С увеличением продолжительности активации увеличиваются средняя ширина и удельная поверхность мезопор, а также общий объем и удельная поверхность пор. Вместе с тем средняя ширина микропор несколько снижается.

Все это, по нашему мнению, указывает на развитие в АУ вторичной мезопористой структуры с увеличением продолжительности процесса активации. В нашем случае увеличение продолжительности активации на 30 минут

увеличило удельную поверхность мезопор почти на $160 \text{ м}^2/\text{г}$, т.е. более чем в два раза. Общая удельная поверхность осинового АУ при этом превысила показатель, характерный для стандартного активного угля марки БАУ–А.

Вид изотерм, полученный при сорбции азота образцами АУ из осиновой древесины при одинаковой температуре активации и удельном расходе пара на активацию ($760 \text{ }^\circ\text{C}$ и $1,3 \text{ кг пара/кг}$ исходного ДУ, соответственно), но отличающихся продолжительностью процесса активации (90 и 120 минут), показан на рисунке 3.24. Эти изотермы отличаются видом: 90–минутная подобна изотерме Ленгмюра, описывающей процесс монослойной адсорбции; изотерма для сорбции на АУ, полученном при 120–минутной продолжительности активации, подобна изотерме БЭТ (полислойная адсорбция). Также изотермы отличаются величиной предельной адсорбции. Если 90-минутная вышла на плато и можно определить величину предельной адсорбции по плато, то 120-минутная не вышла на плато, т.е. состояние полного насыщения еще не достигнуто.

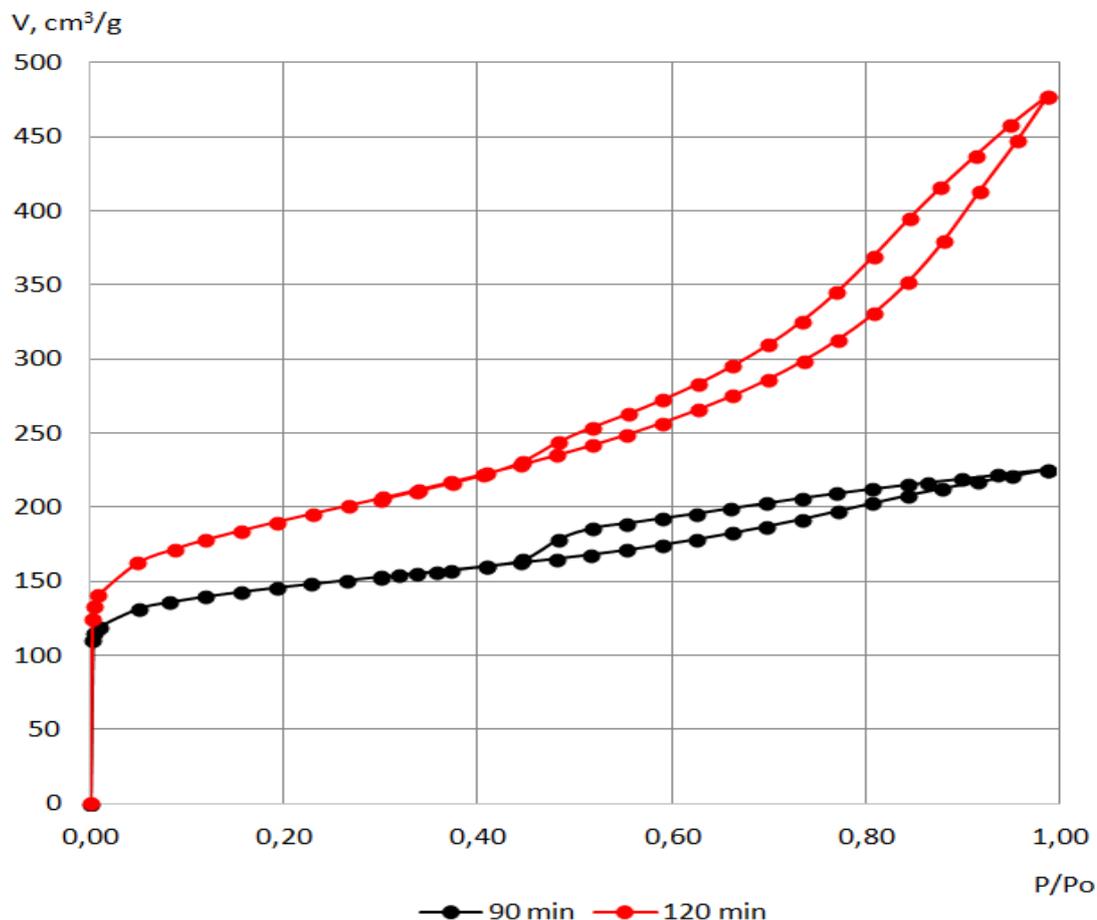


Рисунок 3.24 – Изотермы сорбции азота осиновым АУ

На рисунке 3.25 показано распределение микропор АУ по размерам, а на рисунке 3.26 – распределение мезопор. Полученные результаты показывают, что основное количество микропор в осинном АУ имеет размеры в пределах 1...1,2 нм, а основное количество мезопор – в пределах 3...5 нм.

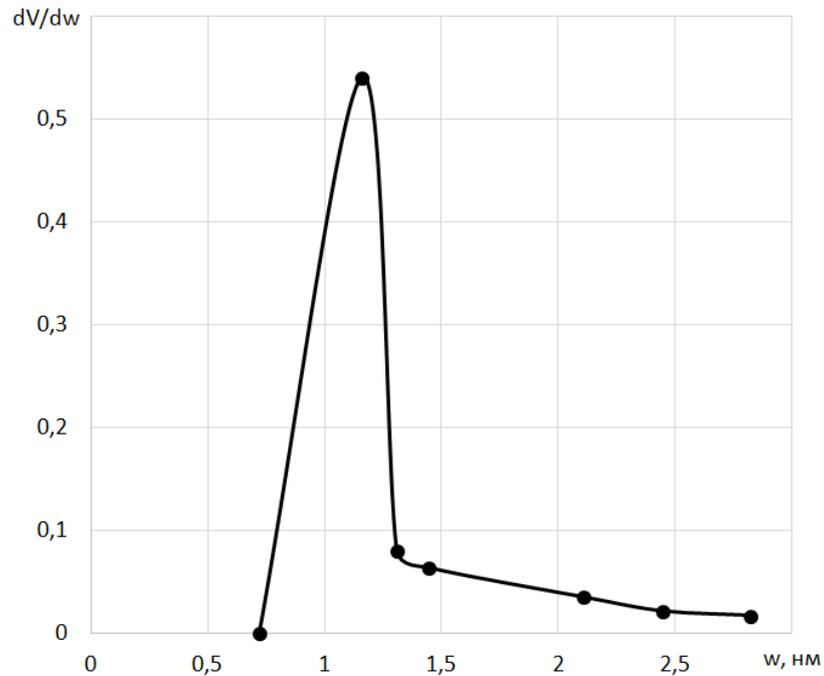


Рисунок 3.25 – Распределение микропор по размерам

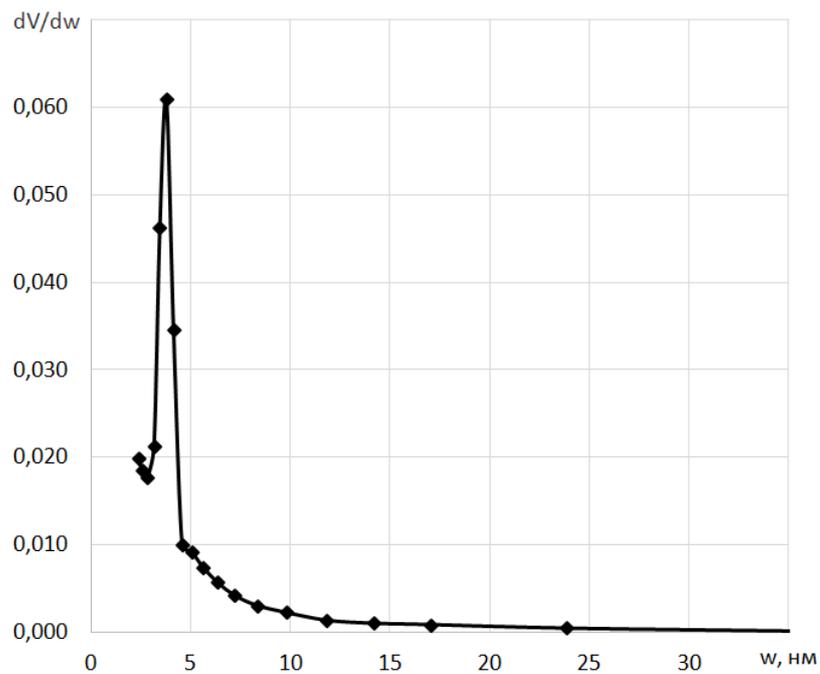


Рисунок 3.26 – Распределение мезопор по размерам

Сравнительно быстрое развитие вторичной микро- и мезопористости в течение процесса активации осинового угля во многом объясняется применением в качестве агента активации чистого водяного пара, а не смеси его, например, с дымовыми газами [132, 133, 134].

Научный интерес и проблема изучения структуры и свойств древесных АУ заключаются в том, что пористая структура растительных материалов непрерывно изменяется на всем пути термохимической переработки, начиная от стадии сушки исходного сырья и заканчивая стадией активации угля [135]. Сам механизм сорбции зависит не только от размера и соотношения разных типов пор, но и от поверхностных комплексов в порах [136], [137]. Тем не менее темпы роста производства углеродных сорбентов превышают среднемировые [138].

Анализ полученных нами экспериментальных данных позволяет сделать некоторые выводы относительно эффективности проведения активации осинового угля и свойств получаемого АУ.

При использовании вращающейся печи с Z-образной вставкой возможно получение АУ со свойствами, соответствующими стандарту на дробленый уголь типа БАУ.

Экспериментальные данные показали, что для активации лучше использовать уголь из спелой осины, а не из тонкомера, поскольку значения зольности у осинового угля из тонкомера сравнительно высокие и не могут гарантировать соблюдение этого показателя в товарном АУ.

Исследование структуры осинового АУ показало, что в нем преобладают микропоры размером 1...1,2 нм и мезопоры, основной объем которых имеет размеры 3...5 нм.

Поскольку одним из лимитирующих факторов соблюдения стандартного качества получаемого дробленого АУ из осины является зольность исходного угля-сырца, необходимо применять технологию, обеспечивающую сравнительно высокий выход продукта. В наших исследованиях это условие выполнялось путем использования Z-образной вставки в печи активации.

3.4 Математическая модель активации осинового угля

Цель операции – достижение максимально возможной адсорбционной активности по йоду при активации угля.

Ранее проведенными исследованиями установлено, что на величину адсорбционной активности АУ по йоду (Y , %) существенно влияют следующие технологические параметры (таблица 3.6): температура процесса активации – $X_1 \cdot 10^{-1} = 74\text{--}90$ °С; удельный расход водяного пара – $X_2 \cdot 10^1 = 11\text{--}25$ кг/кг; продолжительность активации – $X_3 = 80\text{--}160$ мин; выход АУ – $X_4 = 20\text{--}70$ %.

Таблица 3.6 – Влияние параметров $X_1\text{--}X_4$ на сорбционную активность АУ по йоду Y

$X_1 \cdot 10^{-1}$, °С	$X_2 \cdot 10^1$, кг/кг	X_3 , мин	X_4 , %	Y , %
74	13	120	32	63
76				83
79				115
82				133
85				145
88				150
76	11	120	32	75
	13			83
	15			90
	17			95
	20			99
	23			100
	13	120	90	65
			100	72
			110	78
			120	83
			130	85
			150	87
		120	23	93
			32	83
120	120	41	77	
		50	72	
		59	69	
		68	68	

$$Y_{(1,2)} = f(X_1, X_2) = -3239,074 + 76,067X_1 + 0,119X_1X_2 - 0,44X_1^2 - 0,207X_2^2;$$

$$R_{(1,2)}^2 = 0,998;$$

$$Y_{(1,3)} = f(X_1, X_3) = 12448,165 - 46,612X_3 + 0,647X_1X_3 - 0,44X_1^2 - 0,009X_3^2;$$

$$R_{(1,3)}^2 = 0,998,$$

$$Y_{(1,4)} = f(X_1, X_4) = -3283,244 + 78,262X_1 - 0,022X_1X_4 - 0,44X_1^2 + 0,012X_4^2;$$

$$R_{(1,4)}^2 = 0,998,$$

$$Y_{(2,3)} = f(X_2, X_3) = -39,235 + 1,259X_3 + 0,076X_2X_3 - 0,205X_2^2 - 0,008X_3^2;$$

$$R_{(2,3)}^2 = 0,998,$$

$$Y_{(2,4)} = f(X_2, X_4) = 159,575 - 5,38X_4 + 0,283X_2X_4 - 0,206X_2^2 + 0,013X_4^2;$$

$$R_{(2,4)}^2 = 0,999,$$

$$Y_{(3,4)} = f(X_3, X_4) = -91,715 + 2,779X_3 - 0,014X_3X_4 - 0,008X_3^2 + 0,013X_4^2;$$

$$R_{(3,4)}^2 = 0,996.$$

Полученные экспериментальные данные выразили в виде полиномиальных функций (2D) в координатах “ $Y_{(i)} - (X_i)$ ” (рисунок 3.27). Критерием оценки адекватности полученных полиномиальных функций является величина достоверности аппроксимации $R_{(i)}^2$.

$$Y_{(1)} = -0,439X_1^2 + 77,42X_1 - 3262; R_{(1)}^2 = 0,998,$$

$$Y_{(2)} = -0,205X_2^2 + 9,077X_2 - 0,011; R_{(2)}^2 = 0,999,$$

$$Y_{(3)} = -0,007X_3^2 + 2,11X_3 - 66,16; R_{(3)}^2 = 0,998,$$

$$Y_{(4)} = 0,012X_4^2 - 1,689X_4 + 124,8; R_{(4)}^2 = 0,998.$$

Из рисунка 3.27 видно, что наблюдается одинаковый характер зависимости активности по йоду осинового АУ от таких факторов, как удельный расход пара, температура и продолжительность активации (активность растет). Относительно выхода АУ при активации зависимость обратная.

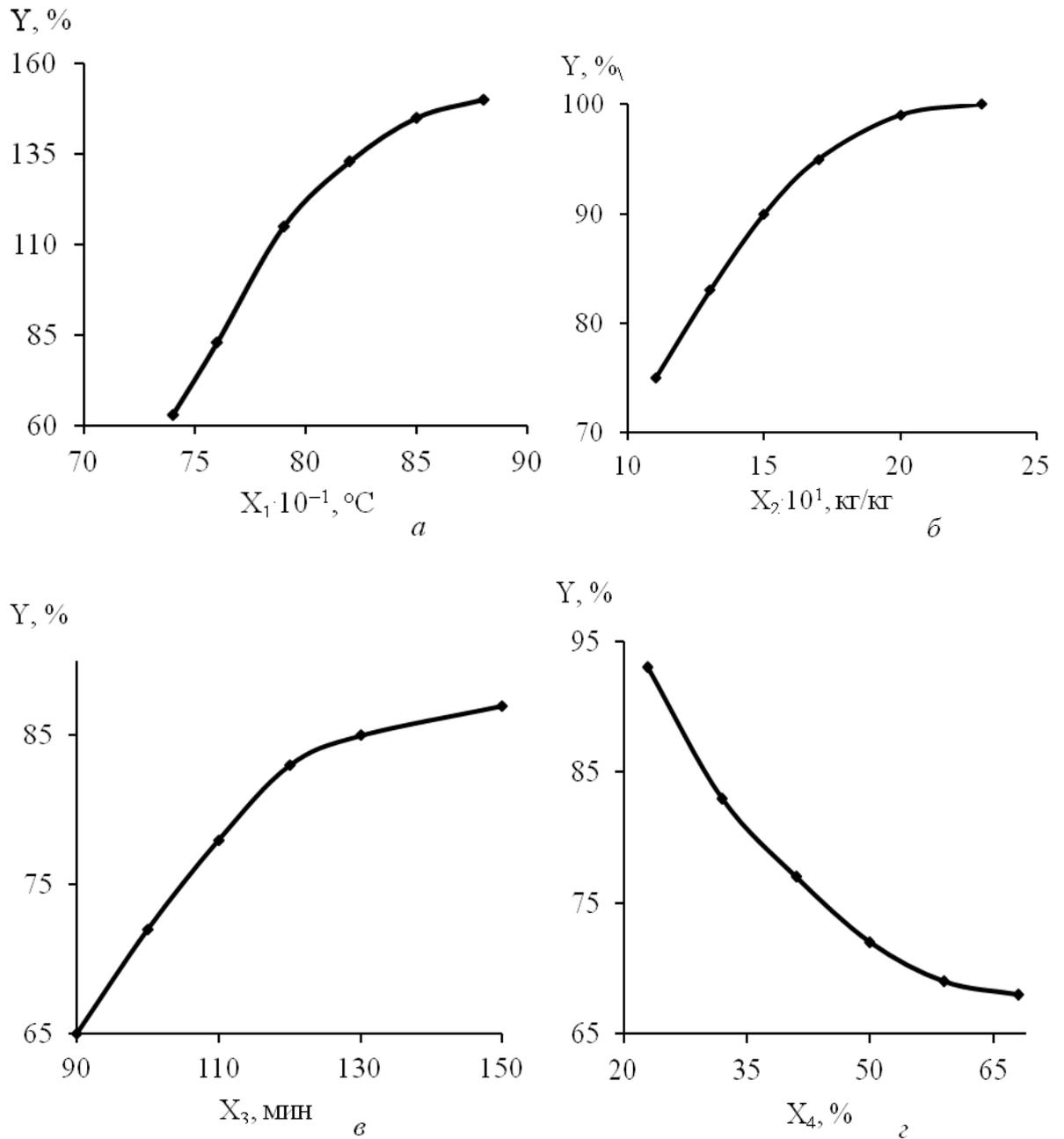


Рисунок 3.27 – Зависимость адсорбционной активности угля от параметров процесса

Установлено, что максимумы $Y_{(i)}$ для функций 2D зафиксированы при следующих значениях X_i : 881,8 (1); 2,241 (2); 150,71 (3); 70,38 (4), в соответствии с которыми по уравнениям $Y_{(1-3,2-4)}$ рассчитаны максимумы/минимумы сечений $Y_{(i,j)}$ для функций 3D (таблица 3.7).

Затем в режиме “Multivariate Regression” (пакет “Mathcad”) последовательно представили в аналитической форме зависимость переменной $Y_{(i,j)}$, как функции 3D двух одновременно изменяющихся параметров X_i, X_j :

$$Y_{(i,j)} = Y_{3D} = f(X_i, X_j) = a_{00} + a_{i0}X_i + a_{0j}X_j + a_{ij}X_iX_j + b_{i0}X_i^2 + b_{0j}X_j^2.$$

Для переменной $Y_{(i,j)}$ в зависимости от параметров X_1 - X_4 существуют следующие функциональные зависимости 3D. Графики поверхностей в координатах “ $Y_{(i,j)}-f(X_i, X_j)$ ” по форме представляют собой гиперболические параболоиды, полученные перемещением параболы в трехмерном пространстве, описываемом функцией $Y_{(i)} = f(X_i)$, по направляющей, соответствующей зависимости $Y_{(j)} = f(X_j)$ (рисунок 3.28).

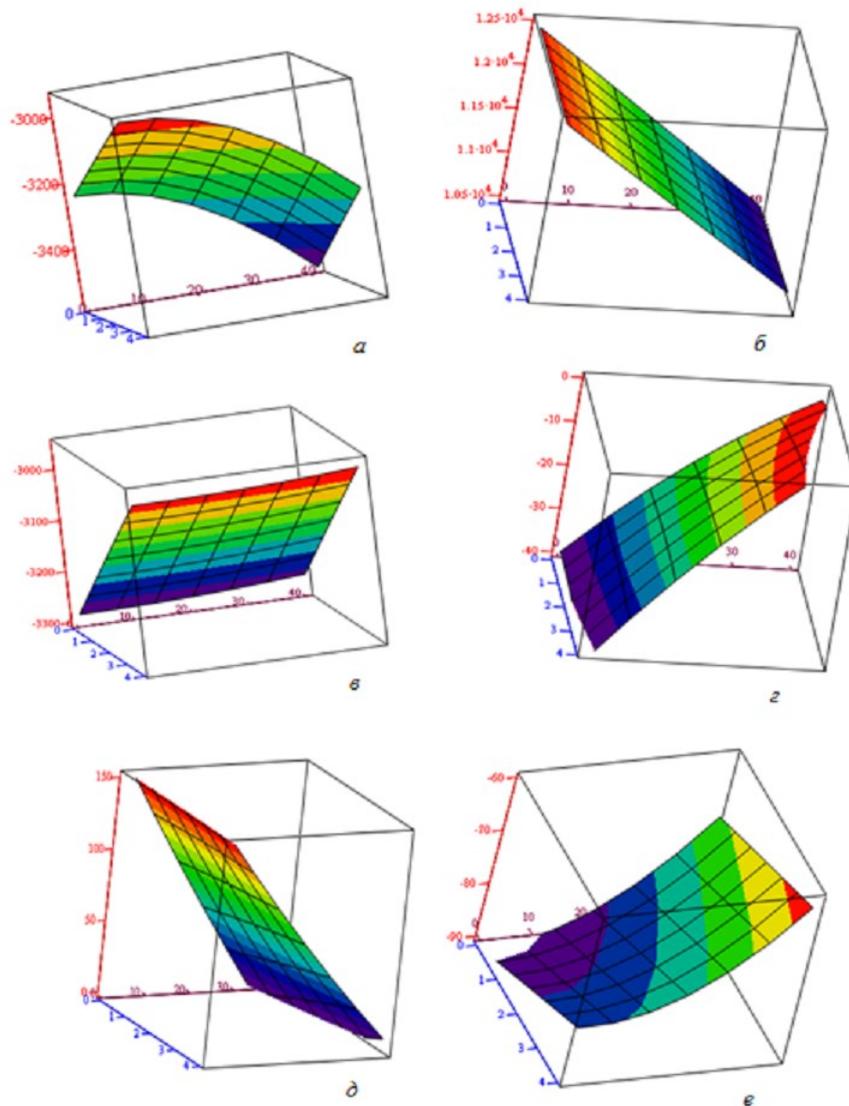


Рисунок 3.28 – Зависимость величины функций 3D:

$$Y_{1(i,j)} = f(X_i, X_j) \text{ от параметров } X_i, X_j$$

Таблица 3.7 – Координаты точек максимумов/минимумов сечений (X_i, X_j) и соответствующие им значения $Y_{(i,j)} = f(X_i, X_j)$ функций 3D

$X_1 \cdot 10^{-1}, ^\circ\text{C}$	$X_2 \cdot 10^1, \text{кг/кг}$	$X_3, \text{мин}$	$X_4, \%$	$Y, \%$
88,18	22,41	-	-	178,40
	-	150,71		10395,91
	-	-	70,38	119,49
-	22,41	150,71	-	122,53
		-	70,38	188,22
	-	150,71		61,30 (min)

Выявленные при анализе трехмерных графиков поверхностей $Y_{3D} = f(X_i, X_j)$ закономерности вполне соответствуют физической модели процесса активации угля, а именно: при уменьшении выхода АУ, при возрастании температуры, удельного расхода водяного пара и продолжительности активации увеличивается адсорбционная активность АУ по йоду.

Зависимость величины переменной $Y_{1(i,j,p)}$ от значений трех параметров X_i, X_j, X_p , приведенных в таблице 3.7, можно представить в виде полиномиальных уравнений 4D:

$$Y_{(i,j,p)} = Y_{4D} = f(X_i, X_j, X_p) = a_{000} + a_{i00}X_i + a_{0j0}X_j + a_{00p}X_p + a_{ij0}X_iX_j + a_{i0p}X_iX_p + a_{0jp}X_jX_p + b_{i00}X_i^2 + b_{0j0}X_j^2 + b_{00p}X_p^2.$$

Для значений $Y_{1(i,j,p)} = Y_{4D} = f(X_i, X_j, X_p)$ получили следующие полиномиальные уравнения (4D):

$$Y_{(1,2,3)} = -373,713 + 2,897X_1X_2 + 0,334X_1X_3 - 1,759X_2X_3 - 0,44X_1^2 - 0,207X_2^2 - 0,009X_3^2; R_{(1,2,3)}^2 = 0,998,$$

$$Y_{1(1,2,4)} = -335,178 + 3,073X_1X_2 + 1,178X_1X_4 - 7,015X_2X_4 - 0,44X_1^2 - 0,207X_2^2 + 0,012X_4^2; R_{1(1,2,4)}^2 = 0,999,$$

$$Y_{1(1,3,4)} = -334,734 + 0,343X_1X_3 + 1,14X_1X_4 - 0,736X_3X_4 - 0,44X_1^2 - 0,009X_3^2 + 0,012X_4^2; R_{1(1,3,4)}^2 = 0,998,$$

$$Y_{1(2,3,4)} = 50,762 + 0,145X_2X_3 - 0,26X_2X_4 + 0,014X_3X_4 - 0,206X_2^2 - 0,008X_3^2 + 0,013X_4^2; R_{1(2,3,4)}^2 = 0,998.$$

Величины коэффициентов $a_{i,j,p}$ уравнений 4D находили, решая линейные уравнения $Y_{(i,j,p)}$ в пакете “Maple”:

$$\begin{aligned}
 a_{000} & \bullet X_i^{(1)} X_j^{(1)} X_p^{(1)} X_i X_j^{(1)} X_i X_p^{(1)} X_j X_p^{(1)} X_i^{2(1)} X_j^{2(1)} X_p^{2(1)} & = y^{(1)} \\
 a_{i00} & \bullet X_i^{(2)} X_j^{(2)} X_p^{(2)} X_i X_j^{(2)} X_i X_p^{(2)} X_j X_p^{(2)} X_i^{2(2)} X_j^{2(2)} X_p^{2(2)} & = y^{(2)} \\
 a_{0j0} & \bullet X_i^{(3)} X_j^{(3)} X_p^{(3)} X_i X_j^{(3)} X_i X_p^{(3)} X_j X_p^{(3)} X_i^{2(3)} X_j^{2(3)} X_p^{2(3)} & = y^{(3)} \\
 a_{00p} & \bullet X_i^{(4)} X_j^{(4)} X_p^{(4)} X_i X_j^{(4)} X_i X_p^{(4)} X_j X_p^{(4)} X_i^{2(4)} X_j^{2(4)} X_p^{2(4)} & = y^{(4)} \\
 a_{ij0} & \bullet X_i^{(5)} X_j^{(5)} X_p^{(5)} X_i X_j^{(5)} X_i X_p^{(5)} X_j X_p^{(5)} X_i^{2(5)} X_j^{2(5)} X_p^{2(5)} & = y^{(5)} \\
 a_{i0p} & \bullet X_i^{(6)} X_j^{(6)} X_p^{(6)} X_i X_j^{(6)} X_i X_p^{(6)} X_j X_p^{(6)} X_i^{2(6)} X_j^{2(6)} X_p^{2(6)} & = y^{(6)} \\
 a_{0jp} & \bullet X_i^{(7)} X_j^{(7)} X_p^{(7)} X_i X_j^{(7)} X_i X_p^{(7)} X_j X_p^{(7)} X_i^{2(7)} X_j^{2(7)} X_p^{2(7)} & = y^{(7)} \\
 b_{i00} & \bullet X_i^{(8)} X_j^{(8)} X_p^{(8)} X_i X_j^{(8)} X_i X_p^{(8)} X_j X_p^{(8)} X_i^{2(8)} X_j^{2(8)} X_p^{2(8)} & = y^{(8)} \\
 b_{0j0} & \bullet X_i^{(9)} X_j^{(9)} X_p^{(9)} X_i X_j^{(9)} X_i X_p^{(9)} X_j X_p^{(9)} X_i^{2(9)} X_j^{2(9)} X_p^{2(9)} & = y^{(9)} \\
 b_{00p} & \bullet X_i^{(10)} X_j^{(10)} X_p^{(10)} X_i X_j^{(10)} X_i X_p^{(10)} X_j X_p^{(10)} X_i^{2(10)} X_j^{2(10)} X_p^{2(10)} & = y^{(10)}
 \end{aligned}$$

Зависимость величины переменной $Y_{(i,j,p,q)}$ от значений четырех параметров X_i, X_j, X_p, X_q (таблица 3.8) можно представить в виде полиномиального уравнения 5D:

$$\begin{aligned}
 Y_{(i,j,p,q)} = Y_{5D} = f(X_i, X_j, X_p, X_q) = & a_{0000} + a_{i000} X_i + a_{0j00} X_j + a_{00p0} X_p + \\
 & + a_{000q} X_q + a_{ij00} X_i X_j + a_{i0p0} X_i X_p + a_{i00q} X_i X_q + a_{0jp0} X_j X_p + a_{0j0q} X_j X_q + \\
 & + a_{00pq} X_p X_q + b_{i000} X_i^2 + b_{0j00} X_j^2 + b_{00p0} X_p^2 + b_{000q} X_q^2.
 \end{aligned}$$

В пакете “Excel” с помощью функции “Регрессия” получено следующее полиномиальное уравнение 5D для $Y_{(1,2,3,4)}$:

$$\begin{aligned}
 Y \cdot 10^{-1}{}_{(1,2,3,4)} = Y_{5D} = f(X_1 \cdot 10^{-2}, X_2, X_3 \cdot 10^{-1}, X_4 \cdot 10^{-1}) = & - 35,949 + \\
 & + 29,239 X_1 X_2 + 3,28 X_1 X_3 + 11,172 X_1 X_4 - 66,615 X_2 X_4 - 4,4 X_1^2 - \\
 & - 2,065 X_2^2 - 8,837 X_3^2 + 0,126 X_4^2; R_{(1,2,3,4)}^2 = 0,998.
 \end{aligned}$$

Для проверки адекватности полиномиального уравнения 5D для функции $Y_{(1,2,3,4)}$ провели дополнительные эксперименты по активации ДУ с не

использованными ранее значениями исследованных технологических параметров процесса. Полученные экспериментальные значения на величину адсорбционной активности АУ по йоду сравнили с величинами, рассчитанными по уравнению $Y_{(1,2,3,4)} = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$. Величина средних расхождений между экспериментальными и рассчитанными значениями активности АУ по йоду не превышает 3,4 %. Наибольшие расхождения от величины опытных значений переменной $Y_{(1,2,3,4)} = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$ выявлены для граничных значений в интервалах параметров $X_1 - X_4$ (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Экспериментальные и расчётные значения остаточных концентраций

$X_1 \cdot 10^{-2}$, °C	X_2 , кг/кг	$X_3 \cdot 10^{-1}$, мин	$X_4 \cdot 10^{-1}$, %	$Y_1 \cdot 10^{-1}$		$\Delta Y_1 / Y_{1(экc)}$, %
				Опытные значения	Расчётные значения	
7,5	1,3	1,2	3,2	7,112	7,236	1,82
8,7				14,827	14,936	0,73
7,6	1,2			7,905	7,973	0,86
	2,2			10,35	10,0	3,38
	1,3	0,95	6,95	6,88	1,01	
		1,4	8,543	8,752	2,45	
		1,2	2,5	9,102	9,044	0,64
	6,5		6,95	6,81	2,01	

Таким образом, на основе экспериментальных данных нами построена адекватная математическая модель активации осинового угля и установлена максимально возможная величина адсорбционной активности полученного активного угля по йоду.

3.5 Технология переработки осинового угля

Нами предлагается технология, обеспечивающая получение до 1000 т/год АУ марок типа БАУ. Для производства указанного объема производства АУ потребуется около 1600 т/год угля, произведенного из осинового сырья.

Технология производства осинового АУ включает стадии активации ДУ, охлаждения и фасовки АУ. Отделение фасовки работает в одну смену, отделения активации и охлаждения работают в непрерывном режиме и в два потока.

В технологии для активации осинового ДУ используется перегретый водяной пар, полученный из очищенной воды. Водяной пар получают в три стадии:

- 1) во второй ступени охлаждения АУ проводится нагрев воды;
- 2) в рекуператоре-перегревателе за счет тепла отработанного теплоносителя после печи активации проводится испарение воды, поступающей со второй ступени охлаждения АУ;
- 3) в первой ступени охлаждения АУ проводится перегрев водяного пара.

По нашему мнению, наиболее эффективным аппаратом для активации ДУ является вращающаяся барабанная печь с Z-образной вставкой. Активирующий агент – водяной пар подается во внутреннее пространство Z-образной вставки вместе с исходным углем-сырцом. Для активации угля-сырца, полученного из осинового сырья, рекомендуется режим активации, выявленный нами экспериментально, а именно: температура процесса активации 760 °С, удельный расход пара 1,3 кг/кгДУ, продолжительность процесса (без учета вспомогательных операций) – два часа.

Применение вставки дает возможность использовать кондуктивный метод подвода тепла, т. е. избежать разбавления активирующего агента (водяного пара) инертным теплоносителем, состоящим из азота и углекислого газа [113].

При внешнем подводе тепла мы получаем следующие преимущества:

– газы активации не разбавляются транзитным теплоносителем, поэтому имеют высокую теплотворную способность. Сжигание таких газов (для собственных нужд) не представляет проблемы, они имеют достаточную

теплотворную способность; после их сжигания можно использовать образующиеся топочные газы в качестве теплоносителя для проведения процесса активации;

– поскольку принято, что в качестве активирующего агента используется чистый водяной пар, появляется возможность иметь в зоне активации максимальную концентрацию активирующего агента, обеспечить высокий коэффициент утилизации водяного пара и провести процесс в максимально короткий срок;

– отсутствие топочных газов внутри реакционного пространства зоны активации дает возможность резко снизить там скорость газового потока и практически исключить унос продукта из аппарата.

Использование Z-образных каналов обеспечивает пульсирующее давление в них, меняющееся в широком интервале. Наличие пульсирующего давления при коэффициенте заполнения канала до 50 % позволяет резко снизить расход пара и иметь его не более чем с 30 % – ным избытком над теоретическим.

В предлагаемой технологии предусмотрено двухступенчатое охлаждение АУ. Тепло, выделяющееся в процессе охлаждения раскаленного АУ, используется для получения активирующего агента (перегретого водяного пара). Технологическая схема показана на рисунке 3.29, где ПО – реактор; ПА – печь активации; РИ – рекуператор-испаритель; РТ – рекуператор; Х₁, Х₂ – холодильник первой и второй ступени соответственно; Х₃ – холодильник ДОУ; К – калорифер; ББ – барботер; ДШ – дозатор шлюзовый; ПВ – питатель винтовой; П – питатель; Э – элеватор; Г – грохот; Т – топка; Ц – циклон; В – вентилятор; Е – бункер; М – затвор типа «мигалка»; Б – бак. Поток: ТН – теплоноситель; ОТН – отработанный теплоноситель; ГА – газы активации; ДУ – древесный уголь; АУ – активный уголь; ДГ – дымовые газы.

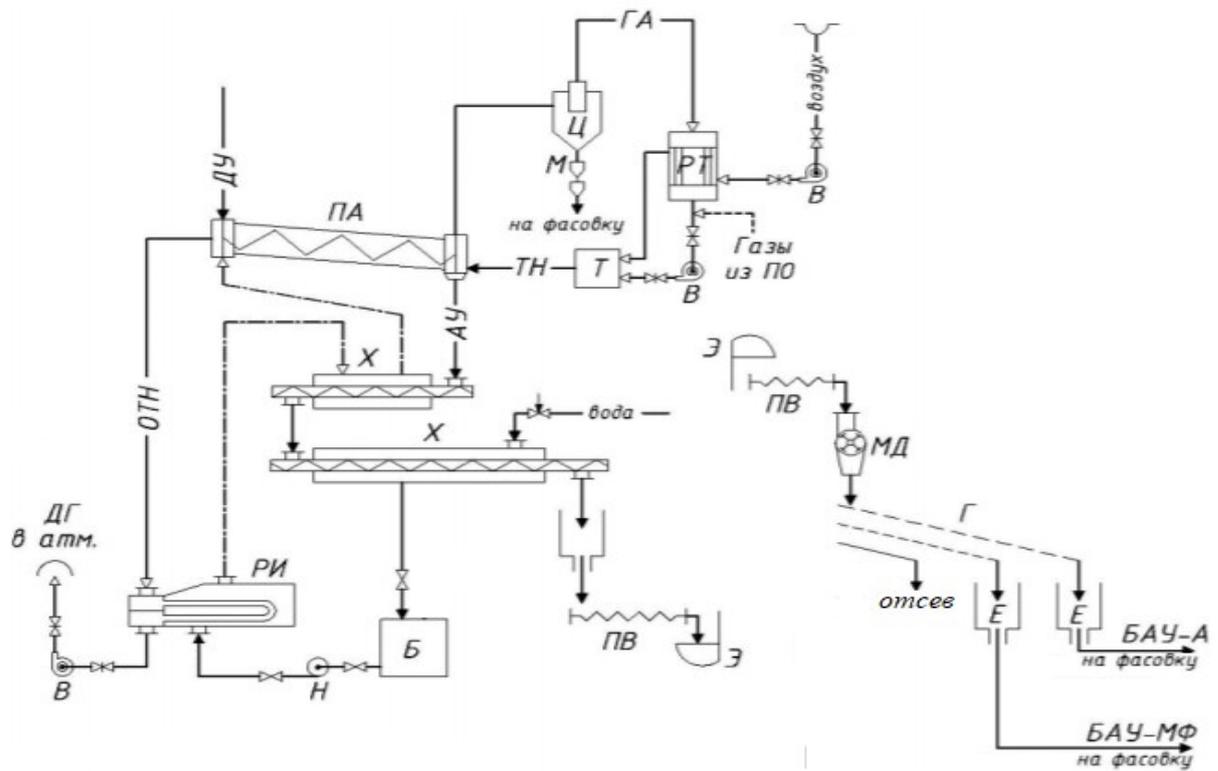


Рисунок 3.29 – Технологическая схема активации осинового ДУ

Полученный из осиновой древесины ДУ подается в печь активации, которая представляет собой аппарат барабанного типа с Z-образной вставкой. Эндотермический процесс активации проводится путем внешнего теплообмена. Для этой цели предусмотрено использовать тепло от сжигания газов активации в топке.

Активный уголь, образовавшийся в печи активации, имеет высокую температуру. Поэтому он сначала поступает на охлаждение в шнековый холодильник первой ступени (X_1), где охлаждается водяным паром до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем в шнековый холодильник (X_2), где охлаждается водой примерно до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вода-хладоагент проходит три стадии подогрева (X_2 , РИ, X_1) и в виде перегретого пара используется в качестве активирующего агента в процессе активации.

Сразу после охлаждения до температуры ниже 50°C АУ через бункер винтовым питателем подается на цепной элеватор, а затем на грохот. Здесь происходит разделение активного угля на три фракции. Отсев (размером менее $0,5\text{ мм}$) может использоваться в качестве порошкового активного угля марки или направляться на производство брикетов. Средняя фракция поступает на продажу как АУ марки БАУ-МФ. Крупная фракция с размерами частиц $1...3,6\text{ мм}$ в дальнейшем используется как АУ марки БАУ-А.

Горячие ГА на выходе из печи активации отделяются от пыли активного угля в циклоне и через рекуператор вентилятором подаются на сжигание в топку. Угольная пыль из циклона выходит через затвор типа мигалка и может быть реализована в качестве порошкового угля или направлена на производство брикетов. Горячий теплоноситель с температурой около 950°C подается в печь активации и движется противотоком к углю. Отработанный теплоноситель после печи активации с температурой $530...535^{\circ}\text{C}$ направляется в рекуператор – испаритель. В рекуператоре он отдает часть тепла на испарение воды и получение в дальнейшем водяного пара для проведения собственно активации. Охлажденный отработанный теплоноситель в виде дымовых газов выбрасывается в атмосферу вентилятором.

Разработанная технология УМ позволяет примерно в два раза увеличить стоимость продукции, производимой в настоящее время из 1 м^3 осинового древесины и обеспечить устойчивое развитие предприятий лесного комплекса.

Выход ДУ при пиролизе спелой осинового древесины влажностью 20% в выбранном нами режиме пиролиза составляет около 28%

Выход АУ при выбранном режиме активации составляет около 70% от загрузки исходного угля-сырца. При переработке осинового угля удельный расход пара на активацию составляет $1,3\text{ кг/кг ДУ}$.

Печи активации (ПА) работают в непрерывном режиме. Общий вид печи активации представлен на рисунках 3.30 и 3.31.

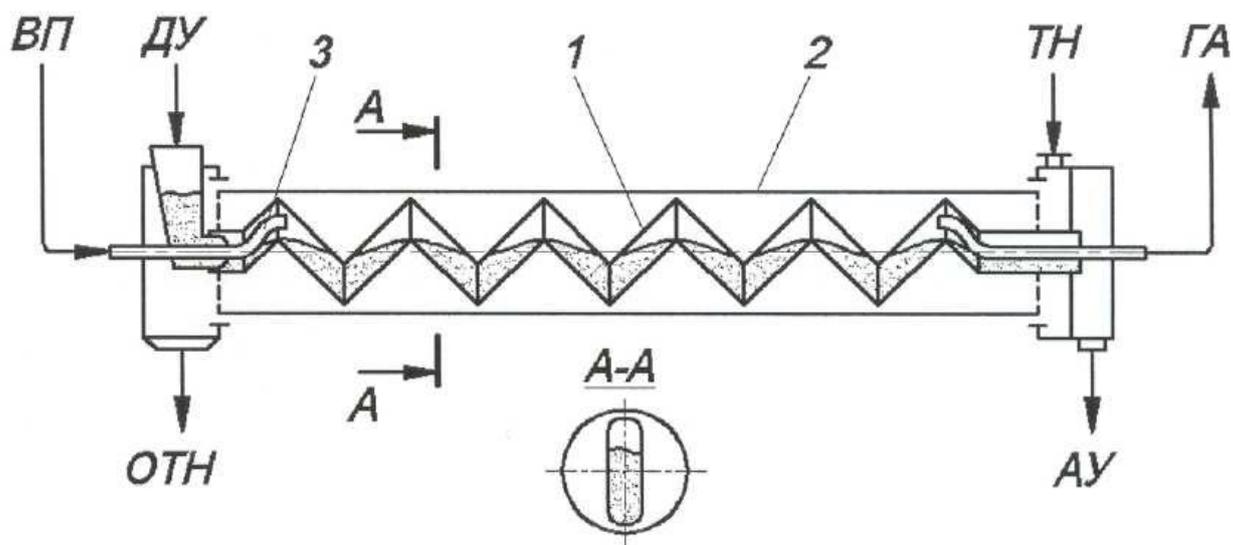


Рисунок 3.30 – Схема печи активации при вертикальном положении зигзагообразной вставки:

1 – зигзагообразная вставка; 2 – барабан; 3 – форсунка для подачи пара;
 ТН – теплоноситель; ОТН — отработанный теплоноситель; ГА – газы активации;
 ВП – водяной пар; ДУ – древесный уголь; АУ – активный уголь

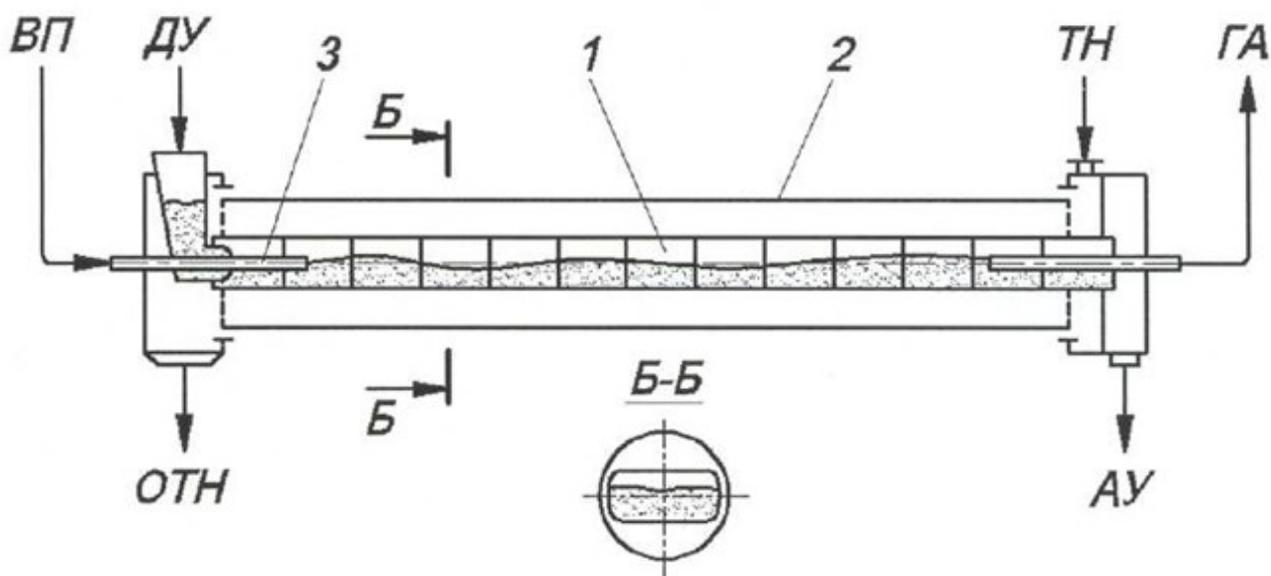


Рисунок 3.31 – Схема печи активации при горизонтальном положении зигзагообразной вставки:

1 – Z-образная вставка; 2 – барабан; 3 – форсунка для подачи пара;
 ТН – теплоноситель; ОТН — отработанный теплоноситель;
 ГА – газы активации; ВП – водяной пар;
 ДУ – древесный уголь; АУ – активный уголь.

Осиновый уголь–сырец подается через течку внутрь Z–образной вставки. При интенсивном перемешивании уголь взаимодействует с водяным паром, который подается во вставку через форсунку. Обогрев вставки проводится дымовыми газами через стенку, что исключает разбавление образующихся газов активации инертным теплоносителем. Наличие вращающейся Z–образной вставки позволяет в течение всего процесса активации с определенной частотой изменять давление в канале от 100 до 7000 Па. В вертикальном положении вставки (см. рисунок 3.30) при коэффициенте заполнения 30 – 50 % слой угля перекрывает проход парогазовой смеси между зигами канала. Образуются гидрозатворы, и давление внутри вставки возрастает до максимальных значений. При горизонтальном положении вставки (см. рисунок 3.31) давление внутри неё сравняется в линию отвода отходящих газов. При кратковременном повышении давления газа скорость активации возрастает, но так как реакция идет с увеличением объема, то согласно принципу Ле-Шателье при достижении равновесия повышения давления не происходит. Использование пульсирующего давления в аппарате позволяет резко снизить расход пара, если коэффициент заполнения канала высок, а в нашем случае он составляет около 50 %. Понятно, что снижение удельного расхода пара на активацию приводит к уменьшению себестоимости производимого АУ.

Согласно экспериментальным данным продолжительность процесса активации осинового ДУ принята равной двум часам (без учета вспомогательных операций). Для каждой печи активации имеется автономная система охлаждения АУ. Для этой цели применяются шнеки с рубашками (X_1), (X_2), т.е. охлаждение АУ идёт через стенку. Система охлаждения – двухстадийная, причем на первой стадии хладагентом является водяной пар, который быстро снимает тепло, на второй ступени для окончательного охлаждения АУ используется вода. Запылённые ГА очищаются в сажевых циклонах.

Сортировка охлаждённого АУ на три фракции (марки БАУ-А, БАУ-МФ и отсев) проводится на грохоте МГ -4 (поз. Γ_1). Охлаждение ГА осуществляется в рекуператоре (PT_2) с помощью воздуха.

Предлагаемая технология переработки осиновой древесины на АУ типа БАУ является ресурсосберегающей и энергосберегающей, что способствует её эффективности.

Ресурсосбережение (кроме переработки малоценной осиновой древесины) обеспечивается применением на стадии активации угля-сырца такого аппарата как вращающаяся печь активации с Z-образной вставкой. При активации в ней образуется пульсирующее давление, что увеличивает выход АУ стандартного качества примерно до 70 % от исходного угля-сырца. Это в 1,5...2 раза выше, чем на большинстве существующих производств.

Энергосбережение на стадии пиролиза древесины обеспечивается тем, что на этой стадии предусмотрено сжигание всей парогазовой смеси, образующейся при пиролизе. При этом решается и задача снижения экологической опасности процесса пиролиза древесины. Организованное сжигание парогазовой смеси приводит к тому, что вместо более чем двухсот вредных индивидуальных веществ, входящих в ее состав, мы будем иметь дымовые газы, состоящие из азота, водяного пара и углекислого газа с некоторой примесью окиси углерода (химический недожог).

Энергосбережение на стадии активации угля обеспечивается тем, что горячие потоки, выходящие из печи активации, отдают часть своего тепла на технологические нужды самой стадии активации:

- тепло АУ на второй стадии охлаждения отдается воде, которая затем идет для получения водяного пара;
- часть тепла газов активации передается холодному воздуху, который затем в качестве дутьевого поступает в топку печи активации;
- часть тепла отработанного теплоносителя, выходящего из печи активации, передается в рекуператор-испаритель для испарения воды, выходящей из второй степени охлаждения АУ и затем поступающей на первую степень охлаждения АУ для получения активирующего агента.

3.6 Изучение сорбционных свойств активного осинового угля

По нашему мнению, АУ на основе осиновой древесины может быть использован для очистки природных и техногенных сточных вод, в том числе для очистки вод оборотного цикла предприятий горно-металлургического комплекса.

Для исследования сорбционных свойств активного угля на основе осиновой древесины нами проведен эксперимент по извлечению наиболее характерных для вод Уральского региона катионов железа, цинка, меди и нитрат-ионов из водных растворов. В качестве модельных использовали государственные стандартные образцы (ГСО) растворов заданной концентрации Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , NO_3^- .

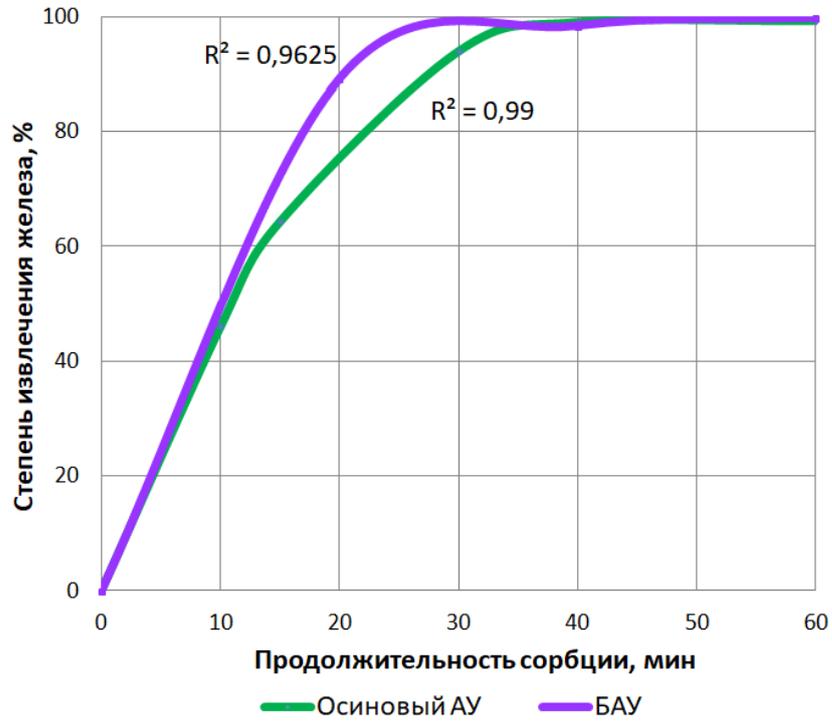
Обработка проводилась для каждого элемента, в статических условиях при температуре 21°C. Навеска активного осинового угля во всех случаях составляла 0,5 г., объем пробы с известной концентрацией компонента – 50 см³. После обработки в течение заданной продолжительности контакта уголь отделялся и проводился анализ обработанного раствора. Результаты анализа приведены в таблицах 3.8–3.11.

Таблица 3.9 – Результаты анализа по извлечению ионов Fe^{3+} осиновым АУ

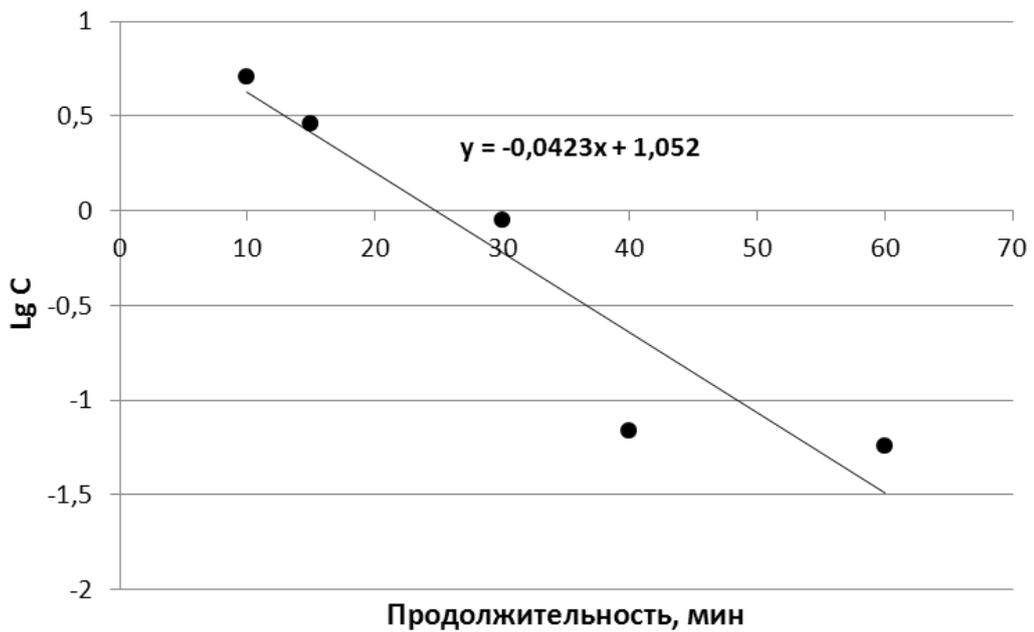
Начальная концентрация, мг/дм ³	Продолжительность обработки, мин	Конечная концентрация, мг/дм ³	Lg Cк
8,0	10	5,05	0,703
	15	2,86	0,456
	30	0,89	-0,051
	40	0,069	-1,161
	60	0,057	-1,244

На основании полученных данных рассчитаны степени извлечения компонентов, зависимости которых от продолжительности обработки

представлены на рисунках 3.32–3.35. Для оценки сорбционных свойств активного угля на основе осиновой древесины проводили сравнительный анализ с БАУ.



(а)



(б)

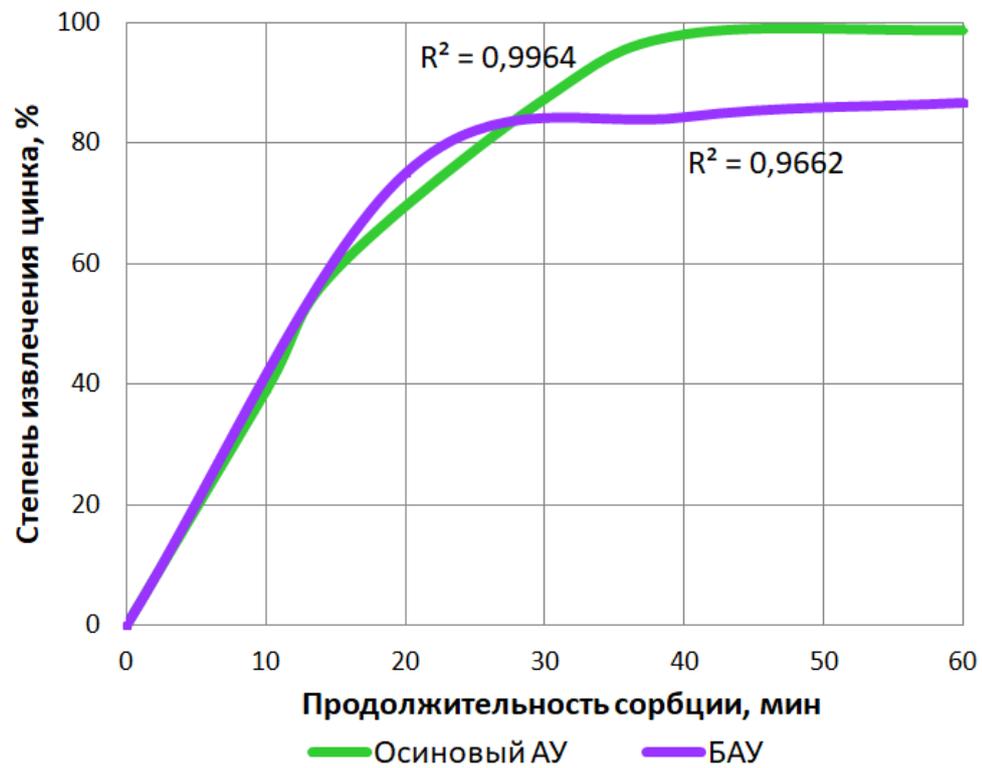
Рисунок 3.32 – Зависимость степени извлечения ионов Fe^{3+} , от продолжительности контакта с БАУ и осиновым АУ (а) и кинетическая зависимость их сорбции (б)

Из рисунка 3.32 видно, что оба угля, и БАУ и осиновый АУ, обладают высокой сорбционной способностью к поглощению ионов железа. Сорбция данного компонента БАУ протекает достаточно активно и максимальная степень извлечения, равная 99 %, достигается при 25 минутном контакте, в то время как при сорбции осиновым АУ данное значение достигается после 35 минутного контакта. Зависимость степени извлечения ионов железа от продолжительности контакта с БАУ и осиновым АУ описывается полиномиальной зависимостью второй степени. Высокий показатель R^2 свидетельствует о высокой достоверности полученных значений.

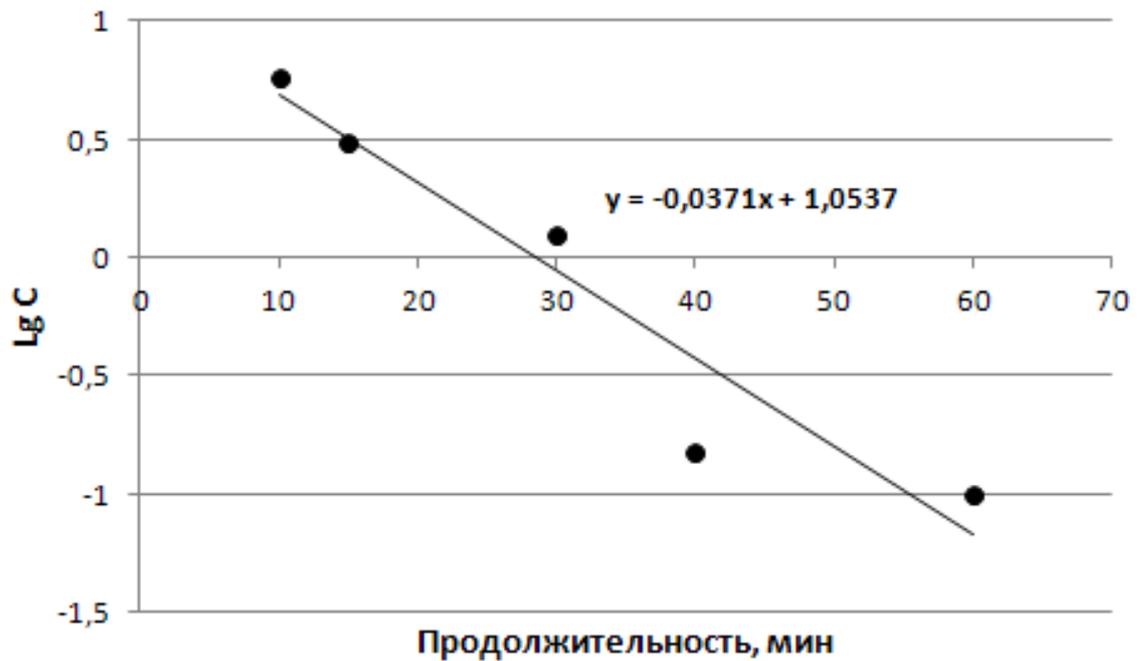
Таблица 3.10 – Результаты анализа по извлечению ионов Zn^{2+} осиновым АУ

Начальная концентрация, мг/дм ³	Продолжительность обработки, мин	Конечная концентрация, мг/дм ³	Lg Cк
8,0	10	5,69	0,755
	15	3,06	0,486
	30	1,25	0,097
	40	0,15	-0,824
	60	0,10	-1

Как видно из рисунка 3.33 максимальная степень извлечения ионов Zn^{2+} АУ на основе осиновой древесины составляет 99 %, в то время как при обработке БАУ 87 %. Следует отметить, что при использовании БАУ активная сорбция идет в течение первых тридцати минут, после чего концентрация ионов цинка практически не меняется.



(а)

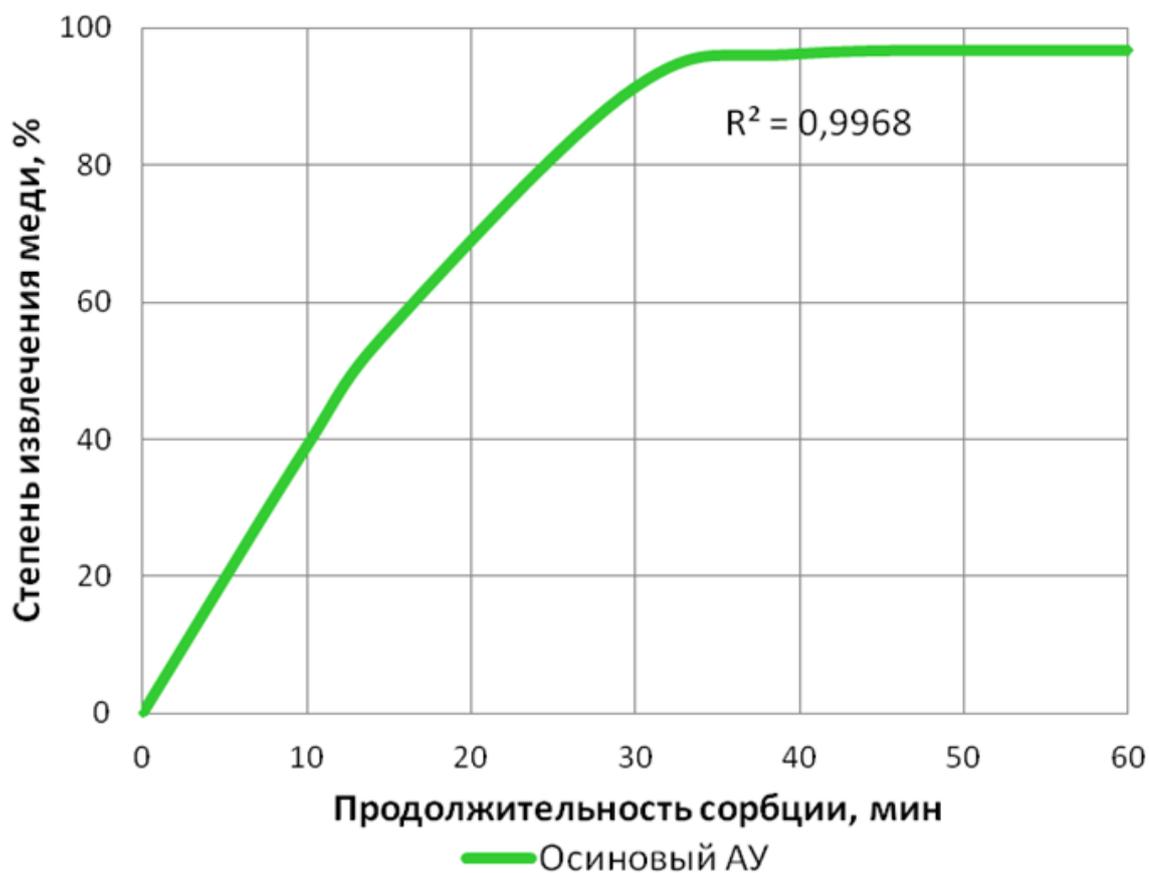


(б)

Рисунок 3.33 – Зависимость степени извлечения ионов Zn^{2+} , от продолжительности контакта с БАУ и осиновым АУ (а) и кинетическая зависимость их сорбции (б)

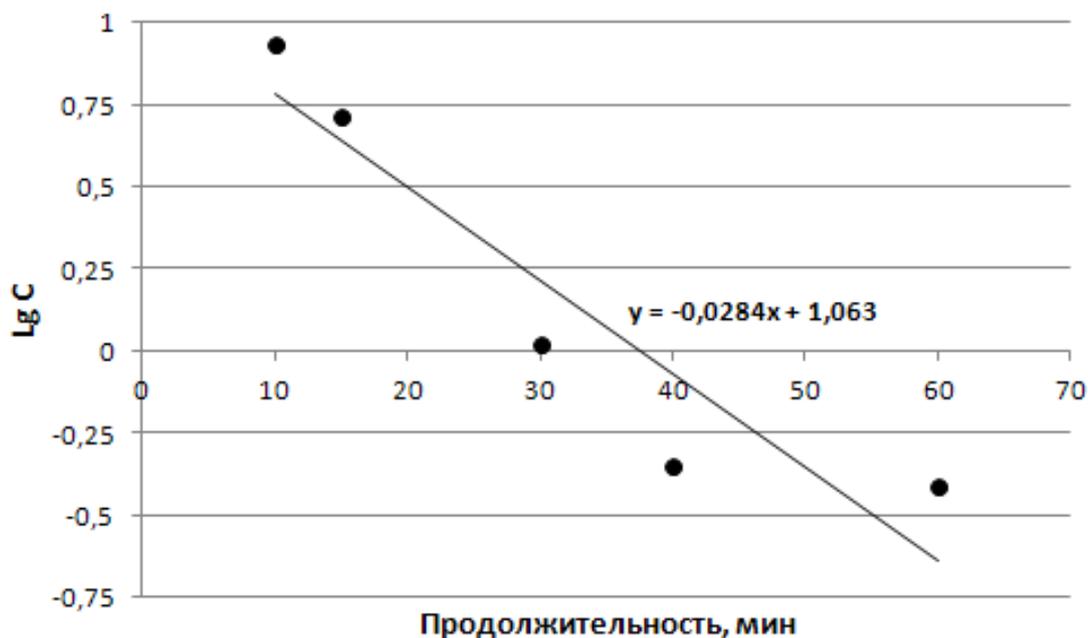
Таблица 3.11 – Результаты анализа по извлечению ионов Cu^{2+} осиновым АУ

Начальная концентрация, мг/дм ³	Продолжительность обработки, мин	Конечная концентрация, мг/дм ³	Lg Cк
12,2	10	8,56	0,932
	15	5,19	0,715
	30	1,05	0,021
	40	0,45	-0,347
	60	0,39	-0,409



(a)

Рисунок 3.34, а – Зависимость степени извлечения ионов Cu^{2+} от продолжительности контакта с осиновья АУ



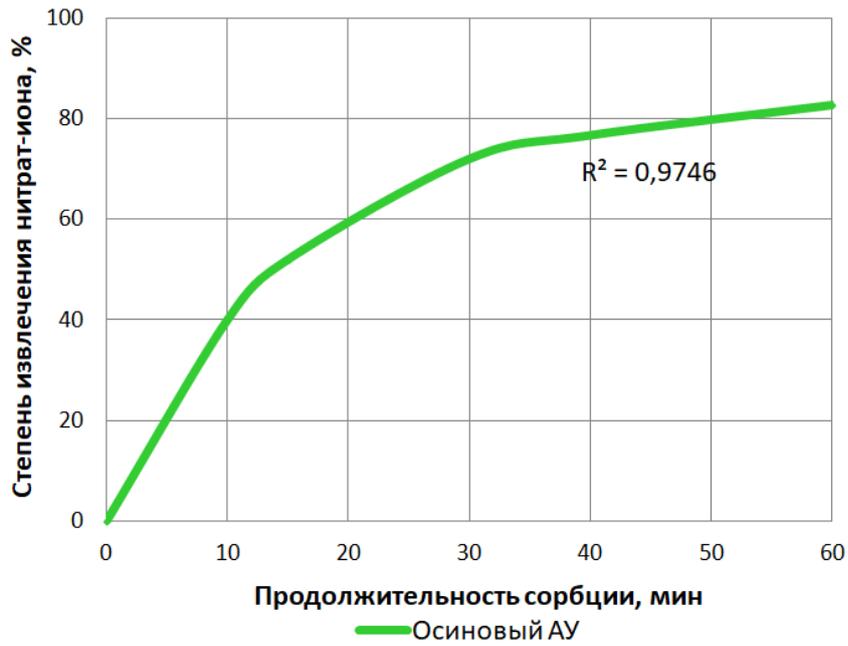
(б)

Рисунок 3.34, б – Кинетическая зависимость сорбции

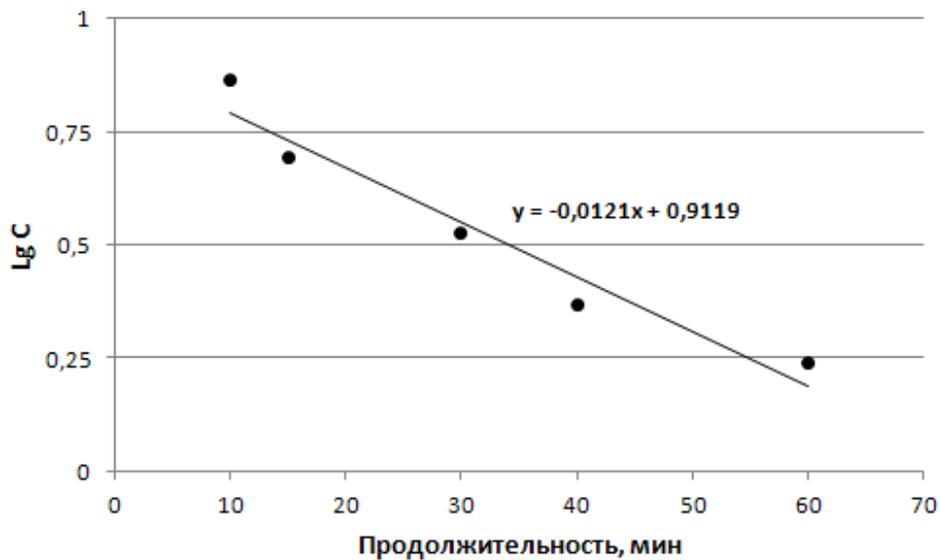
Как видно из рисунка 3.34, АУ на основе осиновой древесины характеризуется высокими сорбционными свойствами относительно степени извлечения ионов Cu^{2+} , которая равномерно увеличивается в течение 35–40 минут обработки, а затем становится постоянной и достигает уровня выше 96 %.

Таблица 3.12 – Результаты анализа по извлечению NO_3^- осиновым АУ

Начальная концентрация, мг/дм ³	Продолжительность обработки, мин	Конечная концентрация, мг/дм ³	Lg C _к
10	10	7,33	0,865
	15	4,92	0,692
	30	3,36	0,526
	40	2,33	0,367
	60	1,73	0,238



(а)



(б)

Рисунок – 3.35 Зависимость степени извлечения NO_3^- от продолжительности контакта с осиновья АУ (а) и кинетическая зависимость их сорбции (б)

Как следует из рисунка 3.35, осиновья АУ характеризуется удовлетворительной способностью сорбировать NO_3^- . В течение первых тридцати минут концентрация снижается с 10 мг/дм^3 до $3,36 \text{ мг/дм}^3$. А в течение часовой обработки концентрация снижается в 5,8 раза.

Таблица 3.13 – Величина сорбции железа, цинка, меди и нитрат-иона от продолжительности обработки осиновым АУ

Компонент	Продолжительность обработки, мин	Начальная концентрация, ммоль/дм ³	Конечная концентрация, ммоль/дм ³	Сорбция, ммоль/г
Fe ³⁺	10	0,143	0,0904	5,3
	15	0,143	0,0512	9,2
	30	0,143	0,0159	13,3
	40	0,143	0,0012	14,2
	60	0,143	0,001	14,2
Zn ²⁺	10	0,122	0,087	3,5
	15	0,122	0,0468	7,6
	30	0,122	0,0191	11,1
	40	0,122	0,0023	12
	60	0,122	0,0015	12,1
Cu ²⁺	10	0,192	0,1347	5,7
	15	0,192	0,0817	11
	30	0,192	0,0165	17,5
	40	0,192	0,0071	18,5
	60	0,192	0,0061	18,6
NO ₃ ⁻	10	0,161	0,1182	4,3
	15	0,161	0,0794	8,2
	30	0,161	0,0542	11,5
	40	0,161	0,0376	12,4
	60	0,161	0,0279	13,3

По данным таблицы 3.13 построен график зависимости сорбции от продолжительности обработки АУ (рисунок 3.36). Как видно на графике, наиболее эффективно сорбируются ионы Cu^{2+} .

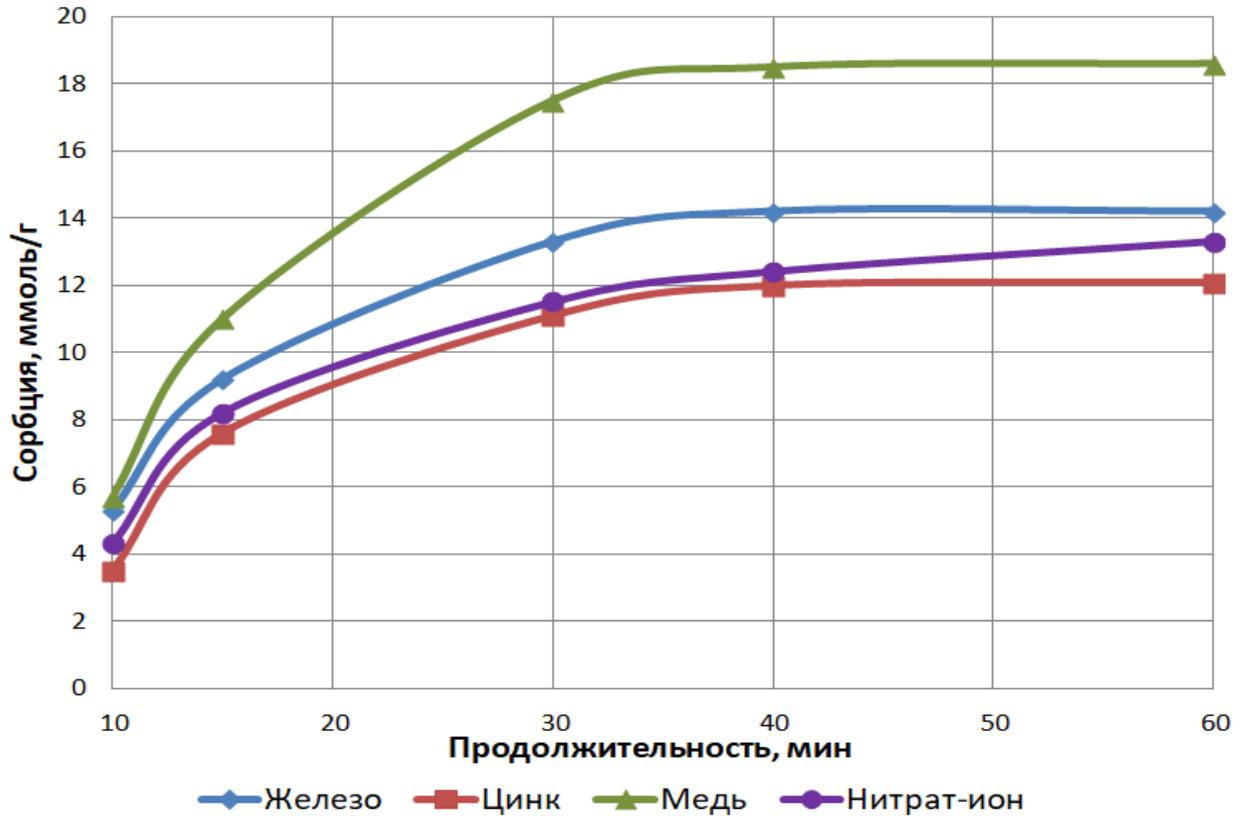


Рисунок 3.36 – Зависимость сорбции от продолжительности обработки

По экспериментальным данным нами рассчитана константа скорости адсорбции катионов Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , NO_3^- на осиновом АУ. Результаты представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Константы скорости адсорбции

Компонент	Модуль отношения угля к объему раствора	Сорбция, ммоль/г	Константа скорости адсорбции, мин^{-1}
Fe^{3+}	0,01	14,2	0,0332
Zn^{2+}	0,01	12,1	0,0371
Cu^{2+}	0,01	18,6	0,0163
NO_3^-	0,01	13,3	0,0121

Как видно из данных таблицы 3.14 скорость адсорбции Fe^{3+} и Zn^{2+} почти в 3 раза выше, чем скорость NO_3^- и Cu^{2+} .

Из полученных зависимостей можно сделать вывод, что активный древесный уголь на основе осинового древесина обладает высокими сорбционными свойствами относительно извлечения ионов Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , NO_3^- . Наиболее высокие значения достигаются при сорбции Cu^{2+} : 18,6 ммоль/г, затем Fe^{3+} – 14,2 ммоль/г, далее NO_3^- 13,3 ммоль/г, более низкие для Zn^{2+} , – 12,1 ммоль-г. Поэтому осиновый АУ можно охарактеризовать как хороший сорбент с высокой сорбционной емкостью, продолжительность контакта с углем должна быть не менее 40 минут, что отражено на рисунке 3.36, где показаны зависимости величины сорбции вышеуказанных ионов от продолжительности обработки осиновым АУ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием методов планированного эксперимента определено влияние режимных факторов пиролиза на выход и качество угля из спелой и тонкомерной осиновой древесины.

Экспериментально доказано, что на основе осинового угля можно получать активный уголь, соответствующий требованиям действующего стандарта на дробленый активный уголь типа БАУ.

Изучено влияние основных факторов активации и построена математическая модель активации осинового угля.

На основании полученных данных низкотемпературной адсорбции азота экспериментально определены удельная поверхность и распределение пор по размерам для активного угля из осиновой древесины. Показано, что удельная поверхность мезопор может достигать 290 м²/г.

Активный древесный уголь на основе осиновой древесины обладает высокими сорбционными свойствами относительно извлечения ионов Fe³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, NO₃⁻.

Результаты независимой экспертизы полученного активного угля показали, что он может применяться для очистки природных вод и в технологии очистки вод оборотного цикла предприятий горно – металлургического комплекса.

Разработана технологическая схема производства активных углей из осиновой древесины мощностью 1000 тонн/год, обеспечивающая выход продукта до 70 % от количества исходного угля.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елисеев, С. Г. Технические и эксплуатационные свойства древесины морфологических форм осины : дис. ... канд. техн. наук : 05.21.05 /; [Место защиты: Сиб. гос. технол. ун-т]. – 119 с.
2. Уголев, Б. Н. Древесиноведение и лесное товароведение : учебник. – М.: Московский государственный университет леса, – 2007. – 351 с.
3. Евдокимова, Е. В. Некоторые особенности получения активного осинового угля / Е. В. Евдокимова // Леса России и хозяйство в них. – 2017. – № 4 (63). – С. 67-72.
4. Лесной план Челябинской области от 26.12.2008 № 410 (в ред. Постановления губернатора Челябинской области от 18.10.2012 № 295, от 27.01.2015 № 15).
5. Постановление губернатора Челябинской области от 29 декабря 2017 года № 282 «Лесной план Челябинской области».
6. Лесной план Свердловской области на 2009–2018 годы. Утвержден указом губернатора Свердловской области 03.06.13 №279–УГ.
7. Лесной план Свердловской области на 2019–2028 годы. Утвержден указом губернатора Свердловской области от 18.09.2019 № 450–УГ «Об утверждении Лесного плана Свердловской области на 2019–2028 годы».
8. Постановление губернатора Тюменской области от 19.12.2008 №113 (ред. От 23.01.2014) "Об утверждении Лесного плана Тюменской области".
9. Постановление губернатора Тюменской области от 27.05.2019 №69 "Об утверждении Лесного плана Тюменской области".
10. Постановление от 18 декабря 2012 года № 175–ПГ «Об утверждении Лесного плана Ямало-Ненецкого автономного округа».
11. Постановления губернатора Ямало-Ненецкого автономного округа от 22 февраля 2019 года № 19–ПГ.

12. Распоряжение губернатора Курганской области от 29 декабря 2008 года № 553–р «Об утверждении Лесного плана Курганской области» (в ред. от 10 июля 2014 года № 237–р.).

13. Распоряжение губернатора Курганской области от 3 апреля 2019 года № 40–П–р «Об утверждении Лесного плана Курганской области».

14. Постановление губернатора от 29 декабря 2008 г. № 190 «Об утверждении лесного плана Ханты-Мансийского автономного округа – Югры» (в ред. Постановления губернатора ХМАО – Югры от 23.03.2012 № 48).

15. «О Лесном плане Ханты-Мансийского автономного округа – Югры на 2019 – 2028 годы». Утвержден Постановлением губернатора Ханты–Мансийского автономного округа – Югры от 25 января 2019 года № 2.

16. Novian M., Doddapaneni T.R.K.C., Kikas T. Biomass torrefaction: An overview on process parameters, economic and environmental aspects and recent advancements // *Bioresour Technol.* 2020. Vol. 301. P. 1227–1237. doi: 10.1016/j.biortech.2020.122737.

17. Barskov S., Zappi M., Buchireddy P., Cooper R., Sharp R. Torrefaction of biomass: A review of production methods for biocoal from cultured and waste lignocellulosic feedstocks // *Renewable Energy.* 2019. Vol. 142(C). P. 624–642. doi: 10.1016/j.renene.2019.04.068.

18. Fisher E.M., Dupont C., Darvell L.I., Commandré J.M., Saddawi A., Jones J.M., Grateau M., Nocquet T., Salvador S. Combustion and gasification characteristics of chars from raw and torrefied biomass // *Bioresour Technol.* 2012. Vol. 119. P. 157–165. doi: 10.1016/j.biortech.2012.05.109.

19. He Q., Guo Q., Ding L., Wei J., Yu G. CO₂ gasification of char from raw and torrefied biomass: Reactivity, kinetics and mechanism analysis // *Bioresour Technol.* 2019. Vol. 293. Article 122087. doi: 10.1016/j.biortech.2019.

20. Chen H., Chen X., Qin Y., Wei J., Liu H. Effect of torrefaction on the properties of rice straw high temperature pyrolysis char: Pore structure, aromaticity and gasification activity // *Bioresour Technol.* 2017. Vol. 228. P. 241–249. doi: 10.1016/j.biortech.2016.12.074.

21. Bai X., Wang G., Sun Y., Yu Y., Liu J., Wang D., Wang Z. Effects of combined pretreatment with rod-milled and torrefaction on physicochemical and fuel characteristics of wheat straw // *Bioresour Technol.* 2018. Vol. 267. P. 38–45. doi: 10.1016/j.biortech.2018.07.022.
22. Qi R., Chen Z., Wang M., Wu R., Jiang E. Prediction Method for Torrefied Rice Husk Based on Gray-scale Analysis // *ACS Omega.* 2019. Vol. 4(18): P. 17837–17842. doi: 10.1021/acsomega.9b02478.
23. Pathomrotsakun J., Nakason K., Kraithong W., Panyapinyopol B., Pavasant P. Fuel properties of biochar from torrefaction of ground coffee residue: effect of process temperature, time, and sweeping gas // *Biomass Conversion and Biorefinery.* February 2020. doi: 10.1007/s13399-020-00632-1.
24. Uemura Y, Sellappah V, Trinh T.H., Hassan S., Tanoue K.I. Torrefaction of empty fruit bunches under biomass combustion gas atmosphere // *Bioresour Technol.* 2017. Vol. 243. P. 107–117. doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.057.
25. Kim Y.H., Lee S.M., Lee H.W., Lee J.W. Physical and chemical characteristics of products from the torrefaction of yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*) // *Bioresour Technol.* 2012. Vol. 116. P. 120–125. doi: 10.1016/j.biortech.2012.04.033.
26. Correia R, Gonçalves M, Nobre C, Mendes B. Impact of torrefaction and low-temperature carbonization on the properties of biomass wastes from *Arundo donax* L. and *Phoenix canariensis* // *Bioresour Technol.* 2017. Vol. 223. P. 210–218. doi: 10.1016/j.biortech.2016.10.046.
27. Tu R, Jiang E, Yan S, Xu X, Rao S. The pelletization and combustion properties of torrefied *Camellia* shell via dry and hydrothermal torrefaction: A comparative evaluation // *Bioresour Technol.* 2018. Vol. 264. P. 78–89. doi: 10.1016/j.biortech.2018.05.009.
28. Gan Y.Y., Ong H.C., Loke S.P., Ling T.C. Torrefaction of microalgal biochar as potential coal fuel and application as bio-adsorbent // *Energy Conversion and Management.* 2018. Vol. 165. doi: 10.1016/j.enconman.2018.03.046.

29. Zhang S., Chen T., Li W., Dong Q., Xiong Y. Physicochemical properties and combustion behavior of duckweed during wet torrefaction // *Bioresour Technol.* 2016. Vol. 218. P. 1157–1162. doi: 10.1016/j.biortech.2016.07.086.
30. Mi B., Liu Z., Hu W., Wei P., Jiang Z., Fei B. Investigating pyrolysis and combustion characteristics of torrefied bamboo, torrefied wood and their blends // *Bioresour Technol.* 2016. Vol. 209. P. 50–55. doi: 10.1016/j.biortech.2016.02.087.
31. Gong C., Huang J., Feng C., Wang G., Tabil L., Wang D. Effects and mechanism of ball milling on torrefaction of pine sawdust // *Bioresour Technol.* 2016. Vol. 214. P. 242–247. doi: 10.1016/j.biortech.2016.04.062.
32. Phanphanich M., Mani S. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass // *Bioresour Technol.* 2011. Vol. 102. Iss. 2. P. 1246–1253. doi: 10.1016/j.biortech.2010.08.028.
33. Rago Y.P., Surroop D., Mohee R. Assessing the potential of biofuel (biochar) production from food wastes through thermal treatment // *Bioresour Technol.* 2018. Vol. 248. (Pt A): P. 258–264. doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.108.
34. Lu K.M., Lee W.J., Chen W.H., Liu S.H., Lin T.C. Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and Eucalyptus in nitrogen and air atmospheres // *Bioresour Technol.* 2012. Vol. 123. P. 98–105. doi: 10.1016/j.biortech.2012.07.096.
35. Bilgic E., Yaman S., Haykiri-Acma H., Kucukbayrak S. Is torrefaction of polysaccharides-rich biomass equivalent to carbonization of lignin-rich biomass // *Bioresour Technol.* 2016. Vol. 200. P. 201–207. doi: 10.1016/j.biortech.2015.10.032.
36. Elliott A.M. Manufacture of Charcoal. Patent US no. US 8202400 B2, 2012.
37. Roskill: Activated Carbon Could See World Consumption Double in Four Years. Roskill Information Services, 2013. Available at: <https://www.prnewswire.com/news-releases/roskill-activated-carbon-could-see-world-consumption-double-in-four-years-198976641.html> (accessed 09.12.19).
38. Пат. 76644 РФ. Реторта / Самойленко С. А, Юрьев Ю. Л, Мехренцев А. В, Жевлаков А. Н. №2008114950/22; заявлено 16.04.2008; Опубликовано 27.09.2008. Бюл. № 27.

39. Пат. 2027735 РФ. Установка для производства древесного угля / Богданович Н. И, Гольверк С. В. № 92002036/05; заявлено 27.10.1992; Опубликовано 27.01.1995. Бюл. №1.

40. Kumar J.A., Kumar K.V., Petchimuthu M., Iyahraja S., Kumar D.V. Comparative analysis of briquettes obtained from biomass and charcoal // *Materials Today: Proceedings*. In press, corrected proof. Available online 25 March 2020. doi:10.1016/j.matpr.2020.02.918.

41. Tumutegyereize P., Mugenyi R., Ketlogetswe C., Gandure J. A comparative performance analysis of carbonized briquettes and charcoal fuels in Kampala-urban, Uganda // *Energy for Sustainable Development*. 2016. Vol. 31. P. 91–96. doi: 10.1016/j.esd.2016.01.001.

42. Charis G., Danha G., Muzenda E. Waste valorisation opportunities for bush encroacher biomass in savannah ecosystems: A comparative case analysis of Botswana and Namibia // *Procedia Manufacturing*. 2019. Vol. 35. P. 974–979. doi: 10.1016/j.promfg.2019.06.044.

43. Stevenson G.G. The competitiveness of coal briquettes in Pakistan // *Energy*. 1993. Vol. 18. Iss. 4. P. 371–396. doi: 10.1016/0360-5442(93)90072-L.

44. Brobbey L.K., Pouliot M., Hansen C.P., Kyereh B. Factors influencing participation and income from charcoal production and trade in Ghana // *Energy for Sustainable Development*. 2019. Vol. 50. P. 69–81. doi: 10.1016/j.esd.2019.03.003.

45. Ramos G., Pérez-Márquez D. Design of Semi-static Solar Concentrator for Charcoal Production // *Energy Procedia*. 2014. Vol. 57. P. 2167-2175. doi: 10.1016/j.egypro.2014.10.183.

46. Feliciano-Bruzual C. Charcoal injection in blast furnaces (Bio-PCI): CO₂ reduction potential and economic prospects // *Journal of Materials Research and Technology*. 2014. Vol. 3. Iss. 3. P. 233-243. doi: 10.1016/j.jmrt.2014.06.001.

47. Пат. 2676042 РФ. Способ получения древесного угля / Пушкин С. А., Башкиров В. Н, Грачёв А.Н, Макаров А. А, Горшкова Т. А, Козлова Л. В. № 2018100341; заявлено 09.01.2018; Опубликовано 25.12.2018. Бюл. №36.

48. Пат. 2553871 РФ. Устройство для пиролиза углеродосодержащего сырья / Гапонов Д. Ю. , Коршиков В. И, Овсянко А. Д, Юдкевич Ю. Д. № 2013141911/05; заявлено 11.09.2013; Опубликовано 20.06.2015. Бюл. №17.

49. Пат. 2656039 РФ. Установка для производства древесного угля / Магит А. Ю. , Карабарин А. Б.; № 2017132046; заявлено 12.09.2017; Опубликовано 30.05.2018. Бюл. №16.

50. Пат. 257405 Углевыхжигательная печь / Башкиров В. Н, Грачёв А. Н, Пушкин С. А, Забелкин С. А, Макаров А. А, Файзрахманова Г. М, Гильфанов М. Ф, Земсков И. Г, Халитов А. З, Шаймуллин А. Т. №2013155787/05; заявлено 16.12.2013; Опубликовано: 27.01.2016. Бюл. № 3.

51. Степанова, Т. О., Сафин, Р. Г., Рябушкин, Д. Г. Шахтная установка пирогагенетической переработки древесных отходов : материалы IX Международной научно-технической конференции "Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы – 2018". – С. 107–111.

52. Сафин, Р. Г., Тунцев, Д. В., Хайруллина, М. Р. Установка переработки отработанных деревянных шпал : материалы IX Международной научно-технической конференции "Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы – 2018". – С. 95–98.

53. Тунцев, Д. В., Переработка деревянных шпал термическим методом / Д. В. Тунцев, Р. Г. Сафин, М. Р. Хайруллина, Е. И. Байгильдеева, Н. Ф. Тимербаев // Деревообрабатывающая промышленность. – 2018. – № 3. – С. 61–66.

54. Юрьев, Ю. Л. Тенденции развития технологии пиролиза древесины : Леса России и хозяйство в них. – 2016. – №3 (58). – С. 58–63.

55. Юрьев, Ю. Л. Тенденции развития производства активных углей : Леса России и хозяйство в них. – 2016.– №2 (57). – С. 77–82.

56. Пат.2531933 РФ. Способ получения древесноугольного сорбента / Рыжов В. А., Короткий В. П, Турубанов А. И, Прытков Ю. Н, Рыжова Е. С. ; № 2012144561/05; заявл. 22.10.2012; опубл. 27.10.2014. Бюл. №30. – 5 с.

57. Спиридонов, Ю. Я. Агросорбты на основе соломы растений масленичных культур / Ю. Я. Спиридонов, Н. И. Богданович, В. М. Мухин, К. А. Хвиюзова, Ю. С. Корельская // Физикохимия растительных полимеров : материалы VIII международной конференции. – 2019. С. 292–294.

58. Богданович, Н. И., Активные угли, полученные методом термохимической активации из растительных остатков рапса / Н. И. Богданович, Н. Л. Воропаева, В. М. Мухин, Ю. Я. Спиридонов, В. В. Карпачев, А. П. Глинушкин, В. Н. Зеленков, К. А. Романенко (Хваюзова) // Нетрадиционные природные ресурсы, инновационные технологии и продукты. Сборник научных трудов РАЕН. Под редакцией В. Н. Зеленкова – Белгород, – 2018. – С. 138–151.

59. Пат. 2685653 РФ. Способ получения дробленого активного угля / Мухин В. М, Балакарев В. Г, Спиридонов Ю. Я. № 2018121526; заявлено 13.06.2018. Опубликовано 22.04.2019. Бюл. № 12.

60. Пат. 2700067 РФ. Способ получения активного угля / Клушин В. Н, Мухин В. М, Ву К. Л, Нистратов А. В. №2018142833; заявлено 04.12.2018; Опубликовано: 12.09.2019 Бюл. № 26.

61. Мухин, В.М., Спиридонов, Ю.Я. Использование активных углей в агропромышленном комплексе // Отходы, причины их образования и перспективы использования. Сборник научных трудов по материалам Международной научной экологической конференции / Составитель Л. С. Новопольцева; под редакцией И. С. Белюченко. – 2019. – С. 143–146.

62. Kaźmierczak J., Nowicki P., Pietrzak R. Sorption properties of activated carbons obtained from corn cobs by chemical and physical activation // Adsorption. 2013. Vol. 19. P. 273–281. doi: 10.1007/s10450–012–9450–y.

63. Deryło–Marczewska A., Goworek J., Świątkowski A., Buczek B. Influence of differences in porous structure within granules of activated carbon on adsorption of aromatics from aqueous solutions // Carbon. 2004. Vol. 42. Iss.2. P. 301–306. doi: 10.1016/j.carbon.2003.10.031.

64. Elizalde–González M.P., Mattusch J., Peláez-Cid A.A., Wennrich R. Characterization of adsorbent materials prepared from avocado kernel seeds: Natural,

activated and carbonized forms // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007. Vol. 78. Iss. 1. P. 185–193. doi: 10.1016/j.jaap.2006.06.008.

65. Foo K.Y., Hameed B.H. Microwave assisted preparation of activated carbon from pomelo skin for the removal of anionic and cationic dyes // *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 173. Iss. 2. P. 385–390. doi: 10.1016/j.cej.2011.07.073.

66. Макаревич, Н. А. Кинетика адсорбции углеводородов активным углем из древесины / Н. А. Макаревич, С. И. Третьяков, Н. И. Богданович, Е. А. Лагунова // *Физикохимия растительных полимеров : материалы VIII международной конференции*. – 2019. – С. 229–234.

67. Макаревич, Н. А., Третьяков, С. И., Богданович, Н. И. Кинетическая модель массопереноса на межфазных границах с участием компонентов растительного сырья // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2019. – Т. 55. № 6. – С. 601–609.

68. Макаревич, Н. А. Адсорбция паров углеводородов, кетонов, спиртов и воды микропористым углеродным адсорбентом / Н. А. Макаревич, А. В. Черный, Н. И. Богданович, С. И. Третьяков, Е. А. Лагунова // *Book of Abstracts*. – 2018. – С. 176–177.

69. Kannan N., Murugavel S., Seenivasan R.K., Rengasamy G. Preparation and characterisation of activated carbons obtained from agricultural wastes // *Indian Journal of Environmental Protection*. 2003. Vol. 23(12). P. 1367–1376.

70. Kutahyalı, C., Eral, M.: Sorption studies of uranium and thorium on activated carbon prepared from olive stones: kinetic and thermodynamic aspects // *J. Nucl. Mater.* 2010. Vol. 396. Iss. 2–3. P. 251–256. doi: 10.1016/j.jnucmat.2009.11.018.

71. Lee W.H., Reucroft P.J. Vapor adsorption on coal- and wood-based chemically activated carbons (III) NH₃ and H₂S adsorption in the low relative pressure range // *Carbon*. 1999. Vol. 37. Iss. 1. P. 21–26. doi: 10.1016/S0008-6223(98)00182–1.

72. Khviyuzova K.A., Bogdanovich H.I., Voropayeva N.L., Karpachev V.V. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. Active carbons, obtained by thermochemical activation of rape straw. – 2020. – № 1. – P. 337–346.

73. Хвиюзова, К. А. Термохимическая активация лигноцеллюлозных материалов / К. А. Хвиюзова, Н. И. Богданович, Д. С. Анциферова, В. А. Рыжов // Физикохимия растительных полимеров : материалы VIII международной конференции. – 2019. – С. 304–306.

74. Ефремова, С. В. Углеродный сорбент на основе мелочи спецкокса для извлечения золота / С. В. Ефремова, А. А. Кабланбеков, К. К. Анарбеков, Л. В. Бунчук, Ю. И. Сухарников, Н. И. Богданович, А. Ж. Терликбаева, А. А. Жарменов // Химия твердого топлива. – 2019. – № 4. – С. 18–25.

75. Богданович, Н. И. Обработка изотерм низкотемпературной адсорбции по уравнению Бранауэра–Эмметта–Теллера / Н. И. Богданович, Ю. С. Корельская, К. А. Хвиюзова, Д. С. Анциферова, Н. Л. Воропаева // Актуальные проблемы метрологического обеспечения научно-практической деятельности : материалы II Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. – 2018. – С. 91–95.

76. Olivares-Marín M., Fernández J.A., Lázaro M.J., Fernández-González C., Macías-García A., Gómez-Serrano V., Stoeckli F., Centeno T.A. Cherry stones as precursor of activated carbons for supercapacitors // Mater. Chem. Phys. 2009. Vol. 114. Iss. 1. P. 323–327. doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.09.010.

77. Özçimen D., Ersoy-Meriçboyu A. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 168. Iss. 2–3. P. 1118–1125. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.148.

78. Rosas J.M., Bedia J., Rodríguez-Miraso J., Cordero T. On the preparation and characterization of chars and activated carbons from orange skin // Fuel Process. Technol. 2010. Vol. 91. Iss. 10. P. 1345–1354. doi: 10.1016/j.fuproc.2010.05.006.

79. Soleimani M., Kaghazchi T. Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones—an agricultural waste // Bioresour. Technol. 2008. Vol. 99. Iss. 13. P. 5374–5383. doi: 10.1016/j.biortech.2007.11.021.

80. Sych N.V., Trofymenko S.I., Poddubnaya O.I., Tsyba M.M., Sapsay V.I., Klymchuk D.O., Puziy A.M. Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid

activated carbon from corncob // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 261. P. 75–82. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.07.084.

81. Tsai W.T., Chang C.Y., Wang S.Y., Chang S.F., Chien C.F., Sun, H.F. Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob // *Resour. Conserv. Recycl.* 2001. Vol. 32. Iss. 1. P. 43–53. doi: 10.1016/S0921–3449(00)00093–8.

82. Tsai W.T., Chang C.Y., Lee S.L. A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation // *Bioresour. Technol.* 1998. Vol. 64. Iss. 3. P. 211–217. doi: 10.1016/S0960–8524(97)00168–5.

83. Shcherban N.D., Yaremov P.S., Ovcharova M.V., Ilyin V.G. Highly acidic phosphorus-containing porous carbons: Synthesis and physicochemical properties // *Journal of Materials Science.* 2012. Vol. 47. Iss. 7. P. 3089–3095. doi: 10.1007/s10853–011–6142–z.

84. Lin G., Wu K.K., Huang B. Effects of Small Amounts of Phosphoric Acid as Additive in the Preparation of Microporous Activated Carbons // *Materials Science.* 2018. Vol. 24. Iss. 4. doi: 10.5755/j01.ms.24.4.18999.

85. Suarez–García F., Martínez-Alonso A., Tascon J.M.D. Pyrolysis of Apple Pulp Chemical Activation with Phosphoric Acid // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2002. Vol. 63. Iss. 2. P. 283–301. doi: 10.1016/S0165–2370(01)00160–7.

86. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Gawdzik B., Tascón J.M.D. Phosphorus-containing carbons: Preparation, properties and utilization // *Carbon.* 2020. Vol. 157. P. 796–846. doi: 10.1016/j.carbon.2019.10.018.

87. Yue Z., Economy J. Carbonization and activation for production of activated carbon fibers // In book: *Activated Carbon Fiber and Textiles.* 2017. P. 61–139. doi: 10.1016/B978–0–08–100660–3.00004–3.

88. Frank E., Steudle L.M., Ingildeev D., Sporn J.M., Buchmeiser M.R. Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53. P. 5262. doi: 10.1002/anie.201306129.

89. Mopoung S., Amornsakchai P., Somroop S. Characterization of phosphoric acid modified activated carbon fiber from fiber waste of pineapple leaf fiber production processing // Carbon – Science and Technology. 2016. Vol. 8. Iss. 1. P. 1–12.

90. Karacan I., Erzurumluoğlu L. The effect of carbonization temperature on the structure and properties of carbon fibers prepared from poly(m-phenylene isophthalamide) precursor // Fibers and Polymers. 2015. Vol. 16. Iss. 8. P. 1629–1645. doi: 10.1007/s12221-015-5030-6.

91. Wang X., Srinivasakannan C., Peng J.-H., Duan X.-H., Zhang L.-B. Preparation of modified semi-coke from semi-coke: Process optimization // TMS Annual Meeting. 2013. doi: 10.1002/9781118658352.ch7.

92. Юрьев, Ю. Л. Свойства угля из тонкомерной березовой древесины // Вестник Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. Химическая технология и биотехнология. – 2018. – № 1. – С. 105–112.

93. Макаревич, Н. А., Богданович, Н. И. Теоретические основы адсорбции. Архангельск: САФУ. – 2015. – 362 с.

94. Юрьев, Ю. Л., Штеба, Т. В. Исследование закономерностей активации углеродной нанопористой матрицы водяным паром // Вестник Технол. ун-та – 2015. – Т. 18, № 4. – С. 194–197.

95. Shearer D., Gaunt J., Peacocke V.C. Biochar. Patent US no. US 8747797 B2, 2014.

96. Yokoyama K., Fujiwara M., Ueda S., Arai Y., Kudo T., Miyahara S. Carbonizing Apparatus, Carbonizing System and Carbonizing Method. Patent US no. US 20080142354 A1, 2008.

97. Ким, А. Н., Романова, Ю. В., Грун, Н. А. Повышение качества питьевой воды путем совершенствования сорбционной доочистки водопроводной воды // Перспективы развития строительного комплекса. – 2015. – № S1. – С. 316–326.

98. Королькова, С. В. Эколого-гигиеническое обоснование применения и оптимизации автономных адсорбционных устройств для доочистки питьевой воды: дис. ... канд. техн. наук. СПб. – 2000. – 226 с.

99. Takeda H., Itakura M., Ito M., Yoshinobu H. Water Filter Cartridge and Water Purifier. Patent US no. US 10023476 B2, 2018.

100. Шишкин, В. В. Формирование качества питьевой воды путем адсорбционной доочистки от хлорфенола и хлороформа: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Кемерово. – 2009. – 22 с.

101. Клушин, В. Н. Новые активные угли отечественного производства для водоподготовки и доочистки питьевой воды / В. Н. Клушин, А. Н. Хомутов, М. М. Статиров, А. С. Киреев, В. М. Мухин // Хим. пром-сть сегодня. – 2008. – № 5. – С. 31–41.

102. Первов, А. Г. Как выбирать фильтры для очистки воды из водопровода // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2014. – № 1(73). – С. 42–45.

103. Пат. 2051097 РФ. Способ активации карбонизованных материалов / Панюта С. А., Юрьев Ю. Л., Стахровская Т. Е., Шишко И. И. №92008212/02; заявл. 25.11.1992; опубл. 27.12.1995.

104. Холоднов, В. А. Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов: практическое руководство / В. А. Холоднов, В. П. Дьяконов, Е. Н. Иванова, Л. С. Кирьянова // СПб.: АНО НПО «Профессионал». – 2003. – 480 с.

105. Дьяконов, В. П. Энциклопедия Mathcad 2000i и Mathcad 11. – М.: СОЛОН-Пресс. – 2004. – 832 с.

106. Дьяконов, В. П. Maple 9 в математике, физике и образовании. М.: СОЛОН-Пресс. – 2004. – 688 с.

107. Вершинин, С. В. Методы компьютерной математики для нелинейных задач механики и математической физики. Екатеринбург: НИСО УрО РАН. – 2002. – 48 с.

108. Низамиев, А. Ю. Оптимизация современного производства на основе компьютерного моделирования технологических процессов / А. Ю. Незамиев, А. А. Саешин, З. Т. Валишина, Е. Л. Матухин, А. В. Косточко // Вестник технологического университета. – № 6. – Т. 20. – 2017. – С. 121–123.

109. Мальков, М. В. Моделирование технологических процессов: методы и опыт / М. В. Мальков, А. Г. Олейник, А. М. Федоров // Труды Кольского научного центра РАН. – 2010. – № 3 (3). – С. 93–101.

110. Дворецкий, С. И. Компьютерное моделирование и оптимизация технологических процессов и оборудования / С. И. Дворецкий, А. Ф. Егоров, Д. С. Дворецкий : учебное пособие // Тамбовский государственный технический университет. – 2003. – 223 с. (ISBN 5-8265-0213-4).

111. Халимов, Е. В., Штеба, Т. В. Исследование в области получения угля стабильного качества из древесины горельников / Е. В. Халимов, Т. В. Штеба // Исследования в области получения угля стабильного качества из древесины горельников // Техносферная безопасность. – 2015. – №3 (8). – С. 42–47.

112. Юрьев, Ю. Л. Совершенствование производства углеродных материалов на основе березовой древесины: дис. ... д-ра техн. наук: 05.21.03 / Юрьев Юрий Леонидович. – Екатеринбург: 2014. – 238 с.

113. Штеба, Т. В. Получение активных углей из березовой древесины различного качества: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / Штеба Татьяна Валерьевна. – Екатеринбург: 2004. – 174 с.

114. ГОСТ 7657–84 Уголь древесный. Технические условия (с Изменениями № 1, 2).

115. ГОСТ 6217–74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия (с Изменениями № 1, 2, 3, 4).

116. ГОСТ 12596–67. Угли активные. Метод определения массовой доли золы (с Изменениями № 1, 2).

117. ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный.

118. ГОСТ 17219–71 Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде (с Изменением № 1).

119. ГОСТ 23401–90 (СТ СЭВ 6746–89) Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности.

120. Вячеславов, А. С., Ефремова, М. В. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов // Москва: Московский Государственный университет им. М. В. Ломоносова.– 2011. – 65 с.

121. Вячеславов, А. С., Померанцева, Е. А., Гудилин, Е. А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота : методическая разработка – 2006. – 65 с.

122. Бронзов, О. И. Исследование сорбционных свойств активированного древесного угля, получаемого из угля-сырца Верхне-Синячихинского углехимкомбината: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Свердловск: 1956. – 12 с.

123. Инагаки, М., Камия, К. Процесс многофазной графитизации древесного угля //Япония, ТАНСО. – 1971. – №86. – С. 70–80.

124. Юрьев, Ю. Л. Свойства угля из тонкомерной березовой древесины / Ю. Л. Юрьев // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2018. – №1. – С. 105–112.

125. Юрьев, Ю.Л.Исследование закономерностей активации углеродной нанопористой матрицы водяным паром/ Ю. Л. Юрьев, Т. В. Штеба // Вестник технологического университета. –2015. –Т.18,– №4. –С. 194–197.

126. Пономарев, О. С., Гиндулин, И. К., Юрьев, Ю. Л. Варианты производства древесноугольных брикетов // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2013. – № 1 (331). – С. 107–111.

127. Кутакова, Н. А. Лабораторный практикум по технологии биологически активных веществ и углеродных адсорбентов: учеб. пособие. В 2 ч. / Н. А. Кутакова, Н. И. Богданович, С. Б. Селянина, Е. Н. Коптелова, Н. В. Коровкина // Архангельск: – 2015. – Ч. 1.

128. Юрьев, Ю. Л., Гиндулин, И. К., Дроздова, Н. А. Варианты переработки низкосортной древесины на углеродные материалы // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2017. – № 5 (359). – С. 139–149.

129. Еремина, А. О. Сорбционное извлечение палладия углеродными сорбентами из водных растворов / А. О. Еремина, В. В. Головина, А. А. Соболев,

Н. В. Чесноков // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2015. – Т. 8, № 4. – С. 541–549.

130. Cheng P., Gao S., Zang P., Yang X., Bai Y., Xu H., Liu Z., Lei Z. Hierarchically porous carbon by activation of shiitake mushroom for capacitive energy storage. *Carbon*, Vol. 93, August 2015, pp. 315–324.

131. Вячеславов, А. С., Ефремова, М. В. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов // Москва: Московский Государственный университет им. М. В. Ломоносова.– 2011. – 65 с.

132. Lussier M.G., Shull J.C., Miller D.J. Activated Carbon from Cherry Stones // *Carbon*. 1994. Vol. 32, no. 8. Pp. 1493–1498. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00086223/32>.

133. Patent EP, no. 0216229 A2. Process for the Manufacture of Active Carbon / Wienhaus O., Klose E., Born M., Hennig F., Blossfeld O., Seidel H., Riedel D., Fischer F., Zimmer J., Heidrich M., Löttsch P. 1989.

134. Rodriguez–Reinoso F., Linares-Solano A., Molina-Sabio M., Lopez-Conzalez J. de D. The Two-Stage Air-CO₂ Activation in the Preparation of Activated Carbons. I: Characterization by Gas Adsorption // *Adsorption Science and Technology*. 1984. Vol. 1, no. 3. Pp. 211–222.

135. Microporous and Mesoporous Materials, Volume 112, Issues 1–3, 1 July 2008, Pp. The evolution of the pore structure of coconut shells during the preparation of coconut shell-based activated carbons. Achaw O.W, Afrane G. 284–290. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.10.001.

136. Inorganic materials. Vol 47, no: 10, 2011. Adsorbent and structural characteristics of carbon sorbents. Ivanets M.G., Savitskaya T.A., Nevar T.N., Grinshpan D.D. 1061-1065 DOI: 10.1134/S0020168511100098.

137. Water Adsorption on Activated Carbons: Study of Water Adsorption in Micro- and Mesopores /Juan Alcañiz-Monge, Angel Linares-Solano, and Brian Rand J. *Phys. Chem. B* 2001, 105, 33, 7998–8006 Publication Date: July 31, 2001. <https://doi.org/10.1021/jp010674b>.

138. Shearer D., Gaunt J., Peacocke V.C. Biochar. Patent US no. US 8747797 B2, 2014.

АКТ

**испытания очистки сточной воды оборотного цикла предприятия
АО «Уралэлектромедь» активированным осиновым углем**

С целью определения перспективы применения активированного осинового угля в технологии очистки вод оборотного цикла предприятий горно-металлургического комплекса аспирантом кафедры ХТДБиН УГЛТУ Евдокимовой Е.В., зав. кафедрой, профессором Юрьевым Ю.Л. и главным специалистом Исследовательского центра АО «Уралэлектромедь» Мальцевым Г.И. проведены лабораторные исследования процесса очистки сточных вод.

Представленные образцы проб воды были обработаны несколькими типами активного осинового угля. По результатам проведённых исследований были отобраны два типа угля, показавших наилучшие результаты.

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем: образец очищаемой воды объёмом 200 см³ обрабатывали 2,5 г активированного угля в статическом режиме при перемешивании, в течение 90-120 мин до наступления равновесия по остаточной концентрации примесей в обрабатываемом растворе. Затем раствор отстаивали и фильтровали через слой кварцевого песка. Остаточную равновесную концентрацию элементов-примесей в обработанных пробах определяли эмиссионным спектральным анализом с индуктивно-связанной плазмой.

Характеристики качества и химический состав исходной воды и требуемых нормативных показателей оборотного цикла представлены в табл. 1

Таблица 1

Результаты контролируемых показателей, мг/дм³

Cu	Ni	Zn	Ca	Mg	As	pH	Fe	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	н/пр	Взв. в-ва	Сух. ост.	Щёлоч-ность	Карб. Жёст.	Общ. жёст
2,5	0,17	0,28	54	22	0,79	8,6	1,1	37,1	123,5	1,4	4,5	410	2,8	2,8	4,5
Норматив, мг/дм ³															
Не уст.	Не уст.	Не уст.	Не уст.	Не уст.	Не уст.	6,5-9,5	2,0	350	200	5,0	40	1000	4	4	5

Как видно из представленной таблицы, существует два типа требований, а именно, требования к оборотному циклу и требования для сброса в окружающую среду. Требования к оборотному циклу предъявляются по отношению к содержанию железа, нефтепродуктов (органических веществ), солей жесткости и растворимых солей (хлоридов и сульфатов).

При сбросе оборотной воды в окружающую среду необходимо снижать концентрации присутствующих в оборотной воде меди, никеля, цинка и мышьяка.

Исходя из представленных требований предлагаемая технология очистки воды грязного оборотного цикла должна позволить:

1. Снизить концентрации загрязняющих веществ (железа, органических соединений, солей жесткости) с целью возврата воды в оборот;

2. Осуществить глубокую очистку от ионов металлов (медь, никель, цинк, мышьяк) при сбросе сточных вод в окружающую среду.

В ходе исследований изучался процесс обработки сточных вод с целью возвращения их в оборот. При этом основное внимание уделялось извлечению железа, органических соединений и снижению жесткости оборотной воды. Были проведены исследования по обработке оборотной воды различными образцами активного угля и извлечению указанных компонентов. Оба образца были получены при одинаковой температуре активации и удельном расходе пара на активацию (760 °С и 1,3 кг пара/кг исходного угля, соответственно), но отличающихся продолжительностью процесса активации (90 и 120 минут).

Результаты экспериментов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметр	Исходная вода оборотного цикла	АУ 90 мин	АУ 120 мин
Fe, мг/дм ³	1,8 – 1,1	0,45 – 0,41	0,31 – 0,29
Жёсткость, мг-экв/дм ³	4,5 – 4,4	4,4 – 4,2	3,7 – 3,5
Окисляемость, мгО/л	12,2 – 11,8	9,6 – 10,0	7,3-6,7
Нефтепродукты, мг/дм ³	1,50 – 1,40	-	0,043-0,050
pH	8,5 – 8,2	8,5 – 8,4	7,2 – 7,0
Взвешенные вещества	8,0 – 4,5	< 0,25	< 0,25

Было установлено, что наилучшие результаты по извлечению катионов железа и снижению содержания органических соединений показал Образец АУ 120. Степень извлечения железа из оборотной воды составила 74-87 %, а степень извлечения органических соединений, определяемый по показателю перманганатной окисляемости, составила 40-43 %. Показатели общей жёсткости не превышают концентрацию 4,5 мг-экв/дм³.

На втором этапе лабораторных исследований изучался процесс глубокой очистки воды оборотного цикла с целью максимального снижения концентрации металлов для осуществления возможности сброса стока в окружающую среду. Были проведены испытания АУ - 120 и определены остаточные концентрации катионов металлов после процесса очистки (табл. 3).

Установлено, что наиболее эффективной является дополнительная обработка сточных вод АУ-120. Использование данного сорбента позволяет достигать глубокой степени очистки по определяемым катионам металлов.

Таблица 3
Показатели воды при обработке АУ - 120

Параметр	Исходная вода	Дополнительная обработка АУ - 120
As, мг/дм ³	0,80 – 0,79	0,004 – 0,020
Cu, мг/дм ³	2,50 – 2,30	0,236 – 0,130
Ni, мг/дм ³	0,30 – 0,25	0,223 – 0,207
Zn, мг/дм ³	0,66 – 0,64	0,640 – 0,591
Fe, мг/дм ³	1,80 – 1,10	0,270 – 0,220
pH	8,5 – 8,2	7,7 – 7,0

ВЫВОДЫ:

1. Очистка загрязненных вод оборотного цикла предприятия Уралэлектромедь может быть разбита на два последовательных этапа:

- первичная обработка вод для возвращения их в оборотный цикл;
- дополнительная очистка вод для сброса их в природные водоемы.

2. Использование активного осинового угля АУ-120 мин позволяет существенно снизить в оборотной воде концентрации основных загрязняющих компонентов (органических соединений, железа и нефтепродуктов). Образец данного угля может быть рекомендован для очистки воды оборотного цикла с целью увеличения продолжительности нахождения воды в обороте и коэффициента использования воды.

Основные технологические процессы при обработке воды:

- перемешивание;
- отстаивание;
- фильтрование.

По мере накопления в оборотной воде солей жесткости возможна повторная обработка активным осиновым углем.

3. Для сброса сточных вод оборотного цикла в природные водоемы требуется их дополнительная обработка активным осиновым углем АУ-120 с целью глубокой очистки от ионов металлов (медь, никель, цинк, мышьяк, железо) до норм ПДК для водоемов хозяйственно-питьевого назначения.

4. Дальнейшие исследования по оптимизации очистки оборотных вод могут быть проведены в двух направлениях:

- лабораторный цикл изучения очистки для минимизации количества установочных опытов на технологической установке;
- отработка установленных технологических параметров процесса (гидродинамика, продолжительность смешения, хлопьеобразование, параметры фильтрования, оптимальные дозировки реагентов) на имеющейся в наличии опытно-промышленной-установке производительностью 0,6 м³/час.

Руководитель ООО предприятие «ЭКО»



А.В. Свиридов

АКТ
испытаний образца
активированного угля на основе осиновой древесины

г. Екатеринбург

27 июля 2020 г.

Комиссия в составе

представителя научного коллектива разработчиков опытного активированного угля – аспирантки кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов (ХТДБиН) УГЛТУ Евдокимовой Е. В.,

представителей проводившей испытания организации – ООО Научно-проектная фирма «ЭКО-ПРОЕКТ», директора, доктора технических наук, профессора Галкина Ю. А., ведущего инженера-технолога, кандидата технических наук, доцента Царева Н. С.

составила настоящий акт в том, что в период с 20.07 по 27.07.2020 в технологической лаборатории ООО Научно-проектная фирма «ЭКО-ПРОЕКТ» были проведены испытания образцов активированного угля на основе осиновой древесины, разработанного на кафедре ХТДБиН УГЛТУ, с целью оценки возможности использования этого материала в процессах очистки природных и техногенных вод, сточных вод.

Условия проведения испытаний: Испытания проведены на адсорберах вертикального типа с нижнем подводом воды. Одна колонка была загружена разработанным дробленным осиновым активированным углем, другая колонка – промышленным активированным углем марки БАУ-А производства АО «СОРБЕНТ», г. Пермь. Эффективность работы активных углей определена на модельных растворах.

Результаты испытаний:

Загрязняющее вещество	Исходное содержание загрязняющего вещества, мг/дм ³	Продолжительность обработки, мин	Содержание загрязняющего вещества после колонки, мг/дм ³	IgC _к
Железо	8	10	5,05	0,703
		15	2,86	0,456
		30	0,89	-0,051
		40	0,069	-1,161
		60	0,057	-1,244
Цинк	8	10	5,69	0,755
		15	3,06	0,486
		30	1,25	0,097
		40	0,15	-0,824
		60	0,10	-1
Медь	12,2	10	8,56	0,932
		15	5,19	0,715
		30	1,05	0,021
		40	0,45	-0,347
		60	0,39	-0,409
Нитраты	10	10	7,33	0,865
		15	4,92	0,692
		30	3,36	0,526
		40	2,33	0,367
		60	1,73	0,238

Опытный образец разработанного дробленого осинового активированного угля позволяет осуществлять сорбционную очистку модельного раствора от железа, цинка, меди и нитратов. Эффективность очистки модельных растворов с использованием осинового активированного угля сопоставима с эффективностью очистки этих растворов с применением промышленного угля марки БАУ-А.

Активированный уголь на основе осинового дерева считается выдержавшим испытания. Данный сорбционный материал может быть рекомендован для использования в процессах очистки природных и техногенных вод, сточных вод.

Директор

ООО Научно-проектная фирма «ЭКО-ПРОЕКТ»,

доктор технических наук, профессор



Галкин Ю. А.