Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи



Зо Е Наинг

Ископаемые угли месторождений Мьянмы Калейва и Тиджит, как источники сырья для технологии активных углей

2.6.7. Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
профессор, доктор технических наук
Клушин Виталий Николаевич

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……6

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР: ИСКОПАЕМЫЕ УГЛИ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ……14

1.1. Общие сведения об ископаемых углях……14

1.2. К генезису ископаемых углей……17

1.2.1. Структура ископаемого угля и его состав в петрографических образованиях – мацералах……17

1.2.2. Минеральные включения……19

1.2.3. Молекулярная и надмолекулярная структура угля……21

1.3. Активные угли и способы их производства……24

1.3.1. Общие сведения об активных углях……24

1.3.2. Каменноугольное сырьё в производстве активных углей……29

1.3.3. Основные термические стадии производства активных углей……51

1.4. Использование активных углей в решении задач защиты биосферы……69

1.4.1. Очистка и обезвреживание газовых выбросов……83

1.4.2. Очистка и обезвреживание производственных сбросов……87

1.5. Описание физической адсорбции на активных углях……94

1.5.1. Равновесие адсорбции……94

1.5.2. Кинетика адсорбции……101

1.5.2.1. Внутридиффузионная кинетика адсорбции……102

1.5.2.2. Внешнедиффузионная кинетика адсорбции……106

1.5.2.3 Смешаннодиффузионная кинетика адсорбции……107

1.6. Природоохранные проблемы Мьянмы, требующие использования углеродных адсорбентов……107

1.7. Выводы……110

1.8. Задачи исследования……111

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ……114

2.1. Карбонизация угольных концентратов……114

2.2. Активация карбонизатов водяным паром……116

2.3. Установка изучения кинетики и равновесия в системе «паровоздушная смесь – активный уголь»……..……..…117
2.4. Термографические исследования…….....……...…119
2.5. Контакт и разделение фаз при адсорбционной обработке сточных вод и изучении выщелачивания в воде углеродных материалов…….….120
2.6. Аналитические определения……...……120
2.6.1. Оценка пористой структуры…….120
2.6.2. Определение содержания влаги……...……123
2.6.3. Определение сухого и прокаленного остатков……...……124
2.6.4. Определение зольности…….……124
2.6.5. Определение насыпной плотности……..125
2.6.6. Определение прочности при истирании…….126
2.7. Особенности оценки результатов выполненных измерений и их достоверность…….……..126
ГЛАВА 3. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ ДОСТУПНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МЬЯНМЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПАРОГАЗОВОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ……..128
3.1. Экспериментальное обоснование потенциальной пригодности сырья для производства углеродных адсорбентов…….129
3.1.1. Петрографические исследования сырья……..130
3.1.2. Термографичкские исследования сырья…….138
3.1.3. Сведения о составе сырья и возможном обращении с ним…….……..148
3.2. Обоснование рациональных условий пиролиза сырья…….148
3.2.1. Пиролиз ископаемого угля месторождения Калейва…….…148
3.2.2. Пиролиз ископаемого угля месторождения Тиджит…….141
3.2.3. Побочные продукты пиролиза использованных углей……..155
3.2.3.1. Конденсаты пиролиза…….156
3.2.3.2 Неконденсирующиеся газы……..…..158

3.3. Исследование рациональных условий активации полученных карбонизированных продуктов водяным паром……..……..…161
3.3.1. Активация продукта пиролиза угля месторождения Калейва……..…161
3.3.2. Активация продукта пиролиза угля месторождения Тиджит……..…..163
3.3.3. Побочные продукты активации полученных карбонизированных материалов……...……164
3.3.3.1. Конденсаты активации……..…165
3.3.3.2. Неконденсирующиеся газы активации…….166
3.4. Исследование целесообразности и эффективности химической активации ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит……169
3.4.1. Химическая активация ископаемого угля месторождения Калейва……169
3.4.1.1. Активация с NaOH……..……170
3.4.1.2. Активация с КОН……...……175
3.4.2. Химическая активация ископаемого угля месторождения Тиджит…….179
3.4.2.1. Активация с $ZnCl_2$……180
3.4.2.2. Активация с K_2CO_3……..…182
3.4.2.3. Активация с NaOH…….……185
3.4.2.4. Активация с КОН……...…….……186
3.4.3. Побочные продукты операций химической активации…….192
3.4.3.1. Неконденсирующиеся газы……...……194
3.4.3.2. Конденсаты процессов химической активации……...……198
ГЛАВА 4. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ УГЛЕРОДННЫХ АДСОРБЕНТОВ В РЕШЕНИИ ПРИРОДООХРАННЫХ ЗАДАЧ……..…200
4.1. Использование полученных углеродных адсорбентов и отходов их производства для фиксации плавающих нефтепродуктов……..……200
4.1.1. Целевые продукты переработки ископаемого угля месторождения Калейва……..…202
4.1.2. Целевые продукты переработки ископаемого угля месторождения Тиджит……..206

4.2. Кинетика и равновесие процессов извлечения из воздуха паров летучих органических растворителей полученными активными углями……209
4.2.1. Активные угли на базе ископаемого угля месторождения Калейва……210
4.2.2. Активные угли на базе ископаемого угля месторождения Тиджит…….216
4.3. Обработка сточных вод с территории коксохимического производства АО «Москокс»……..……...……220
4.4. Иные области прикладного использования полученных активных углей……...…221
4.4.1. Удаление этилбензола из воды…….……221
4.4.2. Извлечение из воды фенола…….…….……223
ГЛАВА 5. ПРЕДЛАГАЕМАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЕЕ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ……225
5.1. Блок-схема производства 5ерненных активных углей методом химической активации с КОН на базе ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит……..…225
5.2. Итоги технико-экономической оценки проектируемого производства……227
5.2.1. Исходные данные для расчетов……...…….……227
5.2.2. Оценка масс перерабатываемых твердофазных материалов и объемов связанного с ними основного оборудования……229
ЗАКЛЮЧЕНИЕ……...….231
ВЫВОДЫ……..…231
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ……..……..233
Приложение 1……...……263
Приложение 2……...……272
Приложение 3……...……277
Приложение 4……..….307
Приложение 5……..….310

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Масштабы техногенных поступлений загрязняющих веществ в биосферу в настоящее время, несмотря на предпринимаемые меры по их сокращению, обусловливают нанесение населению Земли, ввиду постоянно растущего производства, вреда, соизмеримого с последствиями использования оружия массового поражения. Среди ансамбля таких веществ наибольшую опасность представляют органические в связи с относительной легкостью их поступления в организмы живых существ, обусловливающей возможность возникновения различных заболеваний, патологий и даже смертельных последствий.

Для борьбы с токсичными выбросами и сбросами используют ряд приемов их очистки от вредных компонентов, финишной стадией которых, обеспечивающей глубокое (санитарное) извлечение целевых компонентов, наиболее часто является обработка соответствующих потоков и сред активными углями. Последние представляют собой на мировых рынках сравнительно дорогостоящие материалы, что существенно ограничивает, особенно в развивающихся странах, таких как Мьянма, их широкое использование.

В связи с этим во многих странах, судя по имеющимся публикациям, ведутся интенсивные исследования, ориентированные на оценку целесообразности и эффективности получения активных углей на базе легко и широкодоступного местного сырья в виде ископаемых углей и отходов агропромышленных комплексов. Низкая стоимость такого сырья и доказанная возможность получения на основе многих его представителей названных адсорбентов достаточно высокого качества представляют собой весьма серьезные мотивы проведения исследований указанного плана.

Республика Союз Мьянма не имеет собственных производств углеродных адсорбентов, но располагает среди имеющихся многочисленных углепроявлений 16-тью разведанными месторождениями низкосернистых ископаемых углей с общим ресурсом 258 млн. т, доказанные запасы каменных углей в которых

оценивают в 4,62 млн. т. Следует подчеркнуть, что указанные месторождения в их большинстве крайне мало изучены, а добываемый уголь используют исключительно в энергетических целях.

Однако ценность ископаемых углей определяется не только их энергетическим использованием, но и возможностью извлечения из них ряда редких и рассеянных элементов, аккумулирования при их добыче угольного метана, получения на их основе различных продуктов повышенной стоимости, в том числе активных углей, способных, в частности, решать многочисленные проблемы Мьянмы в области защиты окружающей среды, включая в перспективе минимизацию и упразднение главного недостатка угольной теплоэнергетики – загрязнения биосферы её дымовыми газами.

Факт зависимости качества получаемых углеродных адсорбентов от вида и состава сырья широко известен. В этой связи оценка возможности и целесообразности переработки ископаемых углей двух наиболее доступных и эксплуатируемых месторождений Мьянмы на активные угли является весьма актуальной задачей для экономики государства.

Степень разработанности темы. В доступных источниках научно-технической информации отсутствуют сведения об использовании ископаемых углей месторождений Мьянмы с целью получения на их основе названных адсорбентов. Наряду с этим широко известна принципиальная возможность такой переработки углей иных месторождений с получением целевых продуктов различных выхода и качества.

Цель работы – разработка теоретических положений и научно обоснованных технологических решений, ориентированных на обоснование реализации значимой для экономики Мьянмы проблемы организации производства на базе отечественных каменноугольных месторождений активных углей.

Задачи исследования:

• Анализ современного состояния вопросов термической переработки ископаемых углей с получением углеродных адсорбентов и использования активных углей в решении задач защиты биосферы.

• Изучение принципиальной пригодности ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит для указанной цели путем петрографических, термографических и химических исследований.

• Обоснование рациональных условий пиролиза названного сырья, его химической активации и активации водяным паром целевых продуктов пиролиза с оценкой выхода и структурно-адсорбционных свойств получаемых материалов, сведением материальных балансов, выявлением состава побочных продуктов и направлений их использования.

• Выявление сопоставительной эффективности использования полученных углеродных адсорбентов в решении природоохранных задач.

• Примерная технико-экономическая оценка производства активных углей на базе ископаемых углей обоих месторождений.

Объекты исследований – каменноугольное сырье, продукты его пиролиза и активации, объекты углеадсорбционой обработки.

Предмет исследований – обоснование рациональных режимных параметров процессов пиролиза и активации ископаемых углей, обеспечивающих целесообразное сочетание выхода и структурно-адсорбционных свойств целевых продуктов, и эффективности их использования в решении природоохранных задач.

Методология и методы исследований. Мотивом исследований послужили государственные нужды Мьянмы, наличие в стране значительных запасов ископаемых углей и доступная научно-техническая информация о переработке названного сырья на углеродные адсорбенты. На основе этого определена логика выполнения работы, ее материальные, энергетические и аналитические потребности. Результаты текущих лабораторных испытаний в РХТУ им. Д.И. Менделеева оценены с использованием имеющихся дериватографа, хроматографа, ряда экспериментальных установок и аналитических методик,

соответствующих государственным стандартам РФ. Отдельные исследования выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования университета, в лаборатории физико-химии углей Горного института НИТУ МИСиС и лаборатории активных углей АО «ЭНПО «Неорганика».

Научная новизна. В работе в соответствии с паспортом научной специальности 2.6.7. «Технология неорганических веществ» впервые:

- результатами химических, петрографических и термических исследований внесен вклад в область научных знаний об ископаемых углях путем оценки характеристик углей месторождений Калейва и Тиджит, свидетельствующий о целесообразности их исследования в качестве сырья для получения углеродных адсорбентов,

- с привлечением термографического анализа в защитной и окислительной атмосферах установлены целесообразные пределы исследования термического воздействия на названное сырьё и науглероженные продукты его пиролиза при пиролизе названных ископаемых и активации его целевых продуктов водяным паром в атмосфере продуктов их деструкции,

- выявлены закономерности влияния сырьевых факторов и управляющих процессами пиролиза ископаемых углей названных месторождений параметров (интенсивности нагревания, предельной температуры и длительности изотермической обработки при ней), их химической активации (с использованием NaOH, KOH, $ZnCl_2$, K_2CO_3) и активации продуктов пиролиза водяным паром на выход и структурно-адсорбционные свойства целевых продуктов,

- обоснованы условия получения активных углей химической активации с KOH и паровой активации на базе ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит, превосходящих известные аналоги в глубине очистки воды (в том числе питьевой) от фенола и этилбензола, соответственно,

- совокупностью полученных результатов выявлены рациональные сочетания значений параметров, управляющих названными термическими переделами, с показателями выхода и структурно-адсорбционных свойств их целевых продуктов,

• установлены кинетические зависимости эффективности извлечения органических примесей полученными активными углями из производственных стоков от их дозы (применительно к многокомпонентным сточным водам выпуска № 1 АО «Москокс») и фиксации ими плавающих пленок дизельного топлива,

• оценены кинетические и равновесные характеристики процессов использования полученных активных углей при извлечении из воздушных потоков паров летучих органических растворителей (на примере н-бутанола).

• итогами выполненных исследований расширены научные представления о переработке ископаемых углей на углеродные адсорбенты и потенциально увеличена номенклатура активных углей.

Теоретическая и практическая значимость. В работе впервые

• установлен характер влияния использованного сырья на режимные параметры операций его пиролиза, химической активации и активации водяным паром продуктов пиролиза,

• обоснованы целесообразные условия реализации названных операций, обеспечивающие рациональные сочетания выхода и структурно-адсорбционных свойств целевых продуктов,

• оценены тестированные показатели пористой структуры, поглотительных свойств и технических характеристик полученных адсорбентов, свидетельствующие наряду с результатами их прикладного использования о вероятной конкурентоспособности данных поглотителей,

• для активных углей, полученных на базе ископаемых углей обоих месторождений, осуществлена ориентировочная технико-экономическая оценка себестоимости их производства при производительности 50 т в год по целевому продукту,

• показана принципиальная возможность и целесообразность реализации в условиях Мьянмы разработанных технологий, в перспективе способных обеспечить национальные потребности и расширить номенклатуру активных углей на мировом рынке.

Достоверность полученных результатов. Среднее квадратическое

отклонение σ экспериментальных результатов множества (более 92 %) воспроизведенных лабораторных определений не превышает уровня наименее точных оценок, связанных с установлением объема неконденсируемых газов (σ = 0,497), хотя в ряде случаев существенно превосходит должные рамки по причинам, в основном связанными с небольшими массами навесок, коррозией металлических реакторов пиролиза и активации, потерями рабочих жидкостей вследствие адгезии к стенкам емкостей и тому подобными обстоятельствам. Арбитражные определения выполнены с использованием сертифицированного оборудования центра коллективного пользования университета и сторонних организаций.

Личный вклад автора. Автору принадлежит идея выполнения исследования и частично обсужденных с консультантом его основных направлений. Им лично смонтированы необходимые лабораторные установки, выполнен большой объем разноплановых экспериментальных исследований, систематизированы, обсуждены и обработаны полученные результаты, ансамбль которых доведен до сведения научной общественности путем участия в конференциях различного уровня и самостоятельной подготовки научных статей, опубликованных в соавторстве в специализированных изданиях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. результаты химических, петрографических и термографических исследований сырья, ориентированных на теоретическое обоснование целесообразности его использования для получения углеродных адсорбентов, способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, оценку областей температурного воздействия на него при пиролизе и активации паром,

2. экспериментально обоснованные условия и закономерности реализации процессов пиролиза сырья, его химической активации и активации водяным паром карбонизированных продуктов пиролиза, обеспечивающие рациональное сочетание выхода и структурно-адсорбционных свойств целевых продуктов,

3. технические и поглотительные свойства полученных целевых продуктов, характеризующие их в качестве в отдельных случаях уникальных адсорбентов,

4. сопоставительные оценки эффективности использования полученных адсорбентов в процессах очистки производственных стоков и технологических растворов от органических примесей, фиксации пленочных разливов дизельного топлива на поверхности воды и извлечения паров летучих органических растворителей из их смесей с воздухом,

5. принципиальная аппаратурно-технологическая схема производства 50 т в год активных углей в условиях Мьянмы из названного сырья и итоги примерной оценки себестоимости их получения.

Апробация работы. Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии (2017, 2021, 2023, 2024, г. Москва); Международной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов» (2017, 2022, г. Москва); IV Международной научно-практической конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (2021, г. Тамбов); VI Международной научной конференции «Теория и практика процессов химической технологии (Марушкинские чтения)» (2021, г. Уфа); V всероссийской научной конференции (с международными участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (2021, г. Иваново); Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Геоэкология: теория и практика» (2021, г. Москва); Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2022» (2022, г. Воронеж); IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Технологии переработки отходов с получением новой продукции» (2022, г. Киров); Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы науки. Химия, химическая технология и экология» (2022, г. Новомосковск); XVIII Всероссийской научно-практической

конференции с международным участием «Экология родного края: проблемы и пути их решения» (2023, г. Киров); VII Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (2023, г. Иваново, г. Суздаль); II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Современные достижения молодых ученых в биологии, медицине и ветеринарии» (2023, г. Астрахань); Научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность» (2020 – 2021, 2023, г. Севастополь).

Публикации. Основные положения диссертации получили полное отражение в 36 печатных работах, в том числе в 12 статьях в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus, Web of Science, GeoRef, Chemical Abstracts, Springer. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях: опубликовано 22 работы в материалах всероссийских и международных конференций. Получено 2 патента РФ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Она изложена на 314 страницах машинописного текста, включающих 139 таблиц и 67 рисунков. Библиографический список представлен 306 наименованиями цитированных работ российских и зарубежных авторов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР: ИСКОПАЕМЫЕ УГЛИ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

1.1. Общие сведения об ископаемых углях

Ископаемыми углями называют твердые горючие материалы − продукты различных превращений в течение долгих геологических периодов скоплений остатков разнообразных растений, сопровождаемых разложением и углефикацией их органического вещества. В любых таких горючих материалах имеются минеральные включения (от 1-2 до 50 % по массе), причем горючие осадочные образования с большим содержанием таких включений относят к углистым породам или горючим сланцам [1].

Согласно источникам образования (происхождения) ископаемые угли разделяют на две основные группы [2]. В одну из них входят гумолиты − гумусовые угли, образовавшиеся из скоплений в торфяных болотах остатков высших наземных растений (древесины). Другую группу образуют сапропелиты − сапропелевые угли (богхеды, балхашиты, кеннели), образовавшиеся из остатков низших растений (главным образом водорослей и планктона), аккумулированных в иле озер или лагун.

По глубине превращения органического вещества исходных растений ископаемые угли делят на бурые, каменные и антрациты, наиболее важные отличия которых иллюстрируют данные таблицы 1 [2].

Ископаемые угли классифицируют по многим параметрам. Кроме основных марок, приведённых в таблице 1, выделяют также промежуточные марки каменного угля: ДГ (длиннопламенно-газовые), ГЖ (газовые жирные), ПА (полуантрациты), бурые угли также делят по группам [3]. Коксующиеся угли (марки Г, кокс, Ж, К, ОС) в теплоэнергетике практически не используют, так как они являются дефицитным сырьём для коксохимической промышленности.

Таблица 1 – Классификация углей по степени углефикации

Вид	Основные марки	Символ
Бурые		Б
Каменные	Длиннопламенные	Д
	Газовые	Г
	Жирные	Ж
	Коксовые	К
	Отощенно-спекающиеся	ОС
	Слабоспекающиеся	СС
	Тощие	Т
Антрациты		А

По крупности (размеру кусков, фракции) сортовой каменный уголь подразделяют на классы, характеризуемые данными таблицы 2 [2].

Таблица 2 – Классификация углей по крупности

Обозначение и наименование		Размер кусков, мм
Символ	Название	
П	Плитный	Более 100
К	Крупный	50-100
О	Орех	26-50
М	Мелкий	13-25
С	Семечко	6-13
Ш	Штыб	Менее 6
Р	Рядовой	Не ограничен размерами

Мягкий бурый уголь (землистый, листоватый, реже массивный и плотный, матовый и полуматовый, палевого, бурого, коричневого цвета) характеризуют влажность 40-60 % и содержание углерода в органическом веществе 63-73 %. Плотный бурый уголь (однородный или полосчатый, штриховатый полуматовый и

матовый, полублестящий и блестящий коричневого или черного с коричневым оттенком цвета) имеет в куске характерный раковистый, занозистый, иногда ровный излом и влажность 19-44,5 % при содержании углерода в органическом веществе 55-70 %. На воздухе бурый уголь быстро теряет свободную влагу и растрескивается. В его органическойчасти преобладают гуминовые вещества с кислотными свойствами и высокой гидрофильностью. При обработке щелочами выход гуминовых кислот достигает 88 % в мягких и снижается до 2 % в наиболее плотных разновидностях бурых углей. При их пиролизе выход летучих веществ составляет 33-60 % [4].

Каменный уголь - продукт средней стадии метаморфизма, характеризуемый показателем отражения витринита 0,40-2,59 % (отражательная способность витринита - геохимический метод, используемый для определения зрелости материнской породы за счет измерения содержания в нем витринита - вида растительной органической материи) и, как правило, отсутствием гуминовых кислот. Его органическое вещество при пиролизе в большей или меньшей степени спекается [5].

Антрацит − уголь стадии высокого метаморфизма с показателем отражения витринита более 2,59 % при условии, что выход летучих веществ на сухое беззольное вещество угля составляет не менее 9 %. При выходе летучих веществ менее 8 % к антрацитам относят также угли с показателем отражения витринита 2,2-2,59 % (классы 22-25 [4]). Антрациты − плотные угли серовато-черного или черно-серого цвета с металлическим блеском и раковистым изломом, характеризующиеся высокими показателями плотности - 1,42-1,80 г/см^3 и микротвёрдости - 300-1470 у.е. (микротвёрдость — твёрдость отдельных участков микроструктуры материала), а также низким удельным электрическим сопротивлением [4]. Содержание серы в рядовых углях находится в пределах 0,4-8,0 % [4].

Масштабы добычи ископаемых углей в СССР в 80-х годах XX века достигали 771,8 млн. т в год [6].

1.2. К генезису ископаемых углей [1]

Каменный уголь – это осадочная порода, представляющая собой (продукт глубокого разложения остатков растений) [7].

1.2.1. Структура ископаемого угля и его состав в петрографических образованиях – мацералах

По химическому составу каменный уголь представляет смесь высокомолекулярных полициклических ароматических соединений с высокой массовой долей углерода, а также воды и летучих веществ с небольшими количествами минеральных примесей, при сжигании угля образующих золу. Ископаемые угли отличаются соотношением слагающих их компонентов, что определяет их свойства.

Мацералы – остатки растений и разложившегося растительного материала – делят на три основные группы [8-12]. В группу витринита входят остатки лигнито-целлюлозных тканей высших растений, подвергшиеся гелификации «процессу остудневания этих тканей, в пределе приводящему к их превращению в бесструктурное коллоидное вещество – гель и не обнаруживающие под микроскопом ясно выраженных изменений окраски, расцениваемых в качестве признаков фюзенизации» [13]. В группу лейптинита объединяют «различные стойкие растительные остатки, выполнявшие в живых растениях защитную роль оболочки спор и пыльцы, пробковые ткани, смоляные тельца» [7]. Вследствие высокой способности к переносу водой и воздухом мацералы этой группы

[1] Текст главы включает в себя типовые методики исследований, опубликованные в составе научной группы автора в диссертациях: Мин Тху. Переработка на активные угли оболочек косточек сливы - отходов пищевых производств. Дисс. к.т.н. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020 – 130 с. Со Вин Мьинт. Переработка скорлупы орехов кокоса республики Мьянма в активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 212 с. Зин Мое. Исследование рациональности и эффективности переработки отходов консервирования плодов манго на активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 134 с. Наинг Линн Сое. Переработка отходов древесины железного дерева в активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019 – 150 с. Также в работе использованы материалы диссертации: Хабибулина Е.Р. Исследование углей Кузбасса ряда метаморфизма физико-химическими методами: диссертация ... кандидата химических наук. Кемерово, Кемер. гос. ун-т, 2018. - 142 с.

составляют значительный процент осадочных пород. В группе фюзинита объединены мацералы, образовавшиеся из остатков тканей высших растений всех оттенков черного цвета. Они подверглись кроме предварительного остудневания, также в той или иной степени выраженному окислению –фюзенизации [12, 14].

Мацералы угля являются «смесью различных органических соединений с варьирующим в определённых пределах элементным химическим составом» [7]. Элементный состав этих соединений определяется: составом исходной растительности и условиями её захоронения (первичные факторы), а также преобразованиями, происходящими с углем при его погружении и попадании в зоны высоких температур и давлений (вторичные факторы) [15].

Мацералы отличаются между собой по показателю отражения (блеска), цвету, микрорельефу, морфологии, структуре и степени ее сохранности, а также по размерам частиц. Характеристика свойств мацералов «несет информацию о нахождении их в основной массе угля или в виде включений в ней» [7]. Различие компонентов по составу и строению отражается на химических свойствах. Состав и структура групп мацералов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Состав мацералов углей (% масс.) на сухое беззольное вещество

Мацералы	Выход летучих	Водород в структурах и группах			Углерод в структурах		H:C	Индекс ароматичности
		алифатических	ароматических	гидроксидных	ароматических	ациклических		
Лейптинит	65	5,5	1,5	0,2	15	10	0,99	0,71
Витринит	35	3,5	1,9	0,3	18	5	0,78	0,75
Фюзинит	23	1,7	2,0	0,2	22	3	0,50	1,00

Мацералы группы лейптинита характеризуются повышенным содержанием водорода, витринита – кислорода, фюзинита – углерода. На равных стадиях метаморфизма наибольшим выходом летучих веществ обладают мацералы

группы лейптинита, меньшим – витринита, самым низким – фюзинита. Эти различия уменьшаются с повышением ступени метаморфизма [16].

Содержание серы и азота «в углях обычно мало и в основном представлено в виде гетероатомов; сера присутствует также в пиритной форме» [7, 17-19].

1.2.2. Минеральные включения

Минеральные компоненты, формирующие зольность, присутствуют во всех углях и могут быть равномерно распределены в их органической части либо находиться в виде отдельных включений. Их количество, состав и характер распространения зависят от условий формирования угольного пласта, включая процессы накопления и (преобразования исходного растительного материала) [7]. Таким образом, минеральные примеси вступали во взаимодействие с органической массой на всех этапах углефикации, начиная с момента их осаждения [20, 21]. В угольных залежах выделяют зольность двух типов: внутреннюю (формирующуюся из исходного материала) и внешнюю (попавшую извне).

Внутреннюю (материнскую) зольность угля составляют мелкие минеральные частицы, плотно сросшиеся с мацералами, а также дисперсные минеральные включения, равномерно распределенные в угольной массе. Эти соединения формируют единую микроструктуру угля, что делает их удаление крайне затруднительным, даже при использовании современных технологий обогащения [16].

Минеральные примеси, связанные с внешней зольностью угольных пластов, происходят (из вкраплений внутрипластовых пород, а также из кровли и почвы пласта) [7]. Однако разделение минеральных компонентов угля на внутренние, прочно связанные с его структурой, и внешние, легко удаляемые при обогащении, нельзя считать полностью корректным. Некоторые внешние минеральные вещества настолько мелкодисперсны и глубоко перемешаны с органической частью угля, что их отделение становится практически невозможным, как и в

случае с внутренними минеральными примесями. В то же время существуют минеральные образования, например, массивные доломитовые конкреции, которые, хоть и формировались практически одновременно с органической массой угля, «могут быть легко отделены в процессе обогащения. Поэтому их можно приравнять к случайным минеральным включениям, таким как обломки пород, кровли и почвы пласта» [22].

Минеральные примеси в углях «преимущественно состоят из глинистых минералов (60–80 % от общей массы), железистых сульфидов (пирита, марказита, мельковита), карбонатов (кальцита, сидерита, доломита, анкерита) и кварца» [7]. Реже встречаются полевые шпаты, фосфаты, нитраты, сульфаты, оксалаты, ванадаты и вольфраматы [23].

Минеральные примеси в углях включают глинистые минералы (60–80 %), сульфиды железа (пирит, марказит, мельковит), карбонаты (кальцит, сидерит, доломит, анкерит) и кварц [7]. Реже встречаются полевые шпаты, фосфаты, нитраты, сульфаты и другие соединения [23].

С ростом метаморфизма углей снижается содержание Ca, Mg и Fe, а доля кремнезема и глинозема (увеличивается из-за потери функциональных групп, удерживающих металлы) [7]. В результате высокое содержание CaO в золе «характерно для бурых и окисленных каменных углей, особенно подвергшихся влиянию изверженных пород, где оно связано с вторичными карбонатами» [22].

Органоминеральная часть угля «образуется за счет замещения протонов функциональных групп металлами и формирования металлорганических комплексов» [7]. В углях низкой степени метаморфизма неорганические компоненты представлены катионами Na, Ca, Mg, Fe, Al, связанными с карбоновыми кислотами [24].

Неорганическая часть угля содержит разнообразные микроэлементы, но их концентрация редко превышает 0,01 % массы [17, 25]. В процессе метаморфизма минеральные компоненты способны изменять свойства угля, а некоторые микроэлементы действуют как катализаторы [26].

1.2.3. Молекулярная и надмолекулярная структура угля

Структура угля на разных стадиях углефикации включает молекулярный и надмолекулярный уровни [7, 27, 28]. Первый обусловлен химическими связями и определяет химические свойства, а второй формирует пространственные структуры макромолекул, влияя на физические свойства топлива. Оба уровня взаимосвязаны [26, 29]. Исследования [29–43] описывают молекулярную структуру углей как «макромолекулярную систему с повторяющимися фрагментами. Ядерная, наиболее стабильная часть макромолекулы представляет собой пространственный полимер из разветвленных углеродных сеток» [7].

Периферийную часть молекулы угля составляют разветвленные алифатические цепи с гетероатомными радикалами (например, OH), обладающие высокой реакционной способностью [7]. Структура каменных углей определяется их генезисом и метаморфическими изменениями [44]. Такой подход позволяет описывать структуру углей через средние структурные единицы и рассчитывать их свойства по полимерным моделям, получая результаты, близкие к экспериментальным. Неоднородность угля учитывается анализом крупных молекулярных блоков (до 3000 а.е.м.), включающих до 10 типичных фрагментов и характерные связи [41–43].

Макромолекулы угля, в отличие от большинства полимеров, не имеют повторяющихся фрагментов [7], что затрудняет выделение единой структурной единицы для оценки их свойств [28, 45]. Органическое вещество угля представляет собой нерегулярный полимер, в котором ароматические, нафтеновые и алифатические фрагменты связаны алифатическими, эфирными и тиоэфирными мостиками [46, 47]. На ранних стадиях углефикации мостики длиннее, что позволяет фрагментам свободно ориентироваться. Структура угля очень разнообразна, включая ароматические кольца разного размера и состава.

С точки зрения полимерной химии, органическая масса угля «представляет собой гетерогенную полимерную систему, где аморфная матрица образует нерегулярный сетчатый блоксополимер с встроенными молекулярными

структурами» [7]. Взаимодействия в ней включают валентные и невалентные связи, которые изменяются в процессе метаморфизма, влияя на сшитость и строение фрагментов [41, 42]. Структуру угля можно представить как систему «гость-хозяин», включающую прочный полимерный каркас и «мобильную» фазу – битумы, частично связанные или находящиеся в порах [17]. Обе фазы содержат полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), причем макромолекулярный компонент состоит из ароматических структур, окружающих малые молекулы, включая 2–6-кольцевые ПАУ [7, 48, 49].

Эта концепция основана на данных по экстракции и набуханию углей [81]. Подвижную фазу разделяют на две части: легко экстрагируемые низкомолекулярные вещества и иммобилизованные соединения, требующие длительной экстракции или разрушения каркаса [38]. В 1970-х А.А. Кричко обобщил представления о структуре угля как самоинициированного мультимера с трехмерной организацией [6, 18, 32, 38]. Органическое вещество угля состоит из макромолекул и олигомеров, связанных невалентными взаимодействиями, включая водородные связи. Отдельные блоки имеют (электронодонорные и акцепторные участки) [7], а внутри полиассоциатов присутствуют валентно-химические связи, такие как эфирные и метиленовые мостики [27, 50].

Нерегулярная структура ОМУ обусловила необходимость нового подхода к моделированию, что привело к созданию обобщенной модели органической массы угля (рис. 1) [27, 51, 52].

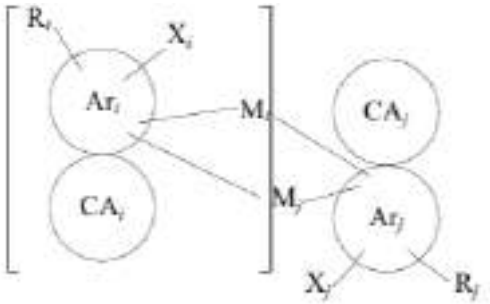


Рисунок 1 – Универсальная модель структуры органической массы угля [7, 27]

Модель органической массы угля включает структурные фрагменты разных классов соединений с различными физико-химическими свойствами:

ароматические (Ar), циклоалкановые (CA), функциональные группы (X: –OH, –COOH, $–NH_2$, –SH), алкильные заместители (R) и мостиковые связи (M). Ароматические фрагменты формируют (жесткую плоскую структуру) [7], тогда как боковые группы и мостики связывают их между собой. По мере углефикации количество ароматических фрагментов увеличивается, а доля R, CA, X и M снижается. В целом, органическая масса угля представляется как гипотетическая макромолекула нерегулярного строения [27].

Данный подход позволяет прогнозировать физико-химические и технологические свойства углей на разных стадиях метаморфизма, зная их состав и структуру. Надмолекулярная организация (НМО) угля определяется пространственным расположением молекул в твердом теле, зависящим от энергии межмолекулярных взаимодействий [27, 52–54]. Молекулярная структура угля влияет на его надмолекулярную организацию. С ростом степени метаморфизма увеличивается «доля углерода в ароматических фрагментах» [7], что усиливает их конденсированность и способствует формированию упорядоченных структур за счет Ван-дер-Ваальсовых сил. Ароматизация сопровождается перераспределением водорода, дегидроксилированием, деметилированием и конденсацией, что повышает содержание углерода и снижает концентрацию кислорода и водорода. Потеря функциональных групп ослабляет межмолекулярные взаимодействия, упрощая переориентацию молекул и способствуя переходу в графит [54–56].

Изменение молекулярной структуры угля в процессе углефикации приводит к трансформации его надмолекулярной организации. В ходе метаморфизма увеличивается содержание углерода, что сопровождается постепенным и непрерывным обуглероживанием. На ранних этапах углефикации макромолекулы имеют «форму глобул с хаотично расположенными бензольными кольцами и длинными алифатическими цепями. В углях средней стадии метаморфизма формируются свернутые глобулярные структуры, что уплотняет и укрепляет каркас» [7]. На поздних этапах происходят значительные преобразования, приводящие к образованию графитоподобных кристаллитов. В результате

антрацит приобретает свойства графита, включая тепло- и электропроводность, а также характерный блеск.

Рост содержания конденсированных ароматических структур при углефикации способствует делокализации электронов, что приводит к изменению физических свойств угля. Настоящая работа посвящена получению углеродных адсорбентов из каменноугольного сырья Мьянмы, с учетом ключевой информации об активных углях, их производстве, свойствах и экологическом применении.

1.3. Активные угли и способы их производства [2]

1.3.1. Общие сведения об активных углях

Активные угли представляют собой разновидность микрокристаллического углерода. Согласно имеющимся на настоящий момент данным [58, 60], их основной структурный элемент, как в объеме отдельно взятой частицы, так и на ее поверхности, представлен «составной частью кристаллической решетки графита в виде ансамбля (системы) конденсированных ароматических колец» [59]. Три валентных электрона каждого атома углерода этой системы связаны с соседними атомами прочными, полностью ненасыщенными σ-связями, а четвертый π-электрон делокализован и способен свободно перемещаться по системе сопряженных связей [30, 31, 58–61].

В активных углях, в отличие от закономерно ориентированных графитовых структур (где углеродные атомы находятся в sp^2-гибридном состоянии, а межплоскостное расстояние d_{002} составляет 0,3354 нм), нет строгой трехмерной упорядоченности элементарных гексагональных сетчатых слоев: их характеризует

[2] Текст главы включает в себя типовые методики исследований, опубликованные в составе научной группы автора в диссертациях: Мин Тху. Переработка на активные угли оболочек косточек сливы - отходов пищевых производств. Дисс. к.т.н. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020 – 130 с. Со Вин Мьинт. Переработка скорлупы орехов кокоса республики Мьянма в активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 212 с. Зин Мое. Исследование рациональности и эффективности переработки отходов консервирования плодов манго на активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 134 с. Наинг Линн Сое. Переработка отходов древесины железного дерева в активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019 – 150 с.

беспорядочно слоистое (турбостратное) строение. Размеры графитоподобных ансамблей – микрокристаллитов активных углей определяют условия их получения: (длина составляет 2,0-2,5 нм, высота – 1,0-1,3 нм) [298]. Единичный микрокристаллит может включать до четырех параллельных плоскостей (слоев), беспорядочно смещенных относительно друг друга в отличие от графита, причем расстояние между слоями непостоянно и находится в пределах 0,34-0,37 нм [62].

Активные угли характеризует высокая удельная поверхность (обычно до 2000 $м^2/г$), обусловленная «наличием развитой полидисперсной пористой структуры с полимодальным распределением объема пор по размерам» [298], когда кривая распределения имеет несколько узких максимумов [63–67]. Различают три основные разновидности пор активных углей в зависимости от их размеров и роли в адсорбционном процессе: макро-, переходные (мезо-) и микропоры, реализуемые механизмы сорбционных процессов в которых не одинаковы. На основе механизмов адсорбционных и капиллярных явлений [298], протекающих в адсорбентах, поры активных углей классифицируют по размерам (x – ширина поры) на микропоры (x < 0,6-0,7 нм), супермикропоры (0,6-0,7 < x > 1,5-1,6 нм), мезопоры (1,5-1,6 < x > 100-200 нм) и макропоры (x > 100-200 нм) [68, 69].

Исторически принятое вначале деление на микро- и макропоры оказалось слишком грубым для описания адсорбционных процессов. Поэтому Дубинин М.М. предложил следующую классификацию пор: микро, переходные и макропоры. В соответствии с этим делением микропоры представляют собой тончайшие поры, которые заполняются адсорбатом при низких парциальных давлениях, еще до капиллярной конденсации. Переходными являются поры, в которых имеет место капиллярная конденсация, а макропоры имеют настолько большие радиусы, что явление капиллярной конденсации уже становится невозможным.

В настоящее время такая классификация (преимущественно ее аналитико-технические аспекты) приведена в соответствие с нормами Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC) [71]. Поры с диаметрами до 0,4 нм

называют субмикропорами, поры с диаметрами в интервале 0,4-2,0 нм - микропорами. Поры с диаметрами от 2 до 50 нм получили название мезопор, более крупные поры (с диаметрами выше 50 нм называют макропорами) [59].

Сегодня еще невозможно получить оптическое изображение системы микропор активных углей. Даже при чрезвычайно сильном увеличении электронно-микроскопические снимки, подобные приведенному на рисунке 2, заимствованному из [58] и отражающему такое фото активного угля с увеличением X 50000 (фотография Degussa AO), позволяют различать только поры с диаметром около 10 нм. Значительно меньшее увеличение дают снимки с помощью растрового электронного микроскопа, которые, однако, достаточно наглядно воспроизводят структуру поверхности.



Рисунок 2 – Электронно-микроскопическая фотография активного угля

Пользуясь представлениями о диаметрах или радиусах пор, которые следует рассматривать как эффективные параметры, можно допустить, что поры имеют только цилиндрическую форму. Однако в активных углях преобладают V-образные и щелевидные поры наряду с порами неправильной формы. В большинстве промышленных активных углей одновременно присутствуют поры различной формы. Кроме того, во многих исследованиях доказывается существование так называемых бутылкообразных пор с узкими входами, которые образуются, в частности, в классическом процессе хлорцинкового активирования [68].

Распределение пор по радиусам в отдельных активных углях может быть весьма различным. В соответствии с этим различают крупнопористые активные

угли, которые, однако, всегда содержат мелкие поры, и тонкопористые активные угли, которые кроме микропор могут включать и более крупные поры.

Активный кокс является специфическим продуктом, отличающимся особенно однородным распределением микропор. Углеродные молекулярные сита до сих пор не нашли широкого применения в адсорбционной технике, очевидно, из-за своей высокой стоимости [58].

Наиболее крупные поры активных углей – макропоры «имеют радиус кривизны поверхности более 100-200 нм» [298]. Столь значительные величины названного радиуса практически исключают заполнение макропор путем капиллярной конденсации паров поглощаемого вещества даже при их относительном давлении p/p_s, равном единице. В адсорбционном отношении поверхность макропор равноценна поверхности непористой сажи, величина их удельной поверхности $S_{уд}$ составляет 0,5-2 $м^2/г$, а удельный объем $V_{ма}$ – 0,2-0,8 $см^3/г$. По причине малых величин $S_{уд}$ адсорбция в макропорах ничтожна, а значение макропор в явлениях адсорбции и десорбции – выполнение роли транспортных каналов для поглощаемых молекул адсорбтивов и удаляемых молекул адсорбатов [60, 298].

Переходные поры характеризуют радиусы кривизны в диапазоне от 1,5-1,6 до 100-200 нм. Эти поры, в отличие от макропор, могут путем моно- и полимолекулярной адсорбции заполняться «объемно вследствие капиллярной конденсации паров веществ с молекулами обычных размеров» [298]. Мезопоры большинства активных углей характеризуют удельный объем $V_{ме}$, составляющий 0,02-0,10 $см^3/г$, и величина $S_{уд}$ в пределах 20-70 $м^2/г$. Тем не менее у осветляющих активных углей с большими обгарами, ориентированных на поглощение из растворов крупных молекул окрашенных примесей и адсорбцию паров высоких концентраций, величина $V_{ме}$ может достигать 0,7 $см^3/г$, а значение $S_{уд}$ – 200-450 $м^2/г$ [62, 291].

Наиболее мелкие поры активных углей – микропоры характеризуют (радиусы менее 1,5-1,6 нм) [298], в связи с чем их размеры соизмеримы с размерами поглощаемых молекул, а поглощение последних по механизму

капиллярной конденсации исключено. Для микропор щелевидной формы размеры выражают полушириной – x. К микропорам относят поры с x < 0,6-0,7 нм, а также более крупные поры (0,6-0,7 < x < 1,5-1,6 нм), называемые супермикропорами. Во всем объеме микропор $V_{ми}$, обычно составляющем у активных углей 0,2-0,6 $см^3/г$, существует адсорбционный потенциал (адсорбционное поле), существенно превосходящий таковой на поверхности макро- и мезопор, а также непористых частиц сажи [70]. Поэтому поглощение целевых компонентов в первую очередь имеет место в микропорах активных углей и именно микропорам принадлежит определяющая роль в процессах физической адсорбции [62, 70, 298].

Как пористые поглотители, активные угли обладают уникальными физико-химическими свойствами. Среди них наиболее важными «являются большая емкость, гидрофобность, стабильная поглотительная способность» [70], минимальное каталитическое воздействие на обрабатываемые системы, значительная прочность. Эти качества определяют крайне широкий спектр областей использования активных углей и весьма значительные объемы их производства, достаточно полное представление о которых дают публикации [73, 74]. Наиболее важные для практического использования характеристики активных углей, выпускаемых российскими предприятиями, могут быть найдены в прайс-листах, справочниках и каталогах, например, в [73, 75-78].

Самую общую характеристику пористости любого поглотителя представляет величина суммарного объема пор V_{Σ}, равная сумме величин $V_{ма}$, $V_{ме}$ и $V_{ми}$.

В активных углях могут присутствовать гетероатомы (водород, кислород, азот и др.), химически связанные с углеродом. Кислородные комплексы микрокристаллического углерода (так называемые поверхностные оксиды), в частности, сильно влияют на полярные свойства углеродной поверхности и ее адсорбционную способность, обусловливая интенсивное поглощение паров воды из влажной газовой атмосферы и замедление адсорбции других паров или газов. От поверхностных оксидов зависит и адсорбционная способность активных углей по различным полярным веществам при их извлечении из жидкой фазы [74].

На воздухе активные угли при обычных температурах сравнительно устойчивы, их интенсивное окисление начинается при температурах выше 250 °С [74].

Сегодня трудно назвать хозяйственные отрасли, в которых отсутствует необходимость в активных углях. Перспективы развития производства и применения этих адсорбентов рассмотрены в работах [74, 79].

1.3.2. Основные термические стадии производства активных углей

Наиболее важными (ключевыми) термическими переделами в технологии активных углей (в том числе на базе ископаемых углей) являются операции карбонизации подготовленного сырья с последующей активацией получаемых целевых продуктов обычно водяным паром и/или углекислым газом (парогазовая активация) наряду с пиролизом сырьевых композиций в виде углей с добавками ряда химических реагентов (химическая активация) [78].

Основными задачами стадии карбонизации «являются удаление из сырья его легколетучих компонентов с максимальным повышением содержания углерода в получаемом продукте и обеспечением в нем пористости» [77], равномерно распределенной по всему объёму. На стадии карбонизации исходный материал подвергают термической обработке в инертной атмосфере (пиролизу), в результате которой из него удаляют летучие вещества в виде паров воды, CO_2, CH_4, H_2 и частично смол [77]. В этом процессе большая часть гетероатомов (O, H, N, S) удаляется в виде газообразных продуктов и развивается структура плоских ароматических колец, объединяющихся в основные структурные единицы – кристаллиты диаметром 0,5-0,6 нм и толщиной 2-3 слоя. В карбонизированном продукте кристаллиты расположены нерегулярно, промежутки между ними заполнены или блокированы аморфным углеродом, образующимся при разложении смолистых веществ. Продукт карбонизации, как правило, имеет крупнопористую структуру и не используется в качестве адсорбента [77, 80]. Однако при использовании полимерного сырья (например,

поливинилиденхлорида), которое разлагается без образования смолистых веществ, микропористые угли могут быть получены в процессе карбонизации без добавления активирующего агента [58, 77].

Операцию карбонизации наиболее часто осуществляют в футерованных изнутри огнеупорным кирпичом барабанных вращающихся печах (часто диаметром 1,2 м и длиной 12 м) [77]. Её основными управляющими параметрами при реализации непрерывного процесса в инертной атмосфере являются скорость подъема температуры до её конечного значения, время пребывания продукта в барабане, степень заполнения последнего и равномерность его загрузки [77, 82].

Основной принцип активирования ископаемого угля заключается в том, что материал с соответствующим размером зерен подвергают селективной термической обработке в определенных условиях [298], в результате которой в зернах образуются многочисленные трещины, щели и поры, что обусловливает увеличение его удельной (на единицу массы) поверхности [83].

При парогазовом активировании, широко практикуемом в России и мире при получении активных углей не только на базе каменных углей и кокса бурого угля, но и на основе древесного угля, торфяного кокса, угля из скорлупы орехов и других природных материалов, сырьё обычно используют в виде карбонизированных продуктов. Наиболее значимым фактором, выражающим их способность к активированию, является доля компонентов, способных образовывать летучие вещества [82].

Промышленность производит порошковые и более дорогие гранулированные (формованные), в ряде случаев дроблёные, активные угли, получаемые с использованием различных связующих материалов (древесная и каменноугольная смола, отходы нефтепереработки, фенольные смеси, гидроксиды железа и алюминия и др.). Соответствующие рецептуры для приготовления формованных углей парогазовым активированием, как и многие приёмы в технологии химического активирования, определяющие основные характеристики получаемых активных углей, часто составляют секреты производства [82].

При взаимодействии углерода с водяным паром [77] или диоксидом углерода одновременно протекают реакции ($H_2O + C = CO + H_2$; $2H_2O + C = CO_2 + 2H_2$; $CO_2 + C = 2CO$) [81], отражающие эндотермические превращения и обусловливающие необходимость подвода теплоты для их реализации. При этом решающее значение имеет хороший теплообмен между активирующим газом и частицами угля. Это требование выполняется «за счёт постоянного движения частиц угля в процессе активирования во вращающихся печах или реакторах с кипящим слоем» [82]. При использовании водяного пара для обеспечения эффективной скорости реакции необходима температура около 800 °С, а при использовании диоксида углерода - 900 °С. Если теплота подводится в основном активирующим газом, его температура должна быть еще выше [77, 82].

При далеко не частом использовании в качестве активирующего агента кислорода (воздуха) особенно необходим контроль его расхода, так как при его избытке весьма существен риск значительного внешнего обгара фрагментов получаемого активного угля. Наряду с этим удаление оксида углерода и водорода из газовой атмосферы значительно ускоряет процесс активирования [77], так как эти продукты замедляют реакции пара с углеродом, блокируя активные центры на поверхности угля [77, 82].

Значительного улучшения тепловых балансов процессов пиролиза и активации достигают при использовании тепла сжигании реакционных газов обеих операций, в частности, водорода и оксида углерода [82]: $H_2 + 1/2O_2 = H_2O$; $CO + 1/2O_2 = CO_2$. Кроме того, сжигание реакционных газов приводит к восстановлению необходимых для парогазового активирования реагентов - диоксида углерода и водяного пара [77].

Комбинируя активирование водяным паром и кислородом, можно получать активные угли с высокой обесцвечивающей способностью. Примером такого процесса является кратковременная обработка угля водяным паром в присутствии щёлочи при 800 °С и последующее активирование воздухом при 500-600 °С [77, 84, 85].

Значительную неопределенность в оценке механизма парогазовой активации вносит исходный уголь. Использование различных видов сырья и методов его первичной подготовки к переработке обусловливает существенный разброс в качественных характеристиках подлежащих переработке материалов, колебания реакционной способности составляющих их элементов и различия в транспортной пористости, обеспечивающей доступность внутреннего объема зерен угля активирующему агенту и необходимые термодинамические условия для их взаимодействия [86].

Для каждого типа ископаемых углей операция парогазовой активации имеет свои особенности по температуре, скорости и времени обработки и требует тщательного экспериментального подбора в зависимости от типа и условий подготовки исходного сырья [87].

Экспериментально установлено [86], что основные изменения, связанные с пористой структурой в процессе активирования, приводят на начальных этапах (до обгаров в 10-15 %) к развитию объема микропор, связанному с увеличением их доступности, а на последующих этапах – к увеличению, в основном, их размеров по причине выгорания отдельных макромолекул ядерной части полимерного скелета (разделяющих микропоры стенок) угля. Верхней границей предельных величин обгаров угля является момент начала выгорания отдельных его кристаллитов. Превышение этой границы сопровождает резкое падение механической прочности угля и его емкостных свойств.

Промышленное производство углеродных адсорбентов в России в основном ориентировано на выпуск их гранулированных и кусковых форм, из которых 80-85 % базируется на методе парогазовой активации ископаемого сырья [68, 82, 88]. Достоинством гранулированных активных углей является их стабильная форма, обеспечивающая оптимальную аэродинамику и механическую прочность по сравнению с дроблеными (кусковыми) углями и возможность эффективного использования в цикличных процессах и процессах с движущимся слоем адсорбента.

При активировании каменных углей важен учет их сортности. Битуминозные угли с высоким содержанием смолы и летучих компонентов при нагревании спекаются или вспучиваются, что предопределяет необходимость их предварительной обработки. Антрацит содержит гораздо меньше летучих веществ, поэтому его можно сразу активировать в соответствующих условиях [87]. С этой целью антрацит измельчают, получаемый тонкодисперсный порошок с добавленным к нему связующим брикетируют и вновь измельчают и после рассева по фракциям подвергают карбонизации и активированию. Вместо брикетирования пасту, состоящую из угольного порошка и связующего, можно непосредственно формовать с получением цилиндрических гранул диаметром 1-4 мм, которые карбонизируют и активируют. Прямое активирование зерен антрацита трудно осуществимо и в обычных вращающихся печах требует длительного времени. Активирование измельченного антрацита водяным паром реализуют в промышленных масштабах в реакторах движущегося слоя с газовыми горелками. Порошок целевого продукта удаляют из верхней части реактора, а зерненный активный уголь – из его нижней части.

Благодаря высокой реакционной способности бурых углей и разветвленной исходной системе транспортных пор можно получить, как при карбонизации, так и при дальнейшей активации углей, буроугольные адсорбенты с развитой и однородной пористостью. Известны процессы получения недорогих адсорбентов путем активации бурых углей в кипящем слое, в барабанной печи, на движущейся решетке [87]. Недостаток буроугольных адсорбентов – низкая прочность.

Длиннопламенные угли – хорошее сырье для промышленного производства зерненных и гранулированных адсорбентов: тонкопористая структура карбонизированного остатка способствует получению более прочных активных углей, чем при использовании бурых углей [87].

Процесс активирования углей класса «битуминозный С» с высоким содержанием летучих веществ и влаги осуществляют, используя зерненое сырье, которое вначале подвергают сушке и предварительному окислению при 150-215 ^{o}C. При этом в стационарный слой зерен угля подают кислород (1-3 %) в течение

примерно 19 ч (в кипящий слой в течение 0,5 ч), для предварительного окисления можно использовать и воздух, обогащенный кислородом [89]. Предварительно окисленный уголь активируют окисляющими парами и/или газами (водяным паром, CO_2, воздухом) или такими веществами, как $ZnCl_2$, H_3PO_4 и др. (химическое активирование).

Можно активировать газом продукты различных стадий производства формованного кокса. Активные угли с широким распределением пор по размерам можно получать из смесей каменных углей с другими горючими материалами или продуктами их карбонизации [89]. Золу из каменных углей с высоким ее содержанием можно удалить флотацией, влажным окислением и другими приемами химической обработки. Например, силикатную золу можно устранить обработкой угля водными растворами NaOH или Na_2CO_3.

В современной научно-технической литературе представлено множество работ, посвященных производству углеродных адсорбентов из растительных отходов и горючих ископаемых с использованием парогазовой активации и описанию их структурно-адсорбционных, технических и ряда иных показателей, часто включающих оценку эксплуатационных свойств и стоимости полученных адсорбентов.

Так, в работе [90] пиролиз стеблей бамбука (Bamboobambusa) преследовал цель установления сохранения их первоначальной структуры в получаемом сырцовом угле. Кусочки бамбука подвергали медленному пиролизу по периодической схеме в 4-х литровом реакторе из нержавеющей стали, оснащенном внешним электронагревателем. Активацию сырцового угля проводили перегретым водяным паром при температуре 970°С [91, 92]. Для полученного монолитного нано структурированного углеродного материала определены адсорбционная активность по йоду, удельная поверхность, объем пор и их распределение по размерам. Анализ изотерм сорбции-десорбции для полученного материала и диаграмм распределения пор по размерам показал, что этот материал имеет микропористую структуру. Объем микропор, определенный различными методами, составляет 0,26-0,29 $см^3/г$ и практически не зависит от

метода определения. Микропоры вносят основной вклад в пористую структуру угля, занимая 85 % общего объема [91].

В ходе пиролиза получено 53,8 г угля-сырца (35,6 % от абсолютно сухого сырья), сохранившего природную пористость, присущую бамбуку, 72,8 г жидких (31,1 % от а.с.с.) и 50,4 г газообразных (33,3 % от а.с.с.) продуктов, что хорошо согласуется с литературными данными [91, 92].

После активации «получены активные угли с различной степенью обгара. Установлено, что увеличение продолжительности обработки приводит к повышению степени обгара, сильный разброс значений которого можно объяснить механическими потерями и другими, пока не выявленными причинами. О глубине термической обработки конечного материала следует судить по степени обгара, а не по продолжительности активации» [93]. Из сравнения данных для образцов с продолжительностью активации 15 и 25 мин следует, что увеличение продолжительности не влияет на характеристики микропористой структуры полученных материалов. Объем микропор колеблется от 0,26 до 0,29 $см^3/г$ и практически не зависит от метода определения (Хорвата–Кавазое, Дубинина–Радушкевича, БЕТ, t-анализа). Микропоры вносят основной вклад в пористую структуру угля, их объем составляет 85 % от общего объема. Эти данные находятся в соответствии с выводом, полученным при рассмотрении изотерм адсорбции и характеризующим целевой продукт как микропористый материал. Удельная поверхность образцов (S_{BET}) во всех экспериментах составила 540 $м^2/г$, в то время как оцененная ранее для сырцового угля из бамбука S_{BET} определена равной 23 $м^2/г$ [93]. Таким образом, применение парогазовой активации позволило увеличить удельную поверхность более чем в 20 раз. Наряду с этим следует отметить, что химическая активация с использованием KOH позволила повысить S_{BET}порошкового активного угля на базе бамбука до 3208 $м^2/г$ [94]. Изложенное позволяет авторам считать, что впервые полученный активацией водяным паром монолитный углеродный микропористый структурированный материал обладает достаточной удельной поверхностью, чтобы его можно было использовать как матрицу для создания гетерогенных

гибридных углеродных структур с развитой внутренней поверхностью, которые найдут применение в электрохимических накопителях энергии.

При химическом активировании в качестве сырья используют в основном не подвергнутые карбонизации ископаемые угли (а также такие материалы как древесные опилки, торф, некоторые растительные отходы и т.п.), смесь которых с различными активирующими агентами неорганической природы подвергают высокотемпературной пиролитической обработке, то есть превращение названного сырья в активный уголь реализуют воздействием дегидратирующих агентов при высоких температурах. При этом кислород и водород избирательно и практически полностью удаляют из сырья, одновременно осуществляя его карбонизацию и активацию наиболее часто при температурах около 650 °С [58].

В качестве активирующих агентов преимущественно используют обезвоживающие вещества ($ZnCl_2$, H_3PO_4, K_2S) и щелочи (KOH, NaOH), хотя иногда применяют и другие реагенты. Химическим активированием сырья, не подвергнутого карбонизации, получают угли с высокой активностью и относительно широкими микропорами, которые содержат загрязняющие их неорганические добавки-активаторы. В случае же, например, древесного сырья его карбонизация с последующим активированием водяным паром позволяет получать тонкопористые целевые продукты, практически лишенные загрязняющих примесей [86].

Технологии химического активирования часто осложнены проблемами, связанными с загрязнением окружающей среды, что обусловлено необходимостью тщательной очистки получаемых продуктов от активирующих химических реагентов. Так, при производстве активных углей медицинского назначения используют сульфид калия и смеси гидроксида калия и серы [80]. Активирование осуществляют пиролизом сырьевых композиций при 800-900 °С во вращающихся печах. Из полученного целевого продукта выщелачивают сернистые соединения калия, обрабатывая его разбавленной соляной кислотой, затем отмывают уголь от иона хлора водой и подвергают термической обработке при 500-600 °С для удаления серы, что увеличивает затраты на производство [80].

Наряду с этим «химически активированные угли нередко характеризует сравнительно высокая зольность. Другие недостатки этого способа получения активных углей заключаются в необходимости регенерации используемых химических реагентов» [77] наряду с обезвреживанием и очисткой образующихся сточных вод, что также увеличивает себестоимость производства активных углей. К достоинствам этой технологии следует отнести небольшие временные затраты на активирование сырьевых материалов, большой выход и хорошие адсорбционные свойства целевых продуктов. Имеющиеся несомненные успехи в технологии химического активирования, представляя секреты производства, еще не нашли должного освещения в научно-технической литературе [95].

Анализ литературных данных показывает, что наиболее качественными добавками являются гидроксиды калия и натрия [80]. Их введение в углеродсодержащее сырье позволяет значительно интенсифицировать процесс активации без снижения качества готового продукта [88]. В качестве примера ниже приведены результаты исследований получения активных углей типа АГ-5 с введением в сырье гидроксида калия и гидроксида натрия. Методика эксперимента полностью соответствует методике получения активных углей типа АГ с добавлением стадии введения в сырье раствора щелочи концентрацией 35-40 % [88].

В таблице 4 представлены показатели процесса активации и качества полученного продукта.

Таблица 4 – Характеристика процесса активации и качества активных углей (связующее – смесь каменноугольной (КУС) и лесохимической (ЛХС) смол)

Образец* и добавка	Относительное время активации	Выход, %	Прочность при истирании, %	Динамическая активность, мин.		
				Хлористый этил (ХЭ)	бензол	третичный бутил-бензол
АГ-5, 1 % КОН	0,71	32	89	65	64	390
АГ-5, 1 % NaOH	0,65	28	82	64	58	294
АГ-5, без добавки	1,00	33	90	62	66	366

* величина суммарной пористости $V_{\Sigma} = 0,85$ см^3/г

Данные таблицы 4 свидетельствуют, что скорость активации при введении неорганических добавок увеличивается почти в 1,5 раза и качество продукта при введении гидроксида калия превышает качество образца, при производстве которого использовали гидроксид натрия.

Исходя из изложенного выше, необходимо отметить, что введение в угольно-смоляную [97] пасту гидроксида калия в виде 1 %-го водного раствора сокращает продолжительность активации и обеспечивает высокие показатели качества конечного продукта [88].

На рисунке 3 представлена (зависимость скорости активирования и выхода активного угля от массы введенной в смесь добавки гидроксида калия) [77]. Исходя из опытных данных видно [88], что оптимальное количество КОН – 1,5 %. Данное количество позволяет интенсифицировать процесс активации без снижения выхода готового продукта. Качество активных углей, модифицированных гидроксидом калия, и характеристика пористой структуры образцов отражены в таблицах 5 и 6 соответственно.

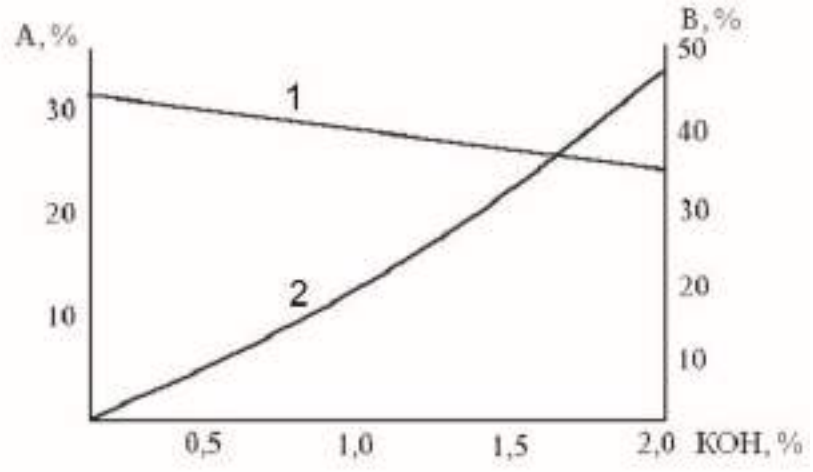


Рисунок 3 – Зависимость ускорения (интенсификации) [77, 87] процесса активации (В) (2) и выхода (А) (1) активного угля от добавки гидроксида калия в сырьё

Таблица 5 – Качество активных углей, модифицированных гидроксидом калия (основа-КУ: КП =50:50, связующее-КУС: ЛХС=30:70) [77]

Образец	Содержание КОН в УСП, мас. %	Относительное время активации, доли	Выход, %	Прочность, %	V_Σ, $см^3/г$	Динам. активность, мин	
						ХЭ	бензол
50-0-К	0	1,00	28,5	92	0,86	65	65
50-1,0-К	1,0	0,78	25,4	93	0,84	59	70
50-1,5-К	1,5	0,64	24,6	91	0,88	53	69
50-2,0-К	2,0	0,60	24,1	88	0,87	45	66

КУ – каменный уголь; КП - каменноугольный полукокс; КУС – каменноугольная смола; ЛСХ – лесохимическая смола; УСП – угольно-смоляная паста; К – гидроксид калия; V_Σ – суммарный объем пор; ХЭ-хлористый этил.

Таблица 6 – Характеристика пористой структуры активных углей, модифицированных гидроксидом калия (основа - КУ:КП=50:50, связующее - КУС:ЛХС=30:70) [77]

Обозначение образца	Содержание КОН в УСП*, мас. %	Объём пор, $см^3/г$				Структурные константы	
		$V_{ми}$	$V_{ме}$	$V_{ма}$	V_Σ	W_o, $см^3/г$	$B \cdot 10^6$
50-0-К	0	0,28	0,18	0,40	0,86	0,30	0,96
50-1,0-К	1,0	0,33	0,17	0,37	0,84	0,36	1,04
50-1,5-К	1,5	0,33	0,27	0,28	0,88	0,35	1,16
50-2,0-К	2,0	0,31	0,30	0,26	0,87	0,28	1,25

Примечания: КУ – каменный уголь; КП - каменноугольный полукокс; КУС – каменноугольная смола; ЛСХ – лесохимическая смола; УСП - угольно-смоляная паста; К – гидроксид калия, $V_{ми}$, $V_{ме}$, $V_{ма}$ – объемы микро-, мезо- и макропор, соответственно; V_Σ – суммарный объем пор; W_o – структурная константа уравнения Дубинина−Радушкевича, характеризующая объем микропор; В – структурная константа уравнения Дубинина−Радушкевича.

Варьирование процентного содержания КОН в смеси влияет на время активации и характер микропористой структуры активных углей. Его увеличение до 1,5 % приводит к повышению объёма микропор с 0,28 до 0,33 $см^3/г$ и

увеличению константы W_o с 0,30 до 0,35 $см^3/г$ [77]. При введении 2 % КОН наблюдается снижение объёма микропор, что, возможно, связано с избыточным обгаром. При введении большего количества КОН возрастает и объём мезопор с 0,18 до 0,30 $см^3/г$ при снижении объёма макропор с 0,40 до 0,26 $см^3/г$ [77]. Предполагается, это связано с интенсивным выгоранием части микропор до размеров переходных пор.

Ускорение процесса активации [77] обусловлено каталитическим действием неорганических добавок на реакции, протекающие при термической обработке угля - взаимодействие H_2O, O_2 и CO_2 с углеродом. Рядом опытов установлено, что наиболее активными катализаторами этих реакций являются хлориды, карбонаты и гидраты натрия и калия, а также оксиды ряда металлов. В середине XX века крупные фирмы США, Японии, Великобритании и некоторых других стран разработали новые способы получения углеродных сорбентов с добавлением органических и неорганических добавок [88]. Например, в соответствии с одной из подобных технологий осуществляют смешение углеродсодержащего сырья и КОН в отношении 1:(0,5-5,0) с последующей карбонизацией при температуре не более 482 °С и активацией при температуре 704-982 °С [77], охлаждением и промывкой готового продукта водой обеспечивают получение активированного угля, характеризующегося микропористой структурой с показателем удельной поверхности 2300 $м^2/г$ [96].

Однако, использование щелочных добавок имеет существенный недостаток, такой как коррозия технологического оборудования [77].

Таким образом, на основании анализа научно-технической литературы в области технологий промышленных адсорбентов можно сделать вывод, что одним из способов ускоренного формирования пористой структуры активных углей может выступать использование гидроксидов и карбонатов калия и натрия путём введения их в смесь до стадии карбонизации.

В работе [97] исследован процесс получения гранулированных активных углей с применением в качестве неорганической добавки гидроксида калия. Особое внимание уделено стадии активации. Установлено, что введение в

угольно-смоляную пасту едкого калия в исследованных количествах не приводит к существенному изменению качества карбонизированных гранул, тогда как с увеличением вводимой в угольно-смоляную пасту добавки щёлочи время активирования сокращается [97]. При этом механическая прочность остаётся на уровне 90 %. Также отмечено, что добавка гидроксида калия способствует повышению объёма мезопор ~ в 2 раза и снижению объёма макропор ~ в 2,5 раза, а при добавке КОН более 1,5 % преобладающее развитие получают микропоры [97].

Получение гранулированных активных углей проведено на оборудовании опытно-промышленного цеха в соответствии с действующей схемой производства активных углей на основе ископаемого сырья [97].

Приготовление сырых гранул с введением в угольно-смоляную композицию добавки едкого калия осуществлено следующим образом [97]. В смеситель-гранулятор загружали необходимое количество угольной пыли и включали перемешивающие лопасти. Затем в смеситель вводили смолу и одновременно водный раствор неорганической добавки. Время введения связующего составляло 5 минут, в то время как водный раствор неорганической добавки вводили в течение 1 минуты. Всю массу перемешивали в течение 10-15 минут, после чего гранулировали полученную пасту «через фильтры с диаметром отверстий 1,1 мм» [97].

Карбонизация полученных сырых гранул проведена «в две ступени при температурах 450 и 750 °С» [97]. Карбонизированные гранулы активировали при температуре 870 °С. Для карбонизации и активации использованы электрические печи с вращающимися ретортами.

В качестве сырья для изготовления активных углей использованы древесная и каменноугольная смолы [97], каменноугольный полукокс и ископаемый уголь марки СС. Характеристика твёрдых углеродсодержащих материалов представлена в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристика угольной основы

Наименование основы	Выход летучих веществ, %	Содержание, %	
		Влаги	Золы
Полукокс каменноугольный для химической промышленности ГОСТ 5442-74	9,72	2,82	6,30
Ископаемый уголь марки СС ГОСТ 10355-76	16,01	1,85	5,22

В качестве связующего использована влажная (2,5 %) смесь КУС и ЛХС в указанном выше соотношении, применяемая «в валовом производстве активных углей марок АГ-3 и АГ-5» [97].

С целью исследования влияния на скорость активации и качество активного угля введения «в угольно-смоляную композицию добавки гидроксида калия получены образцы сырых гранул с её различным содержанием» [97]. Данные по составу паст опытных образцов приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Рецептура паст опытных образцов

Обозначение образца	Состав пасты, %			
	Угольная шихта	Смола	Вода	КОН
50-0-К	66,24	26,64	7,12	0
50-1,0-К	65,24	26,91	6,88	0,97
50-1,5-К	67,52	27,02	3,95	1,51
50-2,0-К	67,74	26,25	3,98	2,03

Приведенные в таблице 8 данные свидетельствуют, что введение добавки гидроксида калия до 2 % существенно не влияет на соотношение компонентов,

составляющих пасту [77]. Однако в процессе грануляции отмечено, что гранулы с добавкой подвергаются экструзии лучше, имея более ровную без шероховатостей поверхность.

Активирование полученных карбонизированных гранул проведено при температуре 870 °С. В качестве активатора использована смесь водяного пара с углекислым газом [97]. В процессе активации для каждого из образцов отбирали пробы с различной степенью активирования.

На рисунках 4 и 5 представлены зависимости выхода активного угля и увеличения скорости активирования от количества добавки едкого калия, введенного в угольно-смоляную пасту [97].

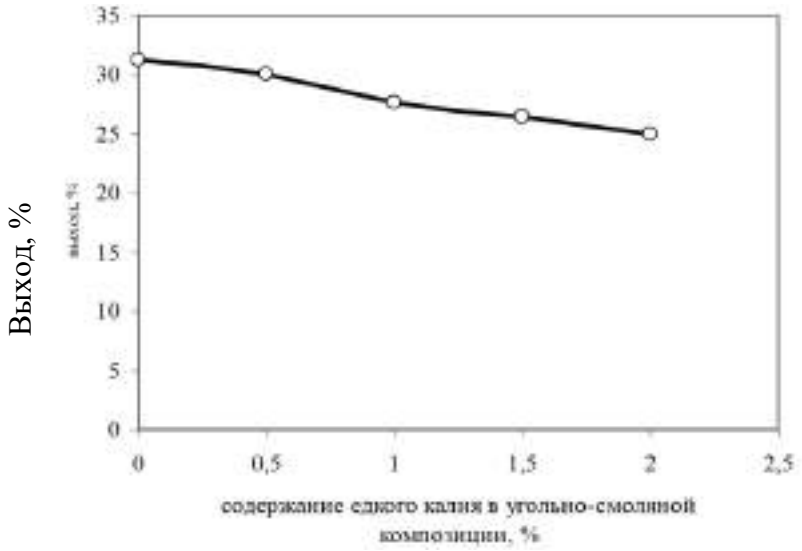


Рисунок 4 – Зависимость выхода активного угля от содержания калия в угольно-смоляной композиции [97]

Выход готового продукта с суммарной пористостью 0,82-0,88 $см^3/г$ снижается, как следует из данных рисунка 4, с увеличением количества вводимой добавки. Вполне возможно, это обусловлено тем, что в присутствии возрастающей неорганической добавки увеличивается поверхностный обгар зерен угля, что и приводит к некоторому снижению выхода готового продукта [97].

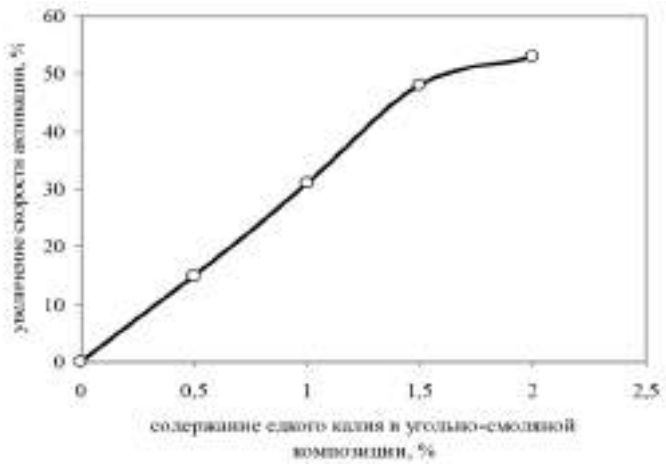


Рисунок 5 – Зависимость увеличения скорости активации от содержания едкого калия в угольно-смоляной композиции

Из рисунка 5 видно, что с увеличением массы вводимой в угольно-смоляную пасту добавки гидроксида калия время активирования сокращается [97]. Относительное время активации при введении 1 % добавки едкого калия в среднем составляет 0,78, при введении 1,5 % - 0,64, при введении 2 % - 0,60.

Оптимальным количеством добавки, позволяющим резко сократить время активации гранул без существенного снижения выхода готового продукта следует считать 1,4 - 1,6 % [97].

Очень важным является то обстоятельство, что при использовании шихтовой композиции соотношение каменного угля и полукокса - составляет 50:50 введение в пасту добавки гидроокиси калия в исследованных количествах «не приводит к снижению механической прочности активных углей» [96]. Как и ожидалось, образцы с добавкой имеют зольность несколько выше, чем образцы без добавки, однако на показатели качества продукта увеличение содержания золы в углях с добавкой гидроксида калия не повлияло [88, 97].

Установлено, что при введении в угольно-смоляную пасту «добавки свыше 1,5 % процесс активации идет настолько интенсивно, что преобладающее развитие получают микропоры» [97].

В процессе прогрессирующей активации образцов, как с добавкой, так и без неё, наблюдается «увеличение динамической активности целевых продуктов по

бензолу и снижение динамической активности по хлористому этилу вследствие возрастания размеров микропор с увеличением продолжительности активирования» [97]. Механическая прочность активных углей прогрессирующей активации на данной шихтовой композиции изменяется не существенно, что позволяет вести процесс активации до требуемой суммарной пористости без потери прочностных характеристик активных углей [97].

Стоит отметить, что введение в угольно-смоляную пасту добавки гидроксида калия оказывает влияние как на изменение скорости активации [97], так и на характер макропористой структуры активных углей. На рисунке 6 приведены изотермы адсорбции паров бензола при 20 °С для активных углей с различными добавками КОН.

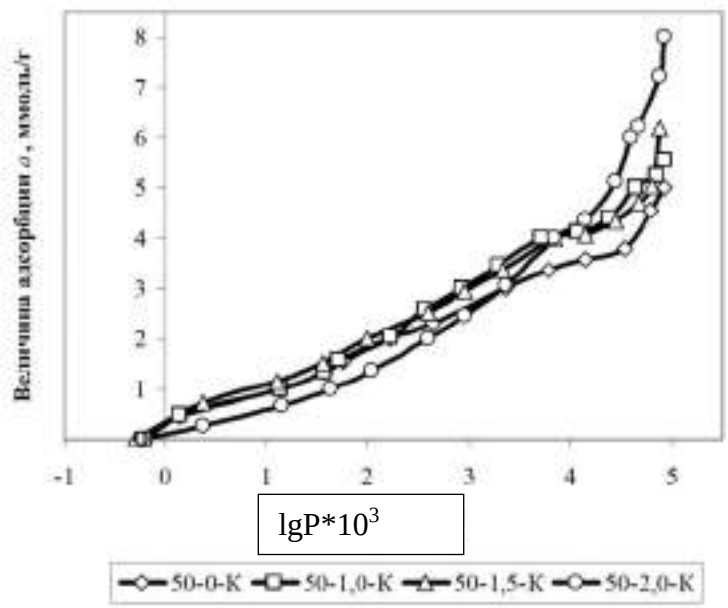


Рисунок 6 – Изотермы адсорбции паров бензола при 20 °С на активных углях с различными добавками гидроксида калия [97]

Для анализа работы парокомпрессионной холодильной установки чаще всего используется диаграмма (lgP), структура которой приведена на рисунке 6. Она более удобна, поскольку теплота и работа изображаются на ней отрезками по оси абсцисс.

Анализ изотерм адсорбции полученных активных углей и расчёт параметров их микропористой структуры по уравнению Дубинина-Радушкевича

(Д-Р) показал [60], что введение добавки едкого калия в количестве до 1,5 % приводит к увеличению объёма микропор с 0,28 до 0,33 $см^3/г$ и константы W_o, характеризующей в уравнении Д-Р объём микропор, с 0,30 до 0,35-0,36; при введении 2 % КОН объём микропор и значение W_o снижаются, что, по-видимому, объясняется «повышением величины обгара углеродной части угля в процессе активирования за счёт интенсивного протекания реакции окисления» [97]. Константа В, характеризующая косвенно размер наиболее представленных микропор, при введении добавки в количестве до 1,5 % остаётся практически постоянной, однако дальнейшее увеличение содержания добавки в пасте приводит к её возрастанию. Характеристическая энергия адсорбции при этом снижается (с 19,05 до 16,11 кдж/моль) [97].

Отмечена также тенденция повышения объёма мезопор с 0,08 до 0,18 $см^3/г$ и снижения объёма макропор с 0,18 до 0,07 $см^3/г$ с увеличением количества добавки КОН.

Стадия активации, как подчеркнуто в работе [97], является важнейшим этапом получения активных углей, а одним из возможных решений по её интенсификации «является введение в угольно-смоляную композицию некоторых химических реагентов, обеспечивающих селективное удаление кислорода, водорода и других гетероатомов из угля с одновременной карбонизацией и активацией. Главные преимущества этого приема – сокращение продолжительности процесса наряду со снижением температуры и потерь на газификацию» [97]. Достоинством же активных углей, полученных методом химической активации, является большая однородность структуры пор в отличие от структуры углей, например, парогазовой активации. Таким образом, достаточно хорошо развитая мезо- и макропористость полученных активных углей наряду с увеличением интенсивности стадии активирования позволяет «прогнозировать получение на их основе катализаторов с высокими сорбционно-каталитическими свойствами» [97].

В статье [98] описана методика получения адсорбентов в две стадии (карбонизация и парогазовая активация) и установлены оптимальные параметры

для формирования пористой структуры образцов бурого угля Харанорского месторождения: температура проведения стадий карбонизации и активации составила 600 и 800 °С при времени изотермической выдержки 30 и 60 мин соответственно; расход воды для генерации пара составил 250–300 мл/ч. При оптимальных режимных параметрах процесса парогазовой активации на лабораторной установке получены образцы сорбентов с выходом около 40 %, которые по показателю адсорбционной активности по йоду (≥ 50 %) можно отнести к качественным активным углям. Проведено сравнение качественных показателей сорбентов, полученных при парогазовой и щелочной активации бурого угля Харанорского месторождения [98]. Показано, что активация гидроксидом калия позволяет из одного и того же сырья получать сорбенты с адсорбционной активностью по йоду почти в 2 раза выше, чем у образцов, полученных парогазовой активацией. Но «преимущества парогазовой активации, связанные с отсутствием необходимости введения в сырье химических реагентов, и спрос на рынке на сорбенты с адсорбционной активностью по йоду около 50 % предопределяют развитие дальнейшего научно-практического интереса к этой технологии получения сорбентов из бурых углей» [98].

Как известно, свойства получаемых адсорбентов в большой степени зависят от типа исходного сырья и условий активации. Так, при импрегнировании харанорского угля гидроксидом калия при весовом соотношении КОН/уголь 1 г/г, термолизе до 800 °С и изотермической выдержке в течении 1 ч получены углеродные поглотители с адсорбционной активностью по йоду более 95 %, что соответствует требованиям к этому показателю для высококачественного промышленно выпускаемого активного угля марки СКТ-0, применяемого для осветления и очистки жидкостей и растворов, флотации руд цветных металлов, а также в сельскохозяйственном производстве [98, 99].

Несмотря на такие преимущества химической активации, как сокращение продолжительности процесса, снижение температуры и потерь на газификацию, она обладает существенными недостатками, обусловленными необходимостью введения больших количеств катализатора, дополнительной стадия отмывки,

проблемами с повторным использованием катализатора [62, 98]. Поэтому наряду с химической активацией исследован процесс получения сорбентов из харанорского бурого угля при парогазовой активации без введения в сырье химических катализаторов [98].

Исходные характеристики (Харанорского бурого угля следующие (% масс.): лабораторная влага образца (Wr) – 10,6; содержание влаги аналитической (Wa) – 11,1; зольность на сухую массу (Ad) – 7,5; выход летучих веществ на сухое беззольное состояние (V^{daf}) – 45,7; адсорбционная активность по йоду (X) – 16,6) [97]. Экспериментальные исследования процесса получения сорбентов способом парогазовой активации проведены по следующей методике. Исходный уголь дробили до крупности 0–2 мм. Загрузку угля проводили в уже нагретую до заданной температуры реторту, то есть в режиме термоудара. Стадии карбонизации и активации проводили в изотермическом режиме по вариантам, а продолжительность каждой стадии составляла 30 или 60 мин.

Температура воздействия на уголь в процессе карбонизации составляла 600–900 °С (с шагом 100 °С). По завершении карбонизации без изъятия реторты из муфельной печи проводили активацию науглероженного материала путем подачи водяного пара при поддержании в реторте температуры 800 °С. По её окончании реторту извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры. Полученный продукт оценивали с установлением его технических характеристик и адсорбционных свойств [99].

Выявлено, что увеличение температуры карбонизации более 600 °С не оказывает существенного влияния на адсорбционные свойства полученных образцов. По опыту предыдущих исследований [99, 100] активацию проводили при 800 °С, так как обеспечение более высокого уровня температуры трудно осуществимо из-за технических особенностей использованной установки. Констатировано, в частности, что «с увеличением подачи пара температура в реторте падает до величин, не обеспечивающих должного образования пористой структуры обрабатываемого материала» [100].

Результаты оценки ряда технических характеристик и адсорбционных свойств при поглощении йода (X) образцов, полученных из бурого угля Харанорского месторождения парогазовой активацией в названных температурных условиях при различном времени изотермической выдержки, приведены в таблице 9, где сопоставлены с аналогичными для образцов, приготовленных из названного ископаемого угля путем его щелочной активации (отношении КОН/уголь равно 0,25 и 1).

Таблица 9 – Результаты технического анализа и оценки адсорбционные свойства активных углей, полученных из бурого угля Харанорского месторождения парогазовой и щелочной активацией [98]

№ образца	Длительность (τ), мин		Соотношение КОН/уголь, г/г	Теханализ, %			X, %	Y, %	L, %
				W^a	A^d	V^{daf}			
Парогазовая активация									
	карбонизация	активация							
1	30	30	-	10,8	11,6	11,7	20,3	44,3	45,1
2	30	60	-	11,8	20,1	12,3	54,2	40,7	48,7
3	60	30	-	11,6	19,0	13,4	21,7	42,1	47,3
4	60	60	-	11,2	19,2	9,9	53,6	40,9	48,5
Щелочная активация									
5	30	0,25	16,2	7,6	9,3	49,9	41,7	47,7	
6	60		14,9	10,9	10,3	52,7	44,0	45,4	
7	30	1	20,4	11,7	12,1	94,9	42,9	46,5	
8	60		20,9	11,4	14,1	99,9	44,2	45,2	

Примечание: τ - время изотермической выдержки образца, мин; Y - выход адсорбента, %; L - степень обгара.

Данные таблицы 9 свидетельствуют, что парогазовая активация в течение 30 мин не влияет на увеличение адсорбционной активности по йоду, тогда как в течение 60 мин она её увеличивает более чем в два раза превышает 50 % у образцов №№ 2 и 4 [98]. При этом продолжительность карбонизации практически не влияет на адсорбционные свойства полученных образцов. Учитывая соизмеримости значений адсорбционной активности по йоду образцов №№ 2 и 4 считаем достаточным времени проведения стадии карбонизации является 30 мин. Таким образом, оптимальными параметрами технологии, реализуемой на названной выше экспериментальной установке, на стадиях карбонизации и парогазовой активации являются 600 °С и τ=30 мин и 800 °С и τ=60 мин, соответственно [97].

Сравнение адсорбционной активности по йоду образцов парогазовой и щелочной активации показывает, что при отношении КОН/уголь, обозначенном r и равном 0,25, величины X соизмеримы, тогда как при r = 1 величины X в случае щелочной активации превышают X парогазовой почти в 2 раза [98]. Следует отметить, что рациональное отношение КОН/уголь для формирования пористой структуры бурого угля при температуре 800 °С находится в пределах 1–1,5, как об этом свидетельствуют довольно многочисленные публикации [98, 100–103], а, следовательно, при r = 0,25 не полностью используется потенциал щелочной активации.

Выход готового продукта и степень обгара при рассматриваемых вариантах активации находятся на одном уровне: Y - около 40 %, L - менее 50 %. Степень обгара до 75 % указывает на то, что полученные продукты представляют собой разнороднопористые активные угли с достаточно развитыми микро- и макропористой структурами [58].

Однако, несмотря на указанные выше преимущества химической активации бурых углей (в частности таковых Харанорского месторождения), позволяющей получать адсорбенты с высокой способностью к поглощению йода (более 90 %), на рынке углеродных адсорбентов «высок спрос на активные угли с меньшей адсорбционной активностью по йоду, получаемые парогазовой активацией,

отмеченные преимущества которой могут обеспечивать сокращение себестоимости готовой продукции и негативного воздействия её производства на биосферу» [98, 105].

Авторы работах [98-99], подчеркивая современную актуальность парогазовой активации, свидетельствуют о получении ими этим приемом из бурого угля с выходом около 40 % адсорбентов с активностью по йоду, позволяющей их отнесение к качественным активным углям (Х не менее 50 %) [97]. Такие значения Х удовлетворяют требованиям соответствующих ТУ и ГОСТ к величине этого показателя выпускаемых промышленно активных углей марок ДАК, ДАК-5 (Х не менее 30 %), КДС, ОУ-ВК, БАУ, БАУ-К (Х не менее 45 %), БАУ-Ац (Х не менее 50 %) [98, 106, 108].

Целесообразно отметить уникальность эксплуатационных свойств многих активных углей, получаемых на основе ископаемого сырья и растительных отходов по технологиям парогазовой и химической активации, характеризующимся рядом оригинальных особенностей.

1.3.3. Каменноугольное сырьё в производстве активных углей

Широкая палитра ископаемых углей, имеющих природные особенности, определяет многообразие способов и приёмов переработки целого ряда их представителей на углеродные адсорбенты. Практически значимыми эксплуатационными показателями последних являются размер гранул (зёрен) наряду с наличием, величиной и соотношением микро-, мезо- и макропор − факторов, определяющих кинетические и ёмкостные свойства поглотителя в отношении подлежащих извлечению (целевых) компонентов, а также механическая прочность, термическая стойкость и ряд других. Дробление, измельчение, смешение, формование, пиролиз, активация представляют основные операции в современных производствах углеродных адсорбентов [60]. Самое общее представление о российских технологиях углеродных адсорбентов на каменноугольной основе и их продукции дают работы [60, 68, 109]. Ниже

приведён ряд характерных примеров, заимствованных из различных источников, но далеко не полно освещающих реализуемые технологии активных углей на названной основе.

Для приготовления активных углей используют каменные угли главным образом неспекающихся и слабоспекающихся типов (марок Д, ДГ, Г, ГЖО, СС, ТС, Т), что связано с особенностями поведения спекающихся углей в ходе предварительной подготовки и карбонизации, а именно – переходом углей спекающихся марок в вязко-текучее состояние и связанной с этим пониженной пористостью получаемых карбонизированных материалов. С другой стороны, спекающиеся угли (марки ГЖО, ГЖ, Ж, КЖ, К, КО, КС, ОС) обладают выходом летучих веществ (20-36 %), наиболее подходящим для получения активных углей, и более высокой механической прочностью остатка после термической обработки по сравнению с бурыми углями. Вероятно, именно с этими фактами наряду с некоторыми другими обстоятельствами связаны работы по получению активных углей, базированные на использовании каменноугольного сырья, используемого для коксования [110–119].

Считают, что сорбционные свойства углеродных адсорбентов, получаемых из ископаемых углей, связаны с количеством в них инертинитовой составляющей, что определяет целесообразность применения для получения адсорбентов углей Кузнецкого и Тунгусского бассейнов России. Угли Кузнецкого бассейна, в частности, служат сырьем для производства активных углей марок КАД и ДАУ [87].

На базе порошков слабоспекающегося каменного угля или его шихты с каменноугольным полукоксом с использованием в качестве связующего вещества смеси каменноугольной и препарированной лесохимической смол получают путем химической активации гранулированные (диаметр гранул 1-3 мм) активные угли для адсорбции из жидких сред типа АГ (АГ-3, АГ-5, АГ-3у, АГ-3П, АГ-ПР, УСК-5) [73], пористую структуру которых согласно [87] отражают данные таблицы 10.

Таблица 10 – Параметры пористой структуры активных углей типа АГ

Объём пор, $см^3/г$	Марка активного угля	
	АГ-3, АГ-5, АГ-3у, АГ-ПР, УСК-5	АГ-3П,
суммарный	0,8-1	1,2-1,3
микропор	0,24-0,35	0,41-0,47
мезопор	0,02-0,1	0,15-0,2

Прочность при истирании гранулированных активных углей типа АГ составляет 70-75 %, насыпная плотность − 400-500 $г/дм^3$.

Существо реализуемой технологии этих адсорбентов, наиболее многооперационной из характеризуемых в настоящей работе, заключается в следующем [88]. Дробленые каменный уголь и полукокс крупностью ≤ 30 мм смешивают в массовом отношении 30:70 и измельчают в шаровой мельнице до состояния пыли. Лесохимическую и каменноугольную смолы смешивают в отношении 70:30, поддерживая температуру смеси на уровне 50-75 °С глухим паром. Сырьевые материалы, подготовленные таким образом, и воду раздельно подают посредством объёмных дозаторов в лопастной смеситель, где их перемешиванием обеспечивают получение однородной пасты, состоящей по массе из 63-72 % угольной пыли, 20-25 % смеси смол и 6-8 % воды [73]. Эту пасту направляют в шнековый пресс-гранулятор, оснащенный фильерной пластиной с отверстиями диаметром 1-3 мм (в зависимости от марки угля). Сформованные здесь сырые гранулы направляют во вращающуюся печь, где при нагревании противотоком дымовых газов до 500-600 °С осуществляют их карбонизацию. Карбонизированные гранулы охлаждают в специальном барабане, классифицируют на вибросите и передают целевую фракцию на активацию в многоканальную печь активации (МПА), где их обрабатывают при 850-950 °С парогазовой смесью с расходом водяного пара 6,5-10 кг на 1 кг целевого продукта (гранулированного активного угля) [73]. Последний по выходу из печи МПА

охлаждают и классифицируют на грохоте, передавая товарную фракцию на расфасовку и затаривание.

Из порошкового каменноугольного сырья в виде неокисленных тощих и слабоспекающихся углей и кондиционной или препарированной лесохимической смолы производят гранулированные (диаметр гранул 4-5 мм) активные угли типа АР [73], используемые для улавливания паров летучих органических растворителей и ряда других целей [88]. Гранулированную сырьевую пасту сушат при 150-250 °С, карбонизируют при 550-600 °С и подвергают парогазовой активации при 850-980 °С с расходом перегретого водяного пара 6-8 кг на 1 кг выгружаемого активного угля. Пористуюструктуруцелевойпродукциисогласно [71, 88] иллюстрируют данные таблицы 11.

Таблица 11 – Параметры пористой структуры активных углей типа АР

Объём пор, $см^3/г$	Марка активного угля		
	АР-А	АР-Б	АР-В
суммарный	0,7-0,76	0,6-0,65	0,52-0,58
микропор	0,32-0,34	0,28-0,3	0,24-0,26
мезопор	0,08-0,09	0,05-0,06	0,04-0,05

Насыпная плотность активных углей типа АГ составляет 550-600 $г/дм^3$, прочность при истирании − ≥ 68 %.

Из каменноугольного полукокса, получаемого из длиннопламенного угля марки Д, методом парогазовой активации при 900-980 °С [73] и расходе водяного пара 6-8 кг на 1 кг целевого продукта производят дробленый (поперечник зёрен 2-5 мм) [298] активный уголь марки КАД-йодный [88], предназначенный для извлечения йода из буровых минерализованных вод и решения некоторых других задач. Прочность зёрен этого угля при истирании ≥ 60 %, насыпная плотность 450 $г/дм^3$.

Из каменного угля марки СС Кузнецкого бассейна изготавливают дроблёные (поперечником 1-5 мм) активные угли типа ДАУ [88]

ориентированные на рекуперацию паров органических растворителей с температурами кипения более 100 ºС (ДАУ-А), 60-100 ºС (ДАУ-Б) и ниже 60 ºС (ДАУ-В), а также на очистку питьевых и сточных вод. Прочность зёрен этих углей при истирании 70-80 %, насыпная плотность около 760 г/дм^3.

Параметры пористой структуры дробленых активных углей КАД-йодный и ДАУ отражает информация таблицы 12 [88].

Естественная влажность бурых углей от 17 до 58 % приводит к тому, что, как отмечено выше, свежедобытые плотные угли при высыхании быстро растрескиваются и рассыпаются. Тем не менее, их считают весьма перспективным сырьем для получения углеродных адсорбентов [88], так как благодаря высокой реакционной способности и разветвленной исходной системе транспортных пор путем карбонизации и последующей активации таких углей можно получить адсорбенты с развитой и однородной пористостью [87]. Известны процессы получения недорогих адсорбентов путем активации бурых углей в кипящем слое, в барабанной печи, на движущейся решетке [120–122] охарактеризованы эксперименты по одноступенчатой парогазовой карбонизации-активации сапропелей проведены во взвешенном слое в реакторе из нержавеющей стали длиной 500 мм и диаметром 43 мм. Загрузка каждого из воздушно–сухих образцов сапропеля составляла 50 г. Температуру реактора повышали со скоростью 30 °С/мин. Когда она достигала 350 °С, в реактор подавали водяной пар. При достижении 800 °С проводили изотермическую выдержку в течение 0,5 ч. Затем подачу водяного пара и нагрев реактора прекращали, ожидая его остывания до комнатной температуры, после чего образец активированного сапропеля извлекали. Расход воды на активацию и псевдоожижение составлял 100 мл/ч.

Таблица 12 – Параметры пористой структуры активных углей КАД-йодный и ДАУ

Объём пор, $см^3/г$	Марка активного угля	
	КАД-йодный	ДАУ*
суммарный	0,65	0,6-0,68
микропор	0,28	0,28-0,32
мезопор	0,06	0,04-0,06

* для зёрен фракции 0,5-2 мм

Адсорбционную активность по метиленовому голубому определяли по методике, описанной в ГОСТ 4453–74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия». Определение удельной поверхности и суммарного объема пор полученных пористых материалов выполнено методом БЭТ с применением анализатора удельной поверхности «Сорбтометр-М», исходя из расчета адсорбции азота при 77К при относительном давлении P/P_o 0,2. Равновесная статистическая активность по парам бензола пористыми материалами оценена эксикаторным методом при 25 ^oC.

По содержанию и количественному составу минеральной части сапропель озера Качкульня относится к органическому типу ископаемых. Элементный и технический состав нативного сапропеля свидетельствует, что содержание (в %) в нем минеральных компонентов составляет 14,3, углерода - 42,2, водорода - 5,2, серы - 0,9. Измерением пористой структуры нативного сапропеля по адсорбции азота при 77 К показано, что он имеет низкую пористость. Значения удельной поверхности и пористости составляют 2 $м^2/г$ и 0,001 $см^3/г$, соответственно.

Изучение влияния парогазовой активации нативного сапропеля на структурные и сорбционные свойства получаемого пористого материала показало, что в результате активации его пористость и удельная поверхность составляют 0,12 $см^3/г$ и 278 $м^2/г$, соответственно, а адсорбционная активность по МГ - 88,3 мг/г. Изучение влияния парогазовой активации на проэкстрагированные этанолом сапропели показало, что при повышении температуры экстракции

удельная поверхность, пористость и адсорбционная активность по метиленовому голубому снижаются по сравнению с нативным сапропелем.

После активации твердых продуктов экстракции сапропеля этанолом полученные пористые материалы имеют несколько меньшую пористость, удельную поверхность и сорбционные свойства. Максимальные значения общего объема пор и удельной поверхности были определены для пористого материала из образца сапропеля, экстрагированного этанолом при 200 °С, составившие 0,108 $см^3/г$ и 261 $м^2/г$ соответственно. Его сорбционная активность по отношению к МГ составила 105,3 мг/г. Минимальные значения развития пористой структуры и сорбционных свойств ($S_{БЭТ}$ = 158 $м^2/г$, Vпор = 0,066 $см^3/г$, поглощение МГ 10,0 мг/г) отмечены для сапропеля, экстрагированного этанолом при 400 °С.

Комбинированная активация природного сапропеля позволяет получить пористый материал с удельной поверхностью 278 $м^2/г$, общим объемом пор 0,12 $см^3/г$ и сорбционной способностью по бензолу 0,28 г/г [59]. Выявлено, что «в результате парогазовой активации твердых продуктов экстракции сапропеля полученные пористые материалы обладают максимальной активностью по метиленовому синему (до 105,3 мг/г)» [59] и емкостью по бензолу (до 0,31 г/г).

Показано, что на основе нативных и экстрагированных сапропелей органического типа озера Качкульня возможно получение пористых материалов, которые могут быть использованы в процессах сорбционной очистки газов от органических соединений.

О многообразии особенностей приемов переработки ископаемых углей в углеродные адсорбенты, ориентированных на эффективное решение специфичных и неспецифичных практических задач, свидетельствуют многочисленные источники патентной информации.

Так, согласно изобретению [123] предложен способ получения активного угля, включающий измельчение исходного сырья, возможное введение в измельченное сырье каменного угля в количестве 10-40 масс. % и активатора, гранулирование, сушку, карбонизацию и активацию гранул, при этом в качестве исходного сырья берут торф со степенью разложения 25-33 %. Предложенный

способ позволяет повысить адсорбционную способность единицы объема активного угля по парам органических веществ с температурой кипения 60-100 °С [77].

В соответствии с [124] способ получения активного угля, включающий измельчение каменноугольного сырья, смешение его со связующим, формование гранул, их сушку до температуры 80-100 °С со скоростью нагрева 2-6 °С/мин, карбонизацию, осуществляемую при противотоке гранул и топочных газов (при 350-540 °С, охлаждение карбонизованных гранул без доступа воздуха до температуры 40-70 °С, их термообработку до температуры 800-870 °С и последующую активацию водяным паром при температуре 900-950 °С) [124], позволяет получать активный уголь с высокой адсорбционной активностью по крупномолекулярным токсинам - нитробензолу и атразину, могущий быть использованным для очистки жидких и газообразных сред, а также в качестве основы катализаторов [124].

В патенте [125] предложен способ получения активного угля, включающий смешение порошкообразного углеродсодержащего материала со связующим, прессование гранул, их карбонизацию и активацию водяным паром, причем после прессования гранулы охлаждают до 15-25 °С в потоке воздуха, карбонизацию проводят во вращающейся барабанной печи при разности температур гранул [59] и газовой фазы на входе в барабан, равной 50-200 °С, а активацию ведут путем чередующегося пронизывания водяным паром слоя гранул в направлении, перпендикулярном его движению, что позволяет получать активный уголь с увеличенной прочностью гранул и повышенной адсорбционной способностью по органическим веществам при очистке питьевой воды.

В работе [126] предложен способ получения активного угля, включающий смешение при температуре 60-80 °С каменноугольной пыли со связующим, содержащим фосфорную кислоту, взятыми в объемном соотношении, равном 1:(0,22-2,35), грануляцию смеси, карбонизацию гранул, изотермическую выдержку их перед активацией при температуре 750-850°Св течение 1,5-3,0 ч, активацию водяным паром до суммарного объема пор 0,82-0,90 $см^3$/г. Способ

позволяет (улучшить кинетические свойства активного угля) [126] при сохранении высокой механической прочности, что делает перспективным его использование в процессах добычи золота, серебра и платины из растворов и пульп, а также при очистке воды от вредных веществ

В соответствии со способом [127], включающим измельчение углеродсодержащего материала, формование гранул с использованием связующего, их карбонизацию, активацию и последующее измельчение до порошкообразной формы(причем содержание летучих веществ в формованных гранулах должно составлять 26 - 38 % мас., сырые гранулы перед карбонизацией подсушивают со скоростью 2 – 5^{o}C/мин до 40 – 50 ^{o}C, карбонизацию осуществляют при 650–800 ^{o}C в среде продуктов горения топлива, а измельчение ведут при коэффициенте заполнения размольного аппарата, равном 0,05-0,10) возможно получение порошкообразного активного угля с повышенной адсорбционной активностью по сумме органических соединений, присутствующих в неочищенной воде, подаваемой наподготовку воды питьевых кондиций, в том числе в химико-фармацевтической и пищевой промышленности.

По данным [128], способом, включающим совместное измельчение в пыль углеродсодержащего сырья и твердого связующего - пека, имеющего температуру плавления 70-110 ^{o}C и взятого в количестве 8-20 % мас., формование полученной композиции в таблетки, брикеты, гранулы при удельном давлении, равном 900-1500 кг/см^2, карбонизацию в интервале температур от комнатной до 550-650 ^{o}C со скоростью 20-25 ^{o}C/мин, дробление до размера частиц 0,3-2,0 мм, активацию водяным паром, могут быть получены суперпрочные активные угли, обеспечивающие высокую степень очистки питьевой воды от плохо сорбирующегося компонента – ацетона.

Предметом [129] является получение активного угля с повышенными показателями механической прочности (до 97,0 %) [126] и адсорбционной емкости при очистке воды от вредных веществ. Его получение включаетсмешение при 69–95 ^{o}C смоляного связующего с фосфорной кислотой, взятой в количестве 2,2-6,0 % мас., а затем - с каменноугольной пылью, гранулирование смеси и

последующую активацию гранул, что позволяет, в частности, повысить адсорбционную емкость по цианидам золота, «делая перспективным использование полученного адсорбента при добыче золота, серебра и платины из растворов и пульп» [126].

Получение гранулированных активных углей для очистки газов и жидкостей от вредных примесей и токсичных веществ, а также для других индустриальных и природоохранных целей является предметом изобретения [130]. Способ их получения «включает смешение при температуре 30-60°С измельченного каменноугольного сырья с октаметилциклотетрасилоксаном в количестве 0,5-3,0 % мас. и смоляным связующим, гранулирование смеси при температуре 60-100 °С и давлении 80-100 кг/см^2, охлаждение гранул до комнатной температуры, карбонизацию гранул сначала со скоростью нагревания 10-25 °С/мин в течение 12-24 мин, затем со скоростью нагревания 2-5 °С/мин до 450-650 °С» [130] и их активацию смесью водяного пара и диоксида углерода до суммарного объема пор 0,6-0,9 см^3/г, что обеспечивает «существенное повышение механической прочность гранулированного активного угля и его высокую адсорбционную активность по йоду» [130].

Способ получения гранулированных активных углей, применяемых для очистки газов и жидкостей от вредных примесей и токсичных веществ, а также для других индустриальных и природоохранных целей, охарактеризован в патенте [131]. Он включает смешение измельченного каменноугольного сырья (каменного угля марки СС по ГОСТ 10355-76) [131] с добавлением неонола в количестве 0,8-3,5 % мас. и смоляного связующего, гранулирование смеси при температуре 60-100 ^{o}С и давлении 80-100 кг/см^2, охлаждение гранул до комнатной температуры, их карбонизацию при 450-650 ^{o}С и последующую активацию до суммарного объема пор 0,6-0,9 см^3/г, что позволяет, в частности, в значительной степени повысить адсорбционную способность гранулированного активного угля по парам хлорорганических веществ [131].

Получение на базе каменного угля Кузнецкого бассейна марки 2СС (по ГОСТ 10355-76) [132] гранулированного активного угля, высокоэффективного

при очистке (осветлении)сахарных сиропов - предмет изобретения [132]. С этой целью используют названный ископаемый уголь, карбонизованный лигнин и древесную смолу по ГОСТ 22989-86. Карбонизированный лигнин получен путем пиролиза формованного гидролизного лигнина во вращающихся печах при температуре 480-500 °С. Его характеризуют (выход летучих и зольность 8 и 6 % мас., соответственно, и насыпная плотность 0,49 г/см^3. При этом 55 % мас. каменного угля и 14 % мас. карбонизованного лигнина, размолотых до размера частиц 0,1 мм, смешивают в лопастном смесителе с 31 % мас. древесной смолы до образования гомогенной пасты) [132].

Пасту гранулируют на шнек-прессе через фильтры с диаметром отверстий 4 мм, затем гранулы сушат во вращающейся печи при температуре 110-120 °С [132]. Сухие гранулы карбонизируют во вращающейся электропечи (при температуре 480-500 °С и активируют водяным паром при температуре 870-920 °С во вращающейся печи активации до обгара 40-45 мас. %) [132]. Активный уголь рассеивают на ситах до получения продукта, соответствующего по фракционному составу углю АГС-4 (ТУ 6-16-2420-80). Выход угля по отношению к массе исходных компонентов составляет 42 % мас. Его характеризуют (суммарный объем пор 0,85 см^3/г, насыпная плотность 0,56 г/см^3, объем микропор 0,36 см^3/г, объем мезопор 0,18 см^3/г, осветляющая способность 92,1 %, прочность при истирании в воздушной среде по ГОСТ 16188-70 88,1 %) [132], в среде сахарного сиропа - 91,0 % и pH отработанного сахарного сиропа 7,1.

В [133] в модернизированном, известном по прототипу, способе, включающем смешивание измельченного каменноугольного сырья и смоляного связующего, гранулирование смеси, карбонизацию гранул и их активацию, в заявленном перед карбонизацией гранулы охлаждают, карбонизацию осуществляют сначала со скоростью нагревания 10-25°С/мин в течение 12-24 мин, а затем со скоростью нагревания 2-5 °С/мин до 450-650 °С, и активацию ведут до суммарного объема пор 0,6-0,9 см^3/г [133], что «существенно увеличивает адсорбционную способность полученного активного угля по золоту

при его извлечении из цианистых растворов. Адсорбент может быть использовано и для очистки газов и иных жидкостей» [133].

Способ [134] относится к получению прочных гранулированных активных углей на основе дробленых углей и позволяет в 1,4 раза повысить их прочность по отношению к ударным нагрузкам и приблизительно на 2 % - прочность при истирании. Гранулированный уголь получают путем дробления слабоспекающегося угля, термообработки в кислородсодержащей атмосфере при 120-170 °С, размола термообработанного угля, смешения со связующим, гранулирования, карбонизации при 700 °С и активировании при 850 °С водяным паром.

По [135] для изготовления активного угля используют смесь угля на каменноугольной основе и водно-битумной эмульсии с содержанием вяжущего 50-70 %. Гранулирование производят через фильеры с диаметром отверстий 1,0-5,0 мм при давлении 70-250 кг/см^2 [130]. Термообработку в диапазоне температур 250-350 °С ведут в присутствии воздуха. Затем проводят карбонизацию и активируют в среде водяного пара. Полученный гранулированный активный уголь имеет высокие сорбционные и прочностные характеристики. Его можно использовать в процессах очистки газов, паров и жидкостей.

В соответствии с изобретением [136] переработка ископаемого каменного угля марки ССОМ включает дробление, выделение фракции угля с размером 1-6 мм, термообработку при 250-350 °С, карбонизацию при 550-650 °С, активацию в среде водяного пара при 900-950 °С. После рассева или размола продукта активации получают дробленый или порошкообразный активный уголь. К дробленым частицам ископаемого каменного угля с размером менее 1 мм и более 6 мм добавляют отсевы, полученные на стадии дробления, смесь подвергают помолу до размера частиц менее 0,1 мм, смешивают со связующим, производят формование гранул. Гранулы подвергают термообработке, карбонизации и активации в среде водяного пара с получением гранулированного активного угля, что обеспечивает комплексную переработку ископаемого каменного угля с получением качественных активных углей различного назначения [136].

Для получения активного угля с повышенными показателями адсорбционной емкости по маломолекулярным веществам (в жидкофазных процессах очистки химфармпродуктов, питьевой воды и лекарственных препаратов) в [137] предложен способ получения дробленого активного угля из каменноугольного сырья высокой степени метаморфизма, включающий дробление, карбонизацию, осуществляемую со скоростью 5-15 ^{o}C/мин до 550-650 ^{o}C в потоке топочных газов, охлаждение карбонизата, термообработку при 700-750 ^{o}C без доступа активирующих газов, активацию при 850-900 ^{o}C, что позволяет повысить адсорбционную способность угля при глубокой очистке воды и водных конденсатов от плохо адсорбируемых органических кислот (например муравьиной и уксусной) [137], а также от соляной кислоты.Способ является экологически чистым, не требует дефицитного и дорогостоящего оборудования, обеспечен сырьевой базой - каменными углями марок А, СС и Т Кузнецкого бассейна [137].

Способ получения активного угля на основе антрацита [138] включает дробление кусков, рассев зерен, термообработку в инертной среде и активацию при 850-900 °С. Термообработку ведут со скоростью подъема температуры 12-20 °С/мин до 760-820 °С. Активацию осуществляют смесью водяного пара и диоксида углерода, подаваемой со скоростью 0,7-1,2 см/с. Способ позволяет повысить емкость активного угля по ионам тяжелых металлов.

В статье [139] активированные угли различных свойств были получены путем пропитки образцов местного угля, взятых из района Килимли в Зонгулдаке (Турция), химическими реагентами KOH, NaOH и $ZnCl_2$ при различных температурах (600-800 °C) и концентрациях (1:1-6:1 реагент:уголь) для оценки их адсорбции CO_2 исследования. Методы (БЭТ, t-метод Де-Бура и теория функционала плотности) были использованы для определения характеристик образцов углерода на основе данных об адсорбции N_2, полученных при температуре 77 К. Размеры пор полученных активированных углей, как правило, находились в пределах 13-25 Å и содержали большое количество микропор. Образование мезопор было выше в образцах, обработанных $ZnCl_2$. Наибольшее

значение удельной поверхности БЭТ, равное 2599 $м^2/г$, было обнаружено для образцов, обработанных KOH при температуре 800 °C и соотношении KOH к углю, равном 4:1. Было обнаружено, что адсорбционная способность CO_2, полученная при атмосферном давлении и 273 K, значительно зависит от объема микропор и площади поверхности. Были обнаружены самые высокие показатели адсорбционной способности по CO_2, которые составили 9,09 ммоль/г (28,57 % по массе) и 8,25 ммоль/г (26,65 % по массе) для образцов, полученных с обработкой KOH и NaOH, соответственно, в соотношении 4:1. Полученные активированные угли были распределены по категориям KOH>NaOH>$ZnCl_2$ в соответствии с их площадью поверхности, объемом микропор и способностью адсорбировать CO_2. Недорогостоящие экспериментальные методы, разработанные при использовании местных углей в этом исследовании, позволили эффективно улавливать CO_2 перед его выбросом в атмосферу.

В исследовании [140] активированные угли (АУ) были получены путем активации H_3PO_4 (с обработкой ультразвуком и без нее) парамиN_2 и N_2+H_2O при различных температурах (700-900 °C). Эти активированные угли были исследованы на предмет влияния свойств поверхности и пор на адсорбцию метана при низком давлении (1 атм) и 298 K. Свойства текстуры, поверхности и пористости активированных углей определяли с помощью N_2 (77 K), CO_2 (273 K) и СЭМ, рентгеновского анализа. Адсорбционно-десорбционные характеристики CH_4 при 298 K при низком давлении были рассчитаны с использованием объемного метода. В соответствии с результатами, полученными при адсорбции N_2 при 77 K, было определено, что повышение температуры, паров N_2+H_2O и обработка ультразвуком увеличивают площадь поверхности BET и объем пор АУ. Наибольшие значения площади поверхности и общего объема пор были обнаружены в образце H900N_2+H_2O-S и составили 1881 $м^2/г$ и 1,12 $см^3/г$ соответственно. Было показано, что узкие микропоры (<10 Å) и поверхностные кислородные группы эффективны для увеличения адсорбционной способности CH_4 при 298 K при низких давлениях. Хотя АУ, полученные с помощью паров N_2+H_2O, имеют такой же объем микропор, как и АУ, полученные с помощью

активации N_2, установлено, что АУ, полученные с использованием паров N_2+H_2O, обладают более высокой адсорбцией CH_4 из-за более низкого содержания кислорода. Самая высокая адсорбционная способность по CH_4 при 298 К была обнаружена у образца $H800N_{2+}H_2O$ и составляет 19,45 $см^3$/г.

Активированные угли [141], полученные путем активации каменного угля с КОН, были исследованы на предмет предотвращения олигомеризации фенольных соединений на его поверхности. Всего было создано 24 активированных угля с различной микропористостью и площадью поверхности БЭТ. Было проанализировано влияние различных параметров процесса активации (соотношение КОН/битуминозный уголь, температура нагрева, время активации и расход газообразного азота) на критические параметры углерода. Влияние активированного угля на олигомеризацию было исследовано путем проведения изотермических экспериментов при нейтральном pH на углерод, полученном с оптимальными характеристиками, и гранулированном активированном угле (ГАУ) F400 для фенола, 2-метилфенола и 2-этилфенола. Эти изотермы были получены в бескислородных (отсутствие молекулярного кислорода) и кислородных (присутствие молекулярного кислорода) условиях. Адсорбция фенола, 2-метилфенола и 2-этилфенола в одном растворе на гранулированном активированном угле (ГАУ) F400 не выявила очевидных различий между кислородной и бескислородной средой, что указывает на то, что этот образец очень эффективен в предотвращении олигомеризации фенольных соединений в кислородных условиях. С другой стороны, у F400, которые имеют меньший процент микропор и меньшую площадь поверхности, наблюдалось значительное увеличение адсорбционной способности в присутствии молекулярного кислорода.

Серия активированных углей была получена из каменного угля путем химической активации гидроксидом калия и хлоридом цинка, а также физической активацией диоксидом углерода [142]. Для оптимизации этих параметров приготовления было изучено влияние таких технологических параметров, как время карбонизации, температура, размер частиц, химические реагенты, способ смешивания и соотношение пропиток, на процесс химической активации.

Частичная газификация углерода с высокой площадью поверхности, полученного путем активации хлорида цинка в CO_2, с различным временем выдержки показывает некоторое улучшение адсорбции. Физические свойства химически активированного угля также сравнивались с теми, которые были получены только путем физической активации. Было установлено, что наиболее важным параметром при химической активации угля обоими химическими реагентами является степень пропитки. Температура карбонизации является еще одной переменной, которая оказывает большое влияние на изменение объема пор. В то время как повышение температуры карбонизации увеличивает площадь поверхности и объем пор активированного коньяком угля, это разрушает структуру угля в серии $ZnCI_2$ - уголь. В исследованных экспериментальных условиях определены оптимальные условия активации с KOH и $ZnCl_2$ с целю обеспечения высокой площадью поверхности.

Для получения активированного угля использовались процессы химической и физической активации. Химическая активация двумя широко используемыми химикатами - KOH и $ZnCl_2$ позволила получить активированный уголь с хорошо развитой пористостью по сравнению с теми, которые наблюдаются при физической активации. Было исследовано влияние различных параметров при химической активации. В исследованных экспериментальных условиях оптимальными значениями параметров для получения активированного угля с высокой площадью поверхности путем химической активации являются: химическое соотношение (R) = 100 %, T = 700 °C, $\Delta t_{\text{кар}}(\text{время карбонизации}) = 2$ ч для 212-250 μm частиц, активированных KOH, и R = 100 %, T = 500 °C, Δt_{CARB}= 1h для тех же частиц, активированных $ZnCl_2$, в этих сериях KOH и $ZnCl_2$ были введены в структуру угля перед активацией. Частичная газификация полученного активированного угля диоксидом углерода показывает некоторое улучшение адсорбционных свойств. Физическая активация угольного угля CO_2 при двух температурах (800 и 900 °C) показала, что температура 800 °C более эффективна для формирования пористой структуры

угольного угля. Сравнение результатов экспериментов по физической и химической активации показывает, что химическая активация является более гибкой при получении активированных углей с желаемым распределением пор по размерам.

В исследовании [143] активированные угли (АУ) были получены с использованием гидроксида калия в качестве химического активатора. Процедура приготовления включала пропитку КОН с последующей активацией при температуре 700–900°C в атмосфере азота в течение 1 часа. Было изучено влияние различных температур активации и различных соотношений КОН и угля на пористую структуру изделий. Полученные образцы также были охарактеризованы различными методами, такими как анализ Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (Фурье-ИКС), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), термогравиметрический анализ (ТГА) и рентгеновская дифракция (ПРД), для подтверждения их характерных свойств. Площадь поверхности и объем пор полученного АУ увеличивались с повышением температуры. Активированный образец, полученный при соотношении КОН к углю 2:1 и термообработке при температуре 900 °C в среде N_2 в течение 1 часа, показал максимальную удельную поверхность по БЭТ, составляющую около 1598,4 $м^2/г$.

Активированные угли были получены из лигнина путем химической активации с $ZnCl_2$, H_3PO_4 и некоторыми соединениями щелочных металлов [144]**.** Было исследовано влияние карбонизации и активирующего реагента на пористую структуру активированного угля. Было обнаружено, что «максимальные площади поверхности были получены при температуре карбонизации 600°C как при активации $ZnCl_2$, так и при активации H_3PO_4» [59], и что площади поверхности были такими же большими, как у коммерческих активированных углей. С другой стороны, при активации щелочным металлом было обнаружено, что максимальная площадь поверхности достигается при температуре карбонизации 800 °C. За исключением Na_2CO_3, максимальная площадь поверхности была намного больше, чем у коммерческих активированных углей. Площадь

поверхности активированного угля, полученного путем активации K_2CO_3, составила почти 2000 $м^2/г$. Было показано, что $ZnCl_2$ эффективно работает в качестве реагента для обезвоживания при температуре ниже 600 °C. С другой стороны, K_2CO_3 эффективно работает в двух температурных диапазонах: ниже 500 ^oC и выше 600 ^oC. При температуре ниже 500 °C процесс карбонизации изменялся за счет пропитки K_2CO_3, но структура пор изменялась незначительно. При температуре выше 600 °C углерод расходовался за счет восстановления K_2CO_3, а затем площадь поверхности увеличивалась.

Активированные угли на основе низкосортного угля были получены из восьми видов низкосортного угля, продаваемого на внутреннем и внешнем рынках, с использованием КОН в качестве активирующего агента при одинаковых технологических условиях [144, 145]. Структура пор и химические свойства поверхности активированного угля были охарактеризованы методами адсорбции азота при 77 К, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (Фурье-ИКС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [81]. Кроме того, были изучены химические свойства поверхности активированного угля на основе низкосортного угля и влияние физико-химических характеристик необработанного угля на пористую структуру активированного угля. Результаты показывают, что высококачественный активированный уголь на основе низкосортного угля может быть получен при следующих условиях: соотношение КОН к низкосортному углю составляет 3:1, температура активации - 650 °C, время активации - 0,5 ч, скорость нагрева - 10 °C/мин и расход азота - 200 мл/мин. Удельная поверхность углерода составляет 1 694-2 956 $м^2/г$, общий объем пор составляет 0,909-1,949 $см^3/г$, а доля мезопор составляет 37,3-71,1 %. Присущие низкосортному углю физико-химические характеристики оказывают существенное влияние на пористую структуру активированного угля. Большое количество первичных пор и высокая летучая активность сырья уголь полезен для образования мезопор, и этот минерал не только снижает интенсивность реакции активации, но и ухудшает качество и эксплуатационные характеристики активированного угля. На поверхности

активированного угля на основе низкосортного угля имеется большое количество кислородсодержащих функциональных групп, в которых преобладают карбонильные и фенольные гидроксильные группы (или простые эфиры), в то время как лактонов и карбоксильных групп меньше.

1.4. Использование активных углей в решении задач защиты окружающей среды

Активные угли – продукты, полученные по весьма энергозатратным термическим технологиям, являются достаточно дорогостоящими материалами. В этой связи их использование в решении задач промышленной экологии наиболее рационально там, где требуется эффективное извлечение из различных потоков и сред загрязняющих веществ низких концентраций, сопряженное с относительно низкими расходами данных поглотителей [58]. Именно к кругу таких задач относят углеадсорбционные технологии глубокого (санитарного, то есть требуемого действующими нормативами) обезвреживания (очистки) разнообразных выбросов в атмосферу и сбросов в объекты гидросферы [59]. На экономичность сорбционной очистки, в частности стоков, указывают результаты сопоставительной оценки американскими специалистами возможности получения 500 тыс. $м^3$ в сутки чистой воды в районе Южной Калифорнии с использованием установки опреснения морской воды с ядерным реактором и путём глубокой сорбционной очистки имеющихся сточных вод [58], согласно которым в первом случае себестоимость получаемой чистой воды в 1,8 раза выше, а строительные затраты в 7,5 раз больше.

Изобретение [146] относится к области технологии получения адсорбентов, в частности, к способам получения порошков активных углей на основе каменноугольного сырья, которые могут использоваться в качестве адсорбента при подготовке воды для коммунального и промышленного водоснабжения.

Изобретение относится к способу получения порошка активированного угля из каменноугольного сырья путем воздействия ферромагнитных элементов во вращающемся электромагнитном поле вихревого электромагнитного аппарата, включающему загрузку, измельчение, активацию водяным паром при высокой температуре и выгрузку, причем подача воды осуществляется непосредственно в активную зону аппарата, где происходит измельчение и активация при соударении ферромагнитных активирующих элементов с каменноугольным сырьем – антрацитовой крошкой и водяным паром при температуре более 250 °С, образующимся за счет превращения кинетической энергии движущихся элементов в тепловую, а выгрузка готового продукта осуществляется регулируемым потоком воздуха, выносящим фракции требуемого гранулометрического состава из активной зоны.

Новизна и суть способа заключается в том, что процесс осуществляется в активной зоне реактора вихревого электромагнитного аппарата, при температурах, получаемых в результате преобразования кинетической энергии соударений частиц обрабатываемого угля с ферромагнитными активирующими элементами в тепловую энергию. При этом фоновая температура в реакторе достигает 250÷300 °С, а в точках соударений мгновенная температура может превышать 800 °С. Вода, подаваемая в активную зону реактора, играет роль не только активирующего агента, но и служит для увлажнения массы ПАУ, увлекаемой через эжектор в технологический процесс очистки воды, что в последующем сокращает время приготовления пульпы.

Технический результат предлагаемого способа заключается в создании непрерывного энергетически эффективного способа изготовления порошка активированного угля (сорбента) из каменноугольного сырья требуемого качества в необходимых на данный момент количествах непосредственно на территории станции очистки воды и подаче его в технологический процесс очистки воды для коммунального и промышленного водоснабжения. Технические характеристики сорбента и показатели качества воды, полученные в результате эксперимента,

подтверждают преимущество заявляемого способа. Значительное снижение энергозатрат достигается за счет использования тепловой энергии, получаемой в результате превращения кинетической энергии движущихся элементов в тепловую, а непрерывность процесса обеспечивается особенностями предлагаемой конструкции вихревого электромагнитного аппарата, позволяющего осуществлять подачу воды и воздуха в активную зону, и производить регулируемым потоком воздуха выгрузку готового продукта (ПАУ) технологически обусловленного гранулометрического состава.

Неорганические ионы тяжелых металлов (НИТМ) и органические высокомолекулярные загрязнители (ОВЗ) являются двумя наиболее распространенными загрязнителями в промышленных, сельскохозяйственных и муниципальных сточных водах [147]. Они представляют серьезную угрозу для окружающей среды и здоровья человека из-за их печально известной токсичности и канцерогенности. В этом исследовании был синтезирован композит из активированного цеолитом угля с использованием угольной породы в качестве источника кремния и алюминия и добавлением бамбука в качестве источника углерода в процессе легкого обжига после гидротермального процесса. Полученный композит цеолит-активированный уголь представляет собой своеобразную иерархическую пористую структуру, которая содержит большое количество микропор, мезопор и макропор одновременно. Активированный цеолитом уголь с высокой удельной поверхностью 879,1 $м^2/г$ используется для поглощения НИТМ и ОВЗ. Он обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к ионам меди (Cu^{2+}, 104,9 мг/г) и родамину-B (Rh–B, 83,34 мг/г). Цеолит с большим количеством микропор может связывать большое количество НИТМ небольшого диаметра, а активированный уголь может пропускать ОВЗ большого размера в свои мезопоры и макропоры макропористого типа. Термодинамические и кинетические исследования показывают, что адсорбция адсорбатов на композите из активированного цеолитом угля относится к монослойной, спонтанной (самопроизвольный) и физической адсорбции. Таким образом, композит из активированного цеолитом угля может быстро

адсорбировать загрязняющие вещества и многократно их десорбировать. Это исследование не только эффективно справляется с НИТМ и ОВЗ в водоеме, но и превращает угольную породу в продукт с высокой добавленной стоимостью. Таким образом, данное исследование предлагает простой метод синтеза композита на основе активированного цеолитом угля из твердых отходов и биомассы. Полученный композит из цеолита и активированного угля может быть выбран в качестве потенциального кандидата для очистки сточных вод.

Изобретение [148] предназначено для использования в ликеро-водочной промышленности и может также применяться для доочистки питьевой воды и улавливания органических загрязнителей сточных вод. Предложен фильтр для обработки сортировки активным углем, включающий корпус, дно, крышку, впускной и выпускной патрубки с соотношением диаметра и корпуса, равным (10-14):1, фильтрующие элементы из активного угля с зольностью 2-6 % и (отношением объемов микропор к суммарному объему пор, равным 0,4-0,7, ограничители внутри корпуса в виде трапециевидных пластин и расположенных в местах стыковки сорбирующих блочных элементов, а выпускной патрубок углублен внутрь корпуса на 0,75-0,95 его высоты) [148]. Предлагаемый фильтр с активным углем позволяет повысить эффективность очистки сортировки и значительно снизить потери ее при отмывке фильтрующе-сорбирующих элементов.

Различные факторы могут привести к трансформации металлических форм и повышению их растворимости и, следовательно, подвижности [149]. Одним из решений проблемы повышенной растворимости является использование углеродов в качестве добавок к почве, чтобы ограничить потенциальную миграцию загрязняющих веществ. Целью данного исследования, как указал автор, «было определить влияние использования бурого угля и активированного угля на формы металлов, которые доступны для растений» [149]. В работе был проанализирован минеральный состав углей, использованных в горшечном эксперименте. Наблюдения проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JJSM-6380 LA, подключенного к электронному

микрозондовому устройству. Автор пришел к следующему выводу: общее содержание Zn, Cd, Pb и Cu в исследованных почвах, а также содержание доступных форм металлов определяли после однократной экстракции различными реагентами, а именно 1 м NH_4NO_3, DTPA (диэтилентриаминпентауксусная кислота) и 1 м HCl. Для оценки эффективности методов стабилизации в долгосрочном горшечном эксперименте были использованы обобщенные линейные модели (GLM). Углерод снизил процентное содержание этих форм по отношению к общему содержанию металлов в почве [149]. После добавления бурого угля количество форм Zn, Cd, Pb и Cu уменьшилось до 32, 30, 33 и 43 %, соответственно. После добавления активированного угля содержание металлов в виде Zn, Cd, Pb и Cu уменьшилось до 47, 44, 40 и 50 %, соответственно. Был найден следующий порядок выделения форм металлов из различных растворов HCl: Zn>Pb>Cu>Cd; DTPA: Pb>Zn>Cu>Cd; NH_4NO_3: Zn>Cu>Pb>Cd. Через восемь лет после проведения горшечного эксперимента было проведено сравнение содержания гуминовых веществ в почвах с добавлением обоих тестируемых видов углерода, и было обнаружено, что почвы с добавлением углерода имеют стабильное содержание гуминовых фракций. Затраты на рекультивацию методом стабилизации с использованием протестированного бурого угля и активированных углей не превышают 75 долларов США за тонну (с учетом двойных доз обоих углей) [149].

Активированный уголь широко используется в различных областях электрохимии, одной из которых является использование в качестве электродного материала [150]. Цена его низкая, а основные ингредиенты легко получить из различных природных материалов. На свойства углерода очень сильно влияет способ его изготовления. Таким образом, выбор процедур синтеза, типа прекурсора, типа активатора, скорости нагрева и температуры сжигания или пиролиза позволяет легко контролировать конечный продукт/пористый углерод, а также позволяет определить целевой тип углерода. Электроды-суперконденсаторы – это материалы технологии, разработанной на основе обычных конденсаторов. В этом исследовании для получения активированного

угля использовали битуминозный уголь с использованием активатора соляной кислоты (HCl). Целью данного исследования было определение характеристик и потенциала активированного угля из каменного угля с использованием активатора соляной кислоты (HCl) в качестве основного материала при производстве электродов для суперконденсаторов) [81]. Образец угля преобразуется в активированный уголь, начиная с подготовки угля в процессе карбонизации. Кроме того, угольный порошок был измельчен и просеян для получения однородного размера. Угольный порошок погружали в раствор HCl, и концентрация раствора HCl изменялась на: 2,5; 3; 3,5; 4 и 4,5 М. Замачивание проводили в течение 12 часов, раствор фильтровали, а угольный остаток активировали с помощью печи в течение 1 часа. Полученные результаты показывают, что активированный уголь имеет наилучшую концентрацию по характеристикам, а именно концентрацию 3,5 М, при этом содержание воды, зольности, летучих веществ, связанного углерода и йодного числа соответствуют стандартам SNI.

Ожидается, что угольный брикет может стать недорогим альтернативным источником энергии. Однако при сжигании угольных брикетов образуются выбросы таких газов, как SO_2, NO_2, CO и CO_2, которые вызывают загрязнение воздуха [151]. Целью данного исследования является минимизация выбросов дымовых газов за счет использования активированного угля, изготовленного из низкоуглеродистого угля, такого как бурый уголь, добываемый на юге Суматры. Формирование активированного угля осуществляется с использованием метода химической активации, при этом состав $ZnCl_2$ варьируется от 25, 30, 35, 40 % до 45 %, а размер зерен угля составляет 40, 60, 80 и 100 меш. Процесс карбонизации проводился при температуре 500 °C в течение 2 часов. Карбонизация проводилась с использованием воздухонепроницаемого стального контейнера, в который по ходу процесса добавлялся азот. Результаты этого исследования показывают, что состав из 40 % $ZnCl_2$ и 60 % угля с размером зерен 80 меш является оптимальным для получения активированного угля с наивысшим содержанием йода - 1323 мг/г. В эксперименте по адсорбции дымовых газов из угольных брикетов

активированный уголь показал высокую эффективность поглощения NO_2 с объемом адсорбции 87,6 - 90,8 %. Уровни адсорбции газов SO_2, CO_2 и полиароматических углеводородов (ПАУ) варьируются от 27 до 47,8 %, но они не очень эффективны при поглощении газа CO с адсорбционной способностью 11,5 %. Активированный уголь, использованный в этом исследовании, потенциально может быть разработан в качестве эффективного адсорбента для снижения выбросов выхлопных газов при сжигании угля.

Активированный уголь является эффективным адсорбентом благодаря своей высокой пористости, большой площади поверхности и высокой реакционной способности. Активированный уголь обычно получают из угля, который является невозобновляемым ресурсом. Поэтому в настоящее время изучается альтернативный источник, такой как активированный уголь на основе биомассы. Однако влияние производства активированного угля на основе биомассы на окружающую среду все еще не определено количественно. Таким образом, в этом исследовании влияние производства активированного угля на основе биомассы сравнивалось с базовым вариантом использования активированного угля на основе угля [152]. Воздействие на окружающую среду, как биомассы, так и активированного угля на основе угля с точки зрения потенциала глобального потепления (ПГП), потенциала подкисления (ПП) и потенциала эвтрофикации (ПЭ) было оценено с использованием оценки жизненного цикла (ОЖЦ) на основе метода, изложенного в стандарте ISO 14040. Исходные и выходные данные по активированному углю на основе биомассы и угля были получены из литературы. Результаты показывают, что активированный уголь на основе биомассы является лучшим вариантом источника активированного угля по сравнению с активированным углем на основе угля. Результаты этого исследования позволяют лучше понять воздействие производства активированного угля на основе биомассы на окружающую среду. Результаты также могут подтвердить устойчивость возобновляемых источников, используемых для производства активированного угля. В долгосрочной

перспективе он может быть использован для поддержки замены активированного угля на основе угля [152].

В исследовании [153] низкосортный уголь был разделен на три твердые фракции методом разложительной экстракции растворителем. Высокомолекулярный экстракт (называемый осадком) обладал рядом выдающихся свойств, таких как высокое содержание углерода, почти полное отсутствие золы, высокая ароматичность, хорошая термопластичность и высокая растворимость в ДМФА. Поэтому для получения нановолокон из активированного угля методом электропрядения (электроспиннинга) и активации CO_2 было использовано осаждение с некоторой долей полиакрилонитрила (ПАН). Кроме того, предварительно было исследовано использование этих углеродных нановолокон в качестве электрода-суперконденсатора. Результаты показали, что удельная площадь поверхности углеродных нановолокон на основе осадка (1005 $м^2$/г) была значительно выше, чем у нановолокон, полученных из чистого ПАН (688 $м^2$/г). Моделирование методом ТГА показало, что это было вызвано различным характером термического разложения осадка и полиакрилонитрила во время процессов стабилизации и активации. Кроме того, углеродные нановолокна на основе осадка показали лучшую удельную емкость (192,6 Ф(Фарад) /г при 1 А (ампер)/г) и эффективность циклирования (степень удержания 89,8 % после 1000 циклов при 5 А/г) в электролите с 6 М КОН. Эти факторы, такие как увеличение площади поверхности и объема пор, а также уменьшение среднего диаметра волокна, повлияли на электрохимические свойства углеродных нановолокон. Таким образом, было доказано, что высокомолекулярный экстракт, полученный из низкосортного угля методом деградационной экстракции растворителем, является перспективным прекурсором для получения углеродных нановолокон с уникальными электрохимическими свойствами.

Обратный осмос морской воды (ООМВ) – это распространенная технология очистки морской воды для удовлетворения высокой потребности в пресной воде. В настоящее время основная проблема морской воды/солоноватой воды как потенциальных источников питьевой воды заключается в том, что она

подвержена воздействию органических загрязнителей. Эффективная предварительная обработка имеет решающее значение для поддержания работоспособности ООМВ в стабильном режиме. Оптимизация процесса может быть достигнута с помощью гибридной мембранной комбинации с использованием коммерческого активированного угля (АУ), материала на основе скорлупы кокосового ореха/угля и ультрафильтрационной мембраны (УФ). Для гибридного процесса активированный уголь непрерывно дозировался в экспериментальную систему фильтрации с использованием мембраны из полого волокна с активной площадью 4 $м^2$ и средним размером пор 10 нм, что соответствует реальному процессу фильтрации (т.е. потоку фильтрации, времени фильтрации, обратной промывке и очистке на месте), и был выполнен до 8 циклов фильтрации. В этом исследовании изучались характеристики мембран с использованием комбинированных методов ПАУ/УФ и ГАУ/УФ в пилотных экспериментах с резистивной мембраной и удерживающей мембраной. Комбинация активированного угля и ультрафильтрации показала синергетический эффект в удалении органического содержимого при ХПК на 40-96 %, соотношении УФ-излучения на 43-92 % и мутности на 73-99 %. Высокая степень удаления органических загрязнений (ХПК, УФ-видимость и мутность) была обусловлена малым средним распределением пор активированного угля (<10 мкм), что ускоряет процесс адсорбции. Кроме того, гибридная кинетика адсорбции активированным углем и УФ-фильтром позволяет сократить время фильтрации и достичь оптимального удержания. Что касается характеристик мембраны, то применение гибридной технологии АУ/УФ привело к меньшему снижению проницаемости, почти в два раза за первые два цикла фильтрации, и несколько меньшему снижению проницаемости до пятого цикла по сравнению с однократным процессом фильтрации УФ. Кроме того, улучшенные характеристики мембраны можно объяснить меньшим необратимым обрастанием в случае АУ/УФ. Комбинация АУ/УФ улучшает контроль необратимого обрастания и приводит к улучшению фильтрации, а также к более высокому удалению органических веществ. Таким образом, гибридный кондиционер/УФ-

фильтр можно рассматривать как эффективную систему предварительной обработки для ООМВ [154].

Некоторые разновидности каменного угля, лигноцеллюлозные материалы, такие как древесина, кокосовая шелуха и различные сельскохозяйственные отходы, могут быть использованы для производства активированного угля (АУ). В исследовании [155] рассматривается получение АУ из битуминозного угля месторождения возле Лафия-Оби-Насарава - города, расположенного в северо-центральном регионе Нигерии, путем химической активации фосфорной кислотой. Было исследовано влияние температуры и времени активации на текстурные характеристики. Предварительный экспресс-анализ показал, что фиксированное содержание углерода в образце сырого угля составило 63,6 %, что позволяет отнести уголь к разряду битуминозных углей. Образец угля активировали фосфорной кислотой при массовом соотношении угля и кислоты 1:4. Поскольку температура карбонизации варьировалась от 550 до 700 °C, а время карбонизации составляло 2-3 часа, было исследовано влияние этих двух технологических параметров на площадь поверхности БЭТ, объем микропор и размер пор. Было обнаружено, что образец АУ, полученный при температуре 550 °C и времени выдержки 2 часа, имеет площадь поверхности БЭТ 331,3,2 $м^2/г$, объем микропор 0,125 $см^3/г$ и размер пор 9,237 Å, в то время как образец АУ, полученный при температуре 700 °C и времени выдержки 3 часа, обладал удельной поверхностью по BET 596,2 $м^2/г$, объемом микропор 0,173 $см^3/г$ и размером пор 9,435 Å. При использовании метода адсорбции воды площадь поверхности по Ленгмюру и БЭТ составила 3855 $м^2/г$ и 748,3 $м^2/г$, соответственно. Все эти значения находятся в пределах значений для большинства коммерческих активированных углей [155].

Биомасса может быть использована вместо невозобновляемых сырьевых ресурсов, таких как уголь и нефтепродукты, при производстве активированного угля. Однако «для получения желаемых характеристик активированного угля из-за различий в химическом составе каждой биомассы требуются различные технологические параметры производства. Целью исследования является

изучение влияния скорости нагрева при карбонизации (8, 10 и 12 °C/мин) на характеристики активированного угля, полученного из тиковых опилок» [156]. Кроме того, оригинальность данного исследования заключается в определении необходимой скорости нагрева для карбонизации, обеспечивающей оптимальные характеристики. Активацию проводили при температуре 600 °C и одновременно добавляли азот со скоростью 200 мл/мин. Для определения характеристик были проведены термогравиметрический анализ (ТГА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и испытания на изотерму адсорбции. Результаты показали, что активированный уголь, науглероживаемый со скоростью 10 °C/мин, обладает наилучшими свойствами. Этот активированный уголь содержал 10,8 % влаги, 15,26 % летучих веществ, 1,73 % золы и 72,43 % фиксированного углерода. Большую часть структуры составляют мезопоры со средним диаметром пор 2,43 нм, объемом пор 0,369 $см^3/г$ и удельной поверхностью 409,698 $м^2/г$. Его способность адсорбировать азот составила 239,102 $см^3/г$. Успешное производство активированного угля из отходов биомассы, полученных из тиковых опилок, дает надежду на то, что неиспользованные отходы опилок могут быть использованы в ряде областей применения, где требуются механизмы адсорбции [156].

Активированный уголь с иерархической микро-/мезопористой углеродной структурой был синтезирован с использованием угля Shenmu (Chemical Group Shenmu Energy Development Co. Ltd. The largest semicoke production area, город Sunjia Cha, Китай) в качестве сырья, которое было пропитано KOH (K) в различных соотношениях K/C перед карбонизацией при различных температурах. В полученные материалы был внесен никель, после чего они «были использованы в качестве катализатора для каталитического разложения метана (CMD) с целью получения углеродных нанотрубок. Исследовано влияние пористой структуры различных активированных углей и добавления водорода на получение углеродных нанотрубок» [81]. Результаты показывают, что активированный уголь на основе угля с содержанием микропор 0,8, синтезированный при температуре карбонизации 850 °C и соотношении K/C, равном 2, является наиболее подходящим носителем для катализатора крекинга метана с целью получения

углеродных нанотрубок. Диаметр полученных углеродных нанотрубок находится в диапазоне 50-120 нм при длине 5-15 мкм. Добавление водорода может предотвращать высокотемпературное разложение кислородсодержащих функциональных групп, а активность катализатора может поддерживаться за счет ингибирования осаждения углерода. Кроме того, водород, присутствующий в процессе CMD, может способствовать образованию углеродных нанотрубок большего диаметра (50-350 нм) и большей длины. Нанотрубки становятся более изогнутыми, а их длина уменьшается до 5-11 мкм. Наконец, обсуждается механизм образования углеродных наноматериалов в соответствии с морфологическими изменениями продуктов после добавления водорода и существующими теориями. В итоге, соответствующие количества кислородсодержащих функциональных групп и большие объемы микропор «облегчают пиролиз с использованием катализаторов на основе активированного угля при получении углеродных нанотрубок» [157].

В настоящее время активированные угли широко используются в мире для очистки промышленных сточных вод от различных органических соединений, сорбции ионов тяжелых металлов и опасных для жизни радиоактивных веществ [158]. Углеродные адсорбенты с гидрофобными свойствами в основном изготавливаются на основе бурого угля, кокса, коры растений. Ниже приведены способы получения угольных адсорбентов на основе ангренского угля, нефтяного кокса и асфальтенов. Были изучены физико-химический состав и термодинамические свойства адсорбента на основе активированного угля. Установлено, что при термообработке смесей углеродсодержащего сырья с повышением температуры теряется его масса. В то же время с повышением температуры увеличивается адсорбционная активность по йоду. В зависимости от изменения температуры полученных образцов углеродного адсорбента расчетная площадь поверхности по отношению к йоду составляет 280,7 $м^2$/г при потере массы 0,2 г. Рассчитаны дифференциальная теплота адсорбции, изотерма, молярная энтропия и термокинетика молекул бензола и толуола, изученных в статье. Была определена адсорбция 4,5 ммоль/г бензола и 3,5 ммоль/г толуола на

адсорбенте в виде активированного угля. Отмечено, что в процессе адсорбции бензола и толуола полученным активированным углем дифференциальная теплота реакции постепенно уменьшается. При пересчете изотермической адсорбции бензола и толуола на активированном угле согласно уравнению теории объемного заполнения микропор было получено, что в порах адсорбента адсорбировалось 84,5 % бензола и 94,2 % толуола [158].

Активированный уголь был получен из высококачественного каменного угля, что потенциально позволяет удалять Cr из отходов текстильного производства. Целями исследования [159] были: 1) получение характеристик активированного угля, 2) изучение влияния концентрации реагента и температуры активации на характеристики активированного угля и 3) получение уравнений изотерм адсорбции хрома разработанным активированным углем с привлечением для их описания теорий Фрейндлиха и Ленгмюра. В этом исследовании использовался экспериментальный метод в лабораторных условиях, что означает, что производство активированного угля и испытание адсорбционной способности активированного угля по отношению к Cr проводились в лабораторных условиях. Производство активированного угля осуществлено путем карбонизации в процессе химической активации с использованием реагента $(NH_4)_3PO_4$. В то же время была проведена проверка адсорбционной способности активированного угля по отношению к Cr при его контакте с раствором, содержащим некоторое количество ионов Cr^{6+}. Это исследование показало, что активированный уголь, активированный с использованием реагента $(NH_4)_3PO_4$ 0,5 – 2 М при температуре активации 825 ^oC, соответствует стандарту SNI № 06-3730-1995. Наилучший активированный уголь был получен путем химической активации с использованием 1 М раствора $(NH_4)_3PO_4$ при 825 ^oC. Он содержал 1,27 % воды, 17,17 % летучих веществ 9,39 % золы и 73,17 % фиксированного углерода. Поглощение им йода составило 1248,30 мг/г. Лучшим было уравнение изотермы Ленгмюра, постоянные которого Ar и Kc составили 90,0901 и -0,0075, соответственно [159].

Определены [160] рациональные условия активации угля высокой стадии метаморфизма (антрацита), которые позволяют получить нанопористую структуру. Проведены испытания активированного угля с нанопористой структурой, который может быть использован для очистки природных и сточных вод. Определены структурно-сорбционные характеристики и гранулометрический состав полученных образцов. Установлено, что для получения сорбента с заданными свойствами необходимо вводить кислород в реакционную смесь на второй стадии активации антрацита и контролировать время активации. Активацию на первом этапе проводили паром при температуре 750-800 °С, а на втором этапе – паром в присутствии кислорода воздуха при температуре 280-300 °С. Рациональное содержание кислорода в активирующей смеси находится в пределах 2,7–4,4 %, при этом увеличивается удельная поверхность активированного угля, что соответствует наноразмерным порам и, соответственно, объему адсорбционного пространства угля. Этот процесс привел к развитию мезопористости ~0,2–0,3 $см^3/г$, после чего микропористый образец активированного угля пропитали раствором поверхностно-активного вещества. Таким образом, рациональными условиями активации являются продолжительность процесса 1,5 часа при наличии 4,4 % кислорода в активирующей смеси. Показано, что наибольшие значения общей удельной поверхности и удельной поверхности мезопор достигаются при использовании в качестве модификаторов ионных поверхностно-активных веществ с длиной алкильной цепи n = 10-16. В частности, использование додецилсульфата натрия $CH_3(CH_2)_{11}SO_3Na$ в качестве модификатора позволяет получить наибольшее значение общей поверхности 1030 $м^2/г$ и поверхности мезопор 334 $м^2/г$. Установлено, что активация модифицированных образцов активированного угля приводит к уменьшению размера гранул. Содержание фракций размером 1,0–2,0 мм и 0,5–1,0 мм составляет 80-85 %. Их рационально использовать для очистки воды от органических соединений.

В кислых шахтных стоках (КШС), образующихся при добыче угля, концентрация железа и марганца часто превышает требования к качеству

окружающей среды. Целью исследования [161] явилось определение влияния размера угольного материала и температуры на процесс адсорбции металлов Fe и Mn, содержащихся в КШС, с использованием активированного угля, изготовленного из 60 % угля и 40 % $ZnCl_2$. Для характеристики активированного угля был проведен морфологический анализ поверхности с использованием метода СЭМ, а площадь поверхности была проанализирована с использованием метода БЭТ. Для измерения концентраций Fe и Mn исследователи использовали атомно-абсорбционную спектрофотометрию. Процесс адсорбции проводили при различных размерах гранул активированного угля (20, 28, 35, 48 и 60 меш) и температуре (25, 35, 40, 45 и 50 °C). Результаты показали, что максимальная адсорбция Fe составила 100 % при обработке активированным углем размером 60 меш при температуре 45 °C, в то время как максимальная адсорбция Mn составила 11,91 % при обработке активированным углем того же размера при температуре 50 °C. Таким образом, активированный уголь на базе каменного угля высокоэффективен в качестве адсорбента железа в отходах КШС, но менее эффективен для извлечения марганца.

1.4.1. Очистка и обезвреживание газовых выбросов

Особую область применения активных углей в газоочистке, имеющую лишь экологический аспект при негативной (затратной), как правило, экономике, представляет санитарная очистка газов (обычно в виде различных вентиляционных потоков). Эта область углеадсорбционных технологий включает процессы обессеривания газов (удаление SO_2, SO_3, H_2S и других соединений серы) [162], адсорбции вредных и дурнопахнущих веществ, в том числе органических паров низкой концентрации [163], а также удаления радиоактивных газов [164, 165]. Принципы и приемы санитарной углеадсорбционной газоочистки во многом аналогичны таковым, реализуемым в процессах очистки технологических паро- и газо-воздушных потоков на различных производствах.

Выбор метода очистки выбросов осуществляют, исходя из сравнительного анализа известных методов с учетом информации о преимуществах и недостатках методов, применительно к конкретному источнику выделения загрязняющих веществ (ЗВ) в виде выбросов. В общем случае блок-схема газоочистной установки сравнительно проста и может быть представлена в виде рисунка 7 [58].

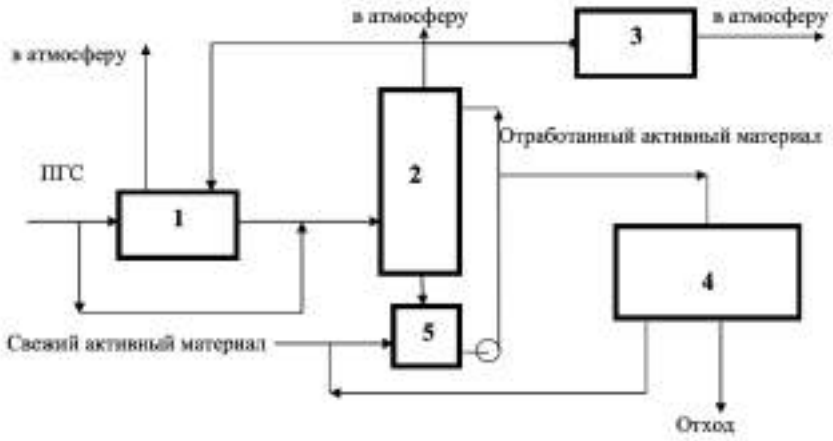


Рисунок 7 – Блок-схема газоочистной установки:

1- блок подготовки выбросов к очистке; 2 - газоочистной аппарат; 3 – блок подготовки газов перед выбросом в атмосферу; 4- блок обработки отработанного активного материала; 5-промежуточная емкость

Для выбора метода очистки и обезвреживания в общем случае необходимо иметь информацию об условиях образования выбросов, их объеме в расчете на рабочие условия, составе и свойствах ЗВ, потребности в них или в образующихся продуктах очистки, наличии активных материалов и возможности их применения для очистки и обезвреживания выбросов. Такая задача представляется сложной и решается применительно к конкретным условиям. Однако общие рекомендации по применению того или иного метода могут быть предложены, исходя из накопленного теоретического и практического опыта.

В блок-схеме (рисунок 7) предусмотрена подготовка газов перед поступлением в газоочистной аппарат. Она предполагает извлечение из газов при необходимости взвешенных веществ, препятствующих достижению требуемой эффективности очистки, регулирование температуры газового потока и его

влажности. Ряд операций, характерных для блока подготовки выбросов, можно исключить путем правильного выбора метода очистки (обезвреживания) выбросов и конструкции газоочистного аппарата (реактора). Блок подготовки газов перед выбросом их в атмосферу обычно используют при больших объемах выбросов, обеспечивая подогрев газов с целью их лучшего рассеивания в атмосфере и в ряде случаев дополнительную очистку выбросов от взвешенных и других веществ, хотя его на практике используют редко [58].

В блоке 4 производят реактивацию (регенерацию) активного материала с целью его повторного использования в производстве.

При выборе технологической схемы очистки (обезвреживания) выбросов предпочтение отдают той, при реализации которой необходимы минимальные капитальные и эксплуатационные затраты, отсутствует сброс сточных вод (или загрязненность их не превышает установленных нормативов), образующиеся отходы относятся к V и/или IV классам опасности или для них известны рентабельные технологии переработки.

Для очистки высоко концентрированных выбросов применяют конденсационные методы, но только в качестве первой (предварительной) ступени очистки. Методы конденсации используют также в системах регенерации отработанных активных материалов с целью рекуперации уловленных загрязняющих веществ [166–168].

Адсорбционный метод является наиболее эффективным при очистке выбросов, содержащих однотипные и плохо растворимые в воде ЗВ с концентрацией не менее 1,0–1,5 г/м^3 [169]. При меньших значениях концентраций ЗВ и их сложном составе реализация метода существенно затруднена вследствие высоких затрат на обслуживание адсорбционной установки и необходимости решения вопросов обращения с образующимися отходами. При очистке же относительно концентрированных выбросов, загрязненных малорастворимыми в воде ЗВ, метод позволяет достигать реального экономического эффекта за счет рекуперации уловленных ЗВ. Метод реализуют в промышленности с применением адсорберов с неподвижным слоем адсорбента. Для санитарной

очистки выбросов в качестве адсорбента используют обычно активные угли марок АР, АГ, СКТ и др. Для очистки выбросов, концентрация ЗВ в которых выше 0,5 % (1,0 г/м^3), «целесообразно применять угли с преобладанием в структуре переходных пор; для более низких концентраций ЗВ рекомендуется применять микропористые адсорбенты» [169].

Применение активных углей наиболее эффективно для улавливания из газов неполярных ЗВ, так как полярные ЗВ адсорбируются менее эффективно. Из большого разнообразия схем адсорбционной очистки газов можно выделить две. Наиболее распространенной, надежной и апробированной в промышленности является схема, предусматривающая рекуперацию уловленных из газового потока ЗВ [58, 166, 169]. Она включает обеспыливание газов до концентрации взвешенных веществ 20 % (50 мг/м^3), адсорбцию ЗВ, их десорбцию обычно острым водяным паром с последующей конденсацией десорбата, отстаиванием конденсата, сепарацией рекуперата, сушкой и охлаждением адсорбента. Схема может быть использована также для рекуперации диоксида серы и других газообразных ЗВ [169], при этом «конечный продукт получают на выходе из конденсатора в виде концентрированного газа, который возвращают в производство или используют как товарный продукт» [169]. Схема применима для извлечения и рекуперации плохо растворимых в воде органических веществ с концентрацией каждого индивидуального ЗВ в подлежащих очистке выбросах не менее 2 % (3 г/м^3). При этих условиях, регулируя число стадий процесса путем исключения одной или двух из них из традиционного общего цикла и совмещая их с оставшимися, можно добиться рентабельности адсорбционной установки [168 - 170].

При очистке выбросов от газообразных ЗВ десорбция поглощенных веществ может быть осуществлена также путем промывки адсорбента раствором щелочи [169].

Для производств с непрерывным выбросом ЗВ в данной схеме необходимо «предусматривать не менее двух адсорберов, с периодическим выбросом – можно

ограничиться одним адсорбером, предусмотрев периодичность регенерации адсорбента с учетом технологических особенностей производства» [169].

Существено меншье распространена схема, отличающаяся от предыдущей тем, что при концентрации ЗВ, не обеспечивающей рентабельность их рекуперации, конденсат паров ЗВ после отделения от воды направляют на сжигание [169].

При выборе конструкции адсорбера необходим учет того обстоятельства, что производительность единичного адсорбера вертикального типа составляет около 10000 $м^3$/ч и в этом отношении кольцевые адсорберы более производительны (около 40000 $м^3$/ч). Значение линейной скорости обрабатываемого потока в свободном сечении адсорбера любой конструкции с неподвижным слоем адсорбента составляет 0,20–0,35 м/с [169].

1.4.2. Очистка и обезвреживание производственных сбросов [3]

Несмотря на огромные запасы пресной воды, дефицит питьевой воды на Земле постоянно растёт, особенно сказываясь в странах Северной Африки и Юго-Восточной Азии, а также в Китае и Индии, что при постоянно растущем населении планеты, по мнению футурологов, связано в ближайшем будущем с известными весьма негативными последствиями [171].

Наряду с этим образуемые деятельностью человека сточные воды – «наиболее очевидный ущерб окружающей среде, прежде всего гидросфере, отчетливо видимый по состоянию ее объектов - рек, озёр, морей и даже океанов». Полагают, что для обеспечения ПДК загрязняющих веществ в сбрасываемых сточных водах путём их разбавления необходимо около 1/3 всего мирового запаса пресной воды, что в ряде стран запрещено действующим законодательством

[3] Текст главы включает в себя типовые методики исследований, опубликованные в составе научной группы автора в диссертации: Зин Мое. Исследование рациональности и эффективности переработки отходов консервирования плодов манго на активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 134 с. Также в работе использованы материалы статьи: Глушанкова И.С., Атанова А.С., Докучаева Д.В. Активные угли для систем очистки сточных вод: экспериментальная оценка эффективности // Вода Magazine,2016, № 6 (106), с. 46–51.

[172]. Таким образом, сокращение сброса сточных вод вплоть до полного его упразднения в совокупности с увеличением глубины их очистки (обезвреживания) – предметы особого внимания, прежде всего индустриально развитых стран, примерно со второй половины прошлого века.

Очистка сточных вод носит, многостадийный характер, включая ряд операций (отстаивание, фильтрование, коагуляция, флотация и т.п.), часто завершаемых финишной сорбционной обработкой с использованием активных углей, ионообменных смол, цеолитов и других поглотителей [173, 174].

Адсорбционные процессы, ориентированные на очистку сточных вод, можно разделить на рекуперационные (регенеративные), когда конечной целью является улавливание и возврат в хозяйственный оборот ценных компонентов, и деструктивные, при которых поглощенные токсичные вещества подлежат при регенерации насыщенного адсорбента уничтожению (наиболее часто термическому разложению) [174]. Адсорбцию на активных углях используют для удаления из сточных вод особо токсичных органических загрязняющих и трудноокисляемых веществ. Её реализуют в тех случаях, когда «биохимическая очистка стоков либо невозможна, либо не даёт необходимого эффекта, что часто характерно для замкнутых водооборотных систем промышленных предприятий» [174].

Следует отметить, что замена биохимической очистки на физико-химическую обработку стоков с использованием сорбции на активных углях сокращает площади очистных сооружений в 3-6 раз с одновременным увеличением эффективности очистки (степени извлечения загрязняющих веществ) с 80-90 до 90-95 %, а «работы по созданию оборотных водных циклов и замкнутых систем водоснабжения и канализации, базирующиеся на очистке и обезвреживании сточных вод с применением сорбции, наиболее предпочтительны и перспективны» [168].

Для процессов сорбционной очистки сточных вод могут быть использованы как зернёные, так и порошковые активные угли. В России для таких процессов

применяют зернёные активные угли марок АГ-3, БАУ-А, КАД-йодный и порошковые марок ОУ-А, ОУ-В, УАФ, УАМ, КАД-молотый [175–177].

Обработку стоков гранулированными активными углями наиболее широко практикуют там, где сточные воды содержат биологически трудноразрушаемые вещества, а также на станциях подготовки воды питьевой кондиции [178]. Реализованы многочисленные схемы удаления из стоков гранулированными активными углями поверхностно-активных веществ, красителей, нефтепродуктов, хлорорганических производных и других нежелательных соединений.

Одну из технологий углеадсорбционной обработки стоков иллюстрирует схема адсорбционно-деструктивной очистки сточных вод Рубежанского химического комбината, приведенная на рисунке 8 [179]. По этой схеме кислые и щелочные сточные воды смешивают в усреднительном бассейне 1, где pH поддерживают в пределах 4-5 для обеспечения выделения гидроксида железа. При этом из стоков выделяют значительное количество органических соединений кислого характера. Высокоразвитая поверхность гидроксида железа способствует выделению коллоидов. После отделения выпавшего шлама (6-10 кг/м^3 в расчёте на сухое вещество) показатель ХПК стока снижается на 25-30 %, а интенсивность окраски в 2-3 раза.

После отстаивания стоки перекачивают насосом 2, нейтрализуют в смесителе 3 известковым молоком из мерника 4 и освобождают от выпавшего осадка в осветлителе 6 или в вертикальных отстойниках. В смеситель 3 подают также коагулянт из мерника 5. Оптимальная скорость восходящего потока в осветлителях, обеспечивающая работу взвешенного слоя, − 0,2-0,3 мм/с, т.е. значительно меньше принятой в практике водоподготовки, так как осадки обладают малой прочностью и легко пептизируются (самопроизвольно диспергируются после коагуляции).

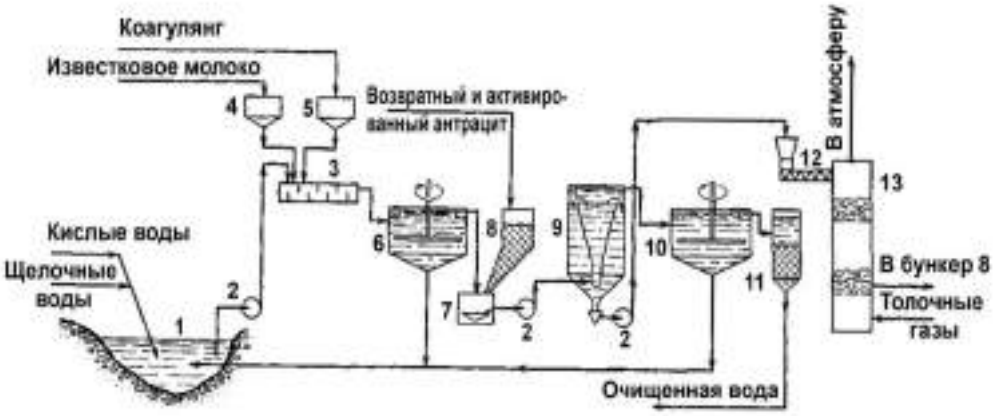


Рисунок 8 – Принципиальная схема станции адсорбционной очистки сточных вод Рубежанского химкомбината:1 – накопитель-отстойник; 2 – насос; 3 – смеситель; 4, 5 – мерники извести и коагулянта; 6, 10 – осветлители; 7 – смеситель воды с активированным антрацитом; 8 – бункер-дозатор адсорбента; 9 – адсорбер; 11 – песчаный фильтр; 12 – перфорированный транспортёр обезвоживания угля; 13 – печь регенерации угля

В результате осветления нейтральной смеси сточных вод из неё удаляют не только хлопья гидроксидов металлов, но и адсорбированные на них красители и жидкие смолы. Обработка в осветлителях обеспечивает, как правило, сокращение показателя ХПК стоков на 30-60 % и значительное снижение интенсивности их окраски. Оставшиеся в воде загрязнения в основном состоят из молекулярно растворённых органических соединений ароматического и алифатического рядов и минеральных солей (сульфатов и хлоридов натрия, аммония, калия и т.п.).

Из осветлителя 6 воду направляют в смеситель 7, куда из бункера 8 дозируют активированный антрацит − высокопрочный углеродный адсорбент микропористой структуры. Полученную водно-угольную суспензию насосом перекачивают внутрь конического днища одноярусного адсорбера 9 с псевдоожиженным слоем поглотителя. Очищенную в адсорбере воду возвращают на повторное отстаивание для освобождения от угольной пыли, выносимой из адсорбера.

В качестве коагулянта во втором осветлителе 10 используют сульфат железа (до 100 мг/л). Воду, прошедшую через второй осветлитель, фильтруют через песчаный фильтр 11.

После такой обработки освобождённые от примесей ароматических соединений стоки содержат преимущественно биологически легкоокисляемые алифатические соединения (величина их показателя биологического потребления кислорода ($БПК_5$) составляет 300-500 мг/л).

Непрерывную термическую регенерацию (позиции 12 и 13) адсорбента проводят одновременно с активацией дроблёного антрацита в псевдоожиженных слоях двухзонной печи.

Адсорбционная очистка сточных вод (в частности, коммунально-бытовых) с использованием порошковых активных углей (ПАУ) по технологии существенно отличается от таковой, базированной на применении гранулированных активных углей (ГАУ). Обычно для получения идентичных эффектов очистки воды дозы ПАУ больше доз ГАУ, причём в случае с ПАУ использование адсорбента одноразовое. Кроме того, на ПАУ не всегда удаётся получить глубоко очищенную (более, чем на 95 %) воду, а сама схема обработки воды несколько иная (рисунок 9), так как требования к грубодисперсным примесям в воде при работе на ПАУ обычно менее жёсткие [180].

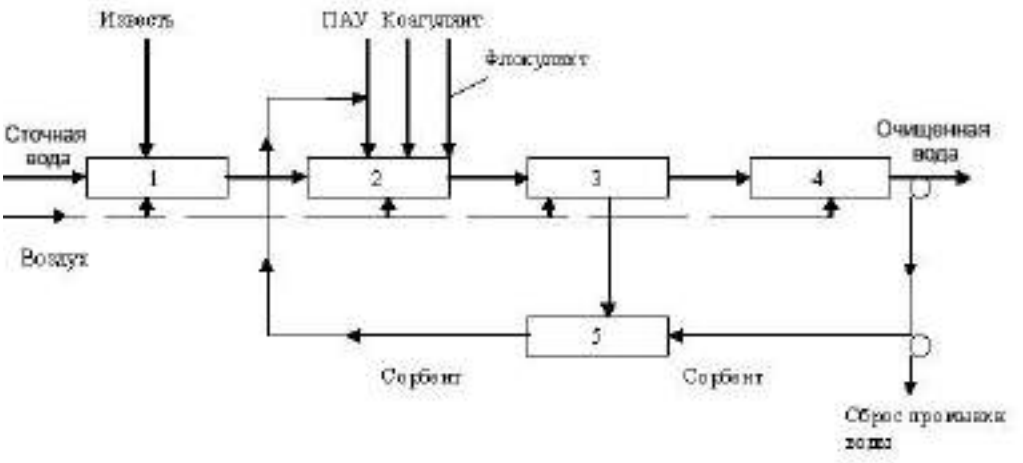


Рисунок 9 – Операционная схема очистки сточных вод на ПАУ: 1 – усреднитель; 2 – аэрируемая ёмкость; 3 – отстойник; 4 – фильтр; 5 – регенерация сорбента

При очистке и обесцвечивании сточных вод производства сульфатной целлюлозы по этой схеме наряду с другими агентами используют как сорбционные, так и каталитические свойства применяемого порошкового активного угля из органических источников [82, 88]. Поступающие стоки подщелачивают в усреднителе 1 и подают на 1 ч в аэрируемую с удельным расходом 14 $м^3/(м^3 \cdot ч)$ ёмкость 2, куда вводят 200 $мг/дм^3$ ПАУ, 300 $мг/дм^3$ коагулянта $Al_2(SO_4)_3$ и 1 $мг/дм^3$ органического флокулянта. При этом эффект обесцвечивания составляет 70-85 %, а по сокращению величин БПК и ХПК − 20-40 %. Повышение эффекта очистки по ХПК до 80 % требует либо увеличения времени аэрации до 3-х ч, либо повышения дозы ПАУ до 600 $мг/дм^3$. Очистка стоков целлюлозно-бумажного производства с начальных величин ХПК 70-130 $мг/дм^3$ до конечных значений 7-25 $мг/дм^3$ требует 1,7-2,0 г ПАУ/$дм^3$, что значительно больше, чем при очистке с использованием гранулированных активных углей [82].

Вообще сравнению использования ПАУ и ГАУ для очистки сточной воды одного вида уделяют значительное внимание. Исследования фирмы Norit **(**Голландия**)** показали [82], что оптимальное время контакта ПАУ с исходной сточной водой составляет 20 мин. При $ХПК_0$ 500-900, $БПК_5$ 215-350 и показателе ООУ 100-200 $мг/дм^3$ для снижения содержания последнего на 25-50 % доза ПАУ составляет 125-500 $мг/дм^3$ (при этом ёмкость ПАУ достигает 60-120 мг/г). Попытки же увеличения эффекта сокращения показателя ООУ до 60-65 % обусловили необходимость использования ПАУ в дозах до 1500 $мг/дм^3$, а использование двухступенчатой обработки сточной воды не привело к снижению дозы ПАУ.

В работе [181] приведено сравнение эффективности очистки сточной воды Московского коксогазового завода активным углём, модифицированным гидроксидом калия, и промышленным углем. Показано, что за счет более развитой структуры сорбирующих пор «трехкратное снижение показателя химического потребления кислорода (ХПК) достигается в 1,5 раза быстрее в случае использования модифицированного угля» [73].

Результаты изучения основных физико-химических свойств, пористой структуры и сорбционных характеристик образцов опытно-промышленных партий дробленых и гранулированных активных углей марок АГ-3, АГ-5 и ДАУ на основе каменных углей марки «Т», полученных на опытной установке одного из производственных предприятий г. Перми, представлены в работе [182]. Здесь «выполнена оценка эффективности полученных адсорбентов при очистке растворов, моделирующих сточные воды, и установлено влияние на сорбционную активность параметров их пористой структуры и физико-химических свойств» [73].

В работах [183–185] охарактеризована разработка, позволяющая получать гранулированные углеродные адсорбенты стабильно высокого качества с использованием твердых горючих ископаемых и нефтяного сырья в качестве связующего. Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи: - исследование каменных углей различных стадий метаморфизма и его влияния на свойства гранулированного активного угля; - изучение характеристик готового углеродного адсорбента, полученного на основе оптимальных рецептур угольно-смоляных композиций при использовании каменноугольной пыли определённой природы и степени размола, а также компаундированных связующих на базе остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии. Использование названных связующих позволит, по мнению авторов, сделать процесс производства гранулированного адсорбента более технологичным, а также повысить качество готового продукта.

В статье [186] исследована возможность использования активных углей при доочистке и очистке питьевой, природных и сточных вод от органических веществ различных классов. Изучено равновесие адсорбции алифатических и ароматических кислород, хлор- и азотсодержащих соединений из индивидуальных водных и водно-солевых растворов, а также их смесей отечественными активными углями. Состав смесей подбирался с учетом сочетания веществ в реальных условиях. Исследовано влияние предварительной обработки активных углей на извлечение органических веществ. Показано, что

обработка кислотой повышает адсорбцию фенолов, как из индивидуальных растворов, так и из содержащих смеси. Констатировано, что на адсорбции соединений, содержащих аминный/амидный азот, благоприятно сказывается окислительное модифицирование адсорбентов.

1.5. Основы описания физической адсорбции на активных углях [4]

Общая ориентация настоящей работы сопряжена с необходимостью освещения круга обстоятельств, связанных с описанием экспериментальных данных по кинетике и равновесию применительно к углеадсорбционным взаимодействиям.

Применение активных углей весьма многогранно, как в промышленных целях, так и в быту. При выборе адсорбента для решения конкретной задачи (в том числе экологической ориентации) часто необходимо располагать изотермой поглощения им целевого компонента.

1.5.1. Равновесие адсорбции

Равновесие адсорбции на активных углях различной пористой структуры часто особенно при адсорбции из газовой фазы [73] наиболее удовлетворительно описывает теория объемного заполнения микропор, разработанная и развитая в трудах Дубинина М.М. и его школы [187–189].

Согласно этой теории, изотермы адсорбции различных адсорбатов микропористыми поглотителями являются подобными [73]. Именно это

[4] Текст главы включает в себя типовые методики исследований, опубликованные в составе научной группы автора в диссертации: Зин Мое. Исследование рациональности и эффективности переработки отходов консервирования плодов манго на активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 134 с. Также в работе использованы материалы статьи и авторефератов: Поляков Н.С., Петухова Г.А. Современное состояние теории объемного заполнения микропор // ЖРХО им. Д.И. Менделеева, 1995. т. 39, № 6, с. 7–14. Волощук А.М. Кинетика физической адсорбции микропористыми адсорбентами. Автореферат дисс. докт. хим. наук. М., 1989. – 49 с. Вартапетян Р.Ш. Адсорбция молекул воды и трансляционная подвижность молекул воды и органических веществ в углеродных адсорбентах. Афторефератдисс. докт. хим. наук. М., 1995, 42 с.

положение лежит в основе общего уравнения данной теории, получившего называние уравнения Дубинина-Радушкевича [190, 191]:

$$W / W_o = \exp[-(A / \beta E_o)^2], \quad (3)$$

где W - текущая величина адсорбции, выраженная через объем жидкого адсорбтива, $см^3/г$; W_o - предельный объем адсорбционного пространства, $см^3/г$; A – дифференциальная мольная работа адсорбции (параметр, характеризующий размер микропор); β - коэффициент подобия, выражающий отношение характеристических энергий адсорбции стандартного и рассматриваемого паров; E_o – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара (обычно бензола) [73].

Применение этого уравнения предусматривает описание адсорбционного равновесия в области малых и средних относительных давлений пара целевого компонента ($p/p_s = 1 \cdot 10^{-4} \div 0{,}4$) на адсорбентах однородной микропористой структуры [73].

Более общее уравнение изотермы адсорбции на микропористых адсорбентах предложено М.М. Дубининым и И.Ф. Астаховым [73, 192]:

$$W / W_o = \exp[-(A / \beta E_o)^n]. \quad (4)$$

Предыдущее уравнение в этой связи является частным случаем последнего уравнения при n = 2.

На практике широко используют активные угли с неоднородной микропористой структурой, получаемые активированием до высоких степеней обгара (> 50 %) некоторых карбонизированных материалов [73]. Для таких адсорбентов изотермы адсорбции паров бензола хорошо аппроксимируются двучленным уравнением Дубинина-Радушкевича, учитывающим две однородные микропористые структуры с параметрами W_{o1}и E_{o1} и W_{o2} и E_{o2} [73, 193]:

$$W = W_{o1}\exp[-(A / \beta E_{o1})^2] + W_{o2}\exp[-(A / \beta E_{o2})^2]. \quad (5)$$

Именно это уравнение стало основанием для охарактеризованного выше разделения микропор на собственно микропоры и супермикропоры [73, 194].

Структурная неоднородность микропор в активных углях в целом носит непрерывный характер. Стекли Х.Ф. и Дубинин М.М., допуская образование микропор согласно случайному закону, предложили уравнение их нормального распределения по размерам [73, 195, 196]:

$$dW_o / dx = (W_o^o / \delta\sqrt{2\pi})\exp[-(x - x_o)^2 / 2\delta^2], \quad (6)$$

где W_o^o – общий объем микро- и супермикропор; δ - дисперсия, характеризующая ширину распределения пор; x_o – полуширина микропор для максимума кривой распределения [73].

Последнее уравнение в совокупности со вторым уравнением настоящего подраздела позволило получить выражение для адсорбентов с неоднородными микропористыми структурами, названное (термическим уравнением адсорбции теории объемного заполнения микропор) [73] и имеющее в интегральной форме вид:

$$W = (W_o^o / \delta\sqrt{2\pi}) \int_o^\infty \exp[(x - x_o)^2 / 2\delta^2]\exp(-mx^2A^2)\, dx. \quad (7)$$

Его интегрирование приводит к выражению, известному как уравнение Дубинина-Стекли [73]:

$$W = (W_o^o/2\sqrt{1+2m\delta^2A^2})\cdot\exp[-(mx_o^2A^2)/(1+2m\delta^2A^2)]\ x$$
$$[1+\exp(x_o/\delta\sqrt{2}\sqrt{1+2m\delta^2A^2})] \quad (8)$$

Параметр x_o последнего уравнения связан с характеристической энергией адсорбции стандартного пара (E_o) соотношением $K = E_o x_o$, где постоянную К

называют энергетической характеристикой микропор [73, 197]. Имеется ряд способов расчета величины К, входящей в это соотношение, и геометрического размера микропор [198].

Выполненными исследованиями [199, 200] установлена хорошая точность описания уравнениями теории объемного заполнения микропор изотерм адсорбции активными углями паров бензола, этилхлорида и других веществ при относительных давлениях $p/p_s = 1 \cdot 10^{-4} \div 0{,}3$ при 293 К и постоянном значении К = 10 кДж·нм/моль.

Развивая теорию объемного заполнения микропор, Поляков Н.С. и Петухова Г.А. предложили уравнение равновесной адсорбции паров, игнорирующее конкретную модель микропор [73, 201, 202]. Это уравнение включает три параметра пористой структуры и пригодно для описания равновесия адсорбции на активных углях с микропорами V-образной, щелевидной, полусферической и других видов формы.

Применительно к решению задач получения и применения адсорбентов в практике расчетов параметров микропористой структуры активных углей по полученным стандартным методом [73, 203] изотермам адсорбции ими паров бензола преимущественно используют второе, третье и шестое уравнения настоящего раздела в виде выражений [64]:

$$a = (W_o / V)[-\exp BT^2(\lg p_s/p)^2 \quad (9)$$

для активных углей с узким распределением микропор и

$$a = (W_{o1} / V)[-\exp B_1T^2(\lg p_s/p)^2] + (W_{o2} / V)[-\exp B_2T^2(\lg p_s/p)^2] \quad (10)$$

для активных углей с широким распределением микропор (где а – равновесная величина адсорбции при давлении р, ммоль/г; W_o – предельный объем адсорбционного пространства, $см^3/г$; V – мольный объем бензола (0,088 $см^3$/ммоль при 20 °С); Т – температура, К; p_s – давление насыщенного пара

бензола при 20 °С; р – равновесное давление пара бензола при 20 °С; W_{o1} и B_1 – параметры микропор; W_{o2} и B_2 – параметры супермикропор) [73].

В оперативной практике описания адсорбционного равновесия часто используют эмпирические уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха [204].

Существуют различные подходы к выводу уравнения изотермы адсорбции И. Ленгмюра (кинетический, термодинамический, статистический) [204]. Сам Ленгмюр использовал кинетический подход, рассматривая зависимость скоростей адсорбции и десорбции от степени заполнения поверхности и предположив равенство этих скоростей при наступлении адсорбционного равновесия [204].

В простейшем случае (данный вариант вывода был предложен Киселевым А.П.) [204] уравнение можно получить, рассматривая адсорбцию как квазихимическую реакцию между молекулами адсорбата и адсорбционными центрами поверхности:

$$A + B \underset{}{\overset{K}{\longleftrightarrow}} AB, \quad (11)$$

где А – адсорбционный центр; В – молекула адсорбата; АВ – адсорбционный комплекс, образующийся на поверхности адсорбента, К– константа адсорбционного равновесия.

Так как на каждом адсорбционном центре адсорбируется только одна молекула адсорбата, константу адсорбционного равновесия можно записать, следуя закону действующих масс, следующим образом (пренебрегая коэффициентами активности):

$$K = \frac{[\overline{AB}]}{[\overline{A}][B]} \quad (12)$$

Поскольку поверхностная концентрация адсорбционных комплексов ($[\overline{AB}]$) представляет собой величину адсорбции А, а концентрация свободных адсорбционных центров ($[\overline{A}]$) определяется разностью между их общим количеством ($A\infty$) и текущей величиной адсорбции, то предыдущее уравнение можно записать в следующем виде:

$$K = \frac{A}{[A_\infty - A]p}, \quad (13)$$

где р– равновесное давление адсорбата.

Выражая из этого соотношения величину адсорбции [205], получают уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра:

$$K = A_{\infty}\frac{K_p}{1+Kp}\ . (14)$$

Константа Кр приведенных уравнений характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Чем сильнее данное взаимодействие, тем выше значение этой константы.

Вторая константа последнего уравнения $A\infty$ представляет собой ёмкость мономолекулярного слоя - общее количество адсорбционных центров, отнесённое к единице поверхности или массы адсорбента.

Типичная изотерма мономолекулярной адсорбции приведена на рисунке 10.

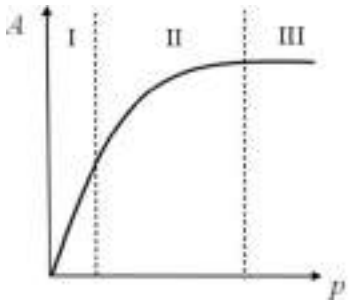


Рисунок 10 – Изотерма адсорбции Ленгмюра

Как видно из рисунка 10, на изотерме Ленгмюра можно выделить три характерных участка. В области низких давлений произведение $Kp << 1$. В таком случае величиной Kp можно пренебречь по сравнению с 1 в знаменателе уравнения Ленгмюра, что позволяет записать уравнение в виде:

$$A = A_{\infty}Kp = K_{г}p (15)$$

где $K_Г$ – константа Генри, которая определяется энергией взаимодействия адорбат-адсорбент и ёмкостью монослоя.

Таким образом, в области низких давлений уравнение Ленгмюра трансформируется в уравнение Генри, в соответствии с которым величина адсорбции линейно зависит от давления адсорбата (участок I).

Затем, по мере заполнения адсорбционных центров, рост величины адсорбции замедляется (участок II). При более высоких давлениях (участок III) $Kp >> 1$ и в знаменателе уравнения Ленгмюра можно пренебречь единицей, что указывает на полное заполнение мономолекулярного слоя, то есть

$$A \approx A_{\infty}. \quad (16)$$

Рассматриваемая форма изотермы достаточно часто наблюдается при протекании хемосорбции. При физической адсорбции такая изотерма наблюдается лишь при невысоких давлениях или при адсорбции в микропорах [205]. Поэтому уравнение Ленгмюра широко применяют и для описания хемосорбции на однородной поверхности, а также для формального описания адсорбции на микропористых материалах.

В связи с тем, что поверхность большинства адсорбентов неоднородна и адсорбция часто не ограничивается образованием мономолекулярного слоя, Г. Фрейндлих предположил, что масса адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящаяся на единицу массы адсорбента, должна быть пропорциональна равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для вещества, адсорбируемого из раствора), возведенных в какую-то дробную степень [205]. Другими словами, чем выше P и чем больше концентрация. C растворенного вещества, тем больше вещества будет адсорбироваться адсорбентом. Это положение выражается эмпирическими уравнениями

$$A = \beta P^{1/n} \text{ или } A = \beta C^{1/n}, \quad (17)$$

где A - масса адсорбированного вещества, приходящаяся на 1 г адсорбента, P - равновесное давление, C - равновесная концентрация, β и n - константы.

Константы уравнения Фрейндлиха из опытных данных определяют это уравнение (18):

$$\boxed{\lg A = \lg\beta + \frac{1}{n}\lg C} \quad (18)$$

Последнее выражение представляет собой уравнение прямой в координатах *lgA–lg C* (рисунок 11).

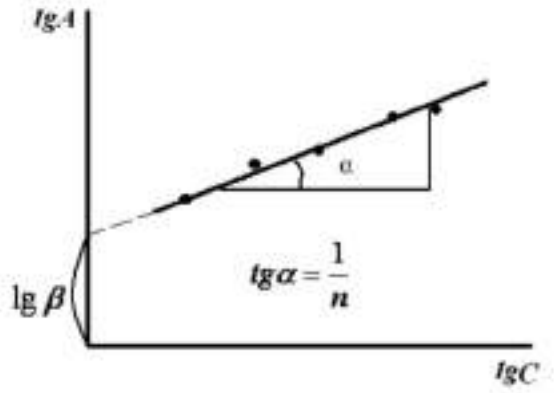


Рисунок 11 – График для нахождения констант уравнения Фрейндлиха

Экстраполяция экспериментальной зависимости до оси ординат дает отрезок, равный lgβ, а тангенс угла наклона прямой равен 1/n.

1.5.2. Кинетика адсорбции [5]

Кинетика адсорбции – раздел «физической химии, который изучает закономерности протекания адсорбции во времени. Считают, [205, 206] что при физической адсорбции скорость взаимодействия молекулы адсорбата с центром адсорбции очень велика и скорость адсорбции, особенно в пористых адсорбентах, определяется диффузией» [60, 205, 206]. Обычно рассматривают две составляющие диффузионного процесса: подвод вещества из ядра потока к внешней поверхности гранул адсорбента (или внешнююдиффузию) и миграцию молекул в пористой структуре адсорбента (или внутреннюю диффузию) [205]. Как обычно, выделяют лимитирующие стадии процесса переноса. Процесс, в котором определяющей стадией является внешняя диффузия, называют внешне-диффузионным, а процесс с определяющей стадией внутренней диффузии -

[5] В равоте использованы материалы следующих работ: Дополнительные материалы по дисциплине «Сорбционные процессы и мембранные технолгии». Владивосток, 2012. Шумяцкий Ю. И. Адсорбционные процессы: учебное пособие. - Москва: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева. 2005. С – 164.

внутри-диффузионным [205, 206]. Если коэффициенты переноса в стадиях примерно равны, процесс рассматривают как смешанно-диффузионный.

Специфику адсорбции составляет внутри-дифузионный процесс.

1.5.2.1. Внутри-диффузионная кинетика адсорбции

Экспериментальное изучение кинетики адсорбции обладает внешней простотой. Известны две схемы выполнения этого исследования. Они иллюстрированы рис. 12. Согласно первой из них (рис.12 а) гранулу «чистого» адсорбента помещают в трубочку-«перекладину» Н-образного прибора. В «стоячках» прибора двигаются потоки газа [205]. Левый, например, поток – это смесь газа-носителя и газа-метки, диффузию которого изучают. Правый поток – чистый газ-носитель [205, 206]. Метка диффундирует через гранулу и ее концентрацию измеряют на входе в левый «стоячек» (C_0) и на выходе из правого (C_1). Скорость миграции метки (Р) описывают первым законом Фика [205]:

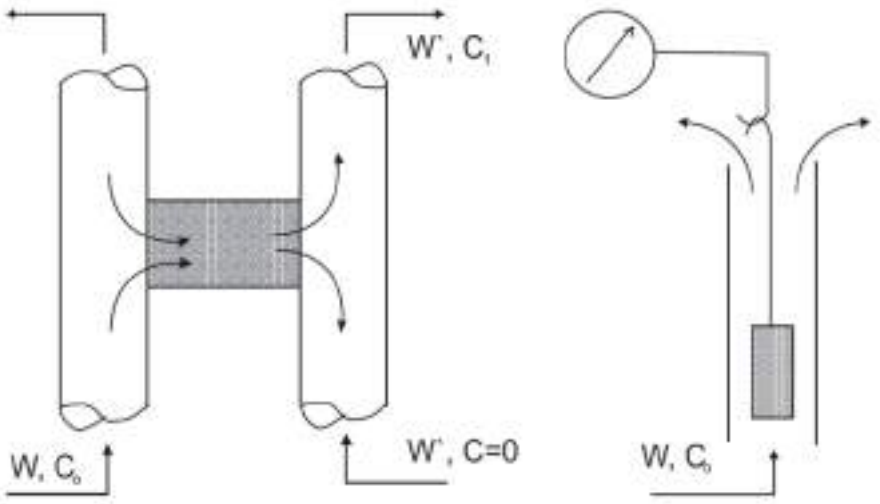
$$P = - DS (dC/dl), \text{ или } (19)$$

$$P = D_e S (dX/dl), (19\ а),$$

где D - коэффициент диффузии, выраженный в концентрационных единицах подвижной фазы, De - эффективный коэффициент диффузии, выраженный в концентрационных единицах неподвижной фазы, S – площадь гранулы, нормальная к направлению диффузии, l – координата по длине гранулы. Предполагается, что значения С и Х равновесны. Заменяя производные конечными разностями, например, $dC/dl = (C_0 – C_1)/L$, где L – длина гранулы, вычисляют D и De [205, 206]. Соотношение между ними, очевидно, такое: De = D/(dX/dC), или для линейной изотермы:

$$De = D/Г \quad (20),$$

где Г – коэффициент Генри. Размерность коэффициентов диффузии – $м^2/с$.



(а) (б)

Рисунок12 – Две установки для экспериментального изучения кинетики адсорбции [205, 206]

Недостаток схемы, приведенной на рис.12 а, заключается в том, что в опытах, выполненных по этой схеме, в сущности, измеряется коэффициент проницаемости сквозных транспортных пор в грануле. Тупиковые поры, в том числе микропоры, в которых происходит адсорбция, этой методикой не учитываются [205, 206].

Можно поступить по-другому: прикрепить, например, к коромыслу весов гранулу и поместить ее в поток несорбирующегося газа, содержащего адсорбтив в концентрации со (см. рис.12 б). Начнется процесс адсорбции –весы будут фиксировать постепенное увеличение веса гранулы. Оно будет продолжаться до тех пор, пока величина адсорбции не достигнет значения, равновесного концентрации адсорбтива в потоке [205, 206]. Обозначим текущую величину адсорбции через X, равновесную - через Xo. Тогда отношение $\gamma = X/Xo$ есть степень отработки емкости сорбента [205], а ее зависимость от времени [$\gamma = \gamma(t)$, где t - время], называемая кинетической кривой, - кинетическая характеристика процесса [206].

Математический аппарат для обработки кинетической кривой и вычисления ее параметра – коэффициента диффузии заимствован из теории теплопроводности. Процесс диффузии [205, 206] в однородное сферическое зерно

адсорбента, подобный процессу нагрева (охлаждения) однородной сферической гранулы, при тех начальных условиях, которые были названы в тексте, записывается дифференциальным уравнением, которое носит название второго закона Фика [204]:

$$\partial C/\partial t = D[\partial^2 C/\partial r^2 + (2/r)(\partial C/\partial r)] \quad (21)$$

В этом уравнении: C – концентрация адсорбата в газовой фазе гранулы адсорбента, r – текущий радиус гранулы. Решение (21) при линейной изотерме адсорбции дает следующее интегральное выражение [205]:

$$\gamma = X/Xo = 1 - (6/\pi^2)\,\Sigma(\exp(-n^2 Fo)/n^2), \quad (22)$$

где n = 1, 2, 3,… - ряд целых натуральных чисел, Fo - критерий Фурье: Fo = π2De.t/R2, R,- радиус гранулы. Имеются изящные приемы вычисления De из уравнения (22) по известным парным значениям γ и t, т.е. из кинетических кривых. Для гранул иных форм, чем сферическая, получены аналогичные соотношения [205, 206].

Определенные в ходе опытов значения D и De не вполне корректны. Они получены в предположении, что изотермы адсорбции линейны. Между тем, они, как правило, выпуклы. Адсорбция всегда идет с выделением тепла. Расчет же коэффициентов осуществляется в предположении, что процесс адсорбции изотермичен. Но самое главное – «это непригодность экспериментально измеренных коэффициентов для прямого прогнозирования переноса в других системах и условиях, чем те, которые были использованы в опытах» [205]. Чтобы такое прогнозирование оказалось возможным, необходимы модели структуры адсорбентов и модели переноса вещества в них [206].

Промышленный адсорбент содержит поры разного размера. В простейшем случае в рассмотрение следует включить адсорбирующие (микро-) и транспортные поры [205, 206]. Можно принять, что перенос вещества в микропорах характеризуется размером зоны микропористости (для цеолита – радиусом кристаллита), равным r, и эффективным коэффициентом диффузии в микропористости (первичной пористости) - De1 Перенос в транспортных порах

(во вторичной пористости) характеризуется радиусом гранулы R и коэффициентом диффузии D2 [205, 206].

Можно считать, что перенос в первичной пористости - простое явление и не носит составного характера [205]. В этом случае De1 – единственная диффузионная характеристика этого вида переноса. Для транспортных пор известны, по меньшей мере, две составляющие [206]: перенос по поверхности этих пор и перенос в их объеме. Это параллельные виды переноса и суммарный коэффициент диффузии записывается следующим образом [205]:

$$D2 = Dv + Г \bullet Des, \quad (23)$$

где Dv – коэффициент диффузии в объеме вторичных пор, Des – эффективный коэффициент диффузии по поверхности вторичных пор. Перенос в объеме вторичных пор, видимо, происходит по механизму нормальной диффузии [206], коэффициенты (Dн) которой широко представлены в литературе [205]. В значения коэффициентов надо внести поправку на порозность гранулы (ε) и извилистость каналов. Доказано, что

$$Dv=(\varepsilon/K^2)Dн, \quad (24)$$

где К – кинетический коэффицент (см. ниже).

Перенос в транспортных порах и в микропорах - последовательные виды переноса [206] и они должны суммироваться через сложение сопротивлений. Строгое определение диффузионного сопротивления отсутствует, но, по здравому смыслу, оно (Т) должно быть пропорционально времени пребывания молекул в рассматриваемой среде [204]: t1 – в адсорбирующих порах и t2 – в транспортных порах Для адсорбирующей пористости время пребывания (t1) пропорционально R^2/De, а для транспортной $t2 \sim R^2/D2$ [204, 206]. Сложение времен дает оценку общего времени пребывания в двух видах пористости (Т):

$$T = t2 + t2 \sim R^2/ D + r^2 /De1 \bullet Г \quad (25).$$

Рассматривая общее время пребывания в качестве меры диффузионного сопротивления гранул, иногда величину, обратно пропорциональную общему времени пребывания, называют кинетическим коэффициентом: КК = 1/Т [205]. Его записывают [206] в форме неразложимого комплекса $КК = (D/R^2)$, обращая

внимание, что уравнение (25) и кинетический коэффициент не содержат некоторого «общего» коэффициента диффузии и принципиально не могут его содержать. Это связано с тем, что у исследователя отсутствуют данные [206] об эффективном (кажущемся) размере гранулы с разными видами пористости, в которых протекают последовательные переносы вещества [205].

1.5.2.2. Внешне-диффузионная кинетика адсорбции

Подвод вещества из ядра потока к поверхности адсорбента описывают теми же соотношениями, какими описывают любой процесс массообмена [206] на границе «поток-стенка». Уравнения кинетики в некотором огрублении имеют вид:

$$(dX/dt) = \beta^*_{ex}\, f\, (C - C_x^*) = \beta_{ex}(C - C_x^*) \quad (26)$$

В этих уравнениях: X - величина адсорбции, г/м^3; t - время, с; C и Cx* - текущая концентрации адсорбата в потоке и концентрация, равновесная величине адсорбции [206] на поверхности раздела фаз, г/м^3; f - внешняя удельная поверхность гранул, м^2/м^3; β*ex - коэффициент внешней массоотдачи, отнесенный к единице поверхности раздела фаз, м/с; βex - коэффициент внешней массоотдачи, отнесенный к единице объема слоя, 1/с [205].

Для вычисления коэффициентов внешней массоотдачи используют критериальные уравнения вида:

$$Nu_e = A\, Re_e^m Sc^n\,, \quad (27)$$

где Re_e - модифицированный критерий Рейнольдса, вычисленный по эквивалентному диаметру прохода; Sc - критерий Шмидта и Nu_e – модифицированное число Нуссельдта [205], вычисленное по эквивалентному диаметру прохода, A, m, n – коэффициенты критериального уравнения, значения которых определяются гидродинамическим режимом [206] в зернистом слое. Граничным значениям гидродинамических режимов в зернистом слое соответствуют следующие значения критерия Рейнольдса: ламинарный режим

Re_e<2, переходной режим 2<Re_e< 30 и турбулентный режим, который реализуется при значениях критерия Рейнольдса более высоких, чем 30 [205, 206].

Информация, относящаяся к уравнениям (25) и (26), широко представлена в литературе по химической инженерии.

1.5.2.3. Смешанно-диффузионная кинетика адсорбции

Уравнение кинетики смешанно-диффузионного процесса часто записывают так:

$$(dX/dt) = \beta_o(C - C^*), \quad (28)$$

где βo – общий коэффициент массопередачи, C* - концентрация адсорбата в потоке, равновесная средней концентрации его в адсорбенте [205]. Смысл прочих параметров уравнения (28) и их размерности см. в уравнении (26).

Считают, что общий коэффициент массопередачи есть величина, обратная общему сопротивлению в системе, которое складывается из сопротивления внешней массоотдачи и сопротивления внутренней массоотдачи [205]. Для адсорбции [206] правило аддитивности сопротивлений не доказано, но на практике оно часто используется. Иногда в число сопротивлений включают сопротивление, эквивалентное продольным квазидиффузионным эффектам. Так называют факторы, понижающие эффективность массообмена из-за неидеальной структуры потока в зернистом слое адсорбента. Уравнение [205, 206] аддитивности сопротивлений записывают в виде:

$$(1/\beta_o) = (1/\beta_{ex}) + (1/\beta_{in}) + (1/\beta_d), \quad (29)$$

где β_{in} – кажущийся коэффициент внутренней массоотдачи, β_d - коэффициент массоотдачи, эквивалентный продольно-диффузионным эффектам. Размерности всех коэффициентов уравнения (29) – 1/с.

Очень часто адсорбционный процесс длится долго. Доказывается, что при больших временах (Fo = 1 и более), когда всеми слагаемыми уравнения (23), кроме первого, можно пренебречь, общее время пребывания адсорбата в грануле и коэффициент внутренней массоотдачи связаны примерным соотношением,

которое носит название уравнения Глюкауфа [205, 206]. В записи, ориентированной на использование уравнения (23), оно имеет вид:

$$\beta_{in} = 15 /T = 15(D/R^2) \qquad (30).$$

Это соотношение позволяет оценить второе слагаемое уравнения (29).

При «ленгмюровской» изотерме адсорбции для сопротивления, обусловленного продольно диффузионными эффектами [205, 206], справедливо следующее уравнение:

$$(1/\beta d) = D^*/W^2 , \qquad (31)$$

где W – скорость потока, D*- коэффициент продольной диффузии, вычисляемый по справочным данным и значениям критериев Рейнольдса и Шмидта.

1.6. Природоохранные проблемы Мьянмы, требующие использования углеродных адсорбентов

Современная Мьянма представляет собой аграрную страну с постепенно развивающейся индустрией, многоукладной экономикой и низким уровнем производства. Субтропический климат Мьянмы и богатая почва благоприятствуют выращиванию более 60 сельскохозяйственных культур, от риса и сахарного тростника в центральном поясе до овощей в более умеренных зонах на севере. Пахотные земли составляют около четверти всей территории страны, примерно половину из которых в настоящее время обрабатывают вследствие их доступности [207]. Около двух третей населения страны продолжает зарабатывать на жизнь землей. Поскольку сельское хозяйство является основой экономики Мьянмы и в нем работает наибольшее количество населения, развитие современной механизированной аграрной промышленности до последнего времени было одним из главных приоритетов правительства. Сельскохозяйственный сектор обеспечивает 37,8 % ВВП и на него приходится от 25 до 30 % экспортных поступлений. Основной сельскохозяйственной продукцией Мьянмы является рис, на который приходится примерно 60 % общей

площади обрабатываемых земель страны и примерно 97 % всего производства продовольственного зерна по весу.

В настоящее время компания MARCO – Myanmar Agribusiness Public Company Limited производит лучший рис и продает его не только в регионе, но и экспортирует в зарубежные страны, такие как Япония, страны Европы, Индонезия, Китай, страны Африки и Среднего Востока под торговой маркой MJ.Rice, качество которой контролируют по стандарту Японии. Экспорт риса компанией в 2018-2019 финансовом году составил более 3,48 млн. т [208].

Большая часть сельскохозяйственных отходов и побочных продуктов, связанных с лесоповальными работами, разделкой и механической обработкой древесины, не имеет достойного применения и, по существу, выбрасывается, а практикуемые в настоящее время процедуры их утилизации носят бессистемный характер, представляя в ряде случаев существенные угрозы для окружающей среды.

Наряду с этим Мьянма обладает минеральными ресурсами мирового класса (содержащими, в частности, такие ценные металлы, как золото, серебро, медь, никель, свинец, цинк и олово), имеющими значительный потенциал для обеспечения высокой прибыли горнодобывающих компаний, желающих вложиться в экономику Мьянмы. Существующие горнодобывающие предприятия включают медный рудник Monywa (МонЯва) и никелевый - TagauunTaung (ТагууТайнг) [209].

Комплекс по добыче меди и свинца в МонЯва (Monywa), состоящий из рудников Летпадаунг (LaPadaung), Сабетаунг (SabelTaung) и Кисинтаунг (KyaeSinTaung), является крупнейшим в Мьянме предприятием по добыче меди. С ним сотрудничают китайская компания WanbaoMining и правительство Мьянмы.

Ряд отчетов организаций гражданского общества выражает опасения по поводу затрагивающей местные сообщества деградации окружающей среды, обусловленной деятельностью компании, занимающей 2746 га земель возле 30 сел. Плохо контролируемое воздействие производств компании на окружающую

среду привело к серьезным последствиям для здоровья и средств к существованию людей, проживающих в близлежащих населенных пунктах [210, 211]. Так как рудник расположен в пойме реки Чиндвин (ChinDwin) - районе, подверженном землетрясениям и наводнениям, последние могут привести к разливу токсичных отходов горнодобывающей промышленности.

Среди таких негативных воздействий задокументирован разлив содержимого хвостохранилища в ноябре 2015 года, когда горнодобывающие отходы хлынули на поля деревни ВетХме (WatMee) и уничтожили на них посевы. Пробы почвы, взятые на этих полях в 2016 г, свидетельствуют о повышенном содержании металлов, особенно мышьяка, меди и свинца [210]. Ущерб здоровью и окружающей среде наносится не только из-за названного рудника и неадекватного обращения с отходами, но и из-за выбросов завода по производству серной кислоты, являющегося частью комплекса МонЯва. Таким образом, из-за этого горнодобывающего предприятия тысячи людей сталкиваются с риском потенциального ущерба окружающей среде и здоровью [210].

Приведенный пример загрязнения окружающей среды индустриальным предприятием в сегодняшней Мьянме отражает лишь отчетливо фиксированный случай, хотя образование отходов, сбросов и выбросов сопровождает деятельность и многочисленных производств страны иной ориентации. Для развивающейся Мьянмы решить эту проблему без государственной поддержки практически весьма трудно, что связано, в частности, с серьезными затратами на реализацию практикуемых в мировой практике технологий обработки сточных вод и газовых выбросов, основанных на использовании наряду с рядом химических реагентов пористых углеродных абсорбентов, включая активированные угли. Адсорбция с применением активированного угля названа Агентством по охране окружающей среды США (USEPA) в качестве «одной из лучших доступных технологий борьбы с загрязнением окружающей среды» [81, 212].

Значительная стоимость этих адсорбентов на мировом рынке и наличие в Мьянме широкой сырьевой базы в виде растительных отходов обусловливают

необходимость, прежде всего, (экспериментальной оценки целесообразности использования наиболее масштабных представителей последних для получения таких адсорбентов, ориентированной в перспективе на возможную реализацию) [70] их собственных производств, обеспечивающих целевую продукцию пониженной себестоимости.

1.7. Выводы

Выполненный аналитический обзор доступных источников информации наряду со сведениями, охарактеризованными в разделе Введение, позволяет сформулировать наиболее значимые для настоящей работы выводы в виде следующих позиций:

- функционирующие многочисленные производства развивающейся экономики Мьянмы сопровождают разнообразные сбросы и выбросы, требующие глубокой очистки и обезвреживания, реализуемых в мировой практике с использованием преимущественно дорогостоящих и практически не производимых в стране активных углей;

- наряду с этим Республика Союз Мьянма располагает крупнотоннажными ресурсами отходов растительного сырья различных видов и солидными запасами ископаемых углей, сосредоточенными более чем в полутора десятках разведанных отечественных месторождений, что, судя по литературным данным, может представлять серьезную базу для получения названных адсорбентов различного качества;

- однако сведений о пригодности, в частности, имеющихся в стране залежей ископаемых углей для производства углеродных адсорбентов в доступных источниках информации автором не обнаружено, что вероятно связано с исключительно энергетическим использованием углей эксплуатируемых разрезов;

- свойства углеродных адсорбентов, получаемых из ископаемых углей, зависят от их природы и качества;

- в зависимости от типа ископаемого угля получение на его основе активного угля может требовать различных приемов парогазовой и химической активации наряду с соответствующим оборудованием;

- ископаемые угли, пригодные для коксования, обладают способностью спекаться при нагревании, негативно сказывающейся на качестве получаемых углеродных адсорбентов, что требует упразднения этой способности;

- среди приемов термохимической активации каменноугольного сырья с целью получения активных углей для решения проблем экологической ориентации формирование необходимых параметров их пористой структуры часто обеспечивают использованием гидроксидов щелочных металлов и ряда иных реагентов;

- для оценки удельной поверхности и иных структурно-адсорбционных показателей получаемых адсорбентов, определяющих их эксплуатационные и технические характеристики, наиболее широко используют методы, основанные на анализе изотерм низкотемпературной адсорбции ими азота (с использованием уравнений БЭТ, Дубинина-Радушкевича, Дубинина-Астахова, Ховарда-Ковазое), а также ряд широко применяемых средств оперативного контроля результатов осуществляемых экспериментальных исследований.

1.8. Задачи исследования

На основании цели исследования, анализа литературных источников и сформулированных выводов, основные задачи можно представить в следующем виде:

- проведение экспериментальной оценки химических, физических и петрографических характеристик образцов поставленных ископаемых углей из месторождений Мьянмы с целью выявления потенциальной пригодности в качестве сырья для получения углеродных адсорбентов и выполнение термографических исследований этих материалов для установления особенностей их деструкции и целесообразных границ термического воздействия при пиролизе;

- выявление рациональных условий пиролитической обработки подготовленных к исследованиям образцов ископаемых углей и активации полученных карбонизированных продуктов пиролиза водяным паром как ключевых термических стадий наиболее доступной к реализации в условиях Мьянмы технологии парогазовой активации используемого сырья;

- обоснование рациональных значений управляющих параметров переработки образцов каменных углей методом химической активации с использованием различных активаторов;

- оценка побочных продуктов изученных термических переделов ископаемых углей;

- выявление сопоставительной эффективности применения полученных адсорбентов в решении задач очистки и обезвреживания производственных выбросов и сбросов;

- ориентировочная технико-экономическая оценка разработанной технологии углеродных адсорбентов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ [6]

2.1. Карбонизация угольных концентратов

Процессы карбонизации окисленных концентратов каменных углей исследованы в работе на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 13.

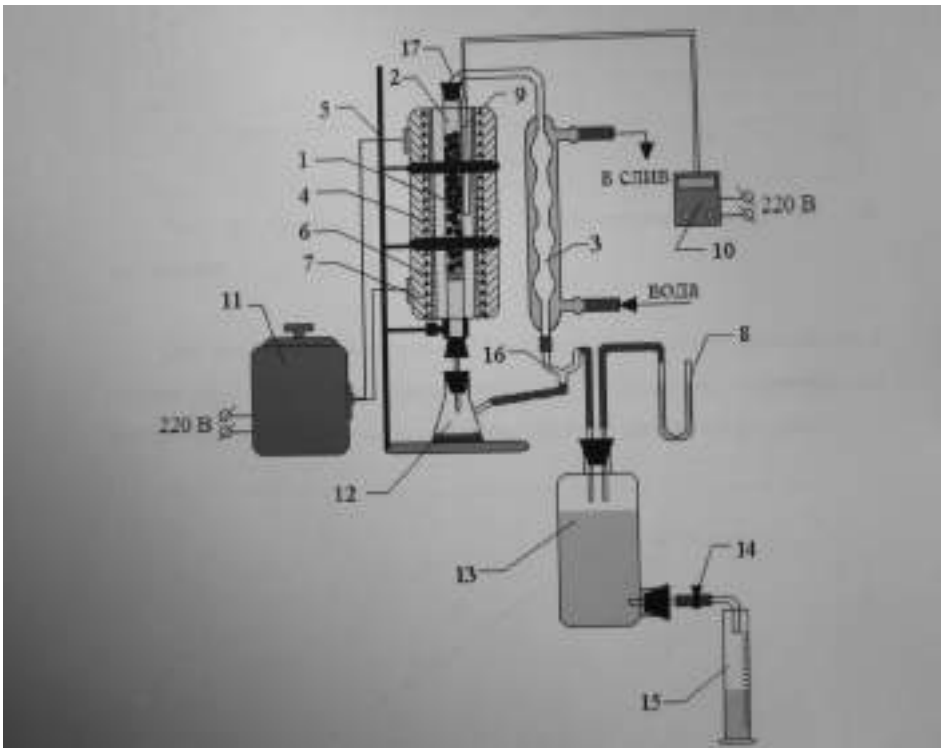


Рисунок 13 – Схема экспериментальной установки изучения процессов карбонизации сырьевых угольных концентратов

При выполнении эксперимента навеску (1) зерен образца ископаемого угля массой около 30 г засыпали на опорную сетку в кварцевый трубчатый реактор (2) длиной 70 и внутренним диаметром 3,2 см, снабженный пришлифованными кварцевыми крышками со штуцерами. Реактор помещали в закрепленную на

[6] Текст главы включает в себя типовые методики исследований, опубликованные в составе научной группы автора в диссертациях: Со Вин Мьинт. Переработка скорлупы орехов кокоса республики Мьянма в активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 212 с. Зин Мое. Исследование рациональности и эффективности переработки отходов консервирования плодов манго на активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 134 с. Также использованы материалы книги: Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. – 526 с.

штативе (5) вертикальную керамическую трубчатую электрическую печь (4) высотой 40 и внутренним диаметром около 6 см, имеющую нихромовую обмотку (6), питаемую через ЛАТР вручную согласно имеющейся калибровке, и асбестовую теплоизоляцию (7) [73]. Температуру внутри печи в зоне карбонизации контролировали хромель-алюмелевой термопарой (9), подключенной к милливольтметру (10).

Испытуемый образец нагревали [73] со скоростью 10 ºС/мин до 750 ºС и выдерживали в течение 1 часа при этой температуре. Результирующие пиролиз пары и газы термического разложения сырья отводили через штуцер верхней крышки реактора (17) и пластиковый шланг в водяной холодильник (3), снабженный в противоположной его части отделителем (16) и приемником (12) конденсата, соединенным посредством пробки со штуцером, пластикового шланга и штуцера нижней пришлифованной крышки реактора с его внутренней полостью. Несконденсированные газы пиролиза направляли в частично заполненную водой бутыль-аспиратор (13), снабженную резиновой пробкой с двумя штуцерами, манометром (8) и нижним тубусом с краном (14), посредством которого из аспиратора периодически сливали в мерный цилиндр (15) воду, поддерживая равенство уровней рабочей жидкости в обоих коленах манометра (8) и избегая тем самым избыточного давления в системе, оценивая таким образом объем неконденсирующихся газов пиролиза.

Все оборудование установки смонтировано внутри секции лабораторного вытяжного шкафа.

По завершении процесса и остывании реактора полученный карбонизат извлекали и взвешивали. Исходя из масс навески до (m_1) и после (m_2) карбонизации, устанавливали выход целевого продукта: (m_2 / m_1)·100 %.

Для примерной оценки материального баланса процесса карбонизации измеряли объем и путем взвешивания массу конденсата, аккумулированного в сборнике (12), а также суммарный объем слитой из бутыли-аспиратора (13) воды, принимая его равным объему выделившихся неконденсируемых газов [73].

2.2. Активация карбонизатов водяным паром

Переработка карбонизатов, полученных из продуктов окисления концентратов ископаемых углей, на активные угли методом активации водяным паром изучена на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 14.

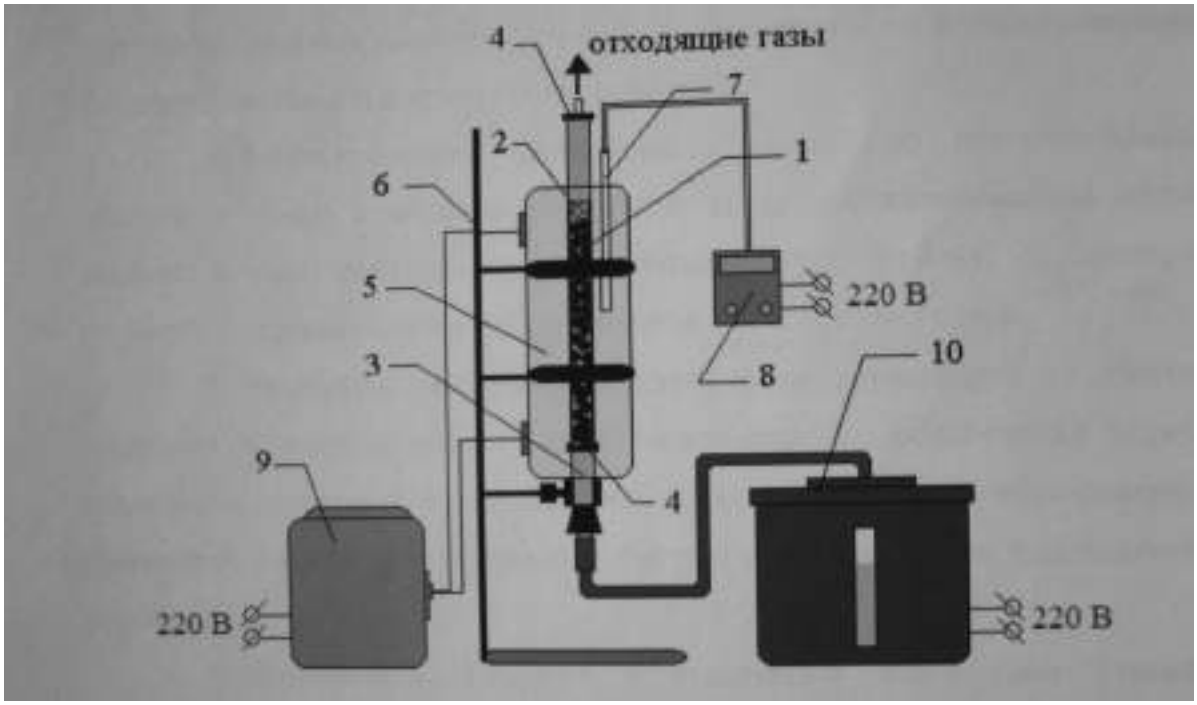


Рисунок 14 – Схема экспериментальной установки изучения процессов активации карбонизатов водяным паром

Навеску (1) зерен карбонизата массой около 20 г засыпали на выполненную из свернутой полоски латунной сетки опору в трубчатый кварцевый реактор (2) высотой 70 и внутренним диаметром 3,2 см, снабженный пришлифованными крышками со штуцерами и помещенный в вертикальную керамическую трубчатую электрическую печь высотой 40 и диаметром 6 см, фиксированную на штативе (4). Печь снабжена обмоткой (спиралью) из нихромовой проволоки (5) и асбестовой теплоизоляцией (6). Температуру в печи регулировали лабораторным автотрансформатором (9) посредством имеющейся его калибровки и контролировали посредством термопары (7), подключенной к милливольтметру (8). Водяной пар с заданным расходом направляли в реактор через короткий теплоизолированный резиновый шланг и штуцер верхней крышки реактора из

парогенератора (10), паропроизводительность которого была предварительно калибрована по числу его электронагревателей (ТЭНов), включенных в работу [73].

Активацию изучали с целью установления лучшего по качеству целевого продукта – активного угля и рациональных условий ее реализации. С этими целями сначала провели эксперименты при скорости нагрева испытуемого карбонизата 10 °С/мин. до 900 °С и подачей с 300 °С в реактор водяного пара из расчета 10 г на 1 г целевого продукта. Затем, выбрав из полученных образцов наилучший, руководствуясь совокупностью показателей его пористой структуры и поглотительной способности, определяли рациональные величины интенсивности нагревания соответствующего карбонизата, задавая интенсивности его нагрева 5 и 15 °С/мин., удельного расхода водяного пара, фиксируя его на уровне 5 и 15 г/г, и конечной температуры процесса, нагревая названный образец до 750 и 950 °С [73].

По завершении процесса и остывании реактора полученный активный уголь извлекали и взвешивали. По массам навески до (m_1) и после (m_2) активации карбонизата устанавливали выход (величину обгара) активного угля: (m_2 / m_1)·100 % [73].

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

Конструкцию и существо эксплуатации экспериментальной установки исследования кинетики и равновесия в системе «ПВС – активный уголь» иллюстрируют информация рис. 2.3 и его описание. Согласно рис. 16, воздух, нагнетаемый компрессором 1, разделяли на два потока, расходы которых оценивали посредством калиброванных реометров 2 и 5. Поток реометра 2 насыщали парами бутанола в насытителе («гуське») 4, после чего смешивали в заданном отношении с чистым воздухом из реометра 5 в устройстве 6,

обеспечивая таким образом результирующий поток с необходимым значением p/ps [73].

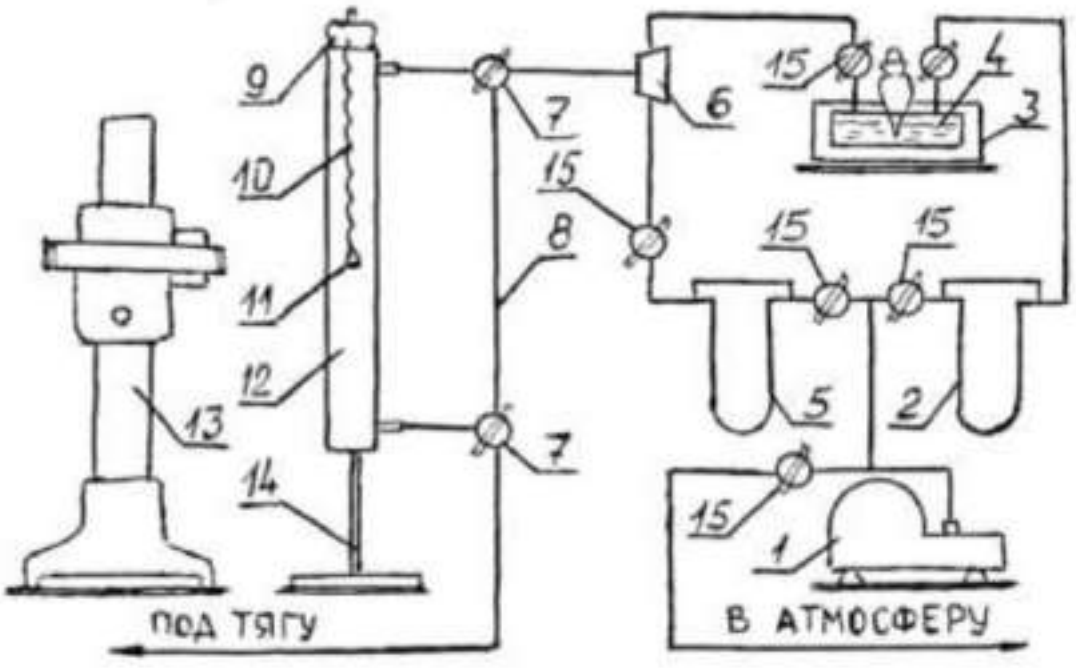


Рисунок 15 – Схема установки для исследования кинетики и равновесия адсорбции паров летучих органических растворителей из их ПВС:

1 –компрессор воздушный; 2, 5 – реометр; 3 – сосуд для термостатирования; 4– насытитель; 6 – смеситель; 7 – трехходовой кран; 8 – байпасная магистраль; 9 – крышка реактора; 10 – кварцевая спираль; 11 – корзинка с навеской адсорбента; 12 – трубчатый проточный адсорбер; 13 – катетометр; 14 – штатив; 15 – запорный кран [73].

В качестве реактора в установке использован проточный трубчатый адсорбер с одетой на внутренний крючок его крышки загнутым концом кварцевой спиральной пружиной, представляющей собой высокочувствительные предварительно тарированные микровесы. На нижний загнутый конец пружины своим ушком надета корзиночка, выполненная из тонкой латунной проволоки, в которую помещали 2-3 зерна испытуемого адсорбента [73]. Смешивание потока ПВС осуществлялось одновременным поворотом трёхходовых кранов 7, после чего его направляли в реактор, фиксируя момент начала эксперимента. Насыщение адсорбента парами бутанола вызывало определённое растяжение кварцевой пружины, которое фиксировалось при помощи катетометра. Через

заданные интервалы времени поток ПВС с помощью поворота трёхходовых кранов перенаправляли по байпасной линии под вытяжку, одновременно останавливая секундомер. После стабилизации положения пружины в реакторе катетометром фиксировали новое положение оконечности её крючка. Затем трёхходовыми кранами вновь перенаправляли поток ПВС в реактор, одновременно включая секундомер. Указанные действия повторялись до полного насыщения адсорбента, признаком чего служило прекращение растяжения пружины в двух–трёх последних измерениях [73].

2.4. Термографические исследования

Для изучения характера поведения использованного в работе сырья и твердых продуктов его термической переработки при воздействии возрастающей температуры использован дериватограф Q-1200 фирмы МОМ (Будапешт, Венгрия) [73]. На этом приборе выполнен комплекс исследований, связанных с нагреванием образцов названных материалов с интенсивностью 9°С/мин в защитной атмосфере азота и с произвольным доступом воздуха к тиглю с испытуемым материалом. Прибор обеспечивал возможность одновременной в течение 100 мин фиксации для испытуемого образа текущих значений массы (ТГ), скорости сокращения массы (ДТГ), температуры (Т) и тепловых превращений (ДТА) по отношению к инертному веществу − прокаленному при высокой температуре (> 1200 °С) порошку Al_2O_3. Детали проведенных термографических испытаний и результаты их обработки освещены ниже с привлечением информации работ [73, 213]. Испытания, выполненные в воздушной атмосфере, позволили ориентировочно констатировать влияние несанкционированного доступа кислорода в реакторы пиролиза сырья и активации водяным паром его целевого продукта.

2.5. Контакт и разделение фаз при адсорбционной обработке сточных вод и изучении выщелачивания в воде углеродных материалов

Взаимодействие углеродсодержащих материалов с дистиллированной водой и образцами сточных вод с территории ОАО «Москокс» осуществляли путем настаивания, перемешивания и в ряде случаев фильтрования через слой зерен этих материалов с периодическим отбором проб жидкой фазы на анализ [81]. Условия выполнения этих исследований освещены ниже для соответствующих экспериментов [81].

2.6. Аналитические определения [7]

2.6.1. Оценка пористой структуры

Пористую структуру исследуемых углеродных материалов при массовых определениях оценивали с привлечением метода «молекулярных щупов», используя расчетные показатели объема сорбирующих пор V_s при поглощении ими при комнатной температуре насыщенных паров H_2O, CCl_4, C_6H_6 эксикаторным методом [298], кипячения в воде навесок адсорбентов при установлении величин их суммарной пористости по воде V_Σ, поглощения йода и красителя метиленового голубого (метиленовой сини) из их растворов [67] (в отдельных случаях привлечен метод низкотемпературной адсорбции азота [60, 298]).

Адсорбционную ёмкость углеродных поглотителей по воде, четырёххлористому углероду и бензолу определяли количеством адсорбированного насыщенного пара, отнесённым к навеске угля. Имеются отличные от эксикаторного приемы определения этих величин [67, 298].

[7] Текст главы включает в себя типовые методики исследований, опубликованные в составе научной группы автора в диссертациях: Со Вин Мьинт. Переработка скорлупы орехов кокоса республики Мьянма в активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 212 с. Наинг Линн Сое. Переработка отходов древесины железного дерева в активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019 – 150 с.

Определения суммарного объема пор V_Σ выполнены в соответствии с [67] и стандартом [214, 298]. Навеску частиц материала объемом 10±0,1 $см^3$ засыпали через воронку в стеклянную коническую колбу, добавляя затем в нее 100 $см^3$ дистиллированной воды. Содержимое колбы кипятили в течение 15±1 минут, после чего доводили до исходного объема дистиллированной водой и охлаждали суспензию до комнатной температуры, орошая с наружи стенки колбы водопроводной водой [298]. Поле этого содержимое колбы выливали, избегая потерь, в воронку Бюхнера с уложенным на ее дне бумажным фильтром и, включив секундомер, обезвоживали навеску при разрежении 60±5 мм. рт. ст. По истечении трех минут отключали вакуум, быстро и избегая потерь ссыпали частицы навески с поверхности фильтра и взвешивали их в течение не более трех минут с момента отключения вакуума с погрешностью, не превышающей 0,01 г. Суммарный объем пор V_Σ (в $см^3/г$) вычисляли по формуле $V_\Sigma = (m_1 – m) / m\rho$, где m и m_1 – массы (в г) соответственно сухого и влажного материала, ρ - плотность воды, принятая равной 1 $г/см^3$ для любой комнатной температуры до 35 ^oC. За результат испытаний принимали (среднее арифметическое значение двух параллельных определений при условии, что расхождение между ними при доверительной вероятности 0,95 не превышало 4 % относительно меньшего значения) [298].

Йодное число представляет собой количество молекулярного йода, адсорбированное навеской пористого углеродного поглотителя из водного раствора йода заданной концентрации [298]. Существует прямая зависимость между йодным числом и удельной поверхностью активированного угля. Атомный радиус йода 0,136 нм, йонный радиус (для I^-) 0,206 нм, молекула двухатомна, длина связи 0,266 нм [215]. Йод можно рассматривать как «молекулярный щуп» с размером молекул около 0,5 нм [216, 298]. Следовательно, по величине поглощения йода можно судить о наличии в адсорбенте микропор с эффективными диаметрами более 0,5 нм и выделяемых иногда супермикропор с эффективными диаметрами 0,7-1,6 нм [88] (согласно [60] о наличии микропор с эффективными диаметрами 0,6-1,5 нм) [298].

Сорбционная активность по йоду оценена в работе в соответствии с [217]. При выполнении каждого из определений навеску высушенного угля массой 1 г, взятую с погрешностью не более 0,002 г, помещали в коническую колбу и добавляли туда 100 мл 0,1 н раствора йода. Колбу закрывали пробкой и взбалтывали ее содержимое через каждую минуту в течение 30 минут, после чего оставляли колбу в спокойном состоянии на 5 минут. Затем из колбы с осветленным раствором йода отбирали пипеткой, избегая увлечения частиц угля, 10 мл раствора и титровали его 0,1 н раствором тиосульфата натрия до слабой желтой окраски. После этого прибавляли 1 мл 0,5 % раствора крахмала и продолжали титрование до обесцвечивания раствора, фиксируя объем израсходованного на титрование раствора [298]. Параллельно проводили холостой опыт. Для этого брали пипеткой 10 мл 0,1 н раствора йода и титровали их 0,1 н раствором тиосульфата натрия так же, как осветленный раствор йода, замечая объем υ_o раствора, потраченного на титрование [298].

Сорбционную активность А (в %) испытуемого угля по йоду вычисляли по формуле $A=(\upsilon_o-\upsilon)\cdot К\cdot 0{,}0127\cdot 100\cdot 100/10\cdot m$, где υ_o и υ – объемы точно 0,1 н раствора тиосульфата натрия (в мл), пошедшие на титрование 10 мл соответственно исходного 0,1 н раствора йода и осветленного испытуемым углем раствора йода; К – поправочный коэффициент для нормальности 0,1 н раствора тиосульфата натрия; 0,0127 – масса (в г) йода, соответствующая 1 мл точно 0,1 н раствора тиосульфата натрия; m – навеска сухого активного угля, г. За результат принимали среднее арифметическое двух параллельных определений при условии, что расхождение между ними не превышало 5 % [298].

Адсорбция метиленового голубого– количество миллиграммов красителя, поглощённое одним граммом активированного угля из раствора этого красителя. Размер молекулы метиленового голубого – 1,5 нм [60]. Показатель адсорбции метиленового голубого позволяет судить о поверхности активированного угля, образованной порами с диаметром более 1,5 нм [218], то есть о содержании мезопор, имеющих большие размеры – 1,5-50 нм [298].

Существо методики определения способности активного угля к осветлению раствора метиленового голубого сводилось к следующему [68, 298]. Подлежащий испытанию уголь, высушенный при 110±3 °С в течение 3 ч, в количестве ~0,1 г взвешивали с точностью до 0,01 г и помещали в колбу с притертой пробкой емкостью 50 мл, прибавляли из бюретки 10 мл 0,15 %-ного водного раствора метиленового голубого (ГОСТ 5801-53) и взбалтывали в течение 5 мин. Если первые 10 мл этого раствора не обесцвечивались в течение 5 мин, то изначально в колбу заливали 5 мл названного раствора. Если же указанные первые 10 мл обесцвечивались, то в колбу продолжали прибавлять раствор метиленового голубого по 1 мл до не исчезающей в течение 5 мин синей окраски раствора [298].

Осветляюшую способность угля [298] вычисляли в процентах к условно принятой величине осветляющей способности такого угля. 0,1 г которого обесцвечивает 20 мл 0,15 %-ного водного раствора метиленового голубого. Осветляюшая способность такого угля условно принята за 100 %. Для расчета осветляюшей способности Е (в %) использовали формулу Е = 5n, где n – объем раствора метиленового голубого (в мл), обесцвеченный навеской испытуемого угля в 0,1 г; 5 – коэффициент (100/20). Осветляюшую способность вычисляли с точностью до 1 %. За результат принимали среднее из двух параллельных определений при расхождении, не превышающем 5 %.

Суммарное содержание микро- и мезопор обеспечивает углям адсорбционную поверхность [219, 298].

2.6.2. Определение содержания влаги

Влагосодержание исследуемых материалов оценено в работе согласно стандарту [220, 298].

При выполнении каждого определения в предварительно высушенные и взвешенные с точностью до 0,0002 г стеклянные бюксы с крышками брали навески образца массой около 1 г. Бюксы с навесками и крышками помещали в разогретый до 105-110 °С сушильный шкаф и высушивали навески при этих

температурах в течение 1 часа. Затем бюксы закрывали крышками, вынимали из шкафа, охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивали. Содержание влаги W (в %) определяли по формуле $W = (m_1 – m_2)·100 / (m_1 – m)$, где m, m_1 и m_2 – массы (в граммах) соответственно пустого бюкса с крышкой, а также бюкса с крышкой и навеской перед высушиванием и после него. За конечный результат принимали среднее арифметическое двух параллельных определений при условии расхождения между ними не более 0,3 % для продуктов с влажностью до 10 %, 0,4 и 0,5 % для продуктов с влажностью 1–25 и 25–30 % соответственно [298].

2.6.3. Определение сухого и прокаленного остатков

Сухим остатком называют твердый продукт выпаривания и последующей сушки при 105 °С предварительно профильтрованной сточной воды [221]. При выполнении определений такую воду в фарфоровой чашке в объеме 200 мл выпаривали досуха на водяной бане и высушивали остаток в сушильном шкафу до постоянной массы при 105 °С. Содержание x сухого остатка (в мг/л) находили по выражению $x = (a – b)·1000/V$, где a – масса чашки с сухим остатком, мг; b – масса пустой чашки, мг; V – объем анализируемой сточной воды, мл [298].

При установлении прокаленного остатка сухой остаток в фарфоровой чашке прокаливали в муфельной печи при ~600 °С до постоянной массы, периодически охлаждая его в эксикаторе и взвешивая. Для вычисления его содержания в сточной воде использовали то же выражение, в котором величина a представляла собой массу чашки с прокаленным остатком [298].

2.6.4. Определение зольности

Зольностью является масса твёрдого неорганического остатка, образующегося после сгорания образца угля. Ее выражают в % от массы испытуемого образца. Зольность является качественной характеристикой

содержания в угле органических и неорганических веществ [298]. Как правило, зольность обратно пропорциональна количеству органических соединений в образце. Определяют зольность прокаливанием навески угля в фарфоровом тигле при заданной температуре в электрической муфельной печи. Данные определения осуществлены в работе, руководствуясь требованиями стандарта [222].

Для проведения каждого определения в два тигля, предварительно прокаленных и взвешенных с точностью до 0,0002 г, помещали по примерно 1 г растертого в порошок образца. Тигли с навесками ставили на под холодной (или нагретой до 300 °С) муфельной печи в зону устойчивой температуры 800±25 °С. Область этой зоны определяли предварительно при полном накале муфельной печи. Затем закрывали дверцу муфельной печи и, постепенно увеличивая температуру в ее рабочем пространстве, прокаливали образец при 800±25 °С в течение 2-2,5 часов. Затем тигли с зольным остатком вынимали из печи и охлаждали сначала на воздухе в течение 5 минут, а затем в эксикаторе, после чего тигли взвешивали с точностью до 0,0002 г [298].

Зольность X в процентах вычисляли по формуле $X = (m \cdot 100 \cdot 100) : [m_1(100 - x_1)]$, где m – масса остатка после прокаливания, г; m_1 – масса навески образца, взятая для испытания, г; x_1 – содержание влаги в испытуемой пробе, %. За результат испытания принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до 0,1 %, при условии расхождения между параллельными определениями зольности одной пробы не более 0,2, 0,3 и 0,4 % для материалов с зольностью соответственно до двух, пяти и десяти процентов [298].

2.6.5. Определение насыпной плотности

При определении насыпной плотности зернистых материалов считают, что занимаемый их навеской объём включает объём пор, трещин внутри частиц угля и объём пустот между ними. Существующий стандарт [223], регламентирующий определение этого показателя, в работе не использован, так как требует наработки

в условиях лаборатории значительного объема материала (120-140 мл на одно испытание). По этой причине «насыпную плотность углеродных материалов (в г/л) определяли (с точностью до 0,1 г) по разности масс пустого градуированного цилиндра рабочим объемом 10 $см^3$ и его же, заполненного до уровня верхней риски при постукивании о стенку карандашом высушенными при 105 ^oC до постоянной массы зернами угля» [70]. В качестве результата принимали «среднее арифметическое значение трех определений при условии, что расхождение между определениями не превышало 1,5 % абс. от среднего арифметического значения» [70].

2.6.6. Определение прочности при истирании

Оценки прочности исследуемых материалов при истирании проведены в работе с использованием прибора МИС-60-8 и сита № 10 в соответствии с методикой, охарактеризованной в работах [60, 70].

2.7. Особенности оценки результатов выполненных измерений и их достоверность

Точность выполненных в работе [70] измерений и определений, связанных в основной их массе с операциями взвешивания на аналитических весах, продиктована точностью охарактеризованных выше аналитических методик, большинство которых представляет собой государственные стандарты и находит широкое использование в исследовательской практике химических лабораторий, что априорно предопределяет достаточно высокую надежность получаемых результатов. Экспериментальные результаты, отражающие выход целевых продуктов и охарактеризованные ниже, представляют собой средние арифметические величины определений, осуществленных в трёх однотипных операциях, последовательно выполненных в идентичных условиях. Расхождения в этих определениях находились в пределах ~0,2-12,5 % [298].

Следует отметить относительную приближенность определяемых величин сухих остатков, так как при высушивании остатка гидрокарбонаты могут превращаться в карбонаты с выделением CO_2 и H_2O [224], а содержание органических примесей ограничено таковыми, имеющими температуры кипения заметно выше 105 °С, нелетучими с водяным паром и не разлагающимися при указанной температуре [298].

Определенную условность, размер которой в работе не оценен в силу ряда существенных трудностей, имеет допущение равенства суммарного объема слитой из бутыли-аспиратора воды объему неконденсирующихся газов, выделяющихся в процессе карбонизации сырьевых материалов [298].

ГЛАВА 3. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ ДОСТУПНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МЬЯНМЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПАРОГАЗОВОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ

Республика Союз Мьянма – тропическая страна, климат и уникальные природные ресурсы которой потенциально обеспечивают возможность производства названных адсорбентов весьма качественным и дешевым растительным сырьем. Ресурсы последнего весьма обильны в виде, в частности, крупнотоннажных отходов разделки древесины плотных пород и разнообразных остатков выращивания и переработки пищевых (кормовых) и технических сельскохозяйственных культур [225]. Относительно существенной эффективности использования с указанной целью многих их разновидностей свидетельствуют многочисленные публикации [226-233]. Вероятную значимость в этом плане могут представлять и ископаемые угли отечественных месторождений, находящихся в различных территориальных районах Мьянмы (в стране разведано 16 месторождений с общими запасами 258 млн. т), и среди них те, прежде всего, разработку которых для нужд государства осуществляют открытым способом [234, 298]. На месторождении Калейва, в частности, извлеченный из раздробленного пласта экскаватором уголь передают на мобильный сортировочный агрегат, установленный непосредственно в забое и производящий разделение угля на товарные фракции, часть которых загружают в закрываемые контейнеры, перемещаемые мостовым краном на склад. Основная масса добытого угля используется в качестве топлива для производства электроэнергии. Кроме того, часть идет на металлургическое производство, для получения кокса, который используется в доменных печах для выплавки чугуна.

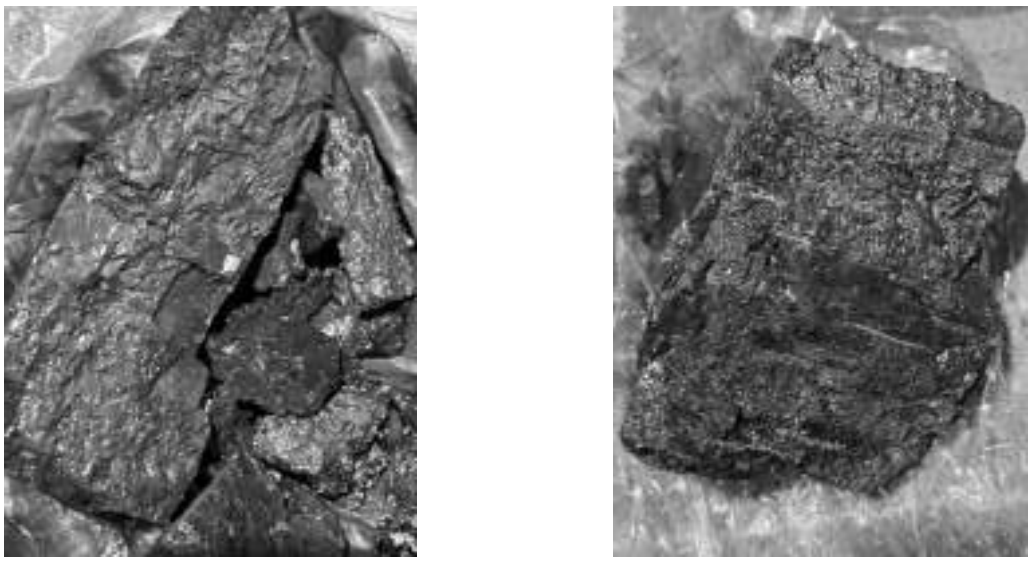
Наряду с этим многочисленные сайты интернета и централизованно изданные каталоги, например [88, 235-237], свидетельствуют о промышленном производстве ряда марок активных углей на базе разнообразных видов ископаемого каменноугольного сырья [234, 298]. Следует подчеркнуть

практическое отсутствие в Мьянме каких-либо производств углеродных адсорбентов вообще, кроме широко распространенного получения угля-сырца на основе скорлупы кокосовых орехов, обычно используемого в качестве домашнего топлива. Единственным исключением является компания «Rectangle Co., Ltd», производящая с целью экспорта с использованием японской техники на фабрике в г. Зейявадди (район Таунгнгу) активный уголь преимущественно из бамбука в количестве 20-30 т в год. [238, 240].

В то же время «динамичный рост производства в современной Мьянме сопряжен с увеличением проблем защиты окружающей среды от токсичных выбросов и сбросов её предприятий, практически лишенных глубокой очистки из-за значительной стоимости углеродных адсорбентов на мировом рынке» [234, 298]. Эти обстоятельства обусловливают целесообразность исследований, сопряженных с оценкой возможности и рациональности получения активных углей на базе, в частности, ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит, как наиболее перспективных в связи с имеющимся в настоящее время комплексом обстоятельств преимущественно экономического плана.

3.1. Экспериментальное обоснование потенциальной пригодности сырья для производства углеродных адсорбентов

Наиболее общее представление о представительных образцах ископаемых углей указанных месторождений (рисунок 16), как о возможном сырье для получения названных адсорбентов и области термического воздействия на них обычно обеспечивает совокупность методов химического, петрографического и термического анализов.



(а) (б)

Рисунок 16 – Внешний вид образцов ископаемых углей месторождений Калейва (а) и Тиджит (б)

3.1.1. Петрографические исследования сырья

Выполненная оценка данной ориентации изначально основана на установлении в лаборатории физико-химии углей Горного института НИТУ МИСиС некоторых петрографических показателей ископаемых углей, указывающих на характер их сырьевой пригодности для обеспечения поставленной цели.

Проведенный петрографический анализ включал определение мацерального состава и произвольного показателя отражения витринита согласно стандартным методикам [240, 241] для аншлиф-брикетов, приготовленных в соответствии с [242].

Для полученных проб выполнен петрографический анализ – определение мацерального состава и произвольного показателя отражения витринита. Оценка этих показателей проведена по стандартным методикам определения мацерального состава [243] и произвольного показателя отражения витринита в масле [244].

Определение мацерального состава и произвольного показателя отражения витринита выполнено на аншлиф-брикетах, подготовленных по [245]. При этом для изготовления брикетов использован метод холодной заливки, заключающийся в смешивании навески угля с эпоксидной смолой и уплотнении полученной смеси в вакуумной камере. Пробы измельчали до крупности менее 1 мм, затем отбирали представительные навески массой 2-3 г и помещали в пластиковые формочки. Далее в формочки заливали эпоксидную смолу (изготовитель ООО Суперпласт, Россия) и помещали в вакуумный импрегнатор (изготовитель Struers, Дания). После затвердевания эпоксидной смолы брикеты извлекали из формочек и подготавливали рабочую поверхность на шлифовально-полировальном станке (изготовитель Struers, Дания) с использованием абразивных веществ – корундовых порошков для шлифовки и алмазных суспензий для полировки.

Далее проведено определение необходимых характеристик согласно стандартным методикам. Для определения мацерального состава использована масляная иммерсионная среда; анализ проведен при общем увеличении х600 с использованием микроскопа отраженного/проходящего света Olympus BX51 с дополнительным программным обеспечением Lucia Vitrinite [244]. Образец помещали на предметный столик, наводили фокус и начинали отсчет. Всего на каждом образце проведено 500 измерений. Значение произвольного показателя отражения витринита также определено в масляной иммерсионной среде при названных общем увеличении микроскопа и общем количестве измерений на каждом образце. Измерение показателя отражения осуществлено на мацералах группы витринита с выбором для замера участков без дефектов, трещин и включений минералов или других мацералов.

Результаты определения мацерального состава и значений произвольного показателя отражения витринита для образцов углей названных месторождений согласно присвоенным в лаборатории номерам (№ 276 - Тиджит, № 277 - Калейва) приведены в таблицах 13-18.

Таблица 13 – Петрографический состав и показатель отражения витринита проб №№ 276 и 277

№ пробы	*Vt*, %	*Sv*, %	*I*, %	*L*, %	∑*OK*, %	$R_{o,r}$, %	СКО макс.
276	89,5	3,8	4,4	2,2	7	0,425	0,056
277	92,1	2,4	4,1	1,4	6	0,598	0,101

где *Vt* – объемная доля мацералов группы витринита, *Sv* – объемная доля мацералов группы семивитринита, *I* – объемная доля мацералов группы инертинита, *L* – объемная доля мацералов группы липтинита, ∑*OK* – содержание фюзенизированных компонентов на чистый уголь (эти показатели рассчитаны/определены по [243], $R_{o,r}$ – значение произвольного показателя отражения витринита в масле, определенное по [244].

Таблица 14 – Содержание витринита в пробах №№ 276 и 277

№ пробы	№ измерения	объемная доля мацералов группы витринита			
		измеренная величина *Vt*, %	среднее значение *Vt*, %	расхождение в лаборатории	расхождение по [236]
276	1	90,3	89,5	1,6	4,0
	2	88,7			
277	1	93,5	92,1	2,8	4,0
	2	90,7			

Таблица 15 – Содержание семивитринита в пробах №№ 276 и 277

№ пробы	№ измерения	объемная доля мацералов группы семивитринита			
		Sv по результатам измерения, %	среднее значение *Sv*, %	расхождение в лаборатории	расхождение по [236]
276	1	3,2	3,8	1,2	3,0
	2	4,4			
277	1	1,2	2,4	2,4	3,0
	2	3,6			

Таблица 16 – Содержание инертинита в пробах №№ 276 и 277

№ пробы	№ измерения	объемная доля мацералов группы инертинита			
		I по результатам измерения, %	среднее значение *I*, %	расхождение в лаборатории	расхождение по [236]
276	1	3,6	4,4	1,6	3,0
	2	5,2			
277	1	4,5	4,1	0,9	3,0
	2	3,6			

Таблица 17 – Содержание липтинита в пробах №№ 276 и 277

№ пробы	№ измерения	объемная доля мацералов группы липтинита			
		L по результатам измерения, %	среднее значение *L*, %	расхождение в лаборатории	расхождение по [236]
276	1	2,8	2,2	1,2	3,0
	2	1,6			
277	1	0,8	1,4	1,2	3,0
	2	2,0			

Таблица 18 – Значение произвольного показателя отражения в масле для проб №№ 276 и 277.

№ пробы	№ измерения	Значение произвольного показателя отражения витринита в масле					
		$R_{o,r}$ по результатам измерения, %	СКО по результатам измерения	среднее значение $R_{o,r}$, %	СКО макс.	расхождение в лаборатории	расхождение по [237]
276	1	0,422	0,056	0,425	0,056	0,005	0,02
	2	0,427	0,036				
277	1	0,597	0,101	0,598	0,101	0,001	0,02
	2	0,598	0,083				

Рефлектограммы (гистограммы произвольного показателя отражения витринита в масле) приведены на рисунках № 17-20.

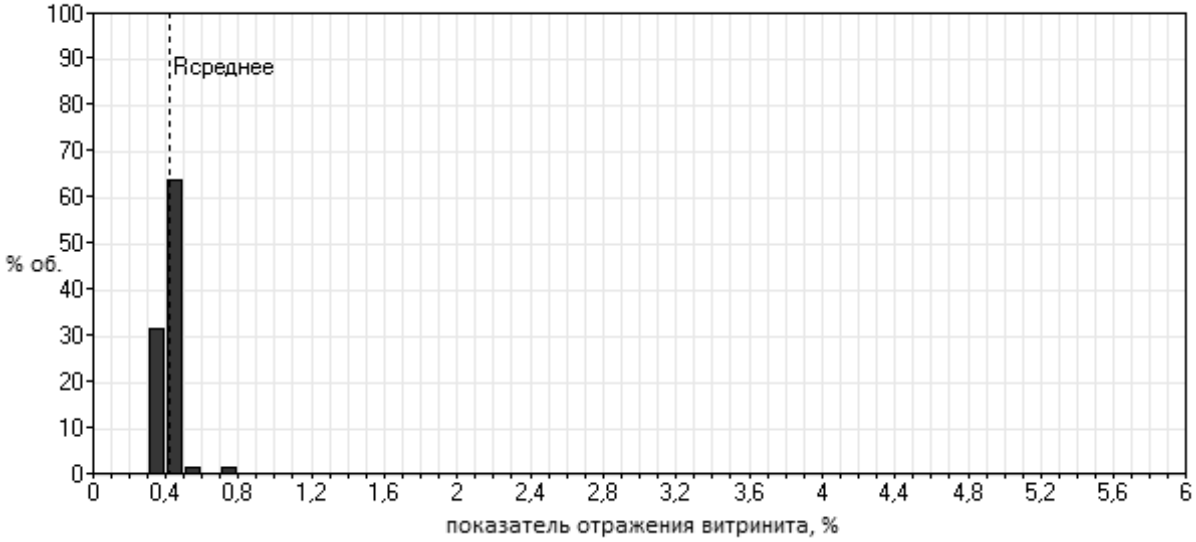


Рисунок 17 – Рефлектограмма пробы 276 (измерение 1)

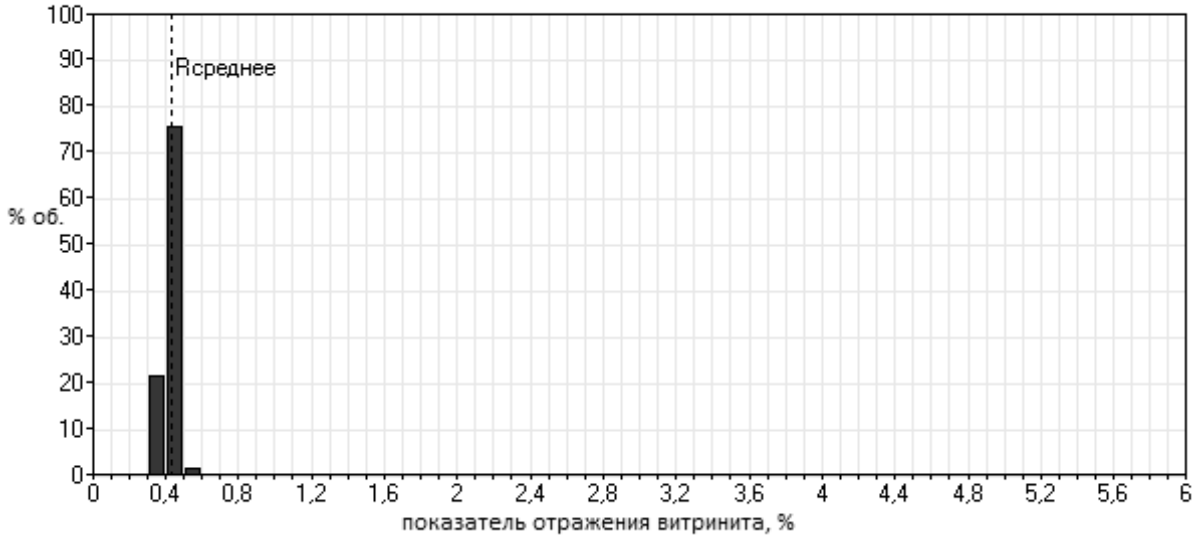


Рисунок 18 – Рефлектограмма пробы 276 (измерение 2)

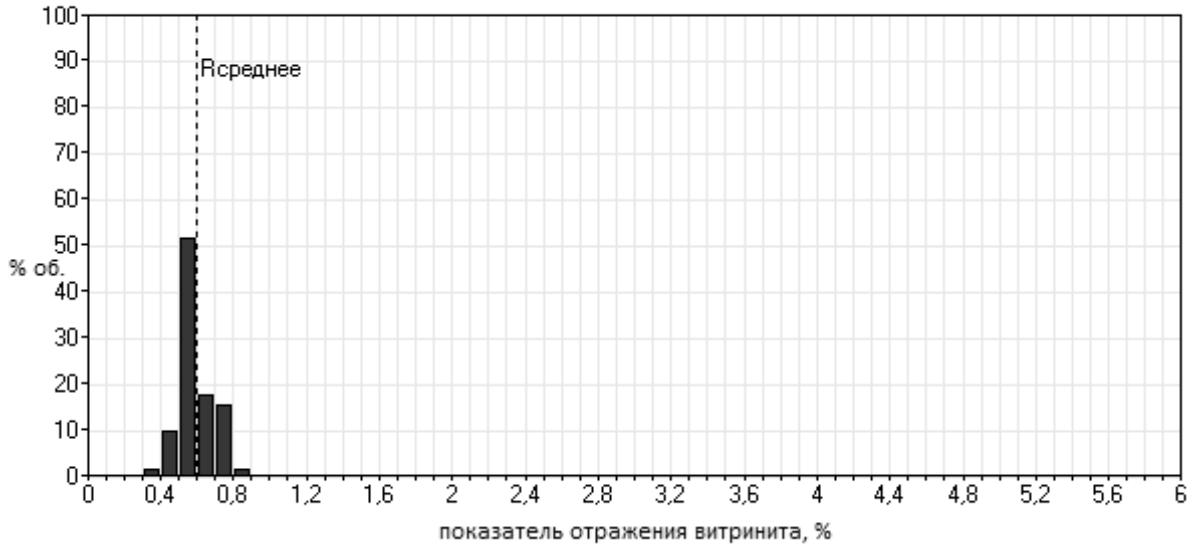


Рисунок 19 – Рефлектограмма пробы 277 (измерение 1)

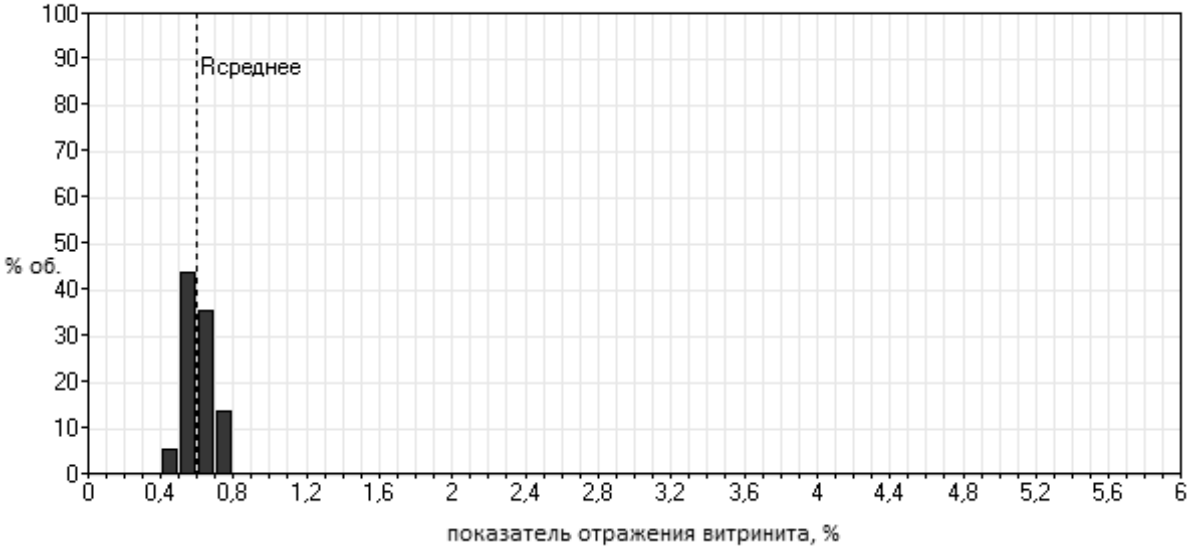


Рисунок 20 – Рефлектограмма пробы 277 (измерение 2)

Микрофотографии проб представлены на рисунках №№ 21-24.

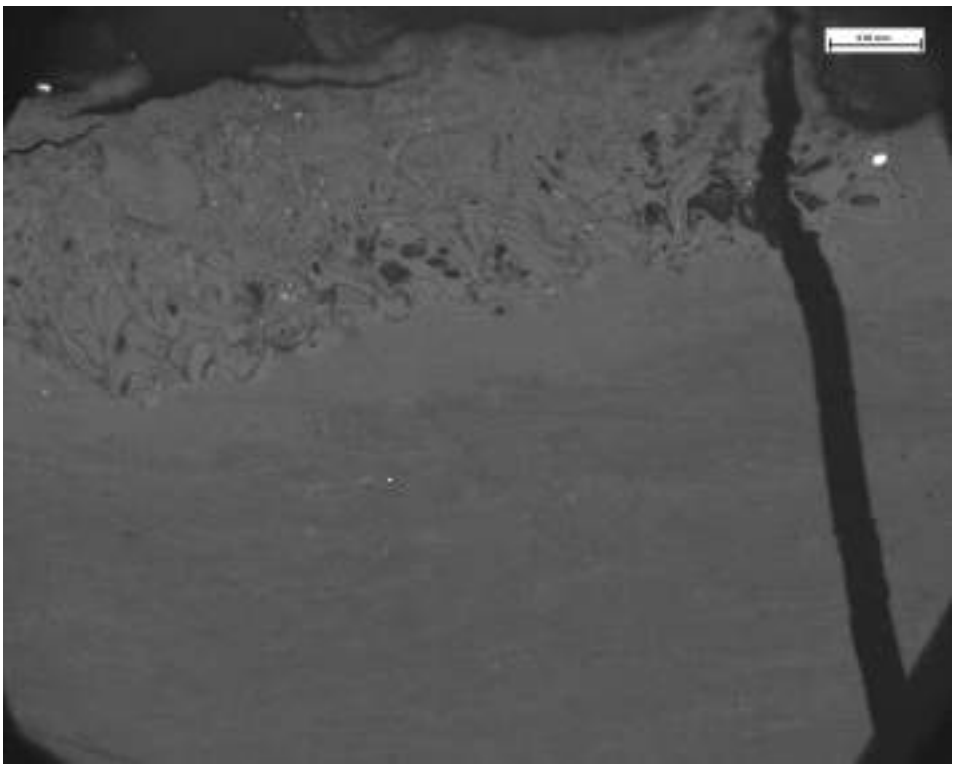


Рисунок 21 – Проба 276, витринит (коллинит) и суберинит

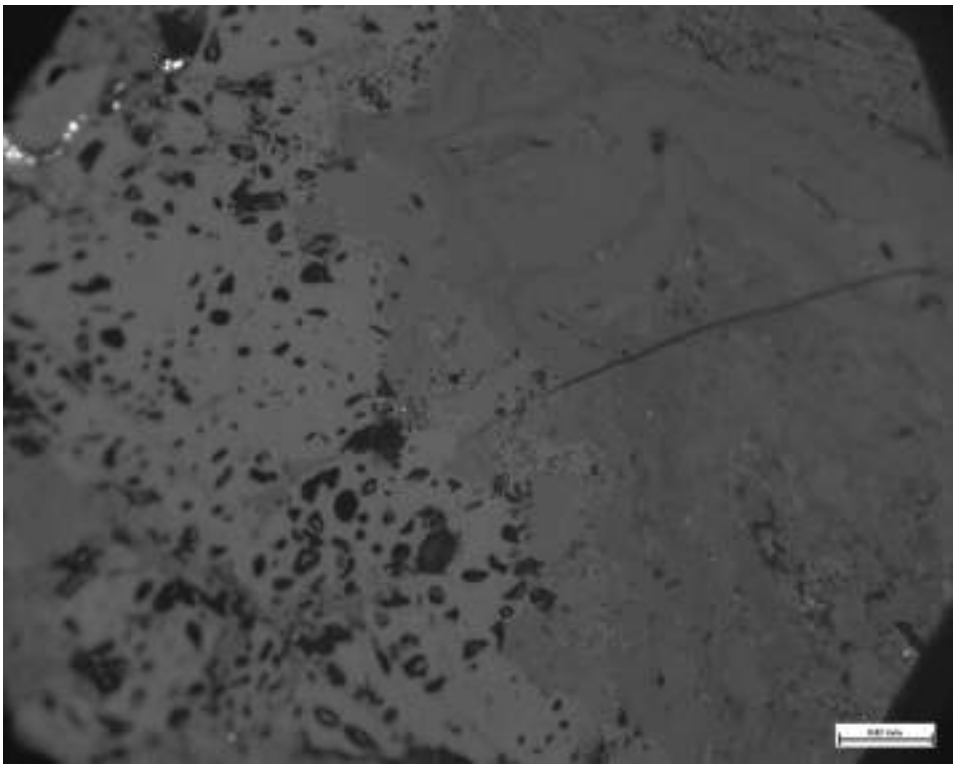


Рисунок 22 – Проба 276, инертинит и витринит

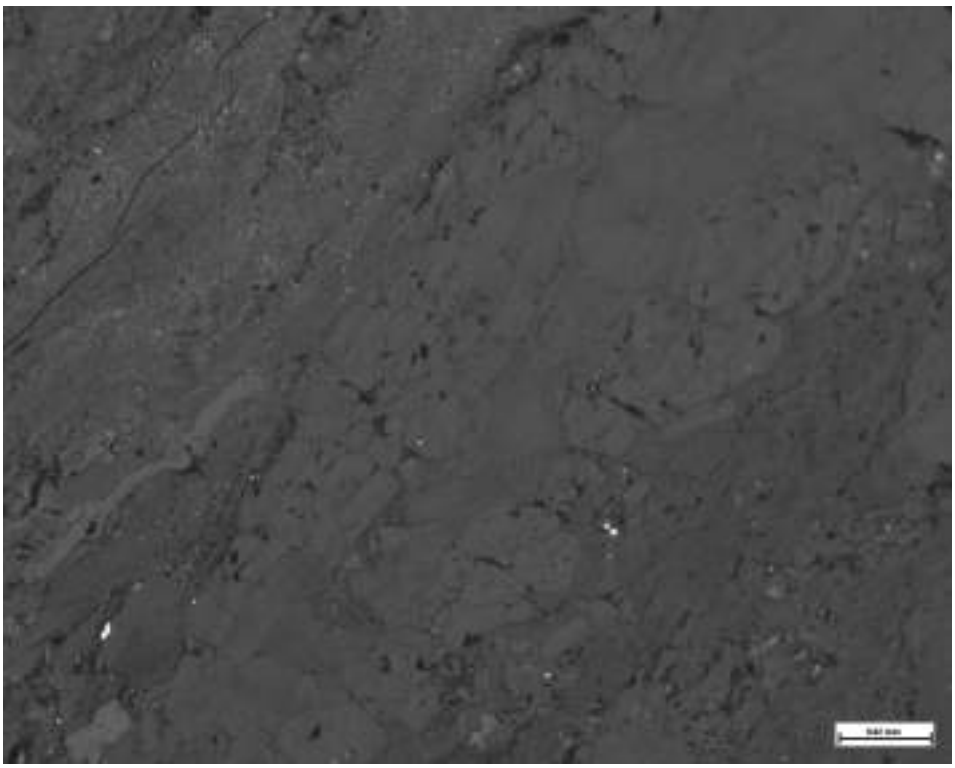


Рисунок 23 – Проба 277, витринит (телинит)

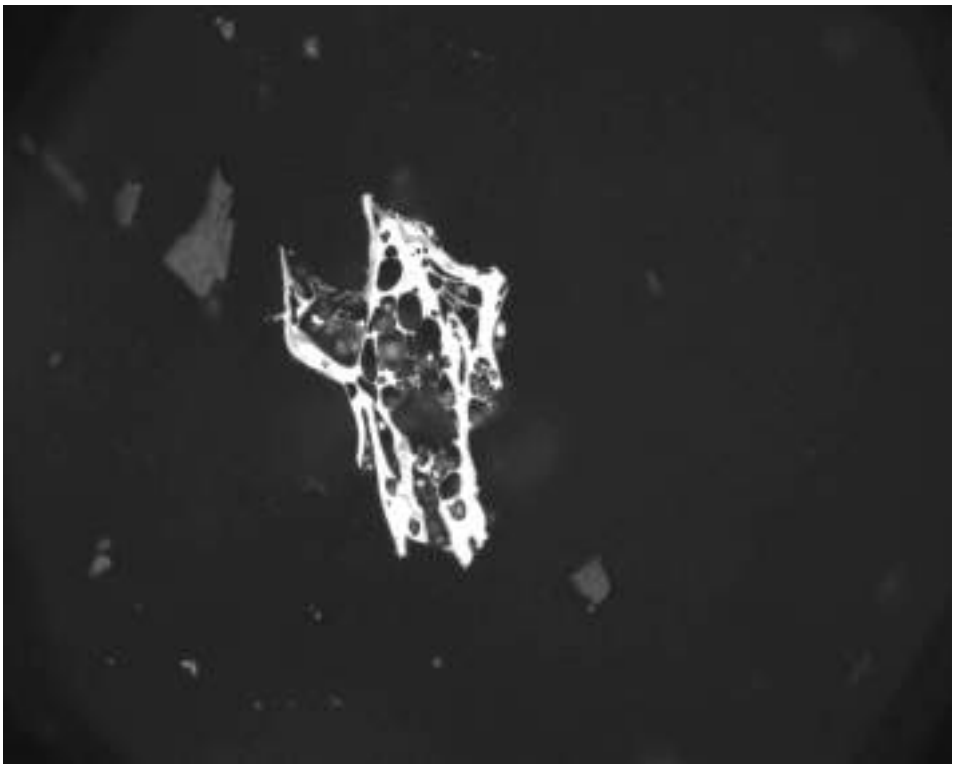


Рисунок 24 – Проба 277, инертинит

Мацералы группы витринита в пробе № 276 представлены преимущественно коллинитом в виде отдельных участков, либо в составе суберинита. Инертинит представлен в основном крупными участками с неповрежденной структурой клеточных стенок, либо в виде отдельных зерен.

Липтиниты представлены преимущественно кутинитом, а также в виде суберинита – вещества с хорошо сохранившейся клеточной структурой, стенки клеток которого образует липтинит, а внутриклеточное пространство заполняет витринит. Проба № 277 в целом имеет те же микропризнаки, однако телинита (витринита, сохранившего клеточную структуру) в этой пробе больше, а инертинит присутствует также в виде мелких обломочных фрагментов. В пробах углей имеются включения пирита, размер которых составляет от 1 до 10 мкм.

Следует подчеркнуть, что использование соответствующих стандартам петрографических методов исследования твердых горючих ископаемых позволяет определение качества угля по окисленным его пробам, так как ни количественный петрографический состав, ни признаки метаморфизма микрокомпонентов при естественном окислении не изменяются. Таким образом, охарактеризованные экспериментальные данные, опубликованные в работах [246, 247], позволяют констатировать достаточно надежную перспективность выполнения исследований по использованию ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит для производства активных углей.

3.1.2. Термографичкские исследования сырья

Оценка пригодности ископаемых углей месторождений Тиджит в качестве сырья для производства товарной продукции в виде коксов, полукоксов, углеродных адсорбентов и ряда других материалов [248, 249]. Практически важную предварительную информацию для осуществления такой оценки обеспечивает использование термического анализа представительных образцов названного сырья [250]. Данные такого анализа, выполненного в защитной атмосфере при программированном равномерном нагревании образцов до высоких температур, ориентировочно указывают на целесообразные границы температурного воздействия на исследуемое сырьё при его пиролизе.

Результаты такого анализа представительного образца угля месторождения, находящегося в районе г. Тиджит, полученные с использованием дериватографа

Q-1200 венгерского производства (фирма МОМ, г. Будапешт) при его нагревании с интенсивностью ~9 °С/мин до ~900 °С, иллюстрируют термограммы, представленные на рис. 25.

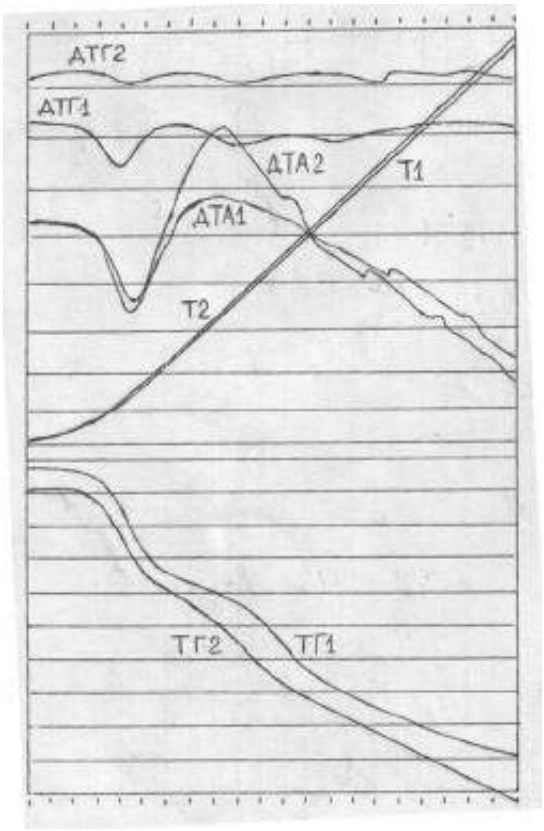


Рисунок 25 – Термограммы ископаемого угля месторождения Тиджит в атмосферах азота (1, навеска 767,3 мг) и воздуха (2, навеска 737,5 мг)

Опыты проведены с порошком частиц угля фракции менее 1 мм в токе баллонного азота повышенной чистоты и в условиях ограниченного доступа воздуха при названной интенсивности нагревания образца до указанных температур. Чувствительность гальванометров ДТГ и ДТА составляла 1/10. Размер шкалы ТГ термограмм составляет 500 мг.

Данные термограмм образца угля месторождения Тиджит свидетельствуют, что потеря образцом массы в атмосфере азота (~21 мг или 2,74 %), очевидно связанная с удалением влаги, происходит в интервале температур ~40-105 °С. Выше ~105 °Ссогласнокривой ТГ1 интенсивность потери образцом массы вплоть

до ~185 °С максимальна и составляет ~90 мг или 11,73 %. На участке ~185-280 °С она резко сокращается, соответствуя убыли в размере ~32,5 мг или 4,24 %. В интервале температур ~280-420 °С убыль массы (~37,5 мг или 4,89 %) вновь ускоряется, а затем вплоть до 850 °С прогрессивно и плавно замедляется, составляя ~215 мг или 28,02 %. Таким образом, в результате четырехступенчатой деструкции образец теряет ~396 мг или 51,61 % своей массы. Остаток же в тигле, остывшем в атмосфере стесненного доступа воздуха, представляет собой визуально сократившие начальные размеры крупинки и пыль. Он составил ~301,8 мг или 39,33 % начальной массы образца, свидетельствуя о высокой (более 50 %) усадке итогового материала, приобретшего в верхнем слое содержимого тигля прибора серо-коричневый цвет продуктов озоления, хотя в нижних его слоях имеющего черный цвет. Разница между потерей массы образца, констатированной по его остаточному весу в остывшем тигле прибора, и таковой, фиксированной кривой ТГ1 термограммы, составляет 465,5-396=69,5 мг, что указывает на продолжающийся процесс деструкции раскаленного остатка материала при его остывании в печи дериватографа.

Кривая ДТГ1, имеющая отклонения вниз от основной линии с достаточно четко выраженными минимумами при ~120, 400 и 595 °С, подтверждает охарактеризованный выше четырехступенчатый характер термической деструкции испытуемого образца.

Табл. 19 количественно более четко, чем рисунок 10, характеризует потери массы испытанного образца при температурах, кратных 100 °С.

Таблица 19 – Потери массы образцом ископаемого угля месторождения Тиджит (Δ, % от начальной) в зависимости от температуры (t, °С) в атмосфере азота

t	100	200	300	400	500	600	700	800	~900
Δ	2,6	15,0	19,5	29,3	34,4	43,0	47,5	50,1	54,7

Выраженные в процентах величины потери массы образца сопоставимы с таковыми при его же термическом окислении. Весьма скромные по массе остатки

последнего светло-черные сыпучие крупицы, для защитной атмосферы их цвет серо-черый. Эти же данные указывают на необходимость жесткого контроля герметичности пиролитического реактора при экспериментальном изучении термической переработки характеризуемого отхода в атмосфере паров и газов, обусловленных собственной деструкцией. При этом наиболее целесообразно проведение исследований пиролитического разложения характеризуемого сырья при температурах не ниже 400 °С и, вероятно, в области выше ~500 °С с ожидаемым выходом целевого продукта, не превышающим ~66 % по массе. Следует подчеркнуть, что область температур в интервале 400-600 °С и достаточно близких к нему весьма характерна для пиролиза с указанной целью широкого круга ископаемых углей [73].

Кривая ДТА1 демонстрирует в интервале температур от комнатной до ~180 °С существенный эндотермический эффект с четким минимумом при ~150 °С, перекрываемый также существенным и имеющим абсолютный максимум при ~350 °С экзотермическим превращением в области ~180-500 °С. Нисходящая ветвь этого экзотермического эффекта имеет слабый перегиб при ~480 °С и плавно трансформируется в районе ~500 °С в эндотермическое превращение, продолжающееся до конца испытания и характеризующееся рядом перегибов при ~610, 620, 720, 760 и 815 °С. Совокупность охарактеризованных фактов позволяет констатировать, что область термического воздействия на образец в температурном интервале ~20-500 °С связана с удалением влаги и наиболее летучих продуктов его термической деструкции, приводящим к более глубокому обуглероживанию обрабатываемого материала. При температурах выше ~500 °С имеют место эндотермические превращения остатка с повышенным содержанием углерода, приводящие к его дальнейшему обезлетучиванию и, вероятно, формированию пористой структуры [57].

Состояния ограниченного (стесненного) доступа воздуха в находящийся в тигле прибора порошок характеризуемого образца существенно меняют картину термоокислительного распада по сравнению с пиролитической деструкцией.

Кривая ТГ2 демонстрирует небольшую убыль массы практически с началом нагревания образца, приводя к ее потере в размере ~5 мг (~0,68 %) к ~75 °С, когда распад приобретает максимальную интенсивность, составляя к ~170 °С еще ~90 мг (~12,2 %). На участке ~170-280 °С интенсивность потери массы несколько падает (убыль соответствует ~40 мг или ~5,42 %), а в интервале ~280-440 °С вновь возрастает, обеспечивая убыль массы в размере ~120 мг (~16,27 %). В области ~440-490 °С скорость убыли веса прогрессивно замедляется, обусловливая потерю еще ~40 мг (~5,42 %), а затем демонстрирует до конца нагревания линейную интенсивность потери массы в размере ~170 мг (~23,05 %). Таким образом, в данном случае образец характеризует шестиступенчатая деструкция, в результате которой он теряет ~465 мг или 63,05 % своей массы. Остаток же в тигле, остывшем в атмосфере стесненного доступа воздуха, также представляет собой крупинки несколько сократившихся размеров и пыль. Он составил ~148,6 мг или 36,05 % начальной массы образца, демонстрируя высокую (около 75 %) усадку материала, приобретшего в верхнем слое грязно-бежевый цвет продуктов окисления, но ниже также сохранившего черный цвет. Разница между остаточной массой образца по данным кривой ТГ1 термограммы и его массой в остывшем тигле прибора составляет 272,5-148,6=123,9 мг (16,8 %), свидетельствуя о продолжающейся при остывании раскаленного остатка его деструкции.

Кривая ДТГ2 фиксирует ряд отклонений вниз от основной линии в соответствии с охарактеризованными изменениями кривой ТГ2.

Табл. 20 показывает потери массы испытанного образца при температурах, кратных 100 °С.

Таблица 20 – Величины потери массы ископаемого угля (Δ, % от начальной) в зависимости от температуры (t, °С) в условиях ограниченного доступа воздуха

t	100	200	300	400	500	600	700	800	~900
Δ	6,8	14,9	21,0	32,2	42,0	46,8	52,9	59,7	69,2

Выраженные в процентах величины потери образцом массы сопоставимы с таковыми при его термическом окислении. Весьма скромные по массе остатки последнего это светло-черные сыпучие крупицы, для защитной атмосферы их цвет серо-черый. Эти же данные указывают на необходимость жесткого контроля герметичности пиролитического реактора при экспериментальном изучении термической переработки характеризуемого отхода в атмосфере паров и газов, обусловленных собственной деструкцией. При этом наиболее целесообразно проведение исследований пиролитического разложения характеризуемого сырья, как указано выше, при температурах не ниже 400 ºС и, вероятно, в области выше ~500 ºС с ожидаемым выходом целевого продукта, не превышающим ~58 % по массе.

Сравнение данных табл. 7 и 8 указывает на вполне очевидную закономерность: потеря образцом массы в окислительной среде больше таковой в защитной атмосфере. Зависимость от температуры кривой ДТА2 в области до ~200 ºС практически идентична таковой для кривой ДТА1. Однако выше этой температуры при сохранении общей тенденции развития обеих кривых имеются значительные отличия. Кривую ДТА2 характеризует экзотермическое отклонение с четко выраженным максимумом при ~350 ºС и нисходящей его ветвью с рядом перегибов при ~430, 475, 500, 535, 635, 645,730 и 820 ºС. Эти особенности кривых ДТА наряду с таковыми кривых ТГ указывают на различия в механизмах процессов термической и термоокислительной деструкции характеризуемого угля.

Наряду с изложенными выше фактами, полученные данные позволяют ориентировочную оценку как последствий несанкционированного поступления воздуха в реактор пиролиза ископаемых углей, так и уровня температурного воздействия на этот материал при его пиролизе с конечной целью получения углеродных адсорбентов и часто необходимом при этом предварительном окислении [251, 252]. В этой связи предоставляемые выполненными термографическими испытаниями результаты позволяют заключить, что целесообразным для изучения этого процесса температурным интервалом

является область от ~200 до 300 °С. Другой практической рекомендацией, ориентированной на получение из характеризуемого сырья активных углей, является заключение о целесообразности исследования процесса его пиролиза в области температур, нижняя граница которой близка 500 °С [253].

Полученные результаты термической и термоокислительной деструкции представительного образца ископаемого угля месторождения Калейва отражает информация рис. 26.

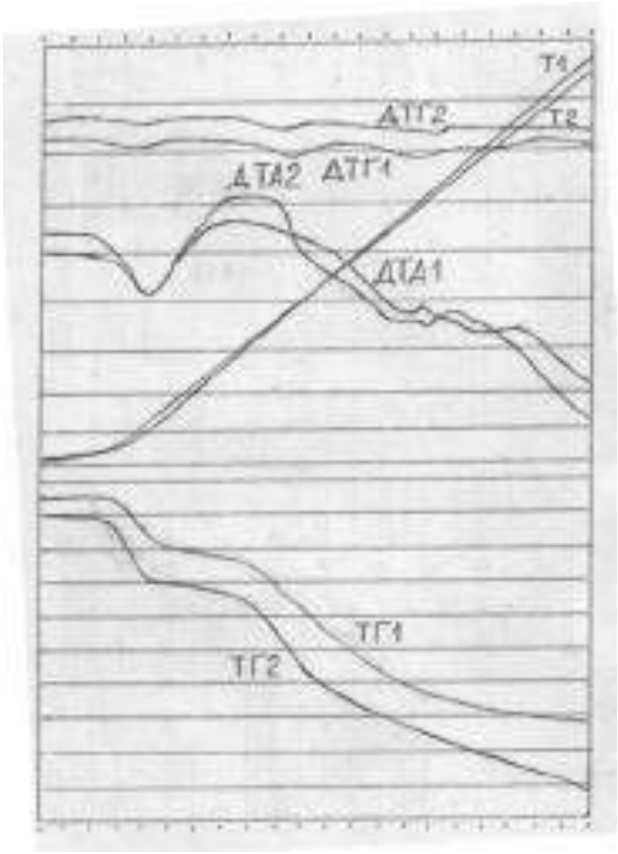


Рисунок 26 – Термограммы ископаемого угля месторождения Калейва
в атмосферах азота (1, навеска 739,1 мг)
и воздуха (2, навеска 681,2 мг); шкала ТГ 500 мг

Использованный для исследования объект представлен фракцией угольных частиц размером 0,05-1 мм с небольшим количеством пылевидных включений. Скорость подъема температуры в тигле с испытуемым образцом была близка 9 °С/мин, время испытаний составляло около 100 мин, чувствительность гальванометров ДТГ и ДТА – 1/10. Для обеспечения в печи прибора атмосферы,

близкой к инертной, в нее перед началом испытания и в его процессе подавали небольшой контролируемый поток баллонного азота повышенной чистоты.

Температурные кривые Т обеих термограмм не имеют каких-либо существенных отличий от обычных. Кривую ТГ1 термограммы рис. 10, полученной в атмосфере азота, характеризует сравнительно простая форма. Начиная от комнатной температуры до ~45 °С изменения массы образца практически отсутствуют. Выше этой температуры образец начинает прогрессивно, хотя и сравнительно медленно, терять массу. Размер этой потери к ~80 °С составляет около 12 мг (~1,62 %). При ~80 °С разложение образца прогрессивно ускоряется до ~135 °С, когда ускорение трансформируется, напротив, в прогрессивно возрастающее торможение вплоть до ~290 °С. На отрезке ~80-290 °С образец теряет еще примерно 10,55 % своей массы (~78 мг). Начиная с ~290 °С и вплоть до ~460 °С термический распад образца характеризует наибольшая интенсивность (здесь потеря массы составляет около 115 мг или ~15,56 %). В районе ~460 °С интенсивность характеризуемого распада начинает прогрессивно сокращаться приблизительно до 740 °С, приобретая затем монотонность до самого завершения нагревания. На температурном отрезке ~460-740 °С величина разложения образца близка 99 мг (~13,4 %). На своем завершающем линейном участке (выше ~740 °С) кривая ТГ1 указывает на дополнительную деструкцию образца величиной ~43 мг (~5,82 %). Таким образом, суммарный распад образца в охарактеризованных условиях составляет ~345 мг (~46,68 %).

Кривая ДТГ1 рассматриваемой термограммы свидетельствует наличием соответствующих ее отклонений от основной линии (с минимумами при ~149, 400, 580 и 730 °С) о достоверности сделанных выше заключений о ступенчатом характере кривой ТГ1.

Анализ кривой ДТА1 этой же термограммы позволяет констатировать сложность тепловых явлений, сопряженных с процессом термической деструкции испытанного образца. Фиксированный этой кривой эндотермический эффект с минимумом при ~145 °С, связанный с удалением влаги, в области более высоких

температур перекрывает достаточно обширный (растянутый по времени и температуре) тепловой эффект противоположного знака. Это экзотермическое проявление характеризует абсолютный максимум при ~295 °С и два перегиба, соответствующие ~400 и 505 °С, на его нисходящей ветви. Последняя при ~610 °С фиксирует новую и сравнительно небольшую экзотермику с абсолютным максимумом при ~620 °С. При более высоких температурах это экзотермическое проявление имеет достаточно комплексный характер, о чем свидетельствует целый ряд перегибов кривой ДТА1, сопряженных с изменениями формы кривой и длительности во времени отдельных характерных участков ее зависимости от температуры.

Другая термограмма рис. 26 характеризует результаты испытания, выполненного в условиях стесненного доступа атмосферного воздуха к образцу угля, нагреваемого в тигле печи прибора.

Кривая ТГ2 этого рисунка в интервале температур от комнатной до ~75 °С демонстрирует небольшую и практически монотонную потерю образцом массы в размере ~5 мг или 0,73 %. В области ~75-140 °С убыль массы прогрессивно ускоряется, составляя еще ~55 мг или 8,07 %. Далее до ~280 °С падение массы существенно и почти униформенно замедляется, достигая ~30 мг (~4,40 %). Выше ~280 °С вплоть до ~430 °С сокращение массы вновь прогрессивно возрастает, составляя ~105 мг (~15,41 %). В интервале ~430-535 °С это сокращение опять плавно замедляется, добавляя к убыли массы еще ~85 мг или ~12,48 %. Выше ~535 °С вплоть до завершения испытания прибор фиксирует равномерную потерю образцом массы в размере ~135 мг (~19,82 %).

Суммарная убыль массы образца в процессе нагревания составляет ~360 мг или ~52,85 %. Остаток массы материала в остывшем тигле представлен 162,8 мг или ~23,90 %. Следовательно, сумма масс убыли образца в весе при нагревании и остатка в тигле равна 162,8+360=522,8 мг (~76,75 %), что указывает на продолжившуюся потерю образцом массы при его остывании до комнатной температуры.

Кривая ДТГ2 рис. 26 четко подтверждает изменения интенсивности потери образцом массы, фиксированные кривой ТГ2. Линия ДТА2 в начале нагрева образца демонстрирует четко выраженное эндотермическое отклонение с минимумом при ~135 ºС, перекрываемое экзотермическим довольно растянутым эффектом (отклонением) с максимумом при ~330 ºС. Нисходящую ветвь этого эффекта характеризуют перегибы при ~420, 435, 445, 510, и 540 ºС, завершаемые при ~635 ºС небольшой экзотермикой с максимумом при ~665 ºС, в свою очередь перекрываемой очередной эндотермикой с перегибом при ~730 ºС и уже не определяемым минимумом.

Сравнение данных обеих анализируемых термограмм позволяет констатировать общую схожесть характера изменения с температурой зависимостей ТГ, ДТГ и ДТА, фиксированных в атмосферах азота и стесненного доступа воздуха к нижним слоям порошка угля, помещенного в тигель печи прибора. Наряду с этим указанные зависимости обеих термограмм характеризуют и существенные различия. Так, в частности, согласно термогравиметрическим кривым, схожие по форме их отдельные отрезки различаются длительностью во времени (температурами начала и завершения), расположением (по отношению ко времени и температуре эксперимента) точек перегиба, интенсивностью разложения испытуемого угля и, как следствие, величинами (степенями) разложения и выхода остатка. Существенны и отмеченные выше особенности кривых дифференциального термического анализа обеих термограмм, свидетельствующие о сложности и различии механизмов термической и термоокислительной деструкции характеризуемого угля в названных атмосферах.

Как и для угля месторождения Тиджит, исследования процесса пиролиза угля месторождения Калейва целесообразно проводить в области температур с минимальной границей выше 550-600 ºС. Охарактеризованные данные опубликованы в работе [254].

3.1.3. Сведения о составе сырья и возможном обращении с ним

Элементный состав ископаемых углей месторождений Тиджит/Калейва включает (в % масс.) 84,0/81,3 C, 4,3/5,2 H, 2,6/4,6 N, 0,03/0 S, 11,4/3,1 золы, 48,4/39,2 летучих веществ и 17,9/6,8 влаги, насыпная плотность их зерен фракции 3-5мм составляет 1,18/0,73г/см^3, а прочность при истирании 99,2/83,9 %. Из этих данных следует, что оба ископаемых угля характеризует достаточно высокое содержание летучих веществ, обусловливающее возможную необходимость при переработке в активные угли путем парогазовой активации их предварительного обезлетучивания [88, 255], и весьма низкая концентрация серы, что существенно упрощает проблему газоочистки в таком производстве.

3.2. Обоснование рациональных условий пиролиза сырья

Ископаемые угли, несмотря на прогрессивно возрастающую добычу нефти, природного и попутного нефтяного газов, и сегодня продолжают оставаться крайне важным видом сырья, широко востребованного и используемого во многих странах в энергетических и других целях [256, 257]. Весьма значимы они и в качестве дешевого сырья для получения углеродных адсорбентов, в частности, активных углей, находящих применение в большинстве областей экономики и решении проблем сокращения и упразднения загрязнения биосферы антропогенными сбросами и выбросами [58, 82, 97].

Наиболее доступной к реализации в условиях Мьянмы при возможной переработке в активные угли охарактеризованных ископаемых углей является технология, основанная на их пиролизе и активации его науглероженных продуктов водяным паром, что предопределяет целесообразность исследования, прежде всего, рациональных условий осуществления и результативности первого из названных термических переделов.

3.2.1. Пиролиз ископаемого угля месторождения Калейва

Изучение процессов пиролиза сырья в виде зерен фракции 3-5 мм проведено на стендовой экспериментальной установке лабораторного масштаба, включающей вертикальный цилиндрический реактор, размещенный в трубчатой электропечи, средства контроля и управления обеспечиваемой в нем температуры, устройствами охлаждения выделяющихся паров и газов и сбора жидких и газообразных продуктов пиролиза. Областями варьирования управляющих процессом параметров являлись 5-20 ºС/мин для интенсивности нагревания «i», 650-850 ºС для предельной температуры «t» и 30-120 мин для времени выдержки при конечной температуре «τ». Переработке подвергали воздушно сухое сырье. При получении целевых продуктов оценивали их выход и устанавливали оперативно определяемые показатели качества (V_{Σ}, Vs, I, МГ) согласно широко практикуемым определениям структурно-адсорбционных свойств [67], используя их совокупность в виде критерия установления рациональных условий реализации процесса.

Карбонизат ископаемого угля, полученный в рациональных условиях его пиролиза, представляет собой, как это иллюстрирует фото рис. 27, в основном сохранившие форму исходных фрагментов частицы преимущественно матового черного цвета поперечником 3-5 мм с редкими точечными серо-белыми включениями.



Рисунок 27 – Фрагменты карбонизата ископаемого угля месторождения Калейва

Массив полученной экспериментальной информации наряду с фиксацией тенденций влияния каждого из управляющих параметров в указанных их пределах на выход и структурно-адсорбционные показатели науглероженных продуктов пиролиза ископаемого угля месторождения Калейва представлен в приложении 1 настоящей работы. Их анализ приводит к заключению о целесообразности изучения процесса при обеспечении конечных температур 750-850 °С, итоги которого не обеспечивают, однако, достаточно убедительного вывода о конкретном их значении без анализа влияния показателей i и τ. В таблице 9 охарактеризованы (согласно данным приложения 1) лучшие из результатов, полученных в данной температурной области.

Таблица 21 – Итоговые экспериментальные результаты для оценки рациональных условий пиролиза угля месторождения Калейва

Значение управляющего параметра	Показатели карбонизированного продукта				
	Объем пор, $см^3/г$		Поглощение, мг/г		Выход
	V_Σ	$Vs_{H2O/CCl4/C6H6}$	I	МГ	%
Фиксированы i = 10 °С/мин и τ = 60 мин					
t = 750 °С	0,16	0,16/0,09/0,17	150	25	57
t = 800 °С	0,17	0,14/0,10/0,15	146	34	54
t = 850 °С	0,23	0,12/0,07/0,14	148	32	55
Фиксировано τ = 60 мин					
Значение i (°С в мин) при t (°С):					
10 - 750	0,14	0,13/0,08/0,18	145	22	55
10 - 800	0,18	0,14/0,09/0,13	142	31	52
10 - 850	0,14	0,10/0,06/0,11	143	29	53
Фиксирована i = 10 °С/мин					
Значение τ (мин) при t (°С):					
60 - 750	0,14	0,15/0,08/0,15	151	23	54
60 - 800	0,17	0,13/0,11/0,12	145	32	51
60 - 850	0,23	0,11/0,05/0,12	147	30	54

Сопоставление данных таблицы 21, заимствованных из приложения 1, позволяет констатировать, что наиболее рациональное сочетание выхода и

структурно-адсорбционных свойств целевого продукта (при относительно скромных энергетических затратах) демонстрирует пиролиз угля месторождения Калейва, проводимый с интенсивностью нагревания 10 ºС/мин до 750 ºС и последующей изотермической выдержкой в течение 60 мин. Полученный в этих условиях карбонизированный продукт имеет выход 57 %, суммарную пористость 0,16 $см^3$/г, определенные при 22 ºС объемы сорбирующих пор по парам воды, четыреххлористого углерода и бензола 0,16, 0,09 и 0,17 $см^3$/г, соответственно, величины поглощения красителя метиленового голубого и йода из их растворов 25 и 150 мг/г.

Целевой продукт, полученный путём пиролиза угля месторождения Калейва, характеризуют гравиметрическая плотность 0,91 кг/$дм^3$, прочность зерен при истирании 86 %, зольность 9,5 % и содержание влаги 14,4 %.

Анализ данных из указанных выше показателей карбонизата угля названного месторождения Мьянмы позволяет констатировать повышенные по сравнению с карбонизатами угольных концентратов российских обогатительных фабрик доли сорбирующих пор и величины поглощения I и МГ [258], что указывает на потенциальную возможность получения его последующей переработкой достаточно качественных активных углей.

3.2.2. Пиролиз ископаемого угля месторождения Тиджит

Изучение процессов пиролиза сырья в виде зерен фракции 3-5 мм проведено на стендовой экспериментальной установке лабораторного масштаба, включающей вертикальный цилиндрический реактор, размещенный в трубчатой электропечи, средства контроля и управления обеспечиваемой в нем температуры, устройствами охлаждения выделяющихся паров и газов и сбора жидких и газообразных продуктов пиролиза. Областями варьирования управляющих процессом параметров являлись 5-20 ºС/мин для интенсивности нагревания «i», 650-850 ºС для предельной температуры «t» и 30-120 мин для времени выдержки при конечной температуре «τ». Переработке подвергали

воздушно сухое сырье. При получении целевых продуктов оценивали их выход и устанавливали оперативно определяемые показатели качества (V_{Σ}, Vs, I, МГ) согласно широко практикуемым определениям структурно-адсорбционных свойств [67], используя их совокупность в виде критерия установления рациональных условий реализации процесса.

Карбонизат характеризуемого ископаемого угля, полученный в рациональных условиях его пиролиза, представляет собой, как это иллюстрирует фото рис. 28, в основном сохранившие форму исходных фрагментов частицы матового черного цвета поперечником 3-5 мм с многочисленными серо-белыми включениями.



Рисунок 28 – Фрагменты карбонизата ископаемого угля месторождения Тиджит

В данных исследованиях использовано каменноугольное сырье также фракции 3-5 мм, однако в основном их массиве, как следствие предварительных поисковых экспериментов, применена интенсивность нагревания сырья 15 ºС/мин с изотермической выдержкой 60 мин. Ансамбль изученных зависимостей и полученных результатов охарактеризован в приложении 1 настоящей работы. Он

позволяет констатировать рациональность исследований пиролиза данного угля в той же области обеспечения конечных температур (750-850 ºС), что и для угля месторождения Калейва, с аналогичным заключением относительно конкретной температуры ее указанного интервала. В соответствии с информацией приложения 1 в таблице 22 представлены наиболее высокие показатели целевых продуктов пиролиза, полученных при указанных температурах.

Таблица 22 – К экспериментальной оценке рациональных условий пиролиза угля месторождения Тиджит

Значение управляющего параметра	Показатели карбонизированного продукта				
	Объем пор, $см^3/г$		Поглощение, мг/г		Выход
	V_Σ	$V_{S_{H2O/CCl4/C6H6}}$	I	МГ	%
Фиксированы i = 15ºС/мин и τ = 60 мин					
t = 750 ºС	0,21	0,10/0,09/0,05	310	253	40
t = 800 ºС	0,23	0,12/0,08/0,07	311	260	39
t = 850 ºС	0,24	0,11/0,05/0,03	309	257	36
Фиксирована i = 15 ºС/мин					
Значение τ (мин) при t (ºС):					
60 - 750	0,20	0,08/0,06/0,04	303	248	38
60 - 800	0,22	0,11/0,05/0,04	308	258	41
60 - 850	0,21	0,09/0,06/0,02	304	246	34
Фиксирована τ = 60 мин					
Значение i (ºС в мин) при t (ºС):					
15 - 750	0,18	0,09/0,07/0,06	301	245	39
15 - 800	0,19	0,11/0,09/0,06	305	245	38
15 - 850	0,22	0,08/0,03/0,05	307	249	35

Таким образом, по совокупности сведений, охарактеризованных в приложении 1 и таблице 22, рациональными условиями пиролиза данного сырьевого материала, обеспечивающими целесообразное сочетание выхода и структурно-адсорбционных показателей получаемого продута, следует полагать величины интенсивности нагревания, конечной температуры и изотермической

выдержки, близкие 15 ºС /мин, 800 ºС и 60 мин, соответственно. Целевой продукт, полученный путём пиролиза угля месторождения Тиджит, характеризуют гравиметрическая плотность 0,68 кг/дм^3, прочность зерен при истирании 78 %, зольность 2,9 % и содержание влаги 5,3 %.

В таблице 23 структурно-адсорбционные показатели науглероженного остатка пиролиза угля месторождения Тиджит сопоставлены с аналогичными целевых продуктов пиролиза иного каменноугольного сырья полученных в близких указанным выше условиях пиролиза отдельных компонентов и самой щихты для коксования АО «Москокс» - прекурсора активных углей паровой активации достаточно высокого качества, продемонстрировавших удовлетворяющую требованиям производства способность к глубокой очистке многокомпонентных стоков с территории коксохимического производства указанного предприятия от загрязняющих их органических примесей по данным [252, 259], и карбонизированного остатка пиролиза ископаемого угля месторождения Калейва.

Таблица 23 – Показатели выхода и структурно-адсорбционные свойства целевых продуктов пиролиза концентратов ряда ископаемых углей

Концентрат ископаемого угля	Vs H_2O, см^3/г	Vs CCl_4, см^3/г	Vs C_6H_6, см^3/г	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, см^3/г	Выход, %
Тиджит	0,12	0,08	0,07	260	311	0,23	39
КО+КС ОФ «Томусинская»	0,12	0,13	0,04	20	29	0,51	83
ГЖО ЦОФ «Кузбасская»	0,04	0,02	0,07	10	38	0,45	80
ОС+КС ЦОФ «Сибирь»	0,05	0,02	0,04	3	45	0,47	81
Шихта для коксования	0,02	0,03	0,02	–	13	0,18	75
Калейва	0,12	0,09	0,17	25	150	0,16	57

Сравнение данных таблицы 23 позволяет констатировать повышенные по сравнению с карбонизированными угольными концентратами российских обогатительных фабрик доли сорбирующих пары H_2O и C_6H_6 пор и величины поглощения I и МГ, но существенно пониженные выходы для карбонизированных продуктов пиролиза углей месторождений Тиджит и Калейва, что свидетельствует о вероятности потенциальной возможности получения их последующей переработкой достаточно качественных активных углей, как это подчеркнуто в работе [254]. Сопоставление же приведенных показателей карбонизированных продуктов углей месторождений Тиджит и Калейва свидетельствует о большей перспективности использования для активации целевого продукта пиролиза угля месторождений Тиджит.

Подводя итоги проведенного исследования процессов пиролиза углей месторождений Тиджит и Калейва, следует констатировать, что рациональные условия реализации этих процессов, обеспечивающие целесообразное сочетание выхода и поглотительных свойств целевых продуктов, для углей Калейва/Тиджит должны быть близки по интенсивности нагревания сырья 10/15 ^oC/мин, по температуре - 750/800 ^oC и по длительности изотермической обработки – 60/60 мин.

3.2.3. Побочные продукты пиролиза использованных углей

Охарактеризованная выше переработка ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит на углеродные адсорбенты путем реализации в указанных рациональных условиях пиролиза этого сырья сопряжена с образованием побочных продуктов термического воздействия на соответствующие материалы в виде конденсатов выделяющихся парогазов и неконденсирующихся при комнатной температуре газов. Представление об их количестве, весьма значимое для реализации соответствующих технологий, обеспечивают сведения о материальном балансе обоих процесса, иллюстрируемые данными таблицы 24.

Таблица 24 – Сведения о материальных балансах пиролиза ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит

Приход (сырье), % масс.	Расход (продукты), % масс.
Ископаемый уголь месторождения Калейва - 100	Карбонизированный остаток - 59,4
	Конденсат - 14,2
	Неконденсирующиеся газы* - 26,4
Итого: - 100	Итого: - 100
Ископаемый уголь месторождения Тиджит - 100	Карбонизированный остаток - 41,0
	Конденсат - 21,7
	Неконденсирующиеся газы** -37,3
Итого: - 100	Итого: - 100

* определено по разности, реальный выход из-за потерь - 24,7; ** определено так же, реальный выход из-за потерь - 25,2

3.2.3.1. Конденсаты пиролиза

Данные таблицы 24 свидетельствуют, что в конденсаты превращается меньшая часть используемого сырья. По внешнему виду конденсат пиролиза угля месторождения Калейва представляет собой темно-коричневую, несколько вязкую по сравнению с водой, имеющую неприятный запах непрозрачную и не расслаивающуюся даже при длительном хранении жидкость с плотностью около 1,03 г/см^3 Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о весьма высоком потенциале подобных конденсатов, как источников получения разнообразных продуктов [260, 261].

Данные, приведенные в таблице 24, указывают на то, что меньшая часть используемого сырья превращается в конденсат. По внешнему виду это темно-коричневая жидкость плотностью около 1,03 г/см^3, несколько вязкая по

сравнению с водой, имеющая неприятный запах, непрозрачная и не расслаивающаяся даже при длительном хранении. Имеющиеся литературные данные свидетельствуют об очень высоком потенциале таких конденсатов, как источников получения разнообразных продуктов [260, 261].

При нагревании конденсата пиролиза угля месторождения Калейва на песчаной бане имеет место имитирующее кипение в области температур ~50~70 ^{o}C выделение газов, не образующих при охлаждении до комнатной температуры каких-либо конденсирующихся веществ. В температурном интервале ~100–110 ^{o}Cдальнейшая перегонка приводит к образованию (в количестве ~65 % от объема взятого конденсата) не имеющей запаха и окрашенной в коричневый цвет мутной жидкости с плотностью ~1,03 г/см^3 и показателем pH, примерно равным 5. Завершающий процесс нагревания жидкий неперегоняемый остаток, составляющий ~35 % взятого объема конденсата, является горючим и обладающим в горячем состоянии высокой адгезией к металлам и древесине, представляя собой жидкость темного цвета плотностью 1,01 г/см^3 при 60 ^{o}C. Изменение температуры во многом влияет на ее вязкость, а при остывании она превращается в твердую упругую массу аналогичного цвета, подобную гудрону.

При нагревании конденсата на песчаной бане имеет место имитация кипения в диапазоне температур от ~50 до ~70°C с выделением газов, которые при охлаждении до комнатной температуры не образуют никаких конденсирующихся веществ. В диапазоне температур ~100-110°C дальнейшая дистилляция приводит к образованию (в количестве ~60 % от объема взятого конденсата) мутного водного раствора коричневого цвета без запаха с плотностью ~1,05 г/см^3 и значением pH приблизительно 4. В конце процесса нагрева конденсата образуется не поддающийся дистилляции остаток, который составляет ~40 % от его объема, в горячем состоянии представляющий собой горючую высоко адгезивную жидкость темного цвета плотностью 1,02 г/см^3 при 60°C. Изменения температуры в значительной степени влияют на ее вязкость, а при охлаждении она превращается в эластичную массу аналогичного цвета, похожую на гудрон.

3.2.3.2. Неконденсирующиеся газы

Такие газы представляют более значительные по массе продукты пиролиза использованного каменноугольного сырья, чем конденсаты. Они горючи, и данное их свойство позволяет практически полностью компенсировать энергетические затраты на осуществление самого процесса пиролиза [58, 85, 262]. Исследованиями их состава применительно к пиролизу угля месторождения Калейва с привлечением газового хроматографа «Цвет-500М» (газ-носитель азот) установлено наличие в них водорода, ацетилена, метана, оксидов азота и углерода, содержание которых изменяется с увеличением температуры во время пиролиза, что иллюстрирует информация, представленная на рисунке 29.

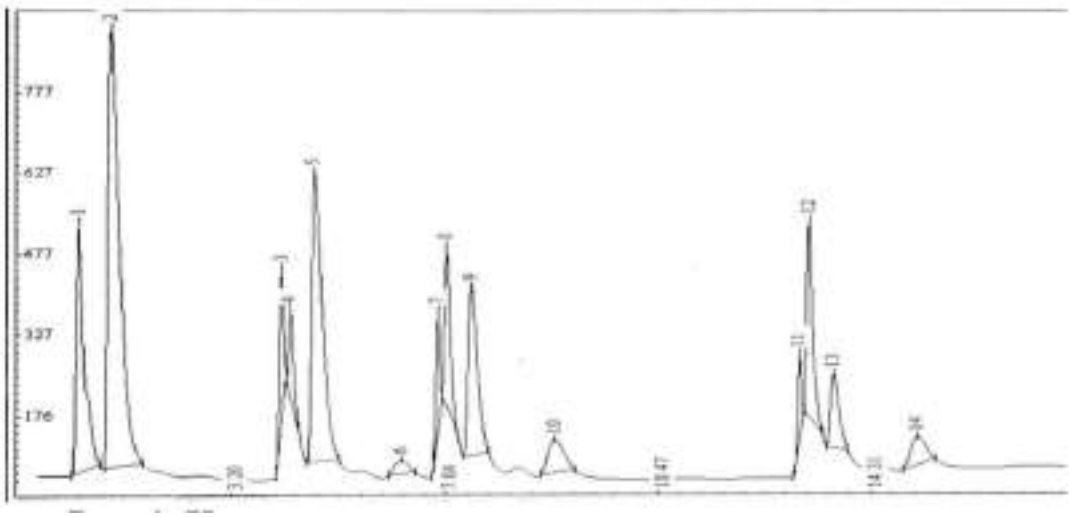


Рисунок 29 – Хроматограммы неконденсируемых газов пиролиза угля месторождения Калейва

Результаты интерпретации хроматограмм (рис. 29) характеризуют данные таблицы 25.

Таблица 25 – Характеристика принадлежности пиков хроматограмм рисунка 29 и трансформации доли компонентов в газах пиролиза в зависимости от температуры процесса

Температура, °С	№ пика	Компонент	Интенсивность пика, мВ	Доля компонента в пробе газа, %об.
350	1	H_2	462	1
	2	CO	813	41
400	3	H_2	295	15
	4	NO	179	12
	5	CO_2	541	31
	6	CH_4	25	2
450	7	H_2	240	8
	8	CO	312	17
	9	NO_2	315	19
	10	C_2H_2	62	5
500	11	H_2	174	11
	12	NO	379	22
	13	CH_4	140	9
	14	C_2H_2	51	3

Согласно данным таблицы 25 выделение водорода начинается в области 350 °С, где его содержание близко к 1 % по объему, в районе 400 °С появляется метан, его содержание характеризует максимум в области 500 °С (~ 9 % об). Начало выделения ацетилена фиксировано в области 450 °С, при дальнейшем повышении температуры оно ослабевает.

Аналогичные сведения относительно неконденсируемых газов пиролиза угля месторождения Тиджит представлены на рисунке 30 и в таблице 26.

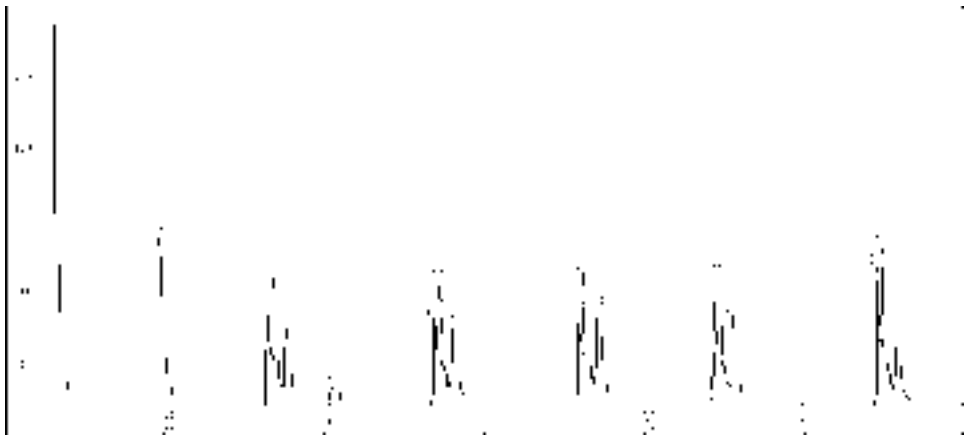


Рисунок 30 – Хроматограммы неконденсируемых газов пиролиза угля месторождения Тиджит

Результаты интерпретации хроматограмм рисунка 30 характеризуют данные таблицы 26.

Таблица 26 – Характеристика принадлежности пиков хроматограмм рисунка 30 и трансформации доли компонентов в газах пиролиза в зависимости от температуры процесса

Температура, °С	№ пика	Компонент	Интенсивность пика, мВ	Доля компонента в пробе газа, % об.
400	1	H_2	997	1
450	2	H_2	408	1
500	3	H_2	172	28,7
	4	CO_2	231	38,5
	5	CH_4	163	27,2
	6	NO	34	5,7
550	7	H_2	149	28,8
	8	CO_2	214	41,3
	9	NO_2	155	29,9
600	10	H_2	170	28,9
	11	CO_2	226	38,4
	12	C_2H_4	193	32,8
650	13	H_2	169	28,5
	14	CO_2	197	36,5
	15	C_2H_4	173	32,1
750	16	H_2	246	38,6
	17	CO_2	275	42,8
	18	C_2H_4	119	18,6

Согласно таблице 26, выделение водорода начинается в области 400 °С, где его содержание составляет 36,2 % по объему, метан появляется в области 500 °С. Начало выделения этилена фиксировано при температуре 600 °С, при дальнейшем нагревании оно ослабевает. В области 500-550 °С появляется оксид азота.

3.3. Исследование рациональных условий активации полученных карбонизированных продуктов водяным паром [8]

Предварительно выполненными оценочными экспериментами выявлена подтвержденная ниже целесообразность использования при активации карбонизированных продуктов, полученных в указанных выше рациональных условиях, интервалов интенсивности нагревания 5-15 ºС/мин, температуры - 750-950 ºС, длительности изотермической выдержки – 0-60 мин и удельного расхода водяного пара (v) - 5-20 г на 1 г целевого продукта [263].

3.3.1. Активация продукта пиролиза угля месторождения Калейва

Лучшие результаты экспериментов данной серии, охарактеризованных в приложении 2, сведены в таблицу 27.

Основную массу активного угля, полученного в обозначенных в таблице 16 условиях, представляют зерна черного цвета с поперечником 3-5 мм, частично обладающие металлическим блеском (рисунок 31).

Данные рисунка 31 наряду с информацией приложения 2 позволяют заключить, что рациональные условия процесса активации водяным паром карбонизированного продукта пиролиза угля месторождения Калейва представлены интенсивностью нагревания 15 ºС/мин до 850 ºСс изотермической

[8] Текст главы включает в себя результаты исследований, опубликованные автором диссертации в следующей статье: Зо Е Найнг, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Технические характеристики активных углей – продуктов химической активации ископаемого угля месторождения «Калейва» // Сборник статей научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность - 2020» - Севастополь, СГУ, 2020. – С. 202-206

выдержкой 30 мин и удельным расходом водяного пара 10 г/г получаемого активного угля.

Таблица 27 – К экспериментальной оценке рациональных условий активации карбонизированного продукта пиролиза угля месторождения Калейва

Значение управляющего параметра	Показатели активированного продукта				
	Объем пор, $см^3/г$		Поглощение, мг/г		Выход
	V_Σ	$Vs_{H2O/CCl4/C6H6}$	I	МГ	%
Фиксированы i = 15°С/мин, τ = 30 мин и v = 10 г/г					
t = 850 °С	1,60	0,17/0,28/0,29	432	278	39
Фиксирована i = 15 °С/мин, t = 850 °С и v = 10 г/г					
τ = 30 мин	1,51	0,18/0,21/0,25	421	232	40
Фиксированы t = 850 °С, v = 10 г/г и τ = 30 мин					
i = 10 °С/мин	1,32	0,14/0,22/0,23	407	260	44
Фиксированы i = 15 °С/мин, t = 850 °Сиτ = 30 мин					
v = 10 г/г	1,70	0,16/0,25/0,21	418	211	39



Рисунок 31 – Фрагменты активного угля паровой активации, полученные из угля месторождения Калейва

Полученный активный уголь характеризуют гравиметрическая плотность 0,46 $г/см^3$, прочность зерен при истирании 78 %, зольность 6,5 % и содержание влаги 5,0 %. Его адсорбционная активность по метиленовому голубому находится

на уровне таковой коммерческого активного угля на каменноугольной основе марки АГ-3 (110-300 мг/г), насыпная плотность несколько ниже (0,42-0,61 г/см^3), как и прочность при истирании (83-98 %), массовое содержание влаги (< 2,5 %) и содержание золы (5-11 %) [264, 265].

3.3.2. Активация продукта пиролиза угля месторождения Тиджит

В таблице 28 представлены рациональные величины i, t, τ и v, обеспечивающие целесообразное сочетание структурно-адсорбционных показателей и выхода по отношению к продукту пиролиза ископаемого угля месторождения Тиджит, резюмирующие массив экспериментальных данных, представленный в приложении 2.

Таблица 28 – К экспериментальной оценке рациональных условий активации карбонизированного продукта пиролиза угля месторождения Тиджит

Значение управляющего параметра	Показатели активированного продукта				
	Объем пор, см^3/г		Поглощение, мг/г		Выход
	V_Σ	$Vs_{H2O/CCl4/C6H6}$	I	МГ	%
Фиксированы i = 10 °С/мин, τ = 30 мин и v = 10 г/г					
t = 900 °С	1,75	0,27/0,47/0,39	610	263	52
Фиксирована i = 10 °С/мин, t = 900 °С и v = 10 г/г					
τ = 30 мин	1,61	0,24/0,44/0,35	607	260	51
Фиксированы t = 900 °С, v = 10 г/г и τ = 30 мин					
i = 10 °С/мин	1,68	0,20/0,41/0,30	591	256	48
Фиксированы i = 10 °С/мин, t = 900 °Сиτ = 30 мин					
v = 10 г/г	1,70	0,25/0,48/0,31	601	259	50

Основную массу полученного активного угля представляют зерна черного цвета преимущественно с металлическим блеском и поперечником максимально до 5 мм (рисунок 32).



Рисунок 32 – Фрагменты активного угля паровой активации на базе ископаемого угля месторождения Тиджит

Полученный целевой продукт характеризуют гравиметрическая плотность 0,43 г/см^3, прочность зерен при истирании 70 %, зольность 6,8 % и содержание влаги 5,1 %. Его адсорбционная активность по метиленовому голубому находится на уровне таковой коммерческого активного угля на каменноугольной основе марки АГ-3 (110-300 мг/г), насыпная плотность несколько ниже (0,42-0,61 г/см^3), как и прочность при истирании (83-98 %), массовое содержание влаги (< 2,5 %) и содержание золы (5-11 %) [264, 265].

3.3.3. Побочные продукты активации водяным паром полученных карбонизированных материалов

Побочными продуктами процесса активации водяным паром карбонизированных продуктов пиролиза использованных ископаемых углей являются конденсаты и газы, неконденсируемые при комнатной температуре. Материальные балансы этой операции, реализованной в оптимальных условиях, характеризуют данные таблицы 29.

Таблица 29 – Сведения о материальных балансах активации водяным паром карбонизатов ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит

Приход (сырье), % масс.	Расход (продукты), % масс.
Карбонизат ископаемого угля месторождения Калейва - 20 Водяной пар - 80 Итого: - 100	Активный уголь - 9,9 Конденсат - 58,6 Неконденсирующиеся газы* - 31,5 Итого: - 100
Карбонизат ископаемого угля месторождения Тиджит - 20 Водяной пар - 80 Итого: - 100	Активный уголь - 7,2 Конденсат - 59,8 Неконденсирующиеся газы* - 33 Итого: - 100

* оценено по разности

3.3.3.1. Конденсаты активации

Данные таблицы 18 показывают, что выход активных углей относительно карбонизата около 40-50 %.

По внешнему виду конденсат активации карбонизата угля месторождения Калейва представляет собой темно-коричневую, несколько вязкую по сравнению с водой, имеющую неприятный запах непрозрачную и не расслаивающуюся даже при длительном хранении жидкость с плотностью около 1,09 г/см^3.

Конденсат активации карбонизата угля месторождения Тиджит по внешнему виду также является темно-коричневой жидкостью плотностью около 1,03 г/см^3, несколько более вязкой, чем вода, и имеющей неприятный запах, непрозрачной и не расслаивающейся даже при длительном хранении.

Масса образующихся конденсатов примерно в два раза превышает таковую неконденсирующихся газов. Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о весьма высоком потенциале подобных конденсатов, как источников получения разнообразных продуктов [260, 261].

При нагревании обоих конденсатов на песчаной бане имеет место имитирующее кипение в области температур ~50~70 °С выделение газов, не образующих при охлаждении до комнатной температуры каких-либо конденсирующихся веществ. В температурном интервале ~100–110 °С перегонка приводит к образованию (в количестве ~65/60 % для Калейва/Тиджит от объема взятого конденсата) не имеющих запаха и окрашенных в коричневый цвет мутных жидкостей с плотностью ~1,09/1,03 г/см^3 и показателем pH, примерно равным 5/4. Завершающие процессы нагревания жидкие неперегоняемыие остатки, составляющиие ~35/40 % взятого объема конденсата, являются горючими и обладающими в горячем состоянии высокой адгезией к металлам и древесине, представляя собой жидкости темного цвета плотностью 1,04/1,01 г/см^3 при 60 °С. Изменение температуры во многом влияет на их вязкость, а при остывании они превращаются в твердые упругие массы аналогичного цвета, подобные гудрону.

3.3.3.2. Неконденсирующиеся газы активации

Более значимый по массе продукт активации представляют неконденсирующиеся газы. Такие газы не горючи и данное их свойство не позволяет компенсировать их теплом энергетические затраты на осуществление процесса активации [58, 82, 262]. Исследованиями их состава применительно к активации водяным паром продукта пиролиза угля месторождения Калейва с привлечением газового хроматографа «Цвет-500М» (газ-носитель азот) установлено наличие в них водорода, ацетилена, метана, оксидов азота и углерода, содержание которых изменяется с увеличением температуры во время пиролиза, что иллюстрирует информация, представленная на рисунке 33.

Результаты интерпретации хроматограмм рисунка 33 характеризуют данные таблицы 30.

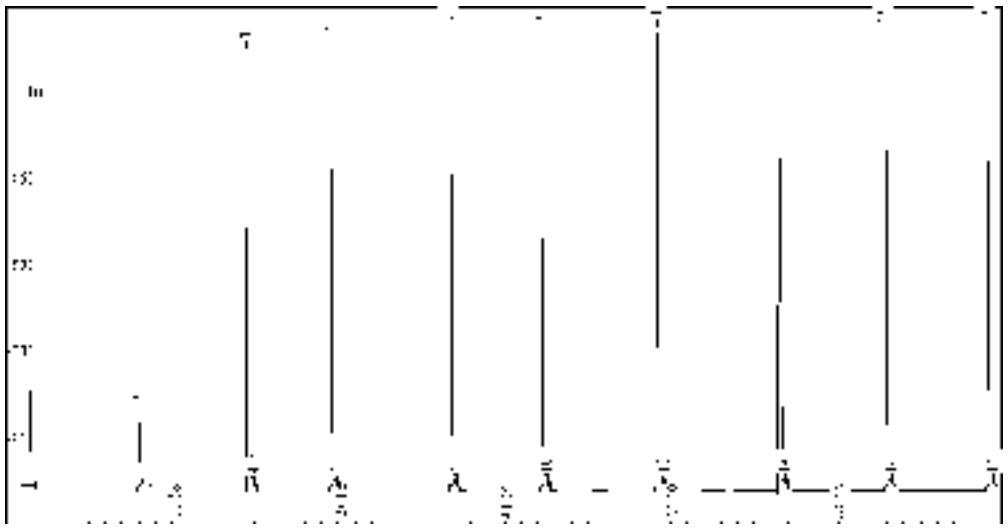


Рисунок 33 – Хроматограммы неконденсируемых газов активации водяным паром карбонизата угля месторождения Калейва

Таблица 30 – Характеристика принадлежности пиков хроматограмм рисунка 33 и трансформации доли компонентов в газах активации в зависимости от температуры процесса

Температура, °С	№ пика	Компонент	Интенсивность пика, мВ	Доля компонента в пробе газа, % об.
300	1	H_2	419	1
350	2	H_2	233	0,56
400	3	H_2	1312	25,04
	4	CH_4	18	2,1
450	5	H_2	1334	25,2
	6	CH_4	13	1,7
500	7	H_2	1366	25,8
	8	CH_4	15	1,9
550	9	H_2	1356	25,7
	10	CH_4	15	1,9
600	11	H_2	1378	26,1
	12	CH_4	14	1,8
650	13	H_2	1454	27,5
	14	CH_4	13	1,7
700	15	H_2	1354	25,7
	16	CH_4	11	1,5
750	17	H_2	1351	25,6
	18	CH_4	9	1,3

Согласно данным таблицы 30 выделение водорода начинается в области 300 °С, где его содержание близко к 1 % по объему, в районе 400 °С появляется метан, его содержание характеризует максимум в области 650 °С (~ 27,5 % об).

Неконденсируемые газы активации при аналогичной переработке угля месторождения Тиджит характеризует информация рисунка 33 и таблицы 31.

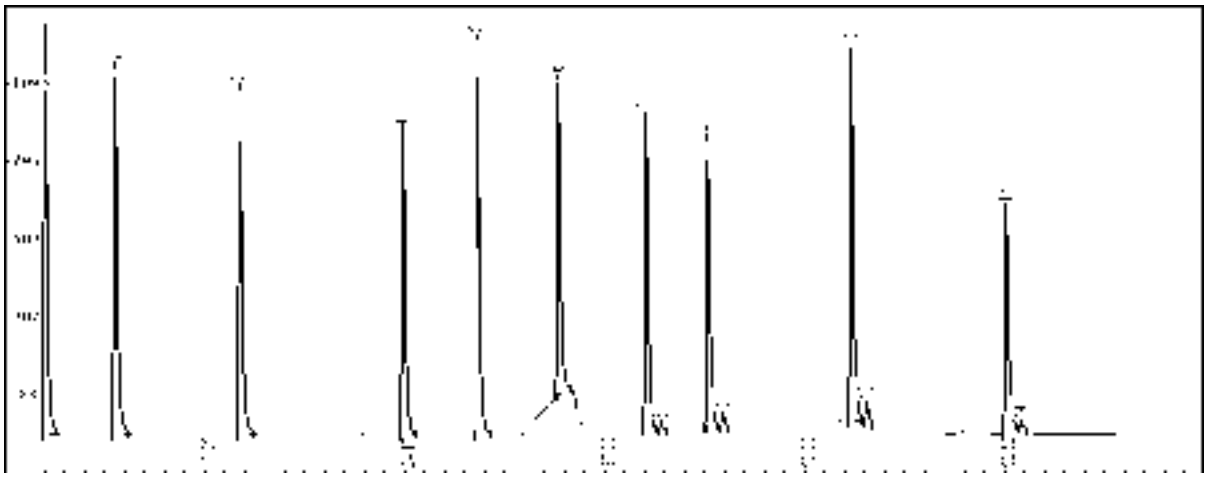


Рисунок 34 – Хроматограммы неконденсируемых газов активации водяным паром угля месторождения Тиджит

Результаты интерпретации хроматограмм рисунка 34 характеризуют данные таблицы 31.

Согласно данным таблицы 31 выделение водорода начинается в области 300 °С, где его содержание близко к 1 % по объему, в районе 550 °С появляется метан, его содержание характеризует максимум в области 650 °С (~ 6,5 % об).

Таблица 31 – Характеристика принадлежности пиков хроматограмм рисунка 34 и трансформации доли компонентов в неконденсируемых газах активации в зависимости от температуры процесса

Температура, °С	№ пика	Компонент	Интенсивность пика, мВ	Доля компонента в пробе газа, % об.
300	1	H_2	1668	1
300	2	H_2	1403	0,84
350	3	H_2	1317	0,79
400	4	H_2	1160	0,70
400	5	H_2	1509	0,90
500	6	H_2	1194	0,72
550	7	H_2	1196	24,6
	8	CH_4	23	2,5
600	9	H_2	1101	24,3
	10	CH_4	56	4,7
650	11	H_2	1407	27,1
	12	CH_4	77	6,5
700	13	H_2	844	22,1
	14	CH_4	27	2,8

Неконденсирующиеся газы активации не горят при поднесении к ним открытого пламени. Содержание в их составе фиксированных хроматографическим анализом водорода и метана меняется в течение процесса активации [73].

3.4. Исследование целесообразности и эффективности химической активации ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит

Многие публикации свидетельствуют о ряде существенных преимуществ активных углей на каменноугольной основе, полученных путем химической активации [139, 266-271]. Это обстоятельство обусловливает необходимость оценки потенциала характеризуемого сырья и с этих позиций. Среди многочисленных агентов химической активации многих ископаемых углей, охарактеризованных в научно-технической литературе [272-277], автору

представляется наиболее рациональным использование такой относительно легко доступной в Мьянме химической продукции, как NaOH, K_2CO_3, KOH и $ZnCl_2$. Одни из этих агентов использованы в сухом виде, другие – в виде водных растворов.

3.4.1. Химическая активация ископаемого угля месторождения Калейва

Активация угля данного месторождения проведена с использованием NaOH и KOH в условиях варьирования интенсивности нагревания (5, 10, 15 и 20 °C/мин) до температур в области 600-950 °C и длительности изотермической выдержки 30, 60, 90 и 120 мин [278].

Для приготовления сырьевых композиций использованы механически смешанные до примерно равномерного распределения друг в друге взятых в различных массовых отношениях зерен ископаемого угля размером 3-5 мм и частиц активаторов фракции 1-2 мм. Остывшие до комнатной температуры целевые продукты пиролиза сырьевых композиций отмывали от избытка активатора сначала водой, затем соляной кислотой и снова водой в соответствии с широко практикуемыми приемами [272-274] после чего сушили при 105 °C до постоянной массы и помещали в герметичную тару с целью остывания до комнатной температуры и последующих анализов.

3.4.1.1. Активация с NaOH

В работе оценена эффективность химической активации изучаемого ископаемого угля с использованием относительно дешевого гидроксида натрия, широко применяемого с данной целью согласно достаточно многочисленным литературным сведениям [272-274].

В соответствии с этой информацией весьма часто удовлетворительные результаты обеспечивает использование массового отношения сырьё:NaOH, составляющего 1:1. Именно оно применено при изучении данной технологии.

Исследованиями пиролиза названной композиции установлено близкое к монотонному сокращение выхода целевого продукта с увеличением конечной температуры процесса (в интервале 700-850 ^{o}C) при прочих его одинаковых условиях, прохождение через максимум при 750 ^{o}C показателей Vs для H_2O и C_6H_6, МГ, V_Σ и I получаемого отмытого от избытка активатора и затем высушенного активного угля, причем последний показатель имеет максимум и при 850 ^{o}C, как это иллюстрируют данные приложения 3.

В зависимости от интенсивности нагревания сырьевой композиции с NaOH (в изученных пределах 5-20 ^{o}C/мин при других идентичных условиях) с её увеличением выход активного угля растет, а все другие его оцениваемые показатели имеют максимум при величине указанной интенсивности 10 ^{o}C/мин.

Разнопланово и влияние длительности изотермической выдержки продукта на результативность процесса при соблюдении максимальной схожести иных условий его реализации. Её увеличение обеспечивает относительно небольшие снижения выхода активного угля, а также величин Vs по парам CCL_4, МГ и V_Σ, при этом показатели Vs по парам H_2O и C_6H_6, а также I характеризуют максимумы при 60 мин.

Совокупность результатов этой экспериментальной серии позволяет заключить, что рациональные условия пиролиза сырьевой композиции из ископаемого угля и NaOH в массовом отношении 1:1 идентичны (при исключении удельного расхода водяного пара) таковым процесса паровой активации карбонизата, полученного обычным пиролизом рассматриваемого каменноугольного сырья. Адсорбционно-структурные показатели целевого продукта охарактеризованной термической переработки названной сырьевой композиции представлены второй строкой в таблице 76 приложения 3. Третья строка этой таблицы характеризует итог пиролиза в идентичных названным условиях сырьевой композиции с массовым отношением ископаемый уголь:NaOH = 1:2. Сопоставление данных второй и третьей строк названной таблицы свидетельствует о негативном влиянии увеличения доли NaOH в сырьевой композиции для пиролиза.

Наряду с этим данные таблицы 1 свидетельствуют, что принципиально использование NaOH в качестве щелочного активатора позволяет не только существенно увеличить выход активного угля по сравнению с паровой активацией, но и обеспечить резкое возрастание его микропористости при близком к шестикратному снижении показателя суммарного объема пор.

В табл. 32 и 33 приведены лучшие показатели целевых продуктов экспериментальных серий, представленных в приложении 3 и характеризующих зависимости их выхода и структурно-адсорбционных показателей от управляющих процессом пиролиза факторов и отношения ингредиентов сырьевых композиций.

Таблица 32 – К экспериментальной оценке рациональных условий активации композиции с массовым отношением 1:1 угля месторождения Калейваи NaOH

Значение управляющего параметра	Показатели активированного продукта				
	Объем пор, $см^3/г$		Поглощение, мг/г		Выход
	V_Σ	$V_{S_{H2O/CCl4/C6H6}}$	I	МГ	%
Фиксированы i = 10 °С/мин и τ = 60 мин					
t = 750 °С	0,27	0,28/0,12/0,30	624	317	52
Фиксированы i = 10 °С/мин и t = 750 °С					
τ = 60 мин	0,25	0,27/0,10/0,27	628	311	50
Фиксированы t = 750 °С и τ = 60 мин					
i = 10 °С/мин	0,28	0,24/0,09/0,25	611	313	53

Заимствованные из приложения 3 показатели, приведенные в таблице 32, свидетельствуют о целесообразности выбора интенсивности нагревания 10 °С/мин до 750 °С с последующей изотермической обработкой в течение 60 мин в качестве рациональной совокупности величин управляющих параметров процесса пиролиза характеризуемой сырьевой композиции.

Определенное представление о внешнем виде полученного в рациональных условиях активного угля дает фотография рисунка 35.



Рисунок 35 – Внешний вид фрагментов активного угля, полученного из композиции с массовым отношением 1:1 угля месторождения Калейваи NaOH

Полученный целевой продукт представляет собой ансамбль преимущественно матовых частиц черного цвета с отдельными включениями серо-белого цвета. Их характеризуют гравиметрическая плотность 0,57 кг/дм^3, прочность зерен при истирании 65,7 %, зольность 7,4 % и содержание влаги 8,9 %. Его адсорбционная активность по йоду находится на уровне таковой коммерческого активного угля на каменноугольной основе марки АГ-3 (650-670 мг/г), насыпная плотность несколько ниже (0,4-0,5 кг/дм^3), как и прочность при истирании (70-75 %) и содержание золы (12-15 %) [264, 279].

Влияние на результаты химической активации с использованием гидроксида натрия состава характеризуемой сырьевой композиции оценено на примере массового отношения в ней сырья к NaOH, равного 1:2. Эксперименты этой серии выполнены при интенсивности нагревания 5,10,15 и 20 ºС/мин до 600, 650, 700, 750 и 850 ºС при различной (в основном 60-минутной) длительности изотермической выдержки. Группа таблиц с условиями и результатами выполнения экспериментов и сопровождающими их пояснениями, приведенная в приложении 3, обеспечивает возможность представления лучших показателей данного процесса в виде таблицы 33.

Таблица 33 – К экспериментальной оценке рациональных условий активации композиции с массовым отношением угля месторождения Калейваи NaOH, равным 1:2

Значение управляющего параметра	Показатели активированного продукта				
	Объем пор, $см^3/г$		Поглощение, мг/г		Выход
	V_Σ	$Vs_{H2O/CCl4/C6H6}$	I	МГ	%
Фиксированы i = 10 ºС/мин и τ = 60 мин					
t = 750 ºС	0,38	0,15/0,13/0,14	288	336	30
Фиксированы i = 10 ºС/мин и t = 750 ºС					
τ = 60 мин	0,36	0,13/0,11/0,10	282	328	29
Фиксированы t = 750 ºС и τ = 60 мин					
i = 10 ºС/мин	0,34	0,11/0,10/0,11	279	322	31

Определенное представление о внешнем виде полученного врациональных условиях активного угля дает фотография рисунка 36.



Рисунок 36 – Внешний вид фрагментов активного угля на базе композиции с массовым отношением угля месторождения Калейваи NaOH, равным 1:2

В данном случае полученный целевой продукт представлен черными частицами, имеющими преимущественно блестящую поверхность. Их характеризуют гравиметрическая плотность 0,57 кг/дм^3, прочность зерен при истирании 76,1 %, зольность 7,3 % и содержание влаги 8,2 %. Адсорбционная активность этого продукта по йоду также находится на уровне таковой коммерческого активного угля на каменноугольной основе марки АГ-3 (650-670 мг/г), насыпная плотность несколько ниже (0,4-0,5 кг/дм^3), как и прочность при истирании (70-75 %) и содержание золы (12-15 %) [264, 279].

Данные табл. 33 свидетельствуют о рациональности пиролиза сырьевой композиции «уголь:NaOH = 1:2» с значительно увеличенной по отношению к охарактеризованному выше составу (таблица 32) долей NaOH при совершенно идентичных условиях. Однако результаты сопоставления данных таблицы 32 и 33 указывают на существенные негативные последствия использования сырьевой композиции «уголь:NaOH = 1:2», обусловливающие, в частности, повышенный расход NaOH, сокращение выхода и ухудшение ряда свойств получаемого активного угля, что свидетельствует об очевидной рациональности использования сырьевой композиции состава «уголь:NaOH = 1:1». Ряд выявленных показателей активного угля, полученного в указанных выше условиях пиролизом этой композиции, сопоставлен в таблице 34 с таковым, охарактеризованным в работе [279] для угля на каменноугольной основе российского производства марки АГ-3.

Таблица 34 – Идентичные показатели полученного адсорбента и активного угля марки АГ-3

Показатель и его размерность	Величина показателя для угля:	
	полученного	АГ-3
Адсорбционная активность по йоду, мг/г	624	650-670
Содержание золы, % масс.	7	12-15
Прочность при истирании, %	66	70-75
Насыпная плотность, г/дм^3	570	400-500

Сопоставленные в таблице 34 данные указывают на очевидную близость охарактеризованных показателей обоих активных углей, за исключением зольности активного угля, полученного из названного сырья Мьянмы, практически вдвое меньшей данного показателя угля марки АГ-3.

3.4.1.2. Активация с КОН

Очевидное положительное влияние сравнительно дешевого среди реагентов щелочной природы NaOH указывает на целесообразность оценки использования в качестве химического активатора в рассматриваемой технологии и более дорогостоящего, но чаще фигурирующего во многих исследованиях схожей ориентации КОН [280]., весьма результативного по данным работ [266, 272-274]. Результаты этих исследований, также размещенные в приложении 3, позволяют отразить лучшие показатели данных экспериментов в виде таблицы 35.

Таблица 35 – К экспериментальной оценке рациональных условий активации композиции с массовым отношением угля месторождения Калейваи КОН, равным 1:1

Значение управляющего параметра	Показатели активированного продукта				
	Объем пор, $см^3/г$		Поглощение, мг/г		Выход
	V_Σ	$Vs_{H2O/CCl4/C6H6}$	I	МГ	%
Фиксированы i = 10 °С/мин и τ = 60 мин					
t = 900 °С	1,16	0,39/0,41/0,52	2230	321	26
Фиксированы i = 10 °С/мин и t = 900 °С					
τ = 60 мин	1,10	0,40/0,40/0,50	2211	319	24
Фиксированы t = 900 °С и τ = 60 мин					
i = 10 °С/мин	1,13	0,37/0,39/0,53	2224	320	23

Информация таблицы 35 наряду со сведениями приложения 3 позволяет считать рациональными условиями реализации данного процесса интенсивность нагревания сырьевой композиции 10 °С/мин до 900 °С с последующей изотермической обработкой в течение 60 мин.

Определенное представление о внешнем виде полученного в рациональных условиях активного угля дает фотография рисунка 37.



Рисунок 37 – Внешний вид фрагментов активного угля на основе композиции с массовым отношением угля месторождения Калейваи КОН, равным 1:1

Зерна полученного целевого продукта отличает характерный металлический блеск. Их характеризуют гравиметрическая плотность 0,49 кг/дм^3, прочность зерен при истирании 74,8 %, зольность 8,1 % и содержание влаги 6,7 %.

Охарактеризованные выше результаты изучении целесообразных условий активации карбонизированного продукта пиролиза этого угля водяным паром позволяют заключить, что их обеспечивает сочетание такой же интенсивности подъема температуры, ее меньшее на 50 ^{o}C предельное значение, необходимость использования водяного пара и вдвое меньшая длительность изотермической выдержки. Структурно-адсорбционные свойства и выход по отношению к карбонизату целевого продукта, полученного в этих условиях, дублирует верхняя строка таблицы 36, в которой они сопоставлены с аналогичными показателями охарактеризованных в таблицах 56-90 в приложении активных углей химической активации.

Таблица 36 – Характеристики целевых продуктов различной активации ископаемого угля месторождения Калейва при нагревании прекурсоров с интенсивностью 10 °С/мин до 750 °С и изотермической выдержкой 60 минут

Активатор	Vs, $см^3/г$, по парам:			V_Σ, $см^3/г$	Поглощение		Выход, %
	H_2O	CCl_4	C_6H_6		МГ, мг/г	I_2, мг/г	
Пар H_2O	0,17	0,28	0,29	1,60	278	432	39
NaOH (1:1)	0,28	0,12	0,31	0,27	317	624	52
NaOH (2:1)	0,15	0,13	0,14	0,38	336	288	30
КОН (1:1)	0,25	0,19	0,32	0,75	299	1012	31
КОН (1:1)*	0,39	0,41	0,52	1,16	321	1230	26

* температура пиролиза 900 °С

Наряду с изложенным выше определенный интерес представляет установление влияния на результативность процесса размера фракции используемого активатора. С этой целью в аналогичных условиях пиролиза проведено изучение сырьевой композиции с массовым отношением сырьё:NaOH, составляющим 1:1, с использованием NaOH в виде порошка с размером частиц менее 400 мкм, полученного растиранием в полиэтиленовом пакете чешуек извлеченного из тарного барабана товарного NaOH.

Наряду с этим данные таблицы 36 свидетельствуют, что принципиально использование NaOH в качестве щелочного активатора позволяет не только существенно увеличить выход активного угля по сравнению с паровой активацией, но и обеспечить резкое возрастание его микропористости при близком к шестикратному снижении показателя суммарного объема пор. Столь очевидное положительное влияние сравнительно дешевого среди реагентов щелочной природы NaOH указывает на целесообразность оценки использования в качестве химического активатора в рассматриваемой технологии и более

дорогостоящего, но чаще фигурирующего во многих исследованиях схожей ориентации КОН [267, 268].

Эффективность использования КОН в сырьевой композиции с ископаемым углем в том же, что и при использовании NaOH, массовом отношении иллюстрирует четвертая строка таблицы 36. Сопоставление представленных в ней показателей с аналогичными строки 2 свидетельствует о весьма слабых изменениях величин Vs для всех трёх паров, увеличении в ~2,8 раза значения показателя V_{Σ} и в ~1,6 раза величены поглощения йода в случае использования КОН при серьезном падении выхода активного угля (с 52 до 31 %). С увеличением предельной температуры пиролиза сырьевой композиции с КОН вплоть до 900 ^{o}C все характеризуемые показатели получаемых активных углей, кроме величин их выхода, существенно возрастают, что иллюстрируют данные пятой строки таблицы 36. Вопрос же целесообразности практического использования этого обстоятельства требует отдельного рассмотрения.

Проведенными исследованиями установлены:

- принципиальная возможность использования ископаемого угля месторождения «Калейва» для получения активных углей;
- сравнительно низкая эффективность привлечения с этой целью технологии, основанной на пиролизе данного сырья и активации его карбонизированного остатка водяным паром;
- перспективность переработки ископаемого угля названного месторождения путем химической активации с щелочными реагентами (NaOH, КОН), требующая, однако, дополнительных углубленных исследований, связанных с оптимизацией этой технологии.

3.4.2. Химическая активация ископаемого угля месторождения Тиджит

Для переработки использованы высушенные до постоянной массы при ~105 ^{o}C образцы зерен каменного угля фракции 1-2 мм и товарных продуктов квалификации «х.ч» в виде хлорида цинка, карбоната и гидроксида натрия,

гидроксида калия. Выбор этих агентов химической активации базирован на публикациях, свидетельствующих об их достаточно высокой эффективности при получении активных углей из каменноугольного сырья [266, 267-273], умеренной стоимости и доступности в условиях Мьянмы. На этой основе различными приемами готовили соответствующие сырьевые композиции,

3.4.2.1. Активация с $ZnCl_2$

Высушенную до постоянной массы соль растворяли в воде с получением раствора хлорида цинка концентрацией 40 %, которым обрабатывали путем настаивания зерна сухого угля с обеспечением массовых отношений $ZnCl_2$:уголь, составляющих 1:1 и 4:1. Продукт пропитки отделяли от раствора, избыток активатора удаляли выщелачиванием разбавленным раствором хлорида цинка с последующим экстрагированием HCl при нагревании, завершаемом промывкой водой для удаления анионов хлора, фильтрованием и сушкойдо постоянной массы, после чего помещали в герметичную тару, откуда отбирали отдельными порциями для изучения их пиролиза.

Результаты исследования данного процесса, размещенные в приложении 3, позволяют представить его наиболее целесообразные показатели в виде таблиц 37 и 38.

Таблица 37 – К экспериментальной оценке рациональных условий активации композиции с массовым отношением угля месторождения Тиджит и $ZnCl_2$, равным 1:4

Значение управляющего параметра	Показатели активированного продукта				
	Объем пор, $см^3/г$		Поглощение, мг/г		Выход
	V_Σ	$Vs_{H2O/CCl4/C6H6}$	I	МГ	%
Фиксированы i = 10 °С/мин и τ = 60 мин					
t = 900 °С	0,21	0,22/0,11/0,25	596	311	68
Фиксированы i = 10 °С/мин и t = 900 °С					
τ = 60 мин	0,19	0,20/0,10/0,23	590	309	67
Фиксированы t = 900 °С и τ = 60 мин					
i = 10 °С/мин	0,20	0,21/0,09/0,26	591	312	65

Совокупность данных, представленных в таблице 37, указывает на очевидную целесообразность обеспечения в исследованиях процесса химической активации композиции с массовым отношением 1:4 предельной температуры 900 ^{o}C.

Таблица 38 – К экспериментальной оценке рациональных условий активации композиции с массовым отношением угля месторождения Тиджити $ZnCl_2$, равным 1:1

Значение управляющего параметра	Показатели активированного продукта				
	Объем пор, см^3/г		Поглощение, мг/г		Выход
	V_{Σ}	$Vs_{H2O/CCl4/C6H6}$	I	МГ	%
Фиксированы i = 10 ^{o}C/мин и τ = 60 мин					
t = 900 ^{o}C	0,18	0,17/0,08/0,10	410	290	47
Фиксированы i = 10 ^{o}C/мин и t = 900 ^{o}C					
τ = 60 мин	0,18	0,17/0,08/0,10	410	290	47
Фиксированы t = 900 ^{o}C и τ = 60 мин					
i = 10 ^{o}C/мин	0,18	0,17/0,08/0,10	410	290	47

Сравнение данных таблиц 37 и 38 показывают на принципиальную возможность получения активных углей их композиции с массовым отношением 1:4 с более высокими показателями VsH_2O, CCl_4, C_6H_6, Iи МГ. Из этого можно сделать вывод, что совершенствование задачи оптимизации состава сырьевых композиций для получения активных углей химической активацией с $ZnCl_2$ ископаемого угля месторождения «Тиджит» следует связать с изучением пиролиза таковых с близкими 1:4 отношениями пропитки в условиях обеспечения интенсивности нагревания 10 ºС/мин до 900 ºС и длительности изотермической выдержки при ней 60 мин.

Таким образом, данные приложения 3 и таблиц 37 и 38 указывают на практическую идентичность условий пиролиза сырьевых композиций с различным содержанием $ZnCl_2$ и очевидную большую эффективность повышенных отношений $ZnCl_2$:уголь в сырьевой композиции.

Определенное представление о внешнем виде полученного в рациональных условиях активного угля дает фотография рисунка 38.



Рисунок 38 – Внешний вид фрагментов активного угля на основе композиции с массовым отношением угля месторождения Тиджити $ZnCl_2$, равным 1:4

Целевой продукт, полученный путём пиролиза сырьевой композиции с массовым отношением $ZnCl_2$:уголь = 4:1 в названных рациональных условиях, характеризуют фракция зерен 1-2 мм, гравиметрическая плотность 0,52 кг/дм^3, прочность при истирании 60 %, зольность 6,8 % и содержание влаги 5,1 %.

Его адсорбционная активность по йоду находится на уровне таковой коммерческого активного угля на каменноугольной основе марки АГ-3 (650-670 мг/г), насыпная плотность несколько выше (0,4-0,5 кг/дм^3), а прочность при истирании (70-75 %) и содержание золы ниже (12-15 %) [68, 82, 264].

3.4.2.2. Активация с K_2CO_3

Исследования этой направленности предварены операциями подготовки сырьевых композиций, согласно которым высушенный до постоянной массы при 105 ^oC уголь месторождения Тиджит пропитывали приготовленными растворами

в воде карбоната калия путем настаивания в течение суток, преследуя цель получения сырьевых композиций с массовым отношением K_2CO_3:сырье = 2:1 и 1:1. Итоговые импрегнаты освобождали от растворов декантацией и вновь высушивали до постоянной массы с целью изучения их пиролиза.

Определенное представление о внешнем виде полученного в рациональных условиях активного угля дает фотография рисунка 39.



Рисунок 39 – Внешний вид фрагментов активного угля, полученного из сырьевой композиции с массовым отношением K_2CO_3:сырье = 2:1

В таблице 39 представлены рациональные условия пиролиза сырьевой композиции состава K_2CO_3:сырье = 2:1, представляющие результат обобщения совокупности экспериментальных данных, размещенных в приложении 3.

Таблица 39 – К экспериментальной оценке рациональных условий активации композиции с массовым отношением K_2CO_3 к углю месторождения Тиджит, равным 2:1

Значение управляющего параметра	Показатели активированного продукта				
	Объем пор, $см^3/г$		Поглощение, мг/г		Выход
	V_Σ	$Vs_{H2O/CCl4/C6H6}$	I	МГ	%
Фиксированы i = 10 °С/мин и τ = 60 мин					
t = 900 °С	0,39	0,28/0,21/0,33	838	331	36
Фиксированы i = 10 °С/мин и t = 900 °С					
τ = 60 мин	0,40	0,23/0,19/0,31	829	332	35
Фиксированы t = 900 °С и τ = 60 мин					
i = 10 °С/мин	0,36	0,25/0,20/0,30	832	329	37

Таким образом, из указанных результатов следует, что рациональные условия пиролиза названной сырьевой композиции представляются близкими величинам i, t и τ, составляющим 10 °С/мин, 900 °С и 60 мин, соответственно.

Таблица 40 – К экспериментальной оценке рациональных условий активации композиции с массовым отношением K_2CO_3 к углю месторождения Тиджит, равным 1:1

Значение управляющего параметра	Показатели активированного продукта				
	Объем пор, $см^3/г$		Поглощение, мг/г		Выход
	V_Σ	$Vs_{H2O/CCl4/C6H6}$	I	МГ	%
Фиксированы i = 10 °С/мин и τ = 60 мин					
t = 900 °С	0.36	0,23/0,22/0,35	763	310	43
Фиксированы i = 10 °С/мин и t = 900 °С					
τ = 60 мин	0.35	0,21/0,20/0,33	758	306	42
Фиксированы t = 900 °С и τ = 60 мин					
i = 10 °С/мин	0.33	0,20/0,21/0,36	760	308	40

Сопоставление данных таблиц 39 и 40 указывает на очевидную рациональность использования массового отношения сырье:K_2CO_3, равного 1:2. Целевой продукт, полученный пиролизом в названных рациональные условия такой сырьевой композиции, характеризуют гравиметрическая плотность 0,52 $кг/дм^3$, прочность зерен при истирании 68,8 %, зольность 8,9 % и содержание влаги 5,4 %. Его адсорбционная активность по йоду находится выше уровня таковой коммерческого активного угля на каменноугольной основе марки АГ-3 (650-670 мг/г), насыпная плотность несколько выше (0,4-0,5 $кг/дм^3$), тогда как прочность при истирании несколько ниже (70-75 %) и содержание золы ниже (12-15 %) [264, 279].

3.4.2.3. Активация с NaOH

Пиролитической переработке подвергали высушенные до постоянной массы при ~105 °С сырьевые композиции, полученные пропиткой также высушенных до постоянной массы зерен каменного угля фракции 1-2 мм раствором гидроксида натрия с обеспечением массовых отношений «NaOH : ископаемый уголь», равных 1:1. Оценку рациональных условий химической активации (значений интенсивности нагревания, конечной температуры пиролиза и длительности изотермической выдержки при ней целевого продукта) базировали на сочетании величин показателей выхода названного продукта и его структурно-адсорбционных характеристик: суммарной пористости по воде V_{Σ}, объемов сорбирующих пор Vs по парам воды, тетрахлорида углерода и бензола, величин поглощения йода (I) и красителя метиленового голубого (МГ) из их растворов [59, 67].

Наиболее рациональное сочетание значений управляющих параметров пиролиза сырьевой композиции уголь-NaOH (1:1), обеспечивающее достижение лучших характеристик выхода и структурно-адсорбционных свойств целевого продукта, указано по данным приложения 3 в таблице 41.

Таблица 41 – К экспериментальной оценке рациональных условий активации композиции с массовым отношением NaOH к углю месторождения Тиджит, равным 1:1

Значение управляющего параметра	Показатели активированного продукта				
	Объем пор, $см^3/г$		Поглощение, мг/г		Выход
	V_{Σ}	$Vs_{H2O/CCl4/C6H6}$	I	МГ	%
Фиксированы i = 10 °С/мин и τ = 60 мин					
t = 850 °С	0,26	0,25/0,10/0,15	776	251	29
Фиксированы i = 10 °С/мин и t = 850 °С					
τ = 60 мин	0,24	0,23/0,11/0,13	758	246	27
Фиксированы t = 850 °С и τ = 60 мин					
i = 10 °С/мин	0,27	0,26/0,10/0,12	763	240	28

Целевой продукт, полученный пиролизом в указанных в таблице 41 условиях, характеризуют гравиметрическая плотность 0,50 кг/дм^3, прочность зерен при истирании 68,4 %, зольность 7,6 % и содержание влаги 5,1 %.

Определенное представление о внешнем виде полученного в рациональных условиях активного угля дает фотография рисунка 40.



Рисунок 40 – Внешний вид фрагментов активного угля на базе композиции с массовым отношением NaOH к углю месторождения Тиджит, равным 1:1

Таблица 42 – Технические характеристики активных углей химической активации NaOH при скорости нагревании 10 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 850 ºС

Отношение сырье: NaOH	Vs H_2O (см^3/г)	Vs CCL_4 (см^3/г)	Vs C_6H_6 (см^3/г)	МГ (мг/г)	I (мг/г)	V_Σ (см^3/г)	Выход (%)
1:1	0,25	0,10	0,15	251	776	0,26	29
1:2	0,13	0,05	0,06	186	594	0,15	38

Сопоставление данной таблицы 42 свидетельствует о негативном влиянии увеличения доли NaOH в сырьевой композиции для пиролиза.

3.4.2.4. Активация с КОН

Пиролитической переработке подвергали высушенные до постоянной массы при ~105 °С сырьевые композиции, полученные пропиткой также высушенных до постоянной массы зерен каменного угля фракции 1-2 мм раствором гидроксида калия с обеспечением массового отношения КОН: ископаемый уголь, равного 1:1. Оценку рациональных условий химической активации (значений интенсивности нагревания, конечной температуры пиролиза и длительности изотермической выдержки при ней целевого продукта) базировали на сочетании величин показателей выхода названного продукта и его структурно-адсорбционных характеристик: суммарной пористости по воде V_{Σ}, объемов сорбирующих пор Vs по парам воды, тетрахлорида углерода и бензола, величин поглощения йода (I) и красителя метиленового голубого (МГ) из их растворов [58, 66]. В таблице 43 представлены показатели, обеспечивающие по данным приложения 3 лучшее сочетание управляющих процессом параметров, выхода и структурно-адсорбционных свойств целевого продукта.

Таблица 43 – К экспериментальной оценке рациональных условий активации композиции с массовым отношением КОН к углю месторождения Тиджит, равным 1:1

Значение управляющего параметра	Показатели активированного продукта				
	Объем пор, $см^3/г$		Поглощение, мг/г		Выход
	V_{Σ}	$Vs_{H2O/CCl4/C6H6}$	I	МГ	%
Фиксированы i = 10 °С/мин и τ = 60 мин					
t = 900 °С	0,44	0,32/0,25/0,43	1209	292	18
Фиксированы i = 10 °С/мин и t = 900 °С					
τ = 60 мин	0,41	0,30/0,22/0,40	1186	290	16
Фиксированы t = 900 °С и τ = 60 мин					
i = 10 °С/мин	0,443	0,31/0,24/0,41	1195	293	15

Целевой продукт, полученный в условия, указанных таблицы 43, характеризуют гравиметрическая плотность 0,48 кг/дм^3, прочность зерен при истирании 66,3 %, зольность 8,1 % и содержание влаги 5,6 %.

Определенное представление о внешнем виде полученного в рациональных условиях активного угля дает фотография рисунка 41.



Рисунок 41 – Внешний вид фрагментов активного угля на базе композиции с массовым отношением КОН к углю месторождения Тиджит, равным 1:1

В таблице 44 характеризуемые сведения сопоставлены с таковыми для композиции с массовым отношением КОН:уголь, равным 2:1.

Таблица 44 – Технические характеристики активных углей химической активации КОН при скорости нагревании 10 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 900 ºС

Отношение сырье: КОН	Vs H_2O ($см^3/г$)	Vs CCL_4 ($см^3/г$)	Vs C_6H_6 ($см^3/г$)	МГ (мг/г)	J_2 (мг/г)	V_Σ ($см^3/г$)	Выход (%)
1:1	0,32	0,25	0,43	292	1209	0,44	18
1:2	0,21	0,22	0,36	189	1086	0,32	25

Данные таблицы 44 указывают на негативные последствия увеличения доли KOH в сырьевой композиции и целесообразность активация угля при его массовом отношение к активатору, составляющем 1:1.

Далее с целью подведения итогов активации сырья в целом целесообразно поступить так, как изложено ниже.

В таблице 45 приведены показатели выхода и поглощения I и МГ для лучших целевых продуктов различной активации.

Таблица 45 – Сопоставительные показатели лучших из полученных активных углей

Сырье в композиции	Величины выхода (%), поглощения I и МГ (мг/г) для активатора				
	H_2O	KOH	NaOH	K_2CO_3	$ZnCl_2$
Калейва 100%	39/432/278	-	-	-	-
Тиджит 100 %	52/610/263	-	-	-	-
Калейва (1:1)	-	26/1230/321	52/624/317	-	-
Тиджит (1:1)	-	18/1209/292	29/776/251	-	-
Тиджит (1:4)	-	-	-	-	68/596/311
Тиджит (1:2)	-	-	-	35/763/310	-

Сопоставление показателей лучших активаций в таблице 45 позволяет заключить, что величины I и МГ для Калейва с KOH (1:1) больше таковых для K_2CO_3, NaOH, $ZnCl_2$ и H_2O, тогда как величины выхода для K_2CO_3, NaOH, $ZnCl_2$ и H_2O превосходят для Калейва с KOH (1:1). Значение показателя I и МГ у активации H_2O меньше таковых активации KOH, K_2CO_3, NaOH, но исключение составляют показатели выхода и примерно равны ими.

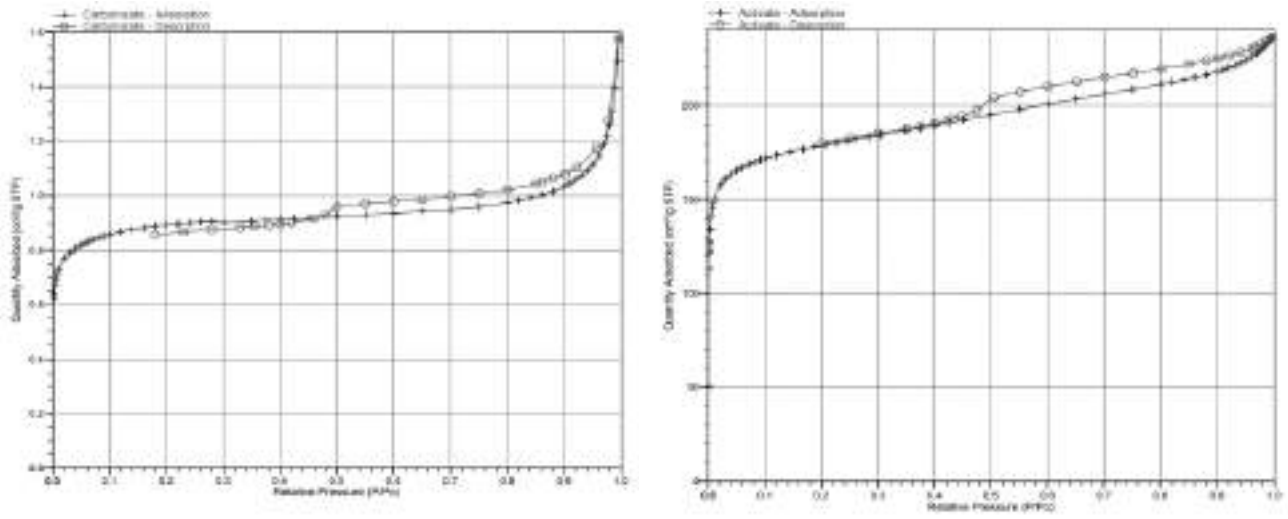
Данные указанной таблицы 45 свидетельствуют о далеко не лучших показателях углей Калейва и Тиджит паровой активации, как адсорбентах.

Наименьшим объемом поглощений I и МГ обладают угли активации H_2O в сырьевой композиции с ископаемыми углями Калейва и Тиджит.

Самые высокие значения поглощения I и МГ, как свидетельствуют полученные данные, свойственны активному углю на базе угля месторождения Калейва, обработанного KOH в массовом отношении 1:1, с обеспеченным выходом по отношению к ископаемому углю Тиджит с использованием KOH (1:1) при температуре пиролиза 900 °C.

Использование $ZnCl_2$ в качестве активатора позволяет не только существенно увеличить выход активного угля по сравнению с паровой активацией, но и обеспечить возрастание его адсорбционной активности по I. Рациональные условия пиролиза сырьевой композиции из ископаемого угля Тиджит и K_2CO_3 в массовом отношении 1:2 аналогичны таковым процесса активации NaOH. В целом лучшие из полученных активных углей химической активации согласно величинам объемов адсорбционной активности по I и МГ образуют следующую нисходящую последовательность $KOH>K_2CO_3>NaOH>ZnCl_2>H_2O$.

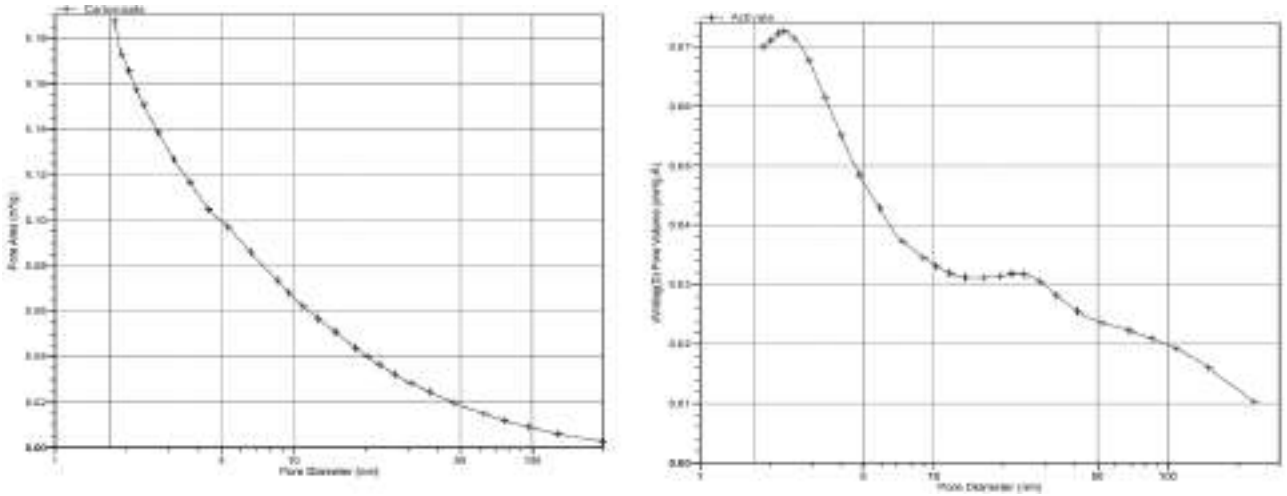
Данные о низкотемпературной адсорбции-десорбции азота карбонизатом и активным углем химической активации с KOH на базе ископаемого угля месторождения Калейва сопоставлены на рис. 42.



(а) (б)

Рисунок 42 – Изотермы адсорбции и десорбции азота (а) карбонизатом и (б) активным углем

Сопоставление изотерм рисунка 42, а и б свидетельствует о большой разнице в поглотительной способности активного угля химической активации и не активированного карбонизата. В результате активации последнего водяным паром в условиях, близких к режиму получения АУ, образуется продукт с большим выходом (39 %), но существенно более низкими показателями качества. Распределение объема пор по размерам для обоих углеродных материалов приведено на рис. 43.



(а) (б)

Рисунок 43 – Характер распределения объема пор по размерам для (а) карбонизата и (б) активного угля

Сравнение распределения объема пор обоих углеродных материалов по размерам свидетельствует о существенном развитии пористой структуры при переходе от карбонизата к активату и об изменении ее количественных параметров. Структурные характеристики активного угляна базе месторождения Калейва (полученные из композиции КОН:сырье = 1:1 при 900 °С) и коммерческого активного угля на каменноугольной основе российского производства марки АР-В приведены в таблице 46.

Таблица 46 – Сопоставление свойств активных углей

Марка угля	Суммарный объем пор V_{Σ}, $см^3/г$	Объем$V_{ми}$, $см^3/г$	Объем$V_{ме}$, $см^3/г$	Удельная поверхность $S_{уд}$, $м^2/г$
АУ	1,16	0,211 (t-метод)	0,076 (1,7 - 300 нм)	811(Ленгмюр) 662 (t-метод)
АР-В	0,55	0,25	0,04	730-800

Показатели удельной поверхности, объема микропор обоих углей и доли их мезопор в суммарном объеме пор сопоставимы (~ 6,9 % для активного угля и ~ 7,3 % для АР-В). При этом доля микропор активного угля (~ 18,2 %) существенно уступает углю АР-В (~ 45,4 %).

3.4.3. Побочные продукты операций химической активации

Представленная ниже таблица 46, дающая информацию о материальных балансах изученных процессов химической активации ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит, проведенных в охарактеризованных рациональных условиях, свидетельствует о очевидной практической значимости вопросов, связанных с побочными продуктами операций химической активации рассматриваемого сырья, представленными весьма значительными массами.

Таблица 47 – Сведения о материальных балансах процессов химической активации ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит

Приход (сырье), % масс		Расход (продукты), % масс.	
Активация угля месторождения Калейва с NaOH (1:1)			
Ископаемый уголь	- 50	Активный уголь	- 30
Активатор	- 50	Конденсат	- 16,4
		Неконденсирующиеся газы	- 53,6
Итого:	- 100	Итого:	- 100
Активация угля месторождения Калейва с КОН (1:1)			
Ископаемый уголь	- 50	Активный уголь	- 29
Активатор	- 50	Конденсат	- 18,1
		Неконденсирующиеся газы	- 52,9
Итого:	- 100	Итого:	- 100
Активация угля месторождения Тиджит с $ZnCl_2$ (1:4)			
Ископаемый уголь	- 20	Активный уголь	- 13,6

Продолжение таблицы 47

Активатор	- 80	Конденсат	- 14,4
		Неконденсирующиеся газы	- 72
Итого:	- 100	Итого:	- 100
Активация угля месторождения Тиджит с K_2CO_3 (1:2)			
Ископаемый уголь	- 33,3	Активный уголь	- 21,3
Активатор	- 66,7	Конденсат	- 15,7
		Неконденсирующиеся газы	- 63
Итого:	- 100	Итого:	- 100
Активация угля месторождения Тиджит с NaOH (1:1)			
Ископаемый уголь	- 50	Активный уголь	- 22
Активатор	- 50	Конденсат	- 12,4
		Неконденсирующиеся газы	- 65,6
Итого:	- 100	Итого:	- 100
Активация угля месторождения Тиджит с КОН (1:1)			
Ископаемый уголь	- 50	Активный уголь	- 25
Активатор.	- 50	Конденсат	- 13,3
		Неконденсирующиеся газы	- 61,7
Итого:	- 100	Итого:	- 100

3.4.3.1. Неконденсирующиеся газы

Неконденсирующиеся и негорючие газы процессов химической активации, в отличие от таковых пиролиза (таблица 29, с. 161), представлены меньшим по массе компонентом, как среди побочных продуктов этих процессов, так и в статьях расхода в целом.

Хроматограммы неконденсируемых газов процесса химической активации с использованием гидроксида калия ископаемого угля месторождений Калейва представлены на рисунке 44.

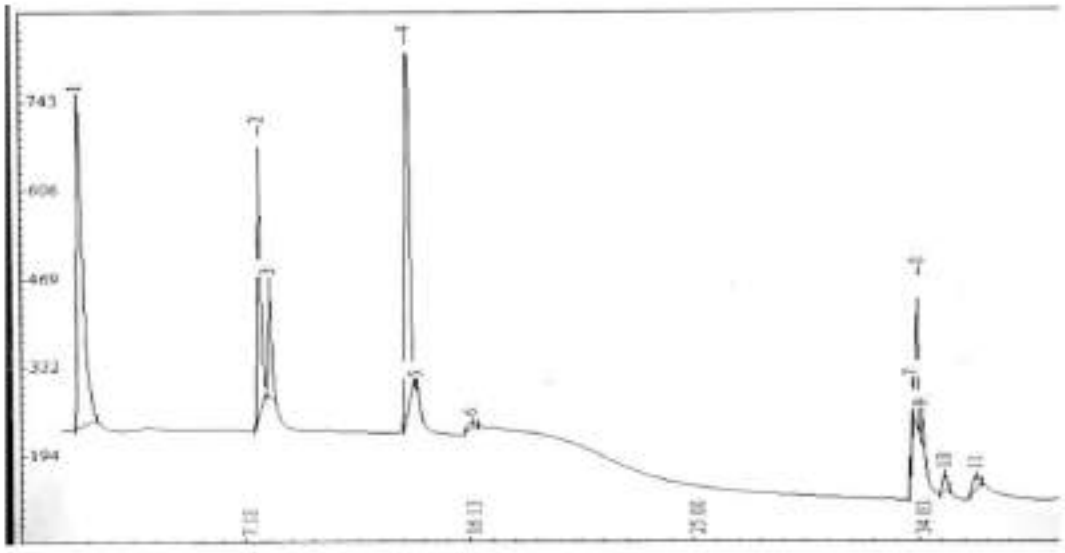


Рисунок 44 – Хроматограммы неконденсируемых газов химической активации с использованием гидроксида калия: пик 1 (400 °C), пики 2–3 (450 °C), пики 4–6 (500 °C), пики 7–11 (600 °C)

Как следует из рисунка 44, при относительно низкой температуре 400 °C начинается выделение водорода, которое резко возрастает к 500 °C и затем сокращается до 600 °C. Оксид углерода фиксирован в температурной области 450 °C, а метан. появляется в области 500 °C.

Хроматограммы неконденсируемых газов процесса химической активации с использованием гидроксида калия ископаемого угля месторождений Тиджит представлены на рисунке 45.



Рисунок 45 – Хроматограммы неконденсируемых газов химической активации: пик 1 (430 °C), пик 2-5 (500 °C), пик 6-9 (550 °C), пик 10-13 (600 °C)

Как следует из рисунка 45, при сравнительно низкой температуре 430 °С начинается выработка водорода (его содержание составляет 1% по объему), которая резко падает к 600 °С. Монооксид углерода и метан фиксированы в области температур ~500 °С, содержание CH_4 характеризует максимум в области 600 °С (~ 4,5 % об).

Результаты интерпретации хроматограмм рисунка 34 характеризуют данные таблицы 48.

Таблица 48 – Характеристика принадлежности пиков хроматограмм рис. 36 и трансформации доли компонентов в газах пиролиза в зависимости от температуры процесса

Температура, °С	№ пика	Компонент	Интенсивность пика, мВ	Доля компонента в пробе газа, % об.
430	1	H_2	1609	1
500	2	H_2	355	24,6
	3	CO_2	165	11
	4	CH_4	34	3,4
	5	NO	45	4,8
550	6	H_2	145	20,3
	7	CO_2	184	13,5
	8	N_2	35	4,2
	9	CO	46	4,9
600	10	H_2	123	18,7
	11	NO_2	174	38,4
	12	CO	31	3,1
	13	CH_4	40	4,5

Хроматограммы неконденсируемых газов процесса химической активации с использованием гидроксида натрия ископаемого угля месторождений Калейва представлены на рисунке 46.

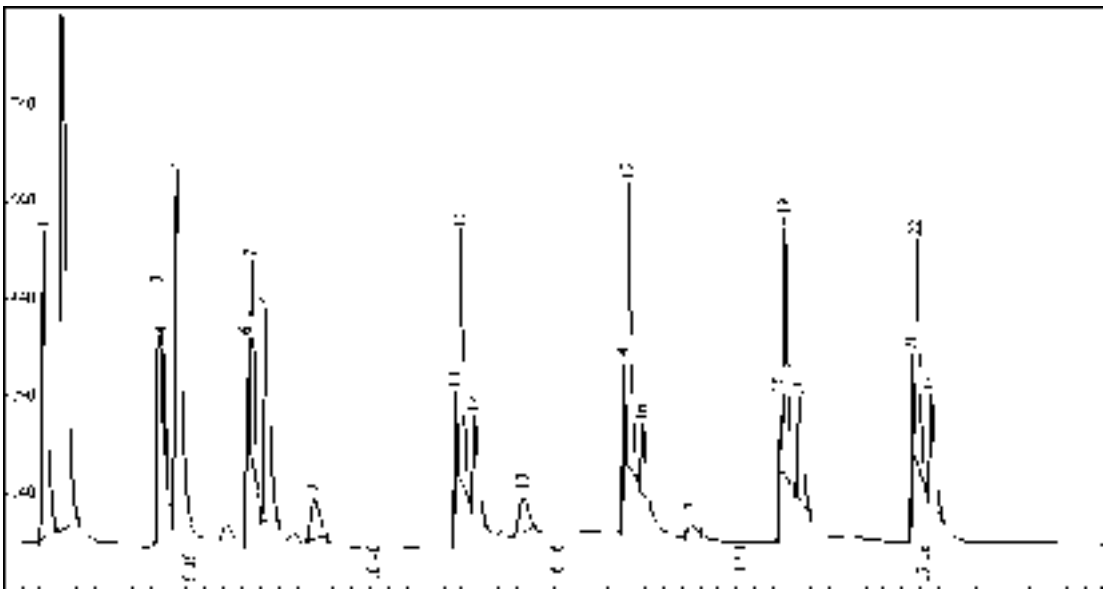


Рисунок 46 – Хроматограммы неконденсируемых газов химической активации с использованием гидроксида натрия: пик 1–2 (450 °C), пики 3–5 (500 °C), пики 6–9 (550 °C), пики 10–13 (600 °C), пики 14–17 (650 °C), пики 18–20 (700 °C), пики 21–23 (750 °C)

Как следует из рисунка 46, при температуре 450 °C начинаются выделения водорода и диоксида углерода, которые снижаются до 550 °C. Диоксид азота фиксирован в температурной области 500 °C, а начало выделения метана имеет место в области 600 °C. При дальнейшем нагревании оно ослабевает.

Хроматограммы неконденсируемых газов процесса химической активации с использованием гидроксида натрия ископаемого угля месторождений Тиджит представлены на рисунке 47.

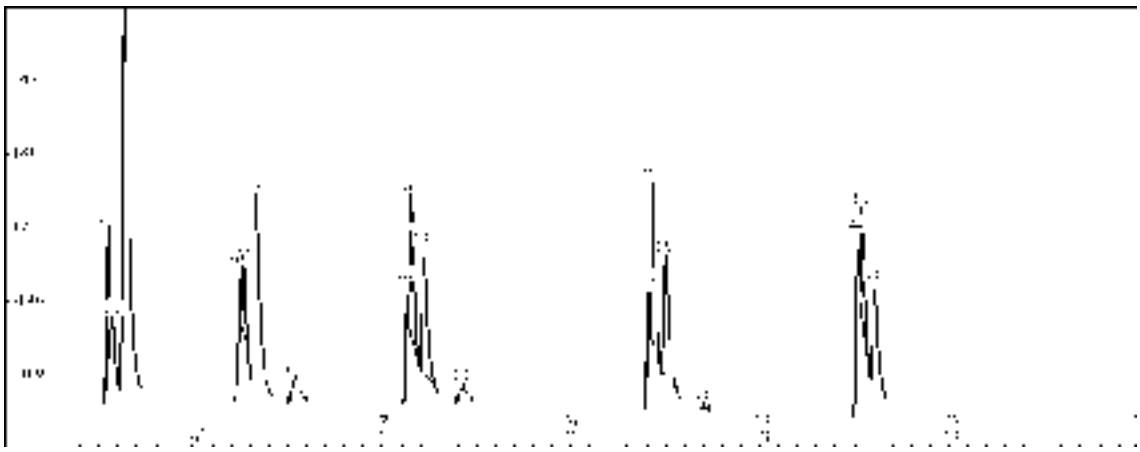


Рисунок 47 – Хроматограммы неконденсируемых газов химической активации с использованием гидроксида натрия: пик 1–3 (450 °C), пики 4–7 (500 °C), пики 8–11 (550 °C), пики 12–15 (600 °C), пики 16–18 (650 °C)

Как следует из рисунка 47, при температуре 450 °C начинаются выделения водорода, моно- и диоксида углерода, которые снижаются до 650 °C. Метан фиксирован в температурной области около 500 °C, выше которой его выделение снижается до 600 °C.

Хроматограммы неконденсируемых газов процесса химической активации ископаемого угля месторождений Тиджит с использованием карбоната калия представлены на рисунке 48.

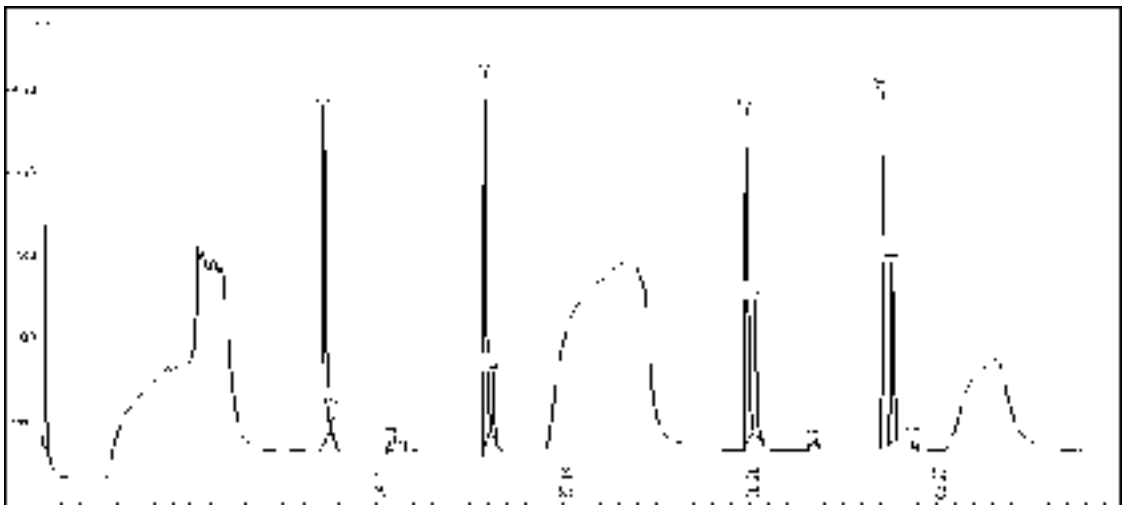


Рисунок 48 – Хроматограммы неконденсируемых газов химической активации с гидроксидом натрия: пик 1 (400 °C), пики 2–4 (450 °C), пики 6–9 (500 °C), пики 7–9 (550 °C), пики 10–12 (600 °C)

Как следует из рисунка 41, при температуре 400 °C начинается выделение водорода. Диоксид углерода и метан фиксированы в температурной области 450 °C. При дальнейшем нагревании выделение диоксида углерода резко возрастает до 600°C, а выделение метана ослабевает.

3.4.3.2. Конденсаты процессов химической активации

Конденсат операции химической активации с использованием гидроксида калия ископаемого угля месторождений Калейва представляет собой прозрачную жидкость с величиной pH 5 и плотностью 1,5 г/см^3, не обладающую запахом и не расслаивающуюся даже при длительном хранении. Его перегонка при ~90–110 °C дает неокрашенную и не имеющую запаха жидкость, представляющую собой водный раствор с показателем pH, примерно равным 5, и плотностью 1,04 г/см^3. После перегонки на дне приемной колбы заметны единичные пылевидные частицы черного цвета, квалифицированные автором в качестве случайных загрязнений. Иных твердых остатков не фиксировано.

Конденсат, образующийся в результате операции химической активации с использованием гидроксида калия ископаемого угля месторождений Тиджит, представляет собой прозрачную жидкость со значением pH 4 и плотностью 1,2 г/см^3, без запаха и не расслаивающуюся даже при длительном хранении. Его перегонка при температуре ~ 90-110°C дает неокрашенную жидкость без запаха, которая в основном представляет собой воду со значением pH приблизительно 4 и плотностью 1,09 г/см^3. После дистилляции на дне колбы видны одиночные пылевидные частицы черного цвета.

Конденсат операции химической активации с использованием гидроксида натрия ископаемого угля месторождений Калейва представляет собой прозрачную жидкость с величиной pH 5 и плотностью 1,3 г/см^3, не обладающую запахом и не расслаивающуюся даже при длительном хранении. Его перегонка при ~90 –110 °C дает неокрашенную и не имеющую запаха жидкость, представляющую собой водный раствор с показателем pH, примерно равным 5, и

плотностью 1,1 г/см^3. После ее перегонки на дне приемной колбы заметны единичные пылевидные частицы черного цвета, квалифицированные автором в качестве случайных загрязнений.

Конденсат, образующийся в результате операции химической активации с использованием гидроксида натрия и ископаемого угля месторождений Тиджит, представляет собой прозрачную жидкость со значением pH 4 и плотностью 1,1 г/см^3, без запаха и не расслаивающуюся даже при длительном хранении. Его перегонка при температуре ~ 90-110°C дает неокрашенную жидкость без запаха, которая в основном представляет собой воду со значением pH приблизительно 4 и плотностью 1,07 г/см^3. После дистилляции на дне колбы видны одиночные пылевидные частицы черного цвета.

Конденсат, результирующий операцию химической активации с использованием карбоната калия ископаемого угля месторождений Тиджит, также является прозрачной жидкостью со значением pH 4 и плотностью 1,1 г/см^3, не имеющей запаха и не расслаивающейся даже при длительном хранении. Его перегонка при температуре ~ 90-110°C дает неокрашенную жидкость без запаха, которая в основном представляет собой воду со значением pH приблизительно 4 и плотностью 1,04 г/см^3. После дистилляции на дне колбы видны единичные пылевидные частицы черного цвета.

ГЛАВА 4. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ УГЛЕРОДННЫХ АДСОРБЕНТОВ В РЕШЕНИИ ПРИРОДООХРАННЫХ ЗАДАЧ

Деятельность многочисленных производств развивающейся экономики Мьянмы сопряжена с поступлением в объекты биосферы различных твердых отходов, сточных вод и газовых выбросов [281-283]. Вместе с этим несовершенство существующего природоохранного законодательства Мьянмы [284, 285] не предъявляет жёстких требований к качеству очистки (обезвреживания) последних. Мировая практика свидетельствует, что задачи глубокой очистки и обезвреживания, в частности, производственных сбросов и выбросов наряду с кругом смежных проблем наиболее часто обеспечивают с использованием углеродных адсорбентов [57]. Изложенное обусловливает целесообразность оценки эффективности последних, полученных в настоящей работе, при решении ряда важных для Мьянмы проблем природоохранного плана.

4.1. Использование полученных углеродных адсорбентов и отходов их производства для фиксации плавающих нефтепродуктов

Как полученные карбонизированные продукты пиролиза использованного ископаемого сырья, так и активные угли паровой и химической активации наряду с отходами их производства (случайные технологические просипи, остатки периодической зачистки оборудования и т.п.), как выявлено соответствующими оценочными испытаниями, являются достаточно активными материалами в отношении плавающих нефтепродуктов, в неодинаковой степени загрязняющих многочисленные и разнообразные производственные стоки и водоемы Мьянмы. Ниже охарактеризованы результаты ансамбля систематических исследований данной ориентации, выполненных на примерах использования различных доз полученных углеродных адсорбентов для фиксации пленок дизельного топлива

[286], окрашенного для лучшей визуальной фиксации итогов контакта фаз красителем «конго красный».

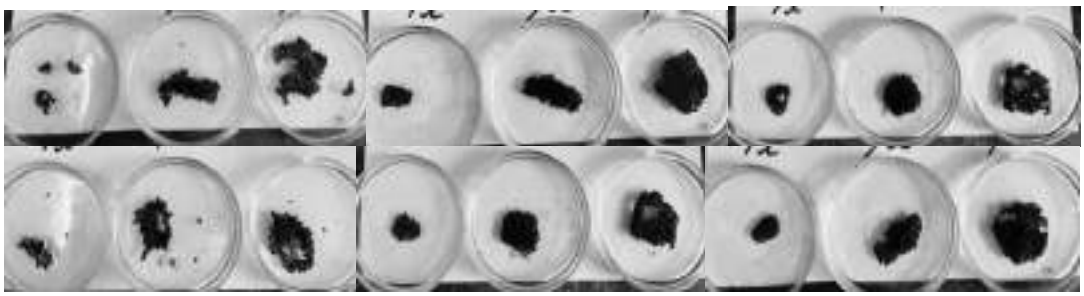
Образцы подлежащих оценке материалов получены в лабораторных условиях путем охарактеризованных в работах [251, 252] пиролиза использованного ископаемого угля в виде зерен фракции 3-5 мм (интенсивность нагревания 10 ºС/мин до 750 ºС и время изотермической выдержки при этой температуре 60 мин) и активации полученного карбонизата водяным паром (удельный расход пара 10 г на 1 г целевого продукта, интенсивность нагревания 10 ºС/мин до 850 ºС и время изотермической выдержки при этой температуре 30 мин) с высевом для осуществления исследований обоих товарных продуктов в виде зерен фракции 1-2 мм.

С целью названной оценки в каждую из снабженной крышкой чашку Петри заливали по 50 мл дистиллированной воды (площадь зеркала 71 $см^2$), на поверхность которой посредством микрошприца наносили определенное количество дизельного топлива, обеспечивая практически моментальное образование его сплошных пленок толщиной 1,5, 2,3 и 3,5 мм. На полученную пленку посредством подобного спичечному коробку устройства, дно выдвижной части которого представляло собой стальную сетку с размером квадратных отверстий в свету 2 мм, быстро рассеивали заранее подготовленную навеску зерен испытуемого материала указанной фракции, стараясь обеспечить их равномерное распределение, фиксировали время начала эксперимента, длительность которого составляла 24 ч, и накрывали чашку крышкой для минимизации влияния на итоги эксперимента испарения дизельного топлива.

Оценка эффективности цикличного использования полученного активного угля выполнена с использованием экстракционной регенерации количественно собранных с поверхности воды насыщенных агломератов фиксатора CCl_4 с последующей отгонкой остатка растворителя в сушильном шкафу при температуре 110 ºС.

4.1.1. Целевые продукты переработки ископаемого угля месторождения Калейва

На рисунке 49 представлены результаты, характеризующие кинетику произвольных контактов различных доз указанных углеродных материалов со сплошными пленками дизельного топлива толщиной 3,5 мм в течение 60 мин.



(а) (б) (в)

Рисунок 49 – Фотографии, иллюстрирующие кинетику процессов фиксации пленки дизельного топлива толщиной 3,5 мм фракцией зерен 1-2 мм дозой 6,5 • 10^{-2}г/см^{2}карбонизированного продукта пиролиза (верхний ряд) и активного угля паровой активации (нижний ряд) при длительности контакта фаз (мин): 0 (а), 5 (б) и 60 (в)

Данные рисунка 49 свидетельствуют о факте практически полного завершения процессов фиксации пленки дизельного топлива использованными агентами в пределах 5 мин, хотя дальнейшая длительность взаимодействия несколько меняет, вероятно вследствие трансформации во времени механизмов адгезионно-адсорбционного взаимодействия и броуновского движения, начальную форму образующихся агломератов, сутками остающихся плавучими. Наряду с этим визуально различимые радужные разводы и малозаметные в ряде случаев мелкие отдельные пятна дизельного топлива, результирующие контакты фаз указанной длительности, свидетельствуют о неполной фиксации пленочного топлива в исследованных условиях контакта фаз.

Качественную и количественную особенности взаимодействий, иллюстрируемых рисунком 49, характеризуют данные рисунков 50 и 51.

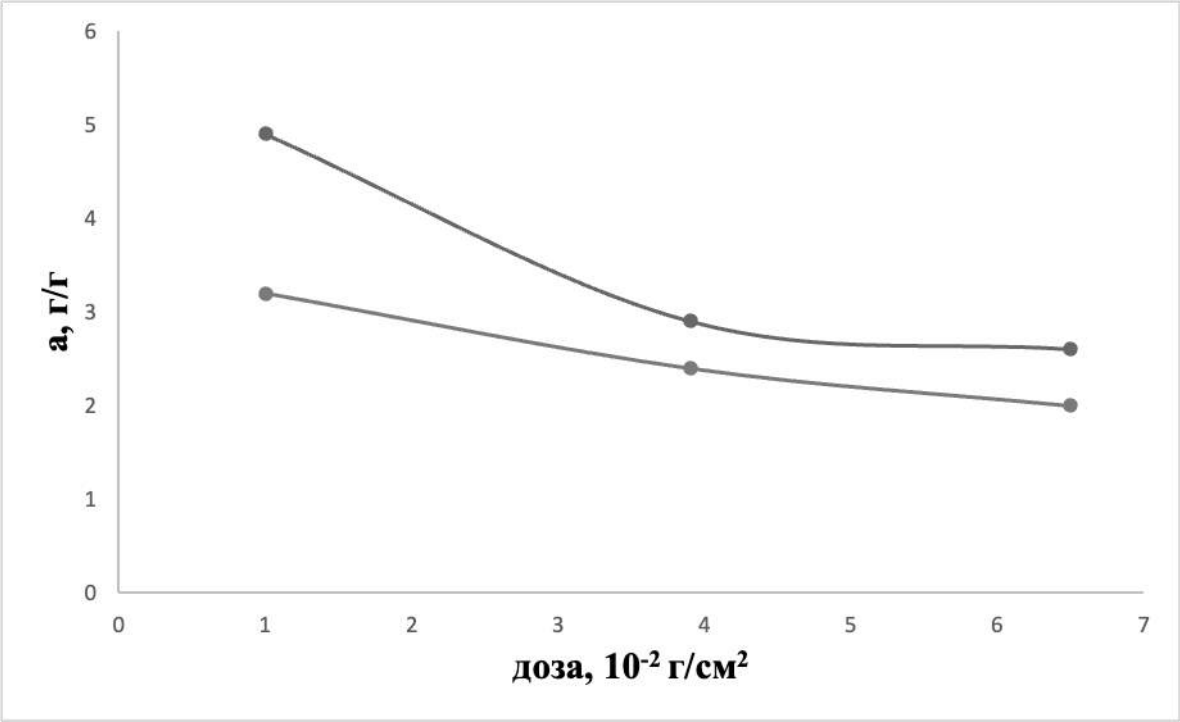


Рисунок 50 – Зависимость удельной фиксации пленки дизельного топлива толщиной 3,5 мм от дозы карбонизированного продукта пиролиза (нижняя кривая) и активного угля (верхняя кривая)

Данные рисунка 50 свидетельствуют, что с ростом дозы фиксатора резко сокращается удельная величина связывания углеводородов пленки дизельного топлива. Такое сокращение близко двойному при сравнении доз активного угля величиной 1 и 6,5•10^{-2}г/см^2, хотя для карбонизированного продукта пиролиза оно несколько меньше (близко 35 %). Исходя из этого, использование доз обоих фиксаторов, близких 1•10^{-2}г/см^2, с практических позиций более целесообразно.

Информация рисунка 51 позволяет констатировать и схожее заключение: увеличение дозы фиксатора способствует росту удельной величины связывания пленки дизельного топлива лишь до определенного уровня, указывая на низкую целесообразность использования обоих агентов для обработки пленок нефтепродуктов значительной толщины. Максимальную величину связывания пленки дизельного топлива в изученных условиях охарактеризованные адсорбенты обеспечивают при ее толщине, близкой 2,3 мм.

На рисунке 51 отражены зависимости удельной фиксации дизельного топлива обоими характеризуемыми адсорбентами дозой $1 \cdot 10^{-2}$ г/см^2 от толщины его пленки.

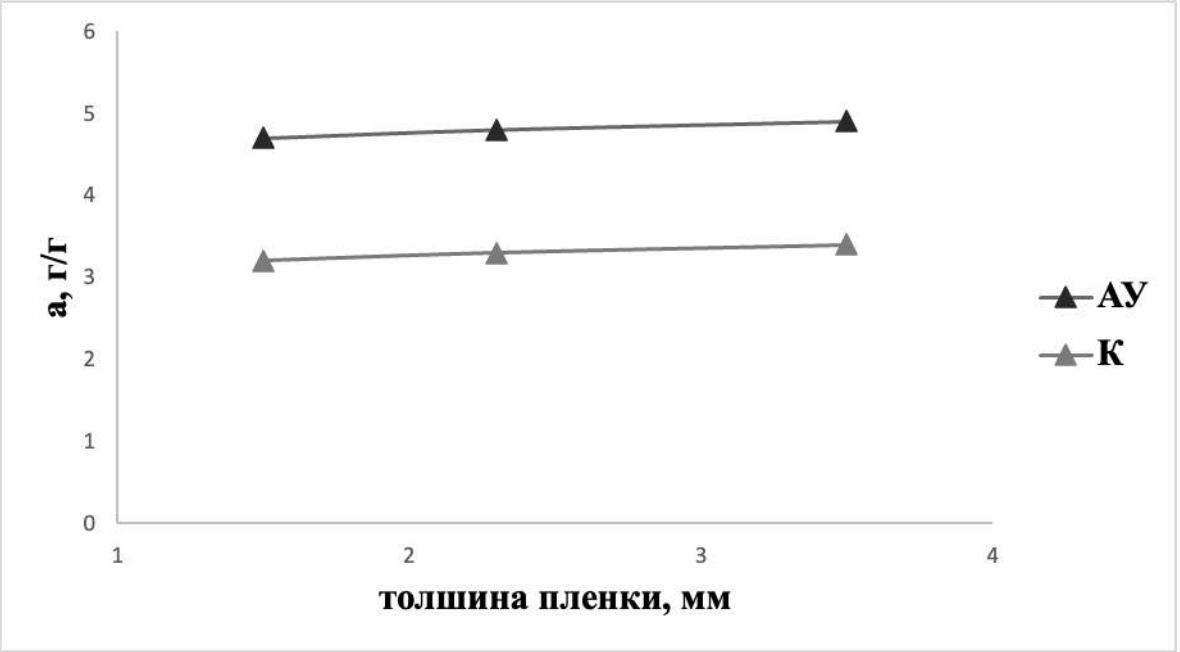


Рисунок 51 – Зависимости удельной фиксации дизельного топлива карбонизированным продуктом пиролиза (К, нижняя линия) и активным углем (АУ, верхняя линия) дозой $1 \cdot 10^{-2}$ г/см^2 от толщины его пленки

Информация рисунков 50 и 51 указывает на предпочтительность использования активного угля в сравнении с карбонизированным продуктом пиролиза. При этом эффективность (степень) фиксации углеводородов пленочного дизельного топлива этими продуктами в изученных условиях, как свидетельствуют результаты весьма приближенных оценочных расчетов, не превышает 65 и 85 %, соответственно. Следует подчеркнуть, что в имеющихся публикациях охарактеризованы средства аналогичного назначения, имеющие значительно лучшие стоимостные и эксплуатационные показатели [280-282]. Эффективность использования обработки остаточных количеств дизельного топлива дополнительными дозами свежих фиксаторов в работе не исследована.

Обработка механически удаленных с зеркала воды агломератов «адсорбент-топливо» с целью выделения собранного дизельного топлива и регенерации

фиксатора проведена CCl_4. После удаления его остатков посредством нагревания до 360 °С и остывания регенерированный адсорбент использован повторно.

На гистограмме рисунка 52 представлены результаты цикличного использования активного угля дозой $3{,}9 \cdot 10^{-2}$ г/см^2 для фиксации углеводородов пленки дизельного топлива толщиной 3,5 мм.

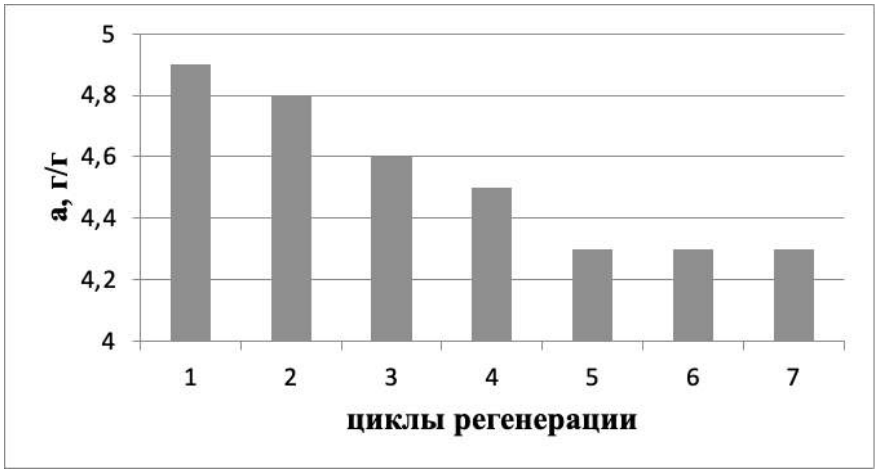


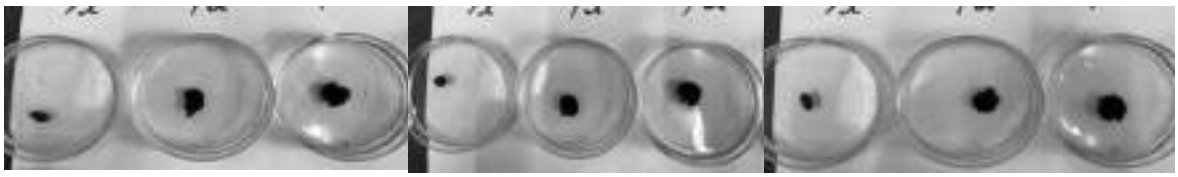
Рисунок 52 – Эффективность цикличного использования активного угля паровой активации при контакте с пленкой дизельного топлива толщиной 3,5 мм

Как следует из изложенного, в частности, из рисунка 52, в условиях охарактеризованной регенерации и цикличного использования активного угля его способность к фиксации углеводородов пленочного дизельного топлива несколько сокращается (в пределе на ~12,3 %) в первые 4 цикла, стабилизируясь далее на уровне 4,3 г/г. Такой показатель далеко не лучший среди многих материалов, используемых с данной целью, как это отмечено выше. Тем не менее, по способности к связыванию пленочного дизельного топлива он превосходит таковую или находится на ее уровне для ряда активных углей, полученных из отходов некоторых видов растительного сырья [290], что обусловливает принципиальную возможность его практического использования для эффективной фрагментации пленок нефтепродуктов с ликвидацией их сплошности и надежной фиксацией основной массы пленочных загрязнений с образованием плавающих на водной поверхности агрегатов, механическое

удаление (сбор) которых может способствовать эффективному решению широкого круга весьма острых экологических задач.

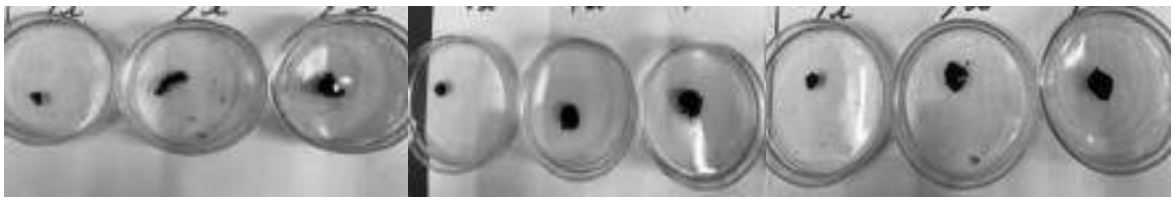
4.1.2. Целевые продукты переработки ископаемого угля месторождения Тиджит

На рисунке 53 и 54 представлены результаты, характеризующие кинетику произвольных контактов различных доз (1, 3,9 и 6,5•10^{-2}г/$см^2$) указанных углеродных материалов со сплошной пленкой дизельного топлива толщиной 1,5 и 2,3 мм в период 1-60 мин.



(а) (б) (в)

Рисунок 53 – Кинетика фиксации пленки дизельного топлива толщиной 1,5 мм порошком карбонизированного продукта пиролиза фракции 0,5-1,0 мм дозой 1•10^{-2}г/$см^2$: длительности контакта фаз (мин): 1 (а), 5 (б) и 60 (в)



(а) (б) (в)

Рисунок 54 – Кинетика фиксации пленки дизельного топлива толщиной 2,3 мм порошком активного угля фракции 0,5-1,0 ммдозой 1•10^{-2}г/$см^2$: длительность контакта фаз (мин): 1 (а), 5 (б) и 60 (в)

Рисунки 53 и 54 также демонстрируют отмеченные выше факты практически полного завершения процессов фиксации пленки дизельного топлива использованными адсорбентами в пределах 5 мин наряду с определенной

трансформацией формы образующихся агломератов и неполнотой фиксации пленочного топлива в исследованных условиях контакта фаз.

Данные рисунков 55 и 56 на примере обработки пленки дизельного топлива той же толщины в подобных названным выше условиях контакта фаз характеризуют зависимость величины удельной фиксации ее углеводородов от дозы адсорбента.

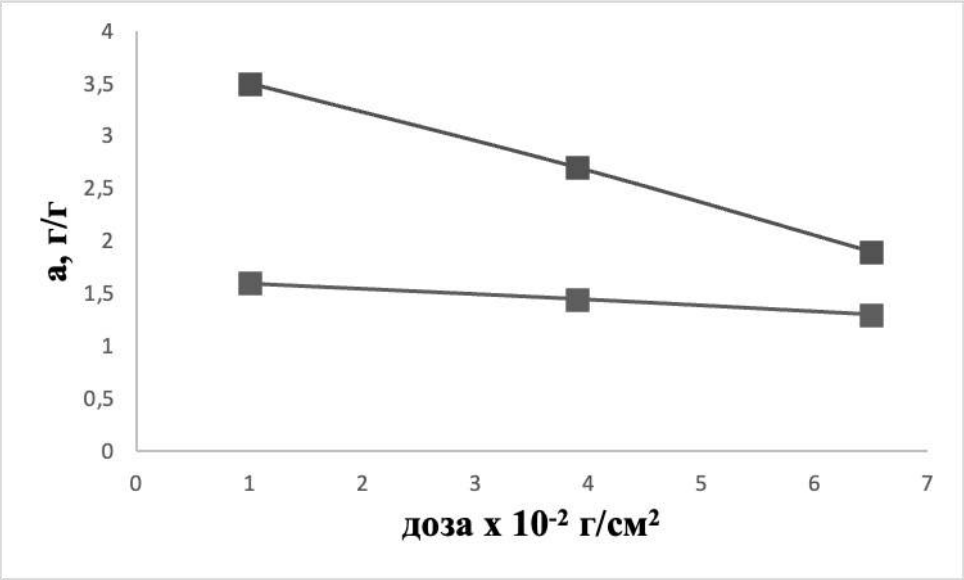


Рисунок 55 – Зависимость удельной фиксации дизельного топлива толщиной 2,3 мм карбонизированным продуктом пиролиза фракции 0,5-1,0 мм и активным углем фракции 0,5-1,0 мм от дозы фиксатора

Как видно из графиков рисунка 55, увеличение дозы фиксатора в области ее низких значений очевидно способствует росту связывания пленочного дизельного топлива лишь до определенного уровня, соответствующего1•10^{-2}г/см^2, делая его превышение нецелесообразным тем отчетливее, чем выше качество фиксатора, как адсорбента.

Результаты исследования связи максимальной величины поглощения обоими фиксаторами дозой 6,5•10^{-2}г/см^{2}дизельного топлива с толщиной его пленки в идентичных условиях контакта фаз выражают зависимости рисунка 56.

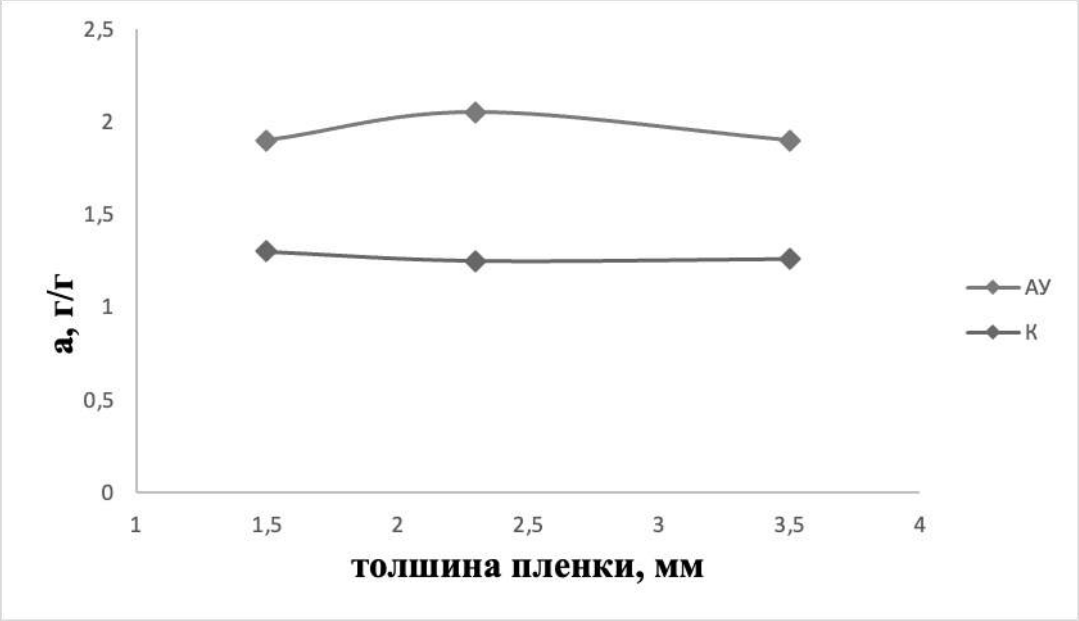
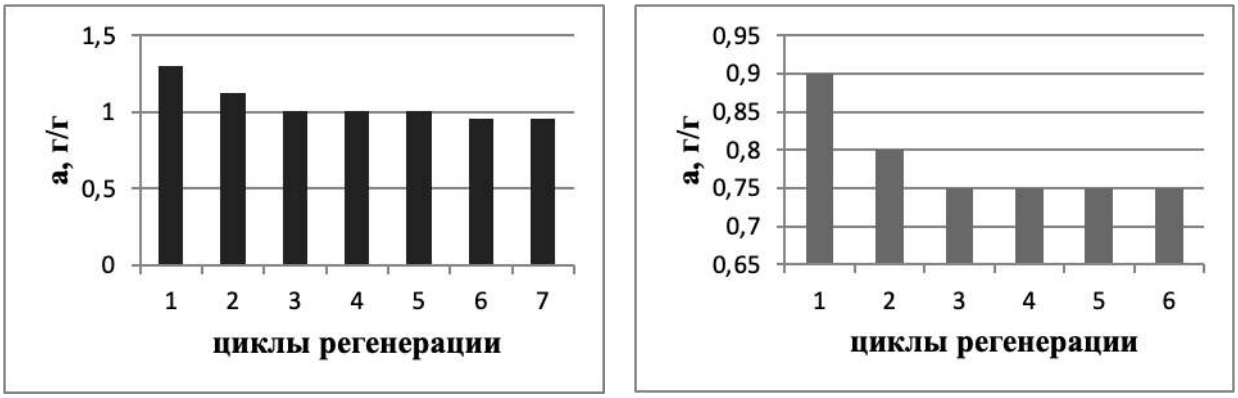


Рисунок 56 – Зависимость удельной фиксации дизельного топлива порошками карбонизированного продукта пиролиза фракции 0,5-1,0 мм и активного угля фракции 0,5-1,0 мм от толщины его пленки

Из данных рисунка 56 следует, что предельная способность к связыванию углеводородов дизельного топлива для обоих фиксаторов практически исчерпывается в изученных условиях контакта фаз при толщине его пленки близкой 1,7-1,8 мм. В этой связи использование названной их дозы для обработки пленок большей толщины нерационально.

Выполненными исследованиями, связанными с экстракционной регенерацией насыщенного дизельным топливом карбонизата на базе ископаемого угля (CCl_4), количественно удаленного с зеркала воды в виде соответствующих агломератов, и такового на основе древесины железного дерева с использованием CCl_4 и последующей отгонкой остатка растворителя в сушильном шкафу при 110 ^oC до постоянной массы фиксатора [283], сопоставлена эффективность цикличного использования их порошков фракции 0,5-1,0 мм при фиксации дозой $6,5 \cdot 10^{-2}$ г/см^{2}пленки дизельного топлива толщиной 1,5 мм. Полученные результаты характеризуют данные рисунка 57 [70, 81].



(а) (б)

Рисунок 57 – Эффективность цикличного использования сопоставленных карбонизатов (а) ископаемого угля и (б) древесины железного дерева при обработке пленки плавающего дизельного топлива

Приведенные гистограммы свидетельствуют об определенных преимуществах адсорбента на базе ископаемого угля, характеризуемого незначительным падением фиксирующей способности в первые 2-3 цикла и практическим постоянством этого показателя в последующих циклах использования.

Таким образом, результаты выполненных оценок свидетельствуют о принципиальной возможности цикличного использования карбонизированного продукта пиролиза ископаемого угля месторождения Тиджит и получаемого на его основе активацией водяным паром активного угля, как и их названных отходов, для фиксации плавающих нефтепродуктов с эффективностью, не превышающей 80 %.

4.2. Кинетика и равновесие процессов извлечения из воздуха паров летучих органических растворителей полученными активными углями

Эффективность использования активных углей, полученных из поставленных ископаемых углей Мьянмы, применительно к решению многих задач этой страны, связанных с улавливанием токсичной органики в виде паров летучих органических растворителей (ЛОР) из газовых выбросов (в том числе их

рекуперационной очистки) оценена на примере использования паровоздушных смесей н-бутанола при комнатной температуре.

Исследования выполнены на установке с пружинными весами и катетометром, достаточно детально охарактеризованной в работах [291-293], в потоке паровоздушных смесей (ПВС), подаваемых в реактор с удельным расходом 2,5 л/(мин·см^2) с целью подавления влияния на процессы адсорбции C_4H_9OH фактора внешней диффузии [59, 294]. Адсорбенты использованы в виде специально подготовленных практически одинаковых по массе навесок зерен фракции 1-2 мм. Длительность экспериментов фиксирована секундомером.

Как ранее в СССР, так и в России и ряде соседствующих с ней стран в последние десятилетия в технологиях очистки эвакуируемых в атмосферу потоков от паров летучих органических растворителей наиболее часто используют хорошо зарекомендовавшие себя активные угли на каменноугольной основе марки АГ-3 и серии АР [59, 82, 198, 295, 296]. Доступность этих поглотителей предопределяет целесообразность сопоставления с их представителями эффективности использования активных углей, полученных из использованных ископаемых углей Мьянмы, в решении названных задач.

4.2.1. Активные угли на базе ископаемого угля месторождения Калейва[9]

На рисунке 58 по данным первичной экспериментальной информации приложения 4 сгруппированы кинетические кривые поглощения паров н-бутанола из потоков атмосферного воздуха исследуемым адсорбентом паровой активации, полученные при разных значениях p/p_s.

[9] Текст главы включает в себя типовые методики исследований, опубликованные в составе научной группы автора в диссертациях: Мин Тху. Переработка на активные угли оболочек косточек сливы - отходов пищевых производств. Дисс. к.т.н. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020 – 130 с. Зин Мое. Исследование рациональности и эффективности переработки отходов консервирования плодов манго на активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 134 с. Наинг Линн Сое. Переработка отходов древесины железного дерева в активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019 – 150 с.

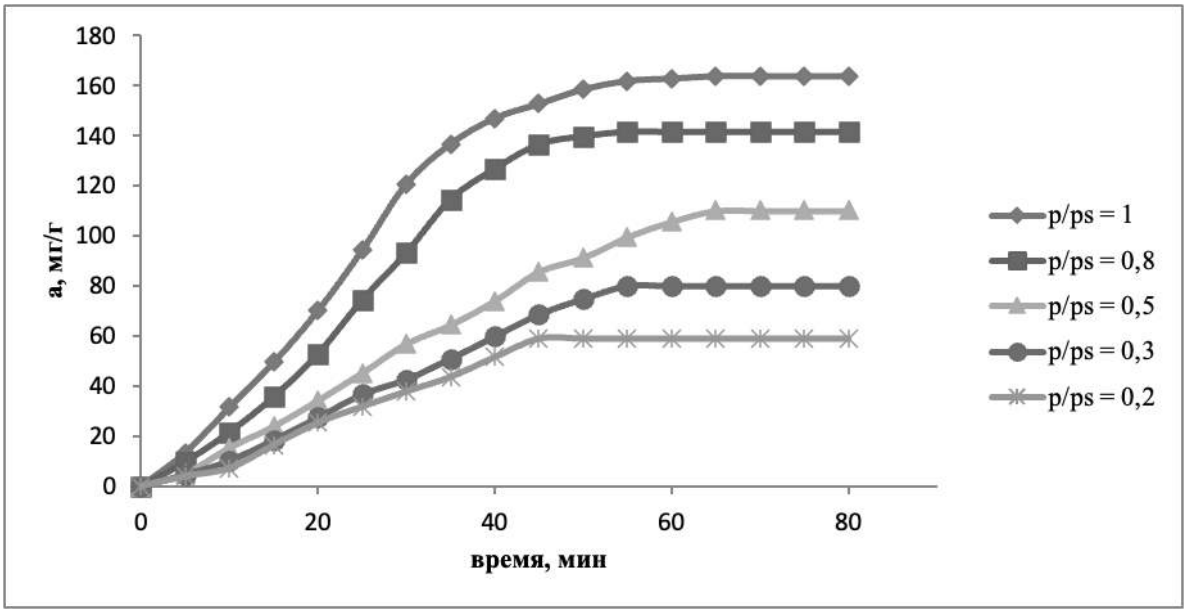


Рисунок 58 – Кинетика адсорбции паров н-бутанола активным углем паровой активации из их ПВС различной концентрации

Данные рисунка 58 свидетельствуют о сравнительно интенсивном и практически линейно растущем во времени поглощении паров н-бутанола в первые 30-60 минут (в зависимости от p/p_s) контакта фаз. Далее процессы прогрессивно или резко замедляются, демонстрируя наступление фазового равновесия.

Математическое описание кривых рисунка 51 возможно с использованием формально привлекаемых уравнений следующего вида (а - величина адсорбции, мг/г, τ – время контакта фаз): $a = 163{,}7\cdot[1-\exp(-0.09\cdot\tau)]$ для $P/Ps = 1$; $a = 141{,}5\cdot[1-\exp(-0.06\cdot\tau)]$ для $P/Ps = 0{,}8$; $a = 93{,}89\cdot[1-\exp(-0.05\cdot\tau)]$ для $P/Ps = 0{,}5$; $a = 44{,}8\cdot[1-\exp(-0.15\cdot\tau)]$ для $P/Ps = 0{,}3$.

Изотерму адсорбции, построенную по данным рисунка 58, представляет рисунка 59.

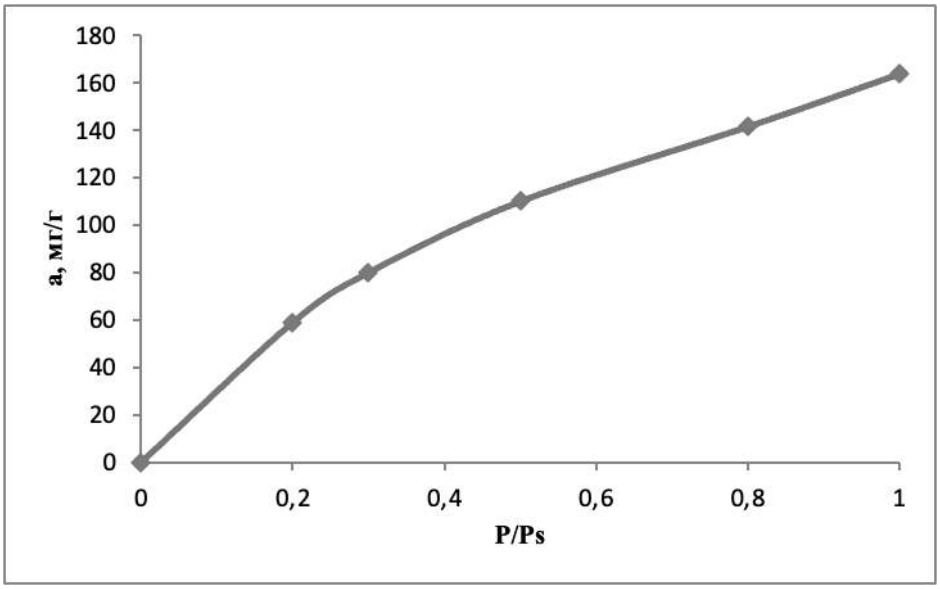


Рисунок 59 – Изотерма адсорбции паров н-бутанола на активном угле паровой активации при 20 °С

Формальное описание изотермы рисунка 59 возможно с использованием уравнения $a = 180 \cdot (P/P_s)^{1,1153}$, линеализируемого в логарифмических координатах.

Привлечение для описания характеризуемого равновесия математического аппарата соответствующих теорий адсорбции [59, 82, 88] позволило установить лучшую пригодность для этой цели уравнения Ленгмюра:

$$a = \frac{a_m bp}{(1+bp)}, \quad (33)$$

где a – текущая величина поглощения (моль/г); am - емкость монослоя, b – константа адсорбционного равновесия; p – давление.

Это уравнение может быть преобразовано к следующему виду [59]:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{am} + \frac{1}{(am*b*p)}, \quad (34)$$

Линейность изотермы в координатах последнего уравнения является непременным условием правомерности использования теории мономолекулярной адсорбции И. Ленгмюра к описанию равновесия в характеризуемой системе, как об этом свидетельствуют данные рисунка 60.

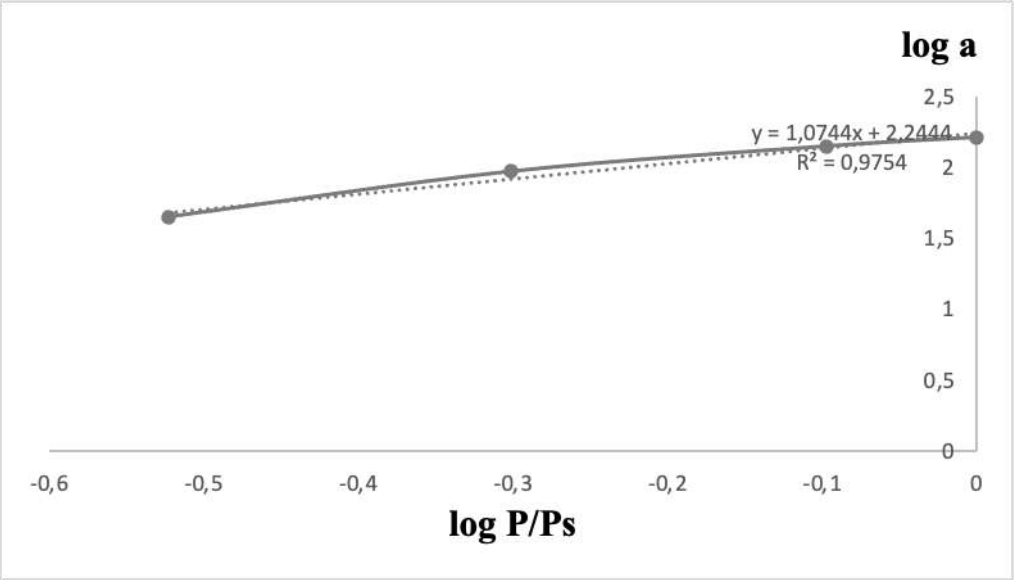


Рисунок 60 – Изотерма адсорбции паров н-бутанола на активном угле паровой активации в координатах уравнения loga = logK + nlog (P/Ps)

На рисунке 61 изотерма рисунка 59 сопоставлена с аналогичными, охарактеризованными для активных углей, полученных из таких отходов Мьянмы, как кожура плодов тамаринда (КПТ) [298], скорлупа кокосовых орехов (СКО) [298] и косточек сливы [293], оболочек семян манго [293] древесины железного дерева [291] и российской березы (БАУ) [292] для сравнения.

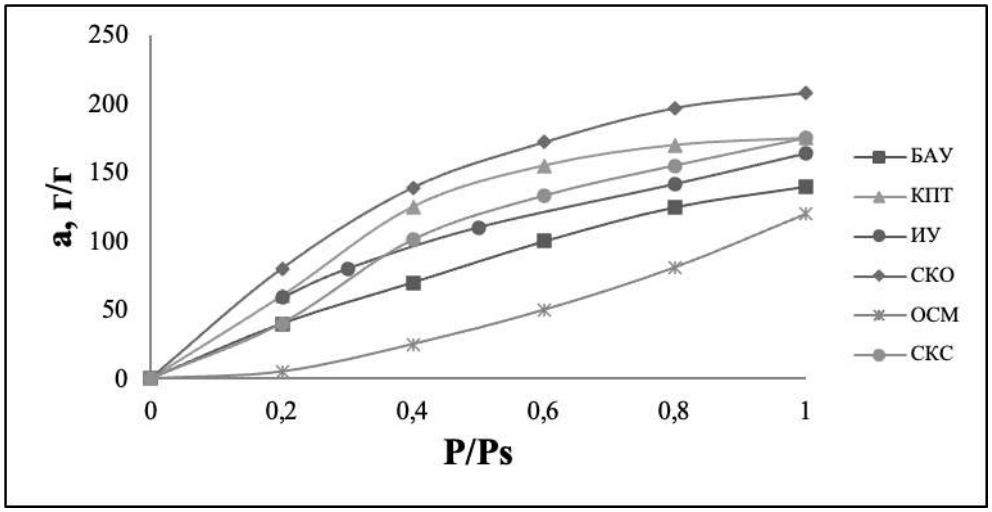


Рисунок 61 – Равновесие адсорбции при 20 °С паров н-бутанола активными углями, полученными из ископаемого угля (ИУ) – ●, кожуры плодов тамаринда (КПТ) –▲, древесины березы (БАУ) – ■ и скорлупы кокосового ореха (СКО) – ♦ . скорлупы косточек сливы (СКС) – +,оболочек семян манго (ОСМ) – ж.

Изотермы, сопоставленные на рисунке 61, описывает названное формально привлекаемое уравнение ($a = K(P/Ps)^n$), коэффициенты К и n которого составляют соответственно 222 и 0,6079 для СКО, 174 и 0,6116 для КПТ, 166 и 0,6293 для ИУ, 147 и 0,6933 для БАУ, 111 и 1,5122 для ОСМ, 175 и 0,41.

Как видно из данных рисунок 61, активный уголь, полученный паровой активацией ископаемого угля месторождения «Калейва», лишь несколько уступает в иллюстрируемой поглотительной способности углю на кокосовой основе (СКО), скорлупы косточек сливы (СКС) и кожуры плодов тамаринда (КПТ), но значительно превосходит угли на базе древесины березы (БАУ) и оболочек семян манго (ОСМ).

Аналогичные приведенным на рисунке 58 кинетические кривые поглощения паров н-бутанола зернами 1-2 мм активного угля химической активации с КОН (1:1) угля месторождения Калейва демонстрирует рисунок 62, основанный на экспериментальной информации приложения 5.

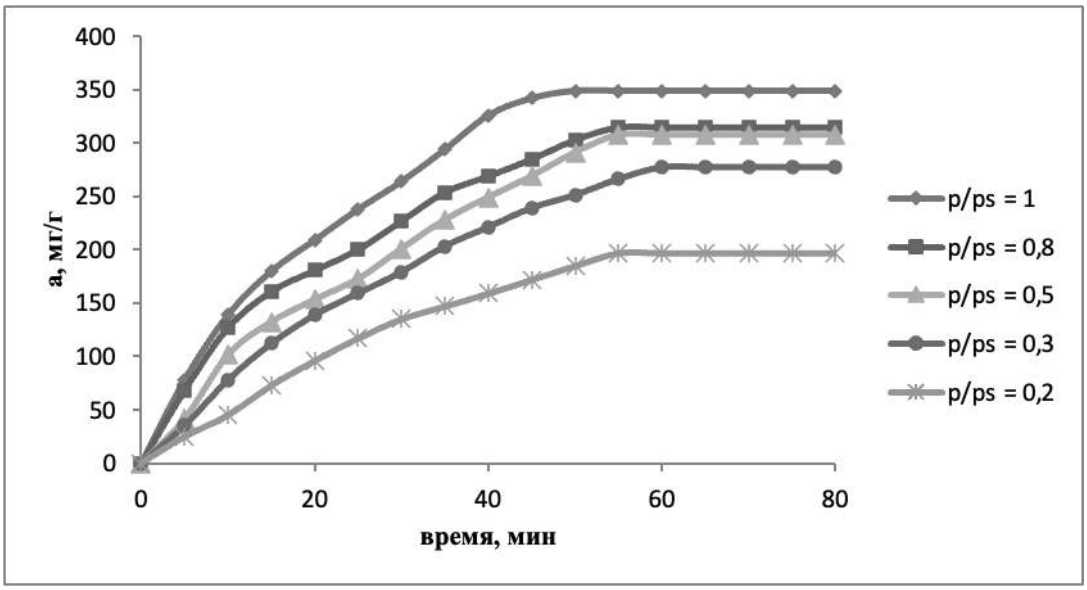


Рисунок 62 – Кинетика адсорбции активным углем химической активации с КОН (1:1) паров н-бутанола из их ПВС различной концентрации

Сопоставление данных рисунков 58 и 62 свидетельствует о существенно большей эффективности использования активного угля химической активации для решения рассматриваемой задачи.

Восходящие ветви представленных на рисунке 62 зависимостей, как и таковых, приведенных для аналогичных условий контакта фаз с использованием активных углей марок АГ-3, АР-А, АР-В и СКО в работах [68, 298], описывает формально привлекаемое уравнение $a = A(1-e^{-B\cdot\tau})$, значения коэффициентов А и В которого составляют величины, охарактеризованные в таблице 49.

Таблица 49 – Величины коэффициентов А и В уравнения $a = A(1-e^{-B\cdot\tau})$

Активный уголь	Значения коэффициентов А (числитель) и В (знаменатель) при P/Ps				
	0,2	0,3	0,5	0,8	1
Активации паром H_2O	59/0,11	80/0,091	110/0,095	141,5/0,10	163,7/0,11
Активации с КОН (1:1)	197/,07	276,99/0,13	307,34/0,13	314,77/0,14	349/0,09
АГ-3	168/0,20	225/0,22	254/0,21	263/0,22	279/0,22
АР-А	42/0,055	90/0,06	134/0,05	198/0,06	234/0,05
АР-В	60/	110/	149/	235/	255/
СКО	80/0,05	118/0,04	157/0,04	197/0,05	208/0,05

Охарактеризованные сведения указывают, что интенсивность насыщения парами н-бутанола зерен сопоставленных активных углей указанной фракции зависит от концентрации ПВС и качества адсорбента, в целом приводя к состоянию равновесия в пределах 60 минут.

Построенные по данным предельного насыщения, демонстрируемого названными кинетическими зависимостями, равновесные кривые представлены на рисунке 63.

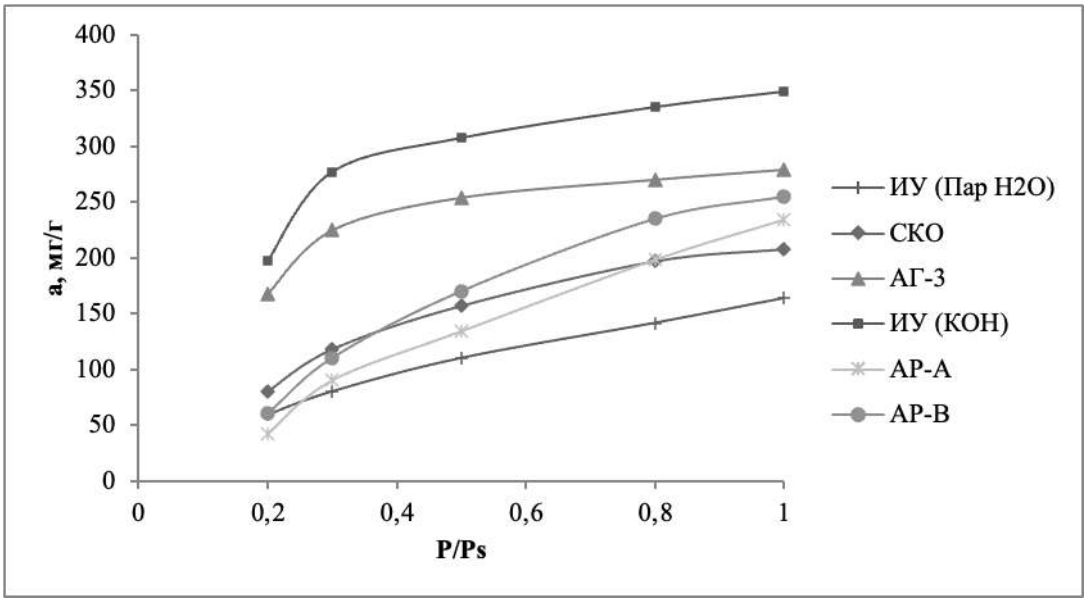


Рисунок 63 – Изотермы адсорбции при 20 °С паров н-бутанола из его ПВС активными углями ИУ физической (●) и химической (■) активации, СКО (♦), АР-А (**x**), АР-В (●) и АГ-3 (▲)

Сопоставленные на рисунке 63 изотермы свидетельствуют, что активный уголь, полученный паровой активацией карбонизированного продукта пиролиза ископаемого угля месторождения «Калейва», значительно уступает в иллюстрируемой поглотительной способности сопоставленным активным углям, тогда как активный уголь химической активации на базе того же ископаемого сырья существенно превосходит как полученный в лабораторных условиях активный уголь на кокосовой основе, так и активные угли российского заводского производства, включая таковые, ориентированные на решение названных задач.

Величины коэффициентов уравнения $a = K(P/Ps)^n$, формально описывающего изотермы рисунка 56, представлены в таблице 50.

Таблица 50 – Значения коэффициентов уравнения $a = K(P/Ps)^n$

Коэффициент	Значение коэффициента для активного угля:					
	СКО	ИУ (пар H_2O)	ИУ (КОН)	АГ-3	АР-А	АР-В
K	222	166	355	289	246	276
n	0,608	0,629	0,30	0,28	1,07	0,90

Таким образом, полученный из использованного ископаемого угля активный уголь химической активации может представлять собой эффективный и, как представляется, конкурентоспособный агент для решения ансамбля задач защиты воздушной среды от опасных компонентов производственных выбросов, в частности, задач рекуперации паров летучих органических растворителей.

4.2.2. Активные угли на базе ископаемого угля месторождения Тиджит[10]

При сопоставлении активного угля, полученного из представительного образца ископаемого угля месторождения «Тиджит» [298], в решении поставленной задачи, применена оценка на примерах извлечения паров н-бутанола из их смесей с воздухом при комнатной температуре с использованием активного угля СКО, полученного в лабораторных условиях из скорлупы кокосовых орехов Мьянмы [299], и активных углей АГ-3, АР-А российского коммерческого производства [68].

Результаты изучения кинетики адсорбции паров н-бутанола из его ПВС при 20 ^{o}C в указанных выше условиях контакта фаз активным углем химической активации с КОН (1:1) характеризуют данные рисунка 64.

[10] Текст главы включает в себя типовые методики исследований, опубликованные в составе научной группы автора в диссертациях: Мин Тху. Переработка на активные угли оболочек косточек сливы - отходов пищевых производств. Дисс. к.т.н. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020 – 130 с. Со Вин Мьинт. Переработка скорлупы орехов кокоса республики Мьянма в активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 212 с. Наинг Линн Сое. Переработка отходов древесины железного дерева в активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019 – 150 с.

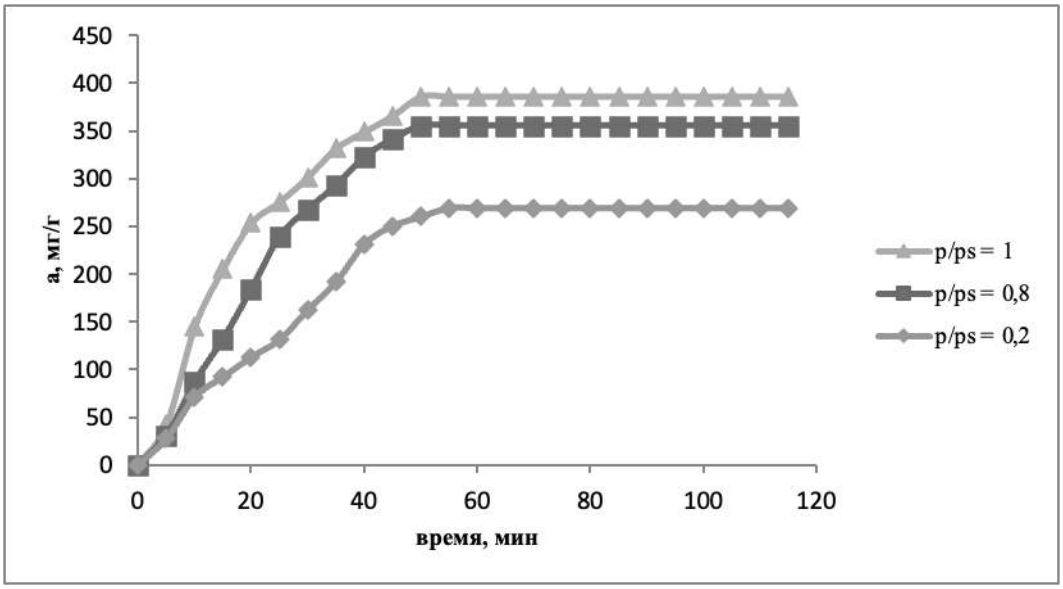


Рисунок 64 – Кинетика адсорбции паров н-бутанола активным углем химической активации из их ПВС различной концентрации

Данные рисунка 64 указывают на хорошие показатели величин насыщения и времени их достижения даже в области относительно низких значений p/p_s, обеспечиваемые используемым адсорбентом.

Восходящие ветви зависимостей этого рисунка наряду с таковыми активных углей АГ-3, АР-А и СКО, полученными в аналогичных условиях контакта фаз согласно [68, 299], хорошо аппроксимирует уравнение вида $a = A(1-e^{-B\bullet\tau})$, коэффициенты которого А и В характеризует информация таблицы 51.

Таблица 51 – Величины коэффициентов А и В уравнения $a = A(1-e^{-B\bullet\tau})$

Активный уголь	Значения коэффициентов А (числитель) и В (знаменатель) при P/Ps		
	0,2	0,8	1
ИУ(КОН)	269,15/0,10	355,12/0,08	386.1/0,07
АГ-3	168/0,20	263/0,22	279/0,22
АР-А	42/0,055	198/0,06	234/0,05
СКО	80/0,05	197/0,05	208/0,05

Построенные по данным предельного насыщения для кинетических зависимостей равновесные кривые сопоставлены на рисунке 65.

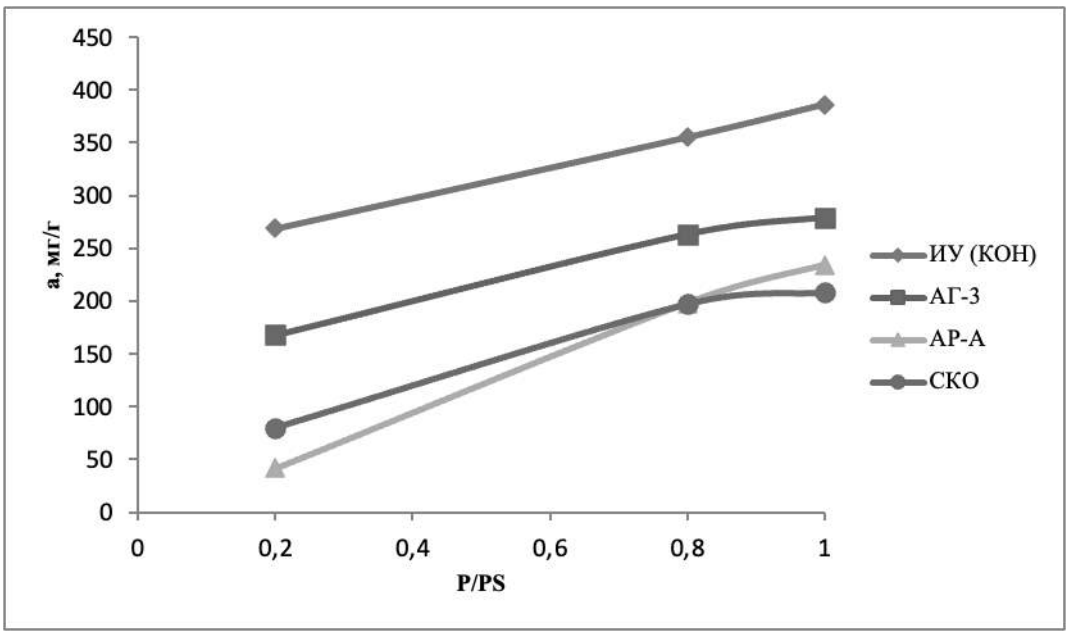


Рисунок 65 – Изотермы адсорбции при 20 °С паров н-бутанола из его ПВС на активных углях химической активации ИУ (♦), СКО (●), АГ-3 (■) и АР-А (▲)

Данные рисунка 65 указывают на значительное превосходство характеризуемого активного угля химической активации над углями АГ-3, АР-А и СКО в решении задач рекуперации ЛОР. Величины коэффициентов уравнений вида $a = K(P/P_s)^n$, формально описывающих представленные изотермы, приведены в таблице 52.

Таблица 52 – Величины коэффициентов уравнения $a = K(P/P_s)n$

Коэффициент	Значение для активного угля:			
	СКО	АР-А	АГ-3	ИУ(КОН)
K	222	246	289	374
n	0,608	1,070	0,280	0,219

Таким образом, и активный уголь химической активации с КОН (1:1) представляет собой конкурентоспособный агент для решения задач защиты окружающей среды от загрязнения парами ЛОР.

4.3. Обработка сточных вод с территории коксохимического производства АО «Москокс»

Эффективность использования одного из лучших из полученных активных углей для очистки и детоксикации производственных стоков, содержащих ансамбль загрязняющих органических веществ, оценена в работе на примере стоков с территории коксохимического производства АО «Москокс». Эти стоки по данным [239, 246] имеют переменный во времени по номенклатуре загрязняющих веществ и их содержанию состав, определенное представление о котором дает табличная информация приложения 4.

Результаты изучения эффективности обработки активным углем химической активации, полученным пиролизом композиции Калейва:KOH = 1:1 образца сточных вод с территории коксохимического производства АО «Москокс», характеризующегося наличием ~760 и ~106 мг/л сухого и прокаленного остатков, соответственно, и содержанием общего органического углерода (ООУ) на уровне 120 мг/л, выражают данные рисунка 66.

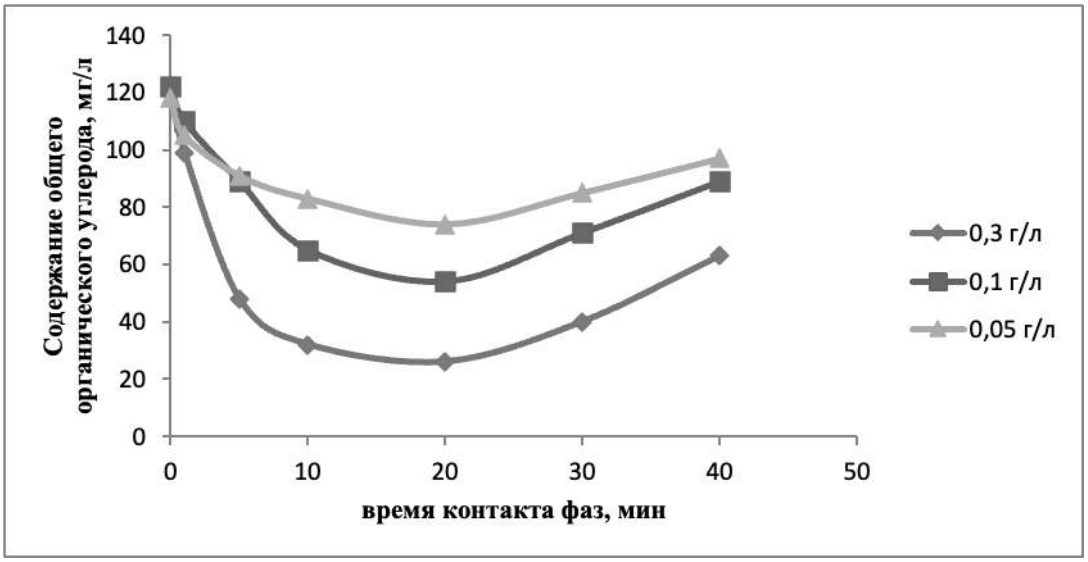


Рисунок 66 – Кинетика изменения содержания общего органического углерода в образце сточной воды с показателем ООУ = 120 мг/л, обработанном при перемешивании ($Re_м$ = 2150) активным углем, полученным из СК Калейва:КОН = 1:1 и использованным в различных дозах

Данные рисунка 66 свидетельствуют о необходимости ограничения длительности обработки стока примерно 20 минутами, так как при большей продолжительности происходит возрастание содержания в воде органического углерода, что характерно при использовании многих активных углей и, вероятно, связано с конкурентной адсорбцией множества загрязняющих веществ органической природы, находящихся в использованном стоке. Некоторые особенности подобных взаимодействий освещены в работах [300-302]. Наряду с этим дозы использованного активного угля 0,3 г/л и более обеспечивают вполне приемлемую эффективность сокращения содержания общего органического углерода в обрабатываемой воде [239], как это иллюстрируют данные таблицы 53.

Таблица 53 – Численные показатели условий и результатов обработки стока АО «Москокс» согласно рисунку 59 использованным активным углем

Доза угля, г/л	Содержание органического углерода, мг/л			Степень очистки, %	
	Исходное	При времени контакта фаз			
		20 мин	40 мин	20 мин	40 мин
0,05	118	74	97	37	18
0,1	122	54	89	56	27
0,3	120	26	63	78	48

4.4. Иные аспекты прикладного использования полученных активных углей

4.4.1. Удаление этилбензола из воды

В настоящее время в теплоэнергетике, водоподготовке для ряда иных целей и очистке воды (в том числе питьевой) особенно остро стоит вопрос удаления растворенных нефтепродуктов [303], типичным представителем которых является этилбензол, содержание которого в нефти, поступающей в воду по различным причинам, достигает 15-50 % [304].

Практика адсорбционных исследований свидетельствует, что для адсорбции из водных растворов органических веществ с повышенной молекулярной массой необходимо иметь крупные микропоры с размерами полуширины 1,0-1,5 нм. Такие микропоры могут сформироваться, если каменный уголь с высоким содержанием летучих веществ будет подвергнут карбонизации при высоких температурах, близких к температуре активации, причем активацию следует вести с увеличенным расходом водяного пара, чтобы образуемые на стадии карбонизации макромолекулы кристаллитов эффективно выгорали, причем более интенсивно, чем при стандартных расходах водяного пара 5-6 кг на 1 кг активного угля. Важность изотермической выдержки карбонизированных зерен состоит в том, что она обеспечивает закрепление более широких межплоскостных

расстояний кристаллитов и предотвращает усадку при охлаждении, которая имеет место при передаче карбонизированных зерен на активацию.

Исследованиями, выполненным автором в содружестве с сотрудниками лаборатории активных углей, эластичных сорбентов и катализаторов АО «ЭНПО «Неорганика» (г. Электросталь), выявлено, что ряд активных углей паровой активации, полученных из ископаемого угля месторождения Калейва, обладает свойствами поглощения этилбензола из воды, превосходящими таковые, опубликованные в доступных источниках информации [290]. Обеспечиваемые условия пиролиза дробленого сырья выражают интенсивность подъема температуры 5-15 ^{o}C/мин, область предельных температур 700-800 ^{o}C и длительность изотермической обработки 30-90 мин с последующей активацией водяным паром при скорости нагревания5-15 ^{o}C/мин до 850-900 ^{o}C, изотермической выдержке 0-90 мин и удельном расходе пара 8-10 кг на 1 кг получаемого активного угля.

Каждый полученный готовый продукт, остывший до комнатной температуры после выгрузки из печи активации, оценивали на адсорбционную активность по поглощению из воды этилбензола динамическим способом. С этой целью был приготовлен раствор этилбензола в воде концентрацией 1,5 г/л, что соответствует его максимальной растворимости. В динамическую трубку загружали 100 г (~200 см^3) полученного активного угля с насыпной плотностью 500±10 г/дм^3 и начинали пропускать раствор этилбензола со скоростью 0,8 см/мин до появления за слоем зерен активного угля раствора исходной концентрации этилбензола, что свидетельствовало о полной отработке активного угля. Концентрацию этилбензола определяли путем отбора проб исходного раствора и раствора, прошедшего через динамическую трубку, которые анализировали на содержание этилбензола на хроматографе Хроматэк Кристалл 5000 исп. 2.

Итогами выполненных исследований установлено, что полученные в указанных выше условиях активные угли обладают адсорбционной активностью по этилбензолу 50-60 мг/г, тогда как лучший из активных углей этой ориентации, выявленный литературным поиском [290], имел адсорбционную активность по

этилбензолу 20 мг/г. Это обстоятельство послужило основанием для подачи в ФИПС заявки на предполагаемое изобретение, по результатам рассмотрения которой получен патент РФ [305].

4.4.2. Извлечение из воды фенола

Среди активных углей, полученных химической активацией с КОН ископаемого угля месторождения Тиджит, по существу случайно выявлен образец с неординарной величиной поглощения из воды фенола. Известно, что фенол является трудно извлекаемым загрязняющим веществом, как природных, так и сточных вод [306]. В этой связи вопросам получения подобных активных углей уделено особенное внимание.

В результате выполненных исследований уточнены условия получения на базе указанного сырья активных углей, использование которых обеспечивает возможность достижения остаточных содержаний фенола в воде на уровне 0,0042-0,0055 мг/л. Констатация таких значений осуществлена при контакте образцов адсорбентов с раствором фенола в воде концентрацией 0,01 мг/л в течение 30 мин. Содержание фенола в обработанной воде после разделения продуктов контакта фаз установлено с использованием жидкостного хроматографа «Милихром 5-6».

Изложенное явилось основой заявки в Роспатент, по которой получен патент РФ.

ГЛАВА 5. ПРЕДЛАГАЕМАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЕЕ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Охарактеризованная выше информация свидетельствует о принципиальной возможности переработки ископаемых углей обоих месторождений на дробленые активные угли достаточно хорошего качества методами парогазовой и химической активации. Однако, лучшие из них получены путем химической активации с KOH. В этой связи именно для них наиболее целесообразны разработка на основе полученных экспериментальных данных принципиальной пооперационной блок-схемы предлагаемой технологии и ее технико-экономического обоснования.

5.1. Блок-схема производства зерненых активных углей методом химической активации с KOH на базе ископаемых углей месторождений Калейва и Тиджит

Результаты проведенных лабораторных исследований позволили разработать технологическую схему производства дробленого активированного угля из ископаемого угля методом химической активации с KOH. Основные стадии процесса представлены на блок-схеме (рисунок 67).

На планируемую переработку принимают угли, доставленные тем или иным способом с пересыпкой в оборотную тару на территории склада 1. Транспортирование заполненных соответствующими материалами контейнеров 2 к отдельным агрегатам и устройствам технологической линии производят с помощью тельферной лебедки, перемещаемой по монорельсу. Доставляемые со склада отходы подвергают переработке в молотковой дробилке 3, где измельчают до частиц размером менее 3-5 мм. Продукт дробления рассеивают на грохоте 5 на фракции 3-5 мм, возвращая надрешетный материал размером более 5 мм на доизмельчение в дробилку для повторного измельчения и аккумулируя

подрешетный продукт в контейнеры 4. Фракцию частиц ИУ ≤ 3 мм, направляют в топку 13.

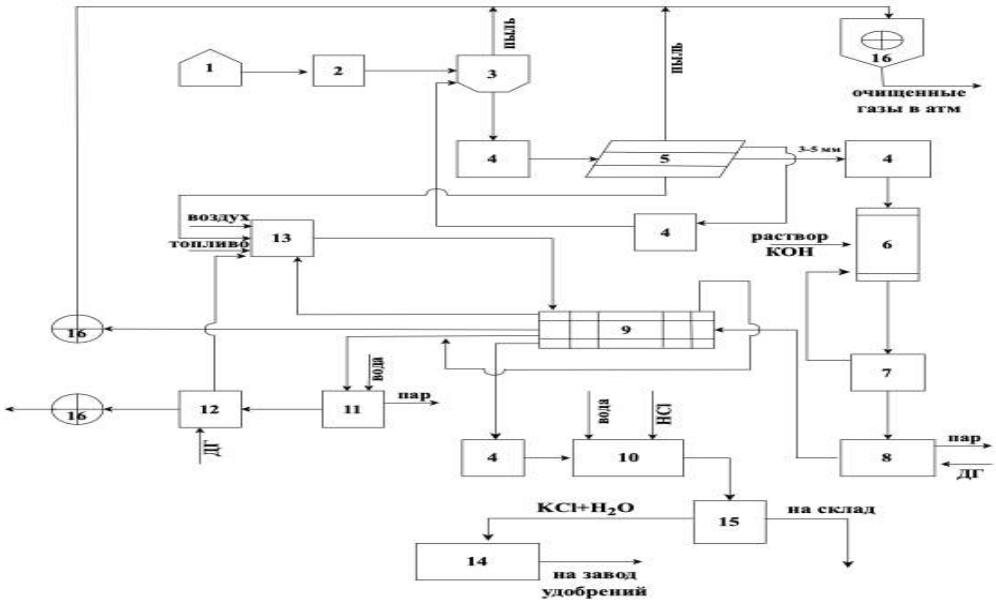


Рисунок 67 – Блок-схема производства активных углей путем химической активации с KOH ископаемого сырья названных месторождений

1 – склад; 2 – герметичный контейнер; 3 – молотковая дробилка; 4 – контейнер; 5 – грохот; 6 – емкость для пропитки; 7 – емкость для отделения избытка пропиточного раствора; 8 – сушилка; 9 – трубчатая печь косвенного нагрева; 10 – емкость для отмывки избытка гидроксид калия; 11 – котел-утилизатор; 12 – подогреватель дутьевого воздуха и неконденсированных газов активации; 13 – топка; 14 – конденсатор; 15 – разделитель фаз; 16 – дымосос

Подрешетный продукт грохота 5 загружают в специальные сетчатые вставки-корзины, размещенные в контейнерах 4, и доставляют на импрегнирование, где сырье, находящееся в сетчатой вставке-корзине, погружают на определенное время в емкость 6 с раствором гидроксида калия, затем освобождают в емкости 6 от избытка этого раствора обычным произвольным его стеканием, после чего обезвоживают горячим воздухом в барабанной сушилке 8 и подвергают активации без доступа воздуха при ~900 ºС со скоростью подъема температуры ~10 ºС/мин и продолжительностью изотермической выдержки 60

мин в печи 9. Карбонизацию сырья обеспечивают дымовые газы сжигания наряду с отсевом угля горючих продуктов его термического распада при пиролизе. Тепло отработанных дымовых газов сначала используют в котле-утилизаторе 11 с целью получения пара, частично направляемого на собственные технологические нужды, а затем для подогрева направляемых в топку 13 потоков дутьевого воздуха и неконденсируемых горючих газов пиролиза, после чего дымовые газы дымососом 16 эвакуируют в атмосферу.

Полученный в печи продукт, аккумулированный в сетчатой вставке-корзине контейнера 4, отмывают соляной кислотой и водой для глубокого удаления избытка KOH в емкости 10 и сушат в названном агрегате 8 горячими дымовыми газами. Товарные продукты переработки сырья перемещают на склад.

Пары и газы реализуемых процессов пиролиза направляют непосредственно в топку 13. При необходимости предусмотрена возможность выделения из них конденсата и сжигания неконденсируемых газов.

5.2. Итоги технико-экономической оценки проектируемого производства

5.2.1. Исходные данные для расчетов

Для принятого периодического режима эксплуатации производства эффективный фонд времени работы оборудования приравнен номинальному, составляющему 240 дней или 1920 часов.

При ориентировочной оценке принимаем, что для получения 50 т в год активного угля с массовым выходом от сырья ~30 % необходимо (100·50):30 = 167 т ископаемого угля и такое же количество KOH. Следовательно, за каждый рабочий день необходимо переработать 167:240 = 0,696 т или 696 кг ископаемого угля и такое же количество KOH.

Исходя из необходимости минимизации капитальных затрат при реализации периодически действующего производства сравнительно небольшой мощности, каковым является проектируемый процесс согласно разработанной технологии,

целесообразно использование в рамках установки производства активного угля лишь одного и наиболее дорогостоящего ее агрегата - трубчатой печи косвенного нагрева для осуществления периодических операций активации ископаемого угля. При этом при продолжительности рабочего дня 7 часов возможна обработка 1392 кг ИУ и активатора виде двух порций по 696 кг в следующем режиме: 1) загрузка партии ИУ в печь, ее разогрев и пиролиз – 3,5 часа, 2) загрузка второй аналогичной партии ИУ в разогретую печь, ее пиролиз и выгрузка карбонизата – 3,5 часа.

Информация таблицы 54 характеризует расчетные данные к калькуляции себестоимости производства 50 тонн в год активного угля из ископаемого угля.

Таблица 54 – К проектной калькуляции себестоимости целевой продукции

Наименование	Един. изме-рения	Норма расхода на 1 т продукта	Всего за год	Цена за единицу, $	Общая стоимость, $
Сырье	т	3,33	167	100	16700
Топливо(мазут)	л	2,14	107	0,23	24,61
Гидроксид калия	т	3	167	900	150300
Электроэнергия	кВт-ч	3420,2	171010	0,06	10261
Заработная плата основных рабочих			50	50	2500
Содержание и эксплуатация оборудования					3603
Всего					183389

Таблица 55 выражает наиболее значимые итоги выполненных расчетов.

Таблица 55 – Некоторые технико-экономические показатели производства 50 т/год активного угля из ИУ

Наименование показателя	Един. Изме-рения	Норма расхода на 1 т продукта	Всего за год	Цена за единицу, $.	Общая стоимость, $.
1	2	3	4	5	6
Сырье	т	3,33(2)	167	100	16700
Гидроксид калия	т	3,33	167	900	150300
Топливо	л	2,14	107	0,23	24,61
Электроэнергия	кВт-ч	3420,4	171010	0,06	10261
Капитальные затраты	$.				121172
Годовой фонд заработной платы	$.				50000
Амортизационные отчисления	$.				10057
Содержание и эксплуатация оборудования	$.				3603
Себестоимость производства	$.			3667,77	183389
Приведенные затраты	$.			1494	
Оптовая цена	$.			2376	

Таким образом, сведения, представленные в таблице 55, позволяют констатировать, что даже в условиях периодической реализации процесса организация производства из ИУ 50 т в год активного угля может быть экономически целесообразной, учитывая современные цены на мировом рынке на данные адсорбенты.

5.2.2. Оценка масс перерабатываемых твердофазных материалов и объемов связанного с ними основного оборудования

Масса разовой загрузки в печь ИУ 695 кг. При насыпной плотности сырья 1180 кг/м^3 объем разовой загрузки составляет 695/1180=1,7(1) м^3. Требуемый объем рабочего пространства при условии, что степень заполнения внутренней

цилиндрической реторты вращающейся печи косвенного нагрева сырьевым материалом равна 35 %, составляет [1,7(1)х100]/35 = 4,86 $м^3$. Сечение трубы реторты печи с толщиной стенки 10 мм и $Д_{вн}$=610 мм составляет (3,14х0,61^2)/4=0,292 $м^2$. Требуемая длина реторты L = 1,75/0,292 = 5,99 = ~6 м. Диаметр наружного корпуса печи $Д_{нар}$=720 мм, а толщина его стенки - 8 мм. Зазор между стенками реторты и наружного корпуса (720-16-610)/2= 47 мм. Трубы таких размеров, в частности, используют российские предприятия при изготовлении вращающихся печей косвенного нагрева.

Каждая операция в холодной печи требует ее загрузки (0,5 часа), разогрева в течение 1,5 часа (900 ^oC:11 ^oC/мин. = 90 мин.), выдержки при 900 ^oC в течение 60 мин. и разгрузки печи, занимающей еще 0,5 часа, то есть всего 3,5 часа (2 часа для горячей печи). Следовательно, в течение рабочего дня можно выполнить лишь 2 операции.

Для оценки размеров печи принимаем число дней/операций в год 120/240. За каждую операцию нужно переработать 333600/240 = 1390 кг или 1,39 $м^3$сырьевой композиции.

Требуемый объем рабочего пространства печи при степени заполнения материалом 35/40 % - (1,39·100/35)/(1,39·100/40) =3,97/3,48 $м^3$. При указанном выше сечении трубчатой внутренней реторты (с $Д_{вн}$=610 мм)0,292 $м^2$ее необходимая длина L = (3,97/3,)/0,292 = 13,6/11,9 м. Это означает, что задача пиролиза ~ (1390•2) = 2780 кг в сутки сырьевой композиции может быть решена с использованием печи косвенного нагрева указанных выше габаритов кожуха и реторты при степени заполнения последней материалом ~40 %.

Суточный выход активного угля составляет при этом 2780 кг·0,3 %=834 кг или 834 кг: 490 кг/$м^3$=1,7 $м^3$ (где 490 кг/$м^3$ – насыпная плотность получаемого активного угля). Для охлаждения полученного активного угля с целью исключения его возгорания необходима герметичная емкость со встроенным трубчатым водяным охладителем

Остывший активный уголь может быть перемещен в любые подходящие емкости с целью доставки на операции его последующего обеспыливания и затаривания (фасовки).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулированные ниже выводы по выполненному комплексу исследований направлены на обеспечение в перспективе возможности эффективного решения задач глубокой очистки и обезвреживания выбросов и сбросов многочисленных производств Мьянмы углеродными адсорбентами на базе ископаемых углей собственных месторождений, что представляет очевидную значимость для экономики страны и должного состояния в ней атмосферного воздуха, подземных вод и воды поверхностных водоемов.

ВЫВОДЫ

● С привлечением комплекса методов петрографических, термографических и химических анализов оценена перспективность исследований ископаемых углей месторождений Мьянмы Калейва и Тиджит, как потенциально возможного сырья для получения углеродных адсорбентов.

● Путем систематических экспериментальных исследований выявлено влияние параметров, управляющих процессами пиролиза названного сырья, его химической активации и активации водяным паром продуктов его пиролиза, на выход и структурно-адсорбционные свойства получаемых углеродных адсорбентов.

● В виде совокупности величин интенсивности нагревания, конечной температуры, длительности изотермической выдержки при ней обрабатываемого материала, а также удельного расхода водяного пара, обеспечивающей рациональное сочетание выхода и структурно-адсорбционных характеристик целевых продуктов, разработаны технологические основы ключевых термических переделов названных ископаемых углей в углеродные адсорбенты.

● Охарактеризован ансамбль технических характеристик полученных углеродных адсорбентов, конденсатов и неконденсирующихся газов, как побочных продуктов их производства, относительно которых обсуждены возможные направления использования.

● Оценена эффективность использования полученных углеродных адсорбентов в решении природоохранных задач (очистки производственных сбросов от растворенных загрязнений органической природы, фиксации пленочных разливов на зеркале воды дизельного топлива и извлечения из воздушных выбросов паров летучих органических растворителей), результаты которой свидетельствуют об их конкурентоспособности в сравнении с коммерческими активными углями.

● Выполнена ориентировочная технико-экономическая оценка гипотетической реализации в условиях Мьянмы производства дробленых активных углей с использованием в качестве сырья ископаемых углей названных месторождений, результаты которой свидетельствуют о возможности получения качественной продукции пониженной себестоимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косинский В.А., Корнилов Ю.Н., Поляковская Е.И. и др. Минеральное сырье. Уголь. Справочник. – М.: Изд-во ЗАО «Геоинформамарк», 1997. – 63 с.

2.Митронов Д.В. Введение в химию и технологию переработки угля / Учебное пособие. − Якутск, 2001. – 172 с.

3. Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г. и др. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: Учебное пособие / Москва, 2009. – 196 с.

4. Лейбович Р.Е., Яковлева Е.И., Филатов А.Б. Технология коксохимического производства. М.: Металлургия, 1982. – 360 с.

5. Вялов В.И., Голицын М.В., Голицын А.М. Антрациты России и мира. М.: Изд-во ООО «Недра-Бизнецентр», 1998. – 244 с.

6. Реструктуризация угольной промышленности. Теория. Опыт. Программы. Прогноз. / Под общей. Ред. Ю.Н. Малышева. М.: Изд-во компании «Росуголь», 1996. – 536 с.

7. Хабибулина Е.Р. Исследование углей Кузбасса ряда метаморфизма физико-химическими методами: диссертация ... кандидата химических наук. Кемерово, Кемер. гос. ун-т, 2018. – 142 с.

8. Авгушкевич И.В., Броновец Т.М., Головин Г.С. и др.Стандартные методы испытания углей. Классификация углей. М.: Изд-во НТК «ТРЕК», 2008. – 368 с.

9. Волкова И.Б. Органическаяпетрология, Л.: Недра, 1990 –299 с.

10. Scot A.C. Coal petrology and the origin of coal macerals: a way ahead? // International Journal of Coal Geology. 2002. № 50, p. 119-134.

11. Штах Э., Маковски М.Т., Тейхмюллер М. Петрология углей. М: Мир, 1978. – 556 с.

12. Петров О.В. Петрологический атлас ископаемого органического вещества России. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2006. – 604 с.

13. Гелификация [Электронный ресурс] Режим доступа: https://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_geolog/8134/ГЕЛИФИКАЦИЯ?ysclid=lsbhso (дата обращения: 06.02.2024)].

14. Столбова Н.Ф. Петрология углей: учебное пособие / Столбова Н.Ф., Исаева Е.Р.. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 77 с.

15. Иванов Г.А. Угленосные формации. Л: Наука, 1967. – 407 с.

16. Шестакова О.Е. Петрографический состав, строение и генезис ископаемых углей // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2010. с. 3–10.

17. Соколов Р.С. Химическая технология. Учебное пособие для ВУЗ-ов в 2-х т. – М.: Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС, 2000, т. 1. - 366 с.

18. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. М.: Недра, 1978. – 215 с.

19. Горное дело. Энциклопедический справочник. М.: Госгортехиздат, 1960. т. 2. – 519 с.

20. Еремин И.В., Гагарин С.Г. Влияние типа мацералов на кинетику выделения низкомолекулярных соединений при метаморфизме углей // Химия твердого топлива, 1998, № 5, с. 9–20.

21. Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. М.: Химия, 1990. –240 с.

22. Шпирт М.Я. Минеральные компоненты углей // Химия твердого топлива. 1982, №3, с. 35–43.

23. Гофман М.В. Учебное пособие для вузов по спец-ти Химическая технология топлива. М.: Металлургиздат, 1963. – 597 с.

24. Воробьев А.Е., Мозолькова А.В. Минеральные включения угольных пластов: формы нахождения и основные способы растворения // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2007, с. 141–148.

25. Schnitzer M. Resent advances in humic acid research // Proc. Int. Peat Symp. Bemidji, MN., 1982, pp. 17–44.

26. Егоров А.П., Петровская Л.К. Содержание и распределение микроэлементов в углях КАТЭКа // Уголь, 1989, № 3, с. 45–49.

27. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во МГГУ, 2003 – 556 с.

28. Левашова А.И., Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М. Химия и технология природных энергоносителей: учебное пособие – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013 – 194 с.

29. Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1960. – 371 с.

30. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия, 1972. – 254 с.

31. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наукова Думка, 1981. – 197 с.

32. Порфирьев В.Б. Природа нефти, газа и ископаемых углей. Киев: Наукова думка, 1987. – 224 с.

33. Соколов Р.С. Химическая технология. Учебное пособие для ВУЗов в 2-х т. М.: Гуманитарный издательский центр ВЛАДОС, 2000, т 2. – 447 с.

34. Хоффман Е. Энерготехнологическое использование угля. М.: Энергоатомиздат, 1983. – 328 с.

35. Krichko A.A. Coal processing and conversion progress in the USSR //World Coal, 1978, V. 4, № 5, pp. 22–23.

36. Еремин И.В., Жарова М.Н., Скрипченко Г.Б. Вещественный состав, структура и свойства ископаемых углей в связи с их переработкой в жидкое и газообразное топливо // Химия твердого топлива, 1981, № 1, с. 86–91.

37. Кричко А.А. Развитие углехимии за 50 лет. М.: Недра, 1984, с. 52–88.

38. Derbyshire F., Marzec A., Schulten H.-R. Molecular Structure of Coals // Fuel, 1989, V. 68, pp. 1091–1106.

39. Бутакова В.И. Создание и развитие полиеновой модели строения углей // Кокс и химия, 2015, № 4, с. 12–22.

40. Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей. М.: Недра, 1975. – 159 с.

41. Davidson R.M. Molecular Structure of Coal // Coal Science, 1982, V. l, pp. 83–160.

42. Haenel M.W. Resent Progress in Coal Structure Research // Fuel, 1992, V. 71, pp. 1211–1223.

43. Van Heek K.H., Hodek W. Kohle als makromolekulares System // Erdol and Kohle Erdgas, 1992, Bd. 45. H.11. pp. 439–442.

44. Канторович Б.В. Основы горения и газификации твердого топлива. М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 600 с.

45. Нестеренко Л.Л., Бирюкова Ю.В., Лебедев В.А. Основы химии и физики горючих ископаемых. Киев: Вища шк., 1987. – 359 с.

46. Фальбе Ю. Химические вещества из угля – М.: Химия, 1980– 619 с.

47. Русьянова Н.Д. Углехимия. М.: Наука, 2003. – 316 с.

48. Hatcher P.G., Clifford D.J. The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal // Organic Geochemistry, 1997, V. 27, pp. 251–274.

49. Zhen Li, Ling Mu, Lin Peng, etc. Correlation between the Concentration of Aromatic Hydrocarbons and BaP from Coke Oven Fugitive Emissions in Shanxi, China // Aerosol and Air Quality Research, 2012, V. 12, pp. 1373–1378.

50. Гагарин С.Г., Кричко А.А. Концепция самоассоциированногомультимера в строении угля //Химия твердого топлива. 1984, № 4, с. 3-8.

51. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Химия природных энергоносителей углеродных материалов. М.: Изд-во РХТУ, 1999. – 195 с.

52. Левашова А.И., Кравцов А.В. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: учеб. Пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008 – 119 с.

53. Глущенко И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых – М.: Металлургия, 1990 – 296 с.

54. Потокина Р.Р. Исследование взаимосвязей сорбции метана углями Печорского угольного бассейна с их физико-химическими свойствами: дис. канд. хим. наук – Кемерово, 2015 – 156 с.

55. Given P.H., Marzec A., Barton W.A. etc. The concept of a mobile or molecular phase within the macromolecular network of coals // Fuel, 1986, V. 65, pp. 155-163.

56. Брижанев А.М., Галазов Р.А. Метаморфизм, как основной фактор метаноносности угольных месторождений // Советская геология, 1983, № 3, с. 19-22.

57. James G.S. The Chemistry and Technology of Coal – Press is an imprint of Taylor & Francis Group, 2013. – 807 p.

58. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с нем. - Л.: Химия, 1984. – 216 с.

59. Мин Тху. Переработка на активные угли оболочек косточек сливы - отходов пищевых производств. Дисс. к.т.н. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020 – 130 с.

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

61. Активированный уголь [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.chemsystem.ru/aktivirovannyy-ugol/ (дата обращения: 17.10.2018)].

62. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2002. − 414 с.

63. Дубинин М.М. Микропористые структуры углеродных адсорбентов. Сообщение 1. Общая характеристика микро- и супермикропор для щелевидной модели. Изв. АН СССР, Сер. химическая, 1979, № 8, с. 1691–1696.

64. Дубинин М.М., Поляков Н.С., Устинов Е.А. Неоднородные микропористые структуры и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов. Сообщение 3. Уравнения адсорбции теории объемного заполнения микропор. Изв. АН СССР, Сер. химическая, 1985, № 12, с. 2680–2684.

65. Дубинин М.М. Современное состояние теории объемного заполнения микропор углеродных адсорбентов. Изв. АН СССР, Сер. химическая, 1991, № 1, с. 9–30.

66. Поляков Н.С., Петухова Г.А., Касаткин А.А. Новое уравнение адсорбции для расчета параметров микропористой структуры. Изв. Академии наук. Сер. химическая, 1995, № 10, с. 1931–1933.

67. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли: свойства и методы испытаний. Справочник. Химия, Л., 1972. 56 с.

68. Активные угли. Эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог / под ред. д.т.н. В.М. Мухина / М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. 280 с.

69. Дубинин М.М., Катаева Л.И., Улин В.И. Капиллярные явления и информация о пористой структуре адсорбентов. Сообщение 1. Адсорбция и капиллярное испарение азота из мезопор адсорбента. – Известия АН СССР, сер. хим., 1977, № 3, с. 510–516.

70. Наинг Линн Сое. Переработка отходов древесины железного дерева в активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019 – 150 с.

71. IUPAC. Manual of Symbols and Terminology. Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. PureAppl. Chem., 1972, v. 31, p. – 578.

72. Дударев В.И., Ознобихин Л.М., Медяник В.С., Заостровский А.Н. Получение углеродных сорбентов на основе коксующихся углей. Вестник Кузбасского гос. техн. ун-та, 2002, № 6, с. 62–66.

73. Зин Мое. Исследование рациональности и эффективности переработки отходов консервирования плодов манго на активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 134 с.

74. Олонцев В.Ф. Некоторые тенденции в производстве и применении активных углей в мировом хозяйстве. Хим. пром-ть, 2000, № 8, с. 7–14.

75. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы. Химические поглотители / Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1996. – 124 с.

76. Угли активные / Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1983. – 17 с.

77. Курилкин А.А. Разработка технологии ускоренного формирования пористой структуры углеродных сорбентов. Дисс. … к.т.н. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 120 с.

78. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. Свойства и методы испытаний. Справочник. Л.: Химия, 1972. – 56 с.

79. Активные угли на каменноугольной основе [Электронный ресурс] Режим доступа: http://mtksorbent.ru. (дата обращения: 17.09.2018).

80. Камнева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии твердых горючих ископаемых: Учебник для вузов. – М.: Химия, 1990. – 288 с.

81. Мьят Мин Тху. Разработка активных углей из отходов возделывания хлопчатника Республики Союз Мьянма. Дисс. к.т.н. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021 – 107 с.

82. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 308 с.

83. Кугатов П.В. Использование пористых углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. No 1. Стр. 98–105.

84. Wu F.Ch., Tseng R.L., Juang R.Sh. Preparation of Activated Carbons fromBamboo and Their Adsorption Abilities for Dyes and Phenol // Journal of EnvironmentalScience &Health. Part A. 1999. Vol. 34, No. 9, pp. 1753–1775.

85. Zhang Y.J., Xing Z.J., Duan Z.K. Effects of Steam Activation on the PoreStructure and Surface Chemistry of Activated Carbon Derived from Bamboo Waste // Applied Surface Science. 2014, Vol. 315, pp. 279–286.

86. Апостолов С.А., Бабаш С.Е., Белкина Е.И. Новый справочник химика и технолога: Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. – Санкт-Петербург: НПО «Профессионал». – 2006. – 977 с.

87. Дударев В.И. Углеродные адсорбенты для извлечения металлов из растворов и пульп. Автореферат дисс. д.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. – 34 с.

88. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. – М.: Металлургия, 2000. – 352 с.

89. Дударев В.И., Ознобихин Л.М., Медяник В.С., Заостровский А.Н. Получение углеродных сорбентов на основе коксующихся углей. Вестник Кузбасского гос. техн. ун-та, 2002, № 6, с. 62-66.

90. Чу К.Н., Спицын А.А., Романенко К.А., Пономарев Д.А. Парогазовая активация древесного угля из бамбука // Лесной журнал, 2018, № 4, с. 140–149.

91. Wu F.Ch., Tseng R.L., Juang R.Sh. Preparation of Activated Carbons fromBamboo and Their Adsorption Abilities for Dyes and Phenol // Journal of EnvironmentalScience &Health. Part A. 1999. Vol. 34, No. 9,pp. 1753–1775.

92. Zhang Y.J., Xing Z.J., Duan Z.K. Effects of Steam Activation on the PoreStructure and Surface Chemistry of Activated Carbon Derived from Bamboo Waste // Applied Surface Science. 2014, Vol. 315, pp. 279–286.

93. Tan Z., Qiu J., Zeng H., etc. Removal of Elemental Mercury by Bamboo Charcoal Impregnated with H_2O_2 // Fuel. 2011, Vol. 90, No. 4, pp. 1471–1475.

94. Zhao W., Luo L., Wang H., Fan M. Synthesis of Bamboo-Based Activated Carbons with Super-High Specific Surface Area for Hydrogen Storage // BioResources. 2017, Vol. 12, iss. 1, pp. 1246–1262.

95. Курилкин А.А. Разработка технологии ускоренного формирования пористой структуры углеродных сорбентов. Дисс. на соиск. уч. степени к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. –125 с.

96. Active carbon process and composition. Патент США № 4082694, опбл. 04.04.1978 г.

97. Курилкин А.А., Мухин В.М., Киреев С.Г., Каргальцева Л.А. Углеродные адсорбенты, модифицированные гидроксидом калия // Сорбц. и хроматограф. процессы. - 2010. - Т. 10, Вып. 4. - С. 515–521.

98. Ворсина Е. В., Москаленко Т. В., Михеев В. А. Экспериментальные исследования процесса получения сорбентов парогазовой активацией харанорского бурого угля // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2019. – № 11. – С. 152–159.

99. Ворсина Е. В., Москаленко Т. В., Михеев В. А. Получение сорбентов из бурых углей Харанорского месторождения // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2017.СВ 24. – С. 146 – 154.

100. Ворсина Е. В., Москаленко Т. В., Михеев В. А. Получение углеродных сорбентов химической модификацией бурого угля Харанорского месторождения //

Современные проблемы науки и образования. 2015. № 2—3. URL: http://www.science-education.ru/ru/article/view?id = 23990 (дата обращения: 30.04.2019).

101. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. Elsevier Ltd., 2006. 536 p.

102. Кучеренко В. А., Шендрик Т. Г., Хабарова Т. В., Тамаркина Ю. В. Влияние температуры химической активации на формирование пористой структуры адсорбентов из бурого угля // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2009. Т. 2. – № 3. – С. 223 – 231.

103. Манина Т. С., Федорова Н. И., Семенова С. А., Исмагилов З. Р. Влияние условий щелочной обработки на свойства адсорбентов на основе природно окисленных углей Кузбасса //Кокс и химия. – 2013. – № 5. – С. 25– 28.

104. Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2014. – Т. 7. – № 1. – С. 42– 53.

105. Рынок активированного угля 2022: отраслевые тенденции, области применения, движущие силы, ограничения, возможности, угрозы, глобальный анализ и прогноз роста до 2027 года[Электронный ресурс] Режим доступа:https://www.marketwatch.com/press-release/activated-carbon-market-2022-industry-trends-applications-drivers-restraints-opportunities-threats-global-analysis-and-growth-forecast-to-2027-2022-04-01?adobe_mc=MCMID% 3D47453054995584949921334025024656323474%7CMCORGID%3DCB68E4 BA55144CAA0A4C98A5%2540AdobeOrg%7CTS%3D1655913102(дата обращения: 12.06.2021).

106. ГОСТ 2.610-2006. Единая система конструкторской документации.

107. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный.

108. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.

109. Дубинин М.М. Адсорбция в микропорах. Тр. V конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М., 1983, с.186–192.

110. Zubakhin N.P., Dmitrieva D.A., Zenkova E.V. etc. Removing Petroleum Products from Coke-Plant Wastewater by Means of Coal Concentrates and Coking Products // Coke and Chemistry, 2011 vol. 54, No. 4, pp. 129–132.

111. Зубахин Н.П., Зенькова Е.В., Клушин В.Н. Эффективность обработки стоков территории коксохимического производства углеродными адсорбентами // Успехи в химии и химической технологии. 2010, № 11, с. 20–24.

112. Зубахин Н.П., Зенькова Е.В., Григорьева А.В. и др. Термографическая оценка условий карбонизации компонентов шихты для коксования Московского коксогазового завода как сырья для производства углеродных адсорбентов / Сб. материалов VIIмеждунар. н/п конф. «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии» М. 18.10.2011, ФГУП «Ин-т «Гинцветмет», с. 86–93.

113. Зубахин Н.П., Зенькова Е.В., Дмитриева Д.А. и др. Оценка рациональных условий получения карбонизатов из компонентов шихты для коксования Московского коксогазового завода // Успехи в химии и химической технологии. 2011, том XXV, № 10, с. 46–52.

114. Клушин В.Н., Зубахин Н.П., Старостин К.Г. и др. Перспективные решения в области переработки каменноугольного сырья и производственных отходов на активные угли / Сб. матер-в X Международной научно-практич. конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии», М., ФГУП «Институт «Гинцветмет», 30.10.2014, с. 26–30.

115. Zubakhin N.P., Klushin V.N., Starostin K.G. etc. Purification of Coke-Plant Waste by Carbon Adsorbents // Coke and Chemistry, 2015, vol. 58, No. 2, pp. 75–78.

116. Зенькова Е.В., Клушин В.Н., Зубахин Н.П. и др. Эффективность углеадсорбционной очистки стоков с территории коксохимиического производства // Сорбционные и хроматографиические процессы. 2017, т. 17, № 3, с. 407–413.

117. Старостин К.Г., Клушин В.Н. Регенерация углеводородзагрязненных активных углей // Вести газовой науки, 2017, с. 131–134.

118. Павлищева Т.А., Уханова А.А., Зубахин Н.П. и др. Оценка эффективности углекислотной активации карбонизата окисленной шихты для коксования // Успехи в химии и химической технологии, 2018, т. 32, № 12, с. 70–72.

119. Кельцев А.В. Исследование процесса очистки сточных вод коксохимического производства углеродистыми сорбентами. Автореферат дисс. к.т.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1977. –16 с.

120.Логинов Д.А. Экспериментальное исследование карбонизации бурого уг ля в кипящем слое / Д.А. Логинов, С.Р. Исламов // Кокс и Химия, 2010. № 5. с. 20–23.

121. Вилисов Н.Д. Исследование влияния температуры процесса пиролиза угля марки ДГ на выходы продуктов// XV Всероссийская научно-практическая конференциямолодых ученых «Россиямолодая», г. Кемерово, 2023. С. 1–4.

122. Сагалакова А.В. Влияние парогазовой активации на сорбционные свойства пористых материалов из озерного сапропеля / Сб. материалов IX Всерос-й н/т конф. «Молодежь и наука», посвященной 385-летию со дня основания г. Красноярск: Сибирский федеральный ун-т,2013. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2013/section041. html(дата обращения: 11.08.2022).

123. Киреев С.Г., Мазничко А.А., Мухин В.М., Старых В.И., Шевченко А.О. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2235062. Опубликован 20.01.1998, бюллетень № .15.

124. Галкин Е.А., Мухин В.М., Зубова И.Д., Великий Е.М. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2233240, Опубликовано: 2004.07.27, бюллетень № .15.

125. Зимин Н.А., Лейф В.Э., Мухин В.М., Тамамьян А.Н. Способ получения активного угля. Патент РФ №2147291, Опубликовано: 2000.04.10, бюллетень № .12.

126. Мухин В.М., Зимин Н.А., Лабунь А.Н. и др. Способ получения активного угля. Патент РФ №2208579, Опубликовано: 2003.07.20, бюллетень № .12.

127. Зимин Н.А., Мухин В.М., Тамамьян А.Н. и др. Способ получения порошкообразного активного угля. Патент РФ №2154605, Опубликовано: 20.08.2000, бюллетень № .12.

128. Мухин В.М., Зубова И.Д., Дворецкий Г.В. и др. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2184080, Опубликовано: 2002.06.27, бюллетень № .12.

129. Войлошников Г.И., Зимин Н.А., Зубова И.Д. и др.Способ получения активного угля. Патент РФ №2156731, 27.09.2000, бюллетень № .12.

130. Кербер М.Л., Киреев С.Г., Клушин В.Н. и др. Способ получения гранулированного активного угля. Патент РФ №2155157, 27.08.2000, бюллетень № .12.

131. Кербер М.Л., Киреев С.Г., Клушин В.Н., Кравченко Т.П. и др. Способ получения гранулированного активного угля. Патент РФ №2162056, 20.01.2001, бюллетень № .12.

132. Акулова А.Н., Кузнецов Л.Н., Масютин Н.Н., Тынкасов С.А. Способ получения гранулированного активного угля. Патент SU № 1768510 A1, Опубликовано: 1992.10.15, бюллетень № .38.

133. Мухин В.М., Войлошников Г.И., Голубев В.П. и др. Способ получения активного угля. Патент SU № 1836288 A3, Опубликовано: 23.08.1993. бюллетень № .31.

134. Алифанова Н.Н., Галкин В.А., Плаченов Т.Г.. Способ получения гранулированного активного угля. Патент SU№ 1414777 A1, Опубликовано: 07.08.1988. бюллетень № .29.

135. Зорина Е.И., Великий Е.М., Фарберова Е.А.. Способ получения активного угля. Патент РФ№ 2565202 C1, Опубликовано:20.10.2015, бюллетень № .29.

136. Зорина Е.И., Фарберова Е.А.. Спасоб переработки ископаемого каменного угля марки ССОМ. Патент РФ № 2557601 С1, Опубликовано:27.07.2015, бюллетень № .21.

137. Мухин В.М., Зимин Н.А., Лейф В.Э. и др.Способ получения дробленого активного угля. Патент РФ№ 2171778С1, Опубликовано:10.08.2001, бюллетень № .12.

138. Мухин В.М., Соловьев С.Н., Дубовик Б.А. и др. Способ получения активного угля на основе антрацита. Патент RU№ 2518964 С1, Опубликовано:10.07.2014. бюллетень № .16.

139. Turkan Kopac, AtakanToprak. Carbon Dioxide Adsorption Using High Surface Area Activated Carbons from Local Coals Modified by KOH, NaOH and $ZnCl_2$Agents// International Journal of Chemical Reactor Engineering 15 (3),2017, p. 1–16. https://doi.org/10.1515/ijcre-2016-0042.

140. Atakan Toprak.The effect of pore and surface characteristics of activated carbon produced by coal through $N_2$and H_2O vapor/H_3PO_4activation on a single step for CH_4 adsorption in the low pressure// Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2019, p. 1–13. DOI: 10.1080/15567036.2019.1604904

141. Liang Yan, George A. Sorial. Chemical activation of bituminous coal for hampering oligomerization of organic contaminants // Journal of Hazardous Materials 197 (2011), p. 311–319.

142. Ahmadpour A., Do D.D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation // Carbon, 34(4), 1996, p. 471–479.

143. Arshad Hussain Wazir, Izhar ul Haq, Abdul Manan, Attaullah Khan.Preparation and characterization of activated carbon from coal by chemical activation with KOH // International Journal of Coal Preparation and Utilization. 2020, p. 1477–1488.

144. Hayashi J., Kazehaya A., Muroyama K., Watkinson A.P. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation //Carbon, 38(13), 2000, p.1873–1878.

145.Wang Li. Preparation and characterization of high quality low-rank coal based activated carbon/ Materials Science, Environmental Science.Vol. 38,2013, p. 217–222.

146. Бринк И.Ю., Горчаков В.В., Игнатенко С.И. и др. Способ получения порошка активированного угля. Патент № 2769520, Опубликовано: 01.04.2022.

147. HuiLi, MingjunLi, JingboLouiseLiu. Efficient removal of water pollutants by hierarchical porous zeolite-activated carbon prepared from coal gangue and bamboo//Journal of Cleaner Production 325(7), 2021, p.129–322.

148. Мухин В.М., Чебыкин В.В., Дворецкий Г.В. и др. Фильтр для обработки сортировки активным углем. Патент №2230597, Опубликовано: 20.06.2004.

149. Pusz A., Wiśniewska M., Rogalski D.. Application of Brown Coal and Activated Carbon for the Immobilization of Metal Forms in Soil, along with Their Verification Using Generalized Linear Models (GLMs) // Minerals 2021, 11-p.268. https://doi.org/10.3390/min11030268.

150. Asri Saleh. Test Bituminous Coal Activated Carbon by Use Hydrochloric Acid (HCl) Activator as Electrode // Material, 2023, Asian Journal of Advanced Research and ReportsVol. 17(2), p. 39–45.

151. Suliestyah Suliestyah, Indah Permata Sari. Adsorption of Activated Carbon from Coal on Coal Briquette Combustion Flue Gas // 2022, IOP Conference Series Earth and Environmental Science 1104(1):012038, p. 1–6.

152. Yong Jiunn Boon, Lain See Tan, Jully Tan.Comparative life cycle assessment of biomass-based and coal-based activated carbon production, Progress in Energy and Environment,2022,20(1), p. 1–15.

153. Weixiang Qian, XianLi, Xianqing Zhu, Zhenzhong Hu. Preparation of activated carbon nanofibers using degradative solvent extraction products obtained from low-rank coal and their utilization in supercapacitors// 2020, RSCAdvances 10(14), p. 8172–8180.

154.Shafira Budiningsih, Sucipta Laksono, Sandyanto Adityosulindro, Larasati Suciningsih.Combination of activated carbon/ultrafiltration as pre-treatment for seawater reverse osmosis plants// 2024, E3S Web of Conferences 485,p. 1–11.

155. Bala E., Momoh O.R., Ei-Yakubu B.Y.. Production and characterization of activated carbon from bituminous Nasarwa coal// Nigerian Journal of Engineering, Vol.26 No.2, 2019, p. 11–16.

156. Dewa Ngakan Ketut Putra Negara, Tjokorda Gede Tirta Nindhia, Cokoada Putri Kusuma Kencanawati, Igusti Kade Suriadi. The Effect of Carbonisation Heating Rates on the Properties of N-Doped Teak Sawdust Waste Activated Carbon// Indonesia, 2023, Journal of Physical Science 34(3): p. 1–20.

157. Jingchao Yuan, Ying Wang, Mengfei Tang, Xiaodong Hao, Jun Liu, Guojie Zhang, Yongfa Zhang.Effect of the pore structure of coal-based activated carbon and hydrogen addition on methane decomposition for the preparation of carbon nanotubes// 2022, Vacuum 207, p. 10–19.

158. Гуломова Г.М., Шамансуров С.С., Рахматова Д.М.. Разработка методов получения углеродных адсорбентов на основе Ангренского угля и нефтяных остатков// 2023, Безопасность Труда в Промышленности, p. 68–74.

159. Esthi Kusdarini, Denis Rocky Pradana, Agus Budianto. Production of Activated Carbon from High-Grade Bituminous Coal to Removal Cr (VI)// 2022, REAKTOR, 22(1), pp. 14–20.

160. Klymenko N., Savchyna L., Kosogina I., Vrubel T.. Rational conditions of producing the activated carbon with well-developed nanoporous structure for the treatment of natural and waste waters// 2023, Water and water purification technologies scientific and technical news, 35(1), pp. 56–69.

161. Suliestyah S., Pancanita Novi Hartamai, Indah Permata Sari, Edwardo Alexander. The Fe (II) and Mn (II) adsorption in acid mine drainage using various granular sizes of activated carbon and temperatures// 2021, IOP Conference Series Earth and Environmental Science 882(1):012065, pp. 1–7.

162. Смола В.И. Диоксид серы в атмосфере: состояние, проблемы и решения. М.: Полиграф сервис, 2017. Ч. 1 – 515 с., ч. 2 – 604 с.

163. Акишев Ю.С., Епхиева Т.С., Напартович и др. Сопоставительные затраты глубокой очистки воздуха от паров летучих органических соединений

электрофизическим плазменным и углеадсорбционным методами // Успехи в химии и химической технологии, 1996, ч. 2, с. 228.

164. Мухин В.М., Соловьев С.Н., Гутникова М.А. Новые углеродные адсорбенты для эффективного поглощения радионуклидов в системах СГО атомных электростанций // Атомный проект, Н. Новгород, 2010, вып. 7, с. 77–78.

165. Мухин В.М., Клушин В.Н., Нистратов А.В. и др. Модифицирование в технологии углеродных адсорбентов. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. – 326 с.

166. Очистка и рекуперация промышленных выбросов: учебник для вузов / под ред. В.Ф. Максимова и И.В. Вольфа. М.: Лесная промышленность, 1989. 416 с.

167. Балабеков О.С., Балтабаев Л.Ш. Очистка газов в химической промышленности. Процессы и аппараты. М.: Химия, 1991. – 256 с.

168. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. Калуга: изд-во Н. Бочкаревой, 2000. 800 с.

169. Лукин В.Д., Курочкина М.И. Очистка вентиляционных выбросов в химической промышленности. Л.: Химия, 1980. – 232 с.

170. Николаевский К.М. Проектирование рекуперации летучих растворителей с адсорберами периодического действия - М.: Оборонгиз, 1961. – 235 с.

171. Селицкий Г.А. Основные мероприятия по охране водных ресурсов в черной металлургии//Экология производства, 2005, № 10, с. 25–29.

172. Савенко В.С., Михайлов В.Н., Жук В.А. и др. Запасы воды на земле // Закономерности гидрологических процессов, 2012. с. 15–17.

173. Небольсина Л.А. Очистка сточных вод коксохимических производств от эмульгированных масел. Автореферат дисс. к.т.н. Свердловск: ВУХИН, 1987. – 22 с.

174. Гвоздев В.Д., Ксенофонтов Б.С. Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков. – М.: химия, 1988. – 112 с.

175. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод. – М.: 2006. – 704 с.

176. Корнева Д.А., Куров Л.Н. Адсорбционная очистка – эффективный метод очистки сточных вод и подготовки воды для хозяйственно-питьевого водопользования // Успехи современного естествознания, 2011. с. 129–130.

177. Комарова Л.Ф., Полетаева М.А. Использование воды на предприятиях и очистка сточных вод в различных отраслях промышленности. – Барнаул: Изд-во Алт. ГТУ, 2010. – 174 с.

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

179. Очистка производственных сточных вод / Под ред. Турского Ю.И. и Филиппова И.В. - Л.: Химия, 1967, с. 187–240.

180. Кульский Л.А. Обработка воды на водопроводах пылевидным активированным углем. 1965. – 195 с.

181. Мухин В.М., Курилкин А.А., Клушин В.Н. Применение активного угля, модифицированного гидроксидом калия, в очистке сточной воды на действующем предприятии. Сорбционные и хроматографические процессы. 2013, т. 13, № 2,с. 188–191.

182. Глушанкова И.С., Атанова А.С., Докучаева Д.В. Активные угли для систем очистки сточных вод: экспериментальная оценка эффективности // Вода Magazine,2016, № 6 (106), с. 46–51.

183.Чучалина, А.Д. Влияние гранулометрического состава каменноугольной пыли накачество получаемого гранулированного активного угля // Научно-технический вестник Поволжья, 2015, №5, с. 91 –96.

184. Чучалина, А.Д. Исследование ископаемых углей Кузнецкого бассейна дляполучения дроблёных активных углей / VIIВсероссийскаянаучно-практическая конференция молодых учёных с международным участием «РоссияМолодая-2015». Кемерово: Изд-воКузГТУ,2015, –3с.

185.Чучалина, А.Д. Изучение вязкостных характеристик и показателей коксуемостиостаточных продуктов нефтепереработки при их использовании в качестве связующего впроизводстве гранулированных активных углей / VII

Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальныепроблемы науки и техники – 2014». Уфа: Изд-во УГНТУ, 2014 Т. 1 С. 132 – 133.

186.Краснова Т.А., Беляева О.В., Кирсанов М.П.Использование активных углей в процессах водоподготовки и водоотведения/ ISSN 2074–9414. Техника и технология пищевых производств. 2012, № 3, с.1–10.

187. Поляков Н.С., Петухова Г.А. Современное состояние теории объемного заполнения микропор // ЖРХО им. Д.И. Менделеева, 1995. т. 39, № 6, с. 7–14.

188. Волощук А.М. Кинетика физической адсорбции микропористыми адсорбентами. Автореферат дисс. докт. хим. наук. М., 1989. – 49 с.

189. Вартапетян Р.Ш. Адсорбция молекул воды и трансляционная подвижность молекул воды и органических веществ в углеродных адсорбентах. Афторефератдисс. докт. хим. наук. М., 1995, 42 с.

190. Дубинин М.М. Современное состояние теории объемного заполнения микропор при адсорбции газов и паров на углеродных адсорбентах. ЖФХ, 1965. Т. 39, № 6, с. 1305–1317.

191. Стекли Х.Ф. Теория объемного заполнения микропор и адсорбция диоксида углерода активными углями. В сб. «Современные проблемы теории адсорбции», т. 1, М., ИФХ РАН, 1995, с. 12–21.

192.Поляков Н.С., Петухова Г.А., Касаткин А.А. Новое уравнение адсорбции для расчета параметров микропористой структуры //Изв. Академии наук. Сер. химическая, 1995, № 10, с. 1931–1933.

193. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М., ВАХЗ им. С.К. Тимошенко, 1972. – 125 с.

194. Дубинин М.М., Поляков Н.С., Катаева Л.И. К теории адсорбции в микропорах углеродных адсорбентов. В сб. «Современные проблемы теории адсорбции», т. 1, М., ИФХ РАН, 1995, с. 5 – 11.

195. Dubinin M.M., Stoeckly F.G. Homogenous and heterogenousmicropore structure in carbons adsorbents // Coll. And Iut. Sci., 1980, v. 75, № 1, p. 34 – 42.

196. Дубинин М.М. Неоднородные микропористые структуры и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов. Докл. АНСССР, 1984, т. 275, № 6, с. 1442–1446.

197. Активные угли. Эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатурный каталог / под ред. д.т.н. В.М. Мухина / М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003. – 280 с.

198. Stoecly F., Rebstein P., Ballerini L. Porousstructureforactivecarbons //Carbon, 1990, v. 28, p. – 907.

199. Polyakov N.S., Dubinin M.M., Kataeva L.I., Petukhova G.A. Porous structure and adsorption properties for active carbons // Pure Appl. Chem., 1990, v. 65, p. 2189–2193.

200. Дубинин М.М., Заверина Е.Д. Структурные типы активных углей //Докл. АН СССР, 1949, т. 65, № 3, с. 295–298.

201. Поляков Н.С., Петухова Г.А., Касаткина А.А. Развитие теории объемного заполнения микропор / Труды международного симпозиума по адсорбции и хроматографии макромолекул. М., ПАИМС, 1994, с. 3–7.

202. Петухова Г.А., Поляков Н.С., Касаткина А.А., Устинов Е.А. Описание равновесной адсорбции паров активными углями различными уравнениями теории объемного заполнения микропор / В сб. «Синтез, исследование и применение сорбентов» (тезисы докладов 2 национального симпозиума по адсорбции). М. Изд-во МИПО «НИОПИК», 1995, с. 3– 4.

203. Никифоров Ю. В., Воротынцев В. Б. К вопросу о расчёте равновесной адсорбции бинарных газовых смесей // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2013. №5. С. 23–26.

204. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.

205. Дополнительные материалы по дисциплине «Сорбционные процессы и мембранные технолгии». Владивосток, 2012.

206. Шумяцкий Ю. И. Адсорбционные процессы: учебное пособие. - Москва: Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева. 2005. С – 164.

207. AgricultureinMyanmar[Электронный ресурс] Режим доступа: https://www.charltonsmyanmar.com/myanmar-economy/agriculture-in-myanmar/(дата обращения 17,09,2021).

208. Myanmar Agribusiness Public Company Limited [Электронный ресурс] Режим доступа: https://mapco.com.mm/business-highlights/rice-export.html (дата обращения: 18,06,2022).

209. Интернет ресурс MyanmarMining[Электронный ресурс] Режим доступа:https://www.charltonsmyanmar.com/natural-resources/myanmar-mining/ (дата обращения 14,02,2022).

210. AmnestyInternational, 2017. Мьянма: гора проблем: продолжаются нарушения прав человека на шахте Летпадаунг в Мьянме. [Электронный ресурс] Режим доступа:https://www.amnesty.org/en/documents/asa 16/5564/2017/en/ (дата обращения 12.03.2018).

211. AmnestyInternational, 2015. Мьянма: открыта для бизнеса? корпоративные преступления и злоупотребления на медном руднике в Мьянме. [Электронный ресурс] Режим доступа:https://www.amnesty.org/en/documents/asa 16/0003/2015/en/(дата обращения 12.03.2018).

212. Sivakumar B., Kannan C., Karthikeyan S.. Preparation and characterization of activated carbon prepared from balsamodendroncaudatumwood waste through various activation processes // RasayanJournalofchemistry. 2012 г, том 5, номер 3, с. 321-327 Режим доступа: http://rasayanjournal.co.in/vol-5/issue-3/8.pdf (дата обращения: 09.12.2018).

213. Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. – 526 с.

214. ГОСТ 17219-71 Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде.

215. Йод. Хим. энциклоп. Т. 2, с. 251-252. Изд-во Советская энцикл-я, М., 1990.

216. Волынский А.Л. Эффект Ребиндера в полимерах. Природа, 2006, № 11, с. 11-18.

217. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый марки БАУ-А.

218. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный.

219. Епифанцева Н.С., Симкин Ю.Я. Изменение химического состава древесины и свойств получаемых активных углей в зависимости от длительности сроков усыхания дерева // Современные проблемы науки и образования. РАЕН, 2008, № 4, с. 25-26.

220. ГОСТ 12597-67 Сорбенты. Метод определения содержания влаги в активных углях и катализаторах на их основе.

221. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 336 с.

222. ГОСТ 12596-67 Угли активные. Метод определения массовой доли золы.

223. ГОСТ 16190-70 Сорбенты. Метод определения насыпной плотности.

224. Махонина Г.И., Некрасова О.А., Валдайских В.В. Руководство к большому практикуму «Современные методы физико-химического анализа почв». Екатеринбург: ИОНЦ «Экология и природопользование», 2008. – 111 с.

225. Сырьевой комплекс зарубежных стран. Мьянма [Электронный ресурс], режим доступа: http://www.mineral.ru/facts/world/116/145/index.html (дата обращения: 15.02.2019).

226. Мухин В. М., Курилкин А. А., Воропаева Н. Л., Лексюкова К. В., Учанов П.В. Место активных углей в экологии и экономике, новые технологии ихпроизводства // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 3.с. 346–353.

227. Hameed B.H., Ahmad A.L., Latiff K.N.A. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust // Chemical Engineering Journal, 2011, v. 172, issue 1, pp. 326–334.

228. Akpen G.D., Nwaogazie I.L., Leton T.G. Optimum condition of color removal from waste water by mango seed shell based activated carbon // Indian Journal of Sience and Technology, 2011, v. 4, No. 8, p. 890–894.

229. Omri Abdessalem, Benzina Mourad. Characterization of activated carbon prepared from a new raw lignocellulosic material: ziziphus spuna-christi seeds // Journal de la Société Chimique de Tunisie, 2012, v. 1-4, pp. 175–183.

230. Pandharipade S.L., Moharkar Yogesh, Thakur Raj. Synthesis of Adsorbents From Waste Materials Such As Ziziphus Jujube Seed & Mango Kernel // International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA), 2012, v. 2, issue 4, pp. 1337–1341.

231. Ilyas Mohammad, Khan Nadir, Sultana Qamar. Thermodynamic and Kinetic Studies of Chromium (VI) Adsorption by Sawdust Activated Carbon // Journal Chemical Society of Pakistan, 2014, v. 36, pp. 1003–1012.

232. George Z. Kyzas, Eleni A. Deliyanni, Kostas A. Matis. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 490, No 5, February 2016, pp. 74–83.

233. Yili Li, Yanling Li, Liping Li et al. Preparation and analysis of activated carbon from sewage sludge and corn stalk // Advanced Powder Technology, v. 27, issue 2, March 2016, pp. 684-691.

234. Олонцев В. Ф. Техническая химия углеродных адсорбентов: Проблемы и перспективы // Химическая промышленность сегодня, 2003, №8, с. 18.

235. Активные угли на каменноугольной основе [Электронный ресурс], Режим доступа: http://mtksorbent.ru. (дата обращения: 17.09.2018)

236. Обзор рынка активированного (активного) угля в России, ЕАЭС и мире (13 издание), Москва, 2024, 189 с.

237. Обзор рынка активированногоугля в СНГ (6 издание), Москва, 2011, 163 с.

238. Jechan Lee, Xiao Yang, Seong-Heon Cho et al. Pyrolysis process of agricultural waste using CO_2 for waste management, energy recovery and biochar fabrication // Applied Energy, 2017, v. 185, pp. 214–222.

239. Войлошников В.Д., Войлошникова И.А.. Книга о полезных ископаемых. М.: Мир, Недра. – 1991. – 175с.

240. Родионов А.И. Защита биосферы от промышленных выбросов. Основы проектирования технологических процессов [Текст]: учеб. пособие / А.И. Родионов, Ю.П. Кузнецов, Г.С. Соловьев. М.: Химия, КолосС, 2005. 392 с.

241. Редин В.И., Князев А.С. Проектирование природоохранных объектов: учебное пособие / В.И. Редин, А.С. Князев. - СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2010. 72 с.

242. Бирюков В.В. Основы промышленной биотехнологии. М.: «Колос» «Химия», 2004. - 296 с.

243. ГОСТ Р 55662-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 3. Метод определения мацерального состава».

244. ГОСТ Р 55659-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 5. Метод определения показателя отражения витринита с помощью микроскопа».

245. ГОСТ Р 55663-2013 «Методы петрографического анализа углей. Часть 2. Методы подготовки проб углей».

246. Зо Е Найнг, Эпштейн С.А., Нистратов А.В., Клушин В.Н. Петрографический анализ ископаемого угля месторождения Калейва как сырья для производства углеродных адсорбентов // Сборник статей научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность - 2021» - Севастополь, 2021. – с. 266-271.

247. Зо Е Найнг, Эпштейн С.А., Нистратов А.В., Клушин В.Н. Петрографическое исследование ископаемого угля месторождения Тиджит как сырья для получения активных углей // Материалы V всероссийской научных конференции (с международными участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» 30 июня – 2 июля 2021 года. Иваново, «Серебряный Плес», с. 68 – 70.

248. Колокольцев С. Н. Природные энергоносители и углеродные материалы: Состав и строение. Современная классификация. Технологии производства и добыча. –М.: ЛЕНАНД, 2017. – 224 с.

249. Получение углеродных материалов. http//www.studfiles.ru/preview/578077 (дата обращения 11.02.2017).

250. Когановский, А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко и др. - М.: Химия, 1983, с. 288.

251. Zubakhin N.P., Klushin V.N., Dmitrieva D.A., Zenkova E.V.. Removing Petroleum Products from Coke-Plant Wastewater by Means of Coal Concentrates and Coking Products // Coke and Chemistry, 2011 vol. 54, No. 4, pp. 129-132.

252. Зубахин Н.П., Клушин В.Н., Дмитриева Д.А, Зенькова Е.В.Оценка концентратов ископаемых углей и полученных на их основе углеродных материалов как средств очистки от нефтепродуктов сточных вод с территории коксохимиического производства // Кокс и химия, 2011, № 4, с. 39-42.

253. Зо Е Найнг., Клушин В.Н. Особенности термического и термоокислительного распада ископаемого угля месторождения Тейчик // Успехи в химии и химической технологии, 2017, том 31, № 9, с. 34-36.

254. Зо Е Найнг, Клушин В.Н. Характер деструкции ископаемого угля месторождения Калейва при нагревании // Успехи в химии и химической технологии, 2017, т. XXXI, № 9, с. 37–38.

255. Захаров Е.И., Качурин Н.М., Мохначук И.И.. Физико химические состава углей и угольных массивов // Промышленная безопасность/, 2012, с. 58-67.

256. Shifeng Dai, Robert B. Finkelman. Coal as a promising source of critical elements: progress and future prospects // Int. J. Coal Geol., 186 (2018), pp. 155-164.

257. Shifeng Dai, Robert B Finkelman. The importance of minerals in coal as the hosts of chemical elements // Int. J. Coal Geol., Volume 212, 1 August 2019, pp. 103-251.

258. Зубахин Н.П., Зенькова Е.В., Клушин В.Н. Эффективность обработки стоков территории коксохимического производства углеродными адсорбентами // Успехи в химии и химической технологии, 2010, № 11, с. 20-24.

259. Zubakhin N.P., Dmitrieva D.A., Zenkova E.V. etc. Removing Petroleum Products from Coke-Plant Wastewater by Means of Coal Concentrates and Coking Products // Coke and Chemistry, 2011 vol. 54, No. 4, pp. 129-132.

260. Каменный уголь, сухая перегонка [Электронный ресурс]. – URL: https://www.chem21.info/info/29143(дата обращения: 17.05.2022).

261. Сухая перегонка каменного угля [Электронный ресурс]. – URL. https://megaobuchalka.ru/4/31339.html?ysclid=ltfmpx6lnz528961163 (дата обращения: 17.05.2022).].

262. Мухин В.М., Королёв Н.В. Активные угли как важный фактор устойчивого развития экономики и качества жизни населения // Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 4. с. 210–217. doi:10.25750/1995-4301-2021-4-210-217.].

263. Найнг Зо Е, Клушин В.Н. Оценка перспективности использования ископаемых углей месторождений Калейва и Тейчик в качестве сырья для производства активных углей // Химическая технология функциональных наноматериалов: сб. материалов между-нар. конф. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017 С. 102–104.

264. Зо Е Найнг, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Технические характеристики активных углей – продуктов химической активации ископаемого угля месторождения «Калейва» // Сборник статей научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность - 2020» - Севастополь, СГУ, 2020. – С. 202-206.

265. Строганова Е.А., Шерстобитова Т.Ю. Физико-химические характеристики смеси активированных углей АГ-95 и АГ-3 // Самарский Научный Вестник, № 4(9), 2014, 122-124 с.

266. Мухин В.М., Зубова И.Д., Зубова И.Н. и др. Способ получения активного угля. Патент №2344075С1, Опубл. 2009.01.20.

267.T urkan Kopac, Atakan Toprak/ Carbon Dioxide Adsorption Using High Surface Area Activated Carbons from Local Coals Modified by KOH, NaOH and $ZnCl_2$Agents// International Journal of Chemical Reactor Engineering 15 (3), 20160042.https://doi.org/10.1515/ijcre-2016-0042.

268.Turkan Kopac, YigitKirca, Atakan Toprak. Synthesis and characterization of KOH/boron modified activated carbons from coal and their hydrogen sorption characteristics// International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 42, 2017, p- 23606-23616.

269. Liang Yan, George A. Sorial. Chemical activation of bituminous coal for hampering oligomerization of organic contaminants // Journal of Hazardous Materials 197 (2011), p. 311–319.

270. Li-Yeh Hsu, Hsisheng Teng. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal // Fuel Processing Technology 64,2000, p.155–166.

271. Ahmadpour A., Do D.D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation //Carbon, 34(4), 1996, p. 471–479.

272. Arshad Hussain Wazir, Izharul Haq, Abdul Manan, Attaullah Khan. Preparation and characterization of activated carbon from coal by chemical activation with KOH // International Journal of Coal Preparation and Utilization. 2020, p. 1477-1488.

273. Hayashi J., Kazehaya A., Muroyama K., Watkinson A.P. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation // Carbon, 38(13), 2000, p.1873–1878.

274. Wang Li. Preparation and characterization of high quality low-rank coal based activated carbon // Materials Science, Environmental Science.Vol.38,2013, p. 217-222.

275. Asri Saleh. Analysis of Activated Carbon from Bituminous Coal as the Primary Battery Cathode Potential Using Fluoric Acid//Archives of Current Research International, Vol.23, 2023, p. 34-43.

276. Asri Saleh. Test Bituminous Coal Activated Carbon by Use Hydrochloric Acid (HCl) Activator as Electrode Material// Asian Journal of Advanced Research and Reports, 2023, Vol. 17(2), p. 39-45.

277. Bala E., Momoh O.R., Ei-Yakubu B.Y. Production and characterization of activated carbon from bituminous Nasarwa coal// Nigerian Journal of Engineering, Vol.26, No.2, 2019, p. 11-16.

278. Z.Y. Naing, NistratovA.V., Klushin V.N. Chemical activation as a prospect for the transformation of fossil coal from the Kalewa deposit into active coals // International Journal of Biology and Chemistry, 2021, v.14, No 1, p. 172-176.

279. Мухин В.М., Курилкин А.А., Воропаева Н.Л., Лексюкова К.В., Учанов П.В. Место активных углей в экологии и экономике, новые технологии их производства // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016, том 16, № 3, с. 346-353.

280. Jiacheng Wang, Stefan Kaskel. KOH activation of carbon-based materials for energy storage // Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, 23710-23725.

281. Дайджест по внешней торговле: промышленность. [Электронный ресурс] Режим доступа: https://minprom.sakha.gov.ru/uploads/ckfinder/userfiles/2023/06/02/files/Республика%20Союз%20Мьянма.pdf(Дата обращения: 15.08.2022.).

282. Охрана окружающей среды в Мьянме. [Электронный ресурс] Режим доступа: https://translated.turbopages.org/proxy_u/en-ru.ru.af1f3d1f-6651bc57-0aeca45974722d776562/https/themimu.info/sites/themimu.info/files/documents/Core_Doc_Environmental_Health_in_Myanmar_Feb2018.pdf (Дата обращения: 21.10.2019.).

283. Внешняя торговля Мьянмы по справочнику The Observatory of Economic Complexity. [Электронный ресурс] Режим доступа: https://web.archive.org/web/20190607065957/https://atlas.media.mit.edu/ru/profile/country/mmr/ (Дата обращения: 7.07.2020.).].

284. Инвестиционное регулирование в Мьянме. [Электронный ресурс] Режим

доступа:https://mgimo.ru/upload/iblock/e82/Костюнина.%20Инвестиционное%20регулирование%20в%20Мьянме.pdf(Дата обращения: 07.11.2029.).

285. Myanmarcountry Environmental Analysis. [Электронный ресурс] Режим доступа: https://documents1.worldbank.org/curated/en/464661560176989512/pdf/Synthesis-Report.pdf(Дата обращения: 19.12.2023.).

286. ГОСТ 33625:2015 Уголь активированный.

287. Ким Бонг Хоанг, Тёмкин О.Н., Полникова Т.И. и др. Способ получения плавающего углеродного сорбента для очистки гидросферы от нефтепродуктов. Патент РФ№2527095C2. опубл.20.06.2014, Бюл. № 17.

288. Иванова Л.В. Влияние группового углеводородного состава дизельных топлив на их эксплуатационные свойства // Нефтехимия, 2014,т.54, №6,с.478.

289. Каминский Э.Ф., Осипов Л.Н., Хавкин В.А. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия, 1996, № 2, с. 12-14.

290. Со Вин Мьинт, Наинг Линн Сое, Нистратов А.В., Клушин В.Н.. Удаление дизельного топлива с поверхности воды с использованием отходов производства активного угля из кожуры плодов тамаринда // Успехи в химии и химической технологии, 2021, т. 35, № 13(248), с. 70 – 72.

291. Наинг Линн Сое. Переработка отходов древесины железного дерева в активные угли. // Дисс. на соискание ученой степени к.т.н. Москва, 2019, – 137 с.

292. Зенькова Е.В. Технологические основы рециклинга отходов мебели в активные угли. // Дисс. на соискание ученой степени к.т.н. Москва, 2018. – 187 с.

293. Наинг Линн Со, Зин Мо, Мин Тху и др. Углеродные адсорбенты на основе растительных отходов Мьянмы как средство очистки промышленных выбросов и сбросов // Сорбционно-хроматографические процессы, 2019, том 19, № 5, с. 574-581.

294. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962, 250 с.

295. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: Ин.лит., 1948, - 1 т .

296. Григорьев Л. Н., Анушин И. Н., Шанова О. А., Костина Д. А.Адсорбционная очистка воздуха от диоксида серы при низких концентрациях //Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2008. № 5. С. 122–129.

297. Со Вин Мьинт, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Поглотительные свойства активных углей, полученных из кожуры плодов тамаринда и скорлупы кокосовых орехов Мьянмы, при адсорбции паров летучий растворителей // Успехи в химии и химической технологии том XXXV,2021, № 12. С. – 142-146.

298. Зо Е Наинг, Нистратов А.В., Клушин В.Н. Условия термических переделов технологии активных углей на базе ископаемого угля месторождения Тиджит // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. Тр. Том. XXXV, У78 № 13(247). -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2021. С. 69 -72.

299. Со Вин Мьинт Переработка скорлупы орехов кокоса республики Мьянма в активные угли. Дисс. к.т.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 212 с.

300. Zubakhin N.P. Removing Petroleum Products from Coke-Plant Wastewater by Means of Coal Concentrates and Coking Products // Coke and Chemistry, 2011 vol. 54, № 4, pp. 129-132.

301. Zubakhin N.P., Klushin V.N., Starostin K.G., Nistratov A.V. Purification of Coke-Plant Waste by Carbon Adsorbents // Coke and Chemistry, 2015, vol, 58, № 2, pp, 75-78.

302. Зенькова Е.В., Клушин В.Н., Зубахин Н.П. и др. Эффективность углеадсорбционной очистки стоков с территории коксохимического производства // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017, т. 17, № 3, с. 407-413.

303. Мухин В.М., Зимин Н.А., Лейф В.Э., Зубова И.Д., Тамамьян А.Н., Таратун М.Н. Спасоб получения дробленого активного угля. пат. РФ № 2171778 опубл. 10.08.2001, бюлл. № 22.

304. Алиса Каммафу, Аттапонг Тхирасак, Чжуни Дни. Способ отделения этилбензола от других ароматических соединений C_8. пат. РФ № 2171778 опубл. 10.08.2001, бюлл. № 24.

305. Клушин В.Н., Мухин В.М., Зо Е Наинг и др. Способ получения дробленого активного угля из каменноугольного сырья. Патент РФ № 2778655C2. Опубл. 22.08.2022, биллютень № 6.

306. Коренман Я.И. Способ извлечения фенолов из водных сред. Патент РФ № SU 1 064 968 A1. Опубл. 07.01.1984, биллютень № 1.

Приложение 1. Закономерности и результаты влияния факторов, управляющих пиролизом сырья, на выход и качество карбонизированных материалов как адсорбентов

Пиролиз ископаемого угля месторождения Калейва

Определения рациональных условий пиролиза сырья начаты с установления влияния температуры, как предполагаемого наиболее значимого управляющего фактора в заданном температурном интервале (650-850 ºС). Значения иных управляющих факторов выявлены предварительными поисковыми экспериментами. Названные выше свойства карбонизированных при различных конечных температурах продуктов пиролиза характеризуемого ископаемого угля отражают данные таблицы 56.

Таблица 56 – К экспериментальной оценке рациональных условий пиролиза угля месторождения Калейва при скорости нагревании 10 ºС/мин и выдержкой 60 мин при разных температурах

Температура, ºС	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCl_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
650	0,09	0,02	0,11	21	145	0,10	59
700	0,08	0,03	0,13	23	149	0,10	58
750	0,16	0,09	0,17	25	150	0,16	57
800	0,14	0,10	0,15	34	146	0,17	54
850	0,12	0,07	0,14	32	148	0,23	55

Данные таблицы 56 указывают на рациональность пиролиза данного сырья в условиях его нагрева до 750-850 ºС – температур, обеспечивающих приемлемые и примерно одинаковые технические показатели целевых продуктов. Более надежное установление температурного уровня (в том числе в указанном интервале) сопряжено с необходимостью оценки влияния интенсивности нагреваниясырья и длительности изотермической обработки карбонизированного остатка пиролиза. Наряду с этим данные таблицы 34 позволяют утверждать приблизительно линейное и относительно слабое увеличение структурных и

поглотительных свойств названных остатков с ростом температуры при одновременном падении (в пределах 5 %) выхода указанных продуктов.

Влияние на аналогичные результаты процессов, реализуемых при установленной предельной температуре, интенсивности нагревания пиролиза угля месторождения Калейва характеризуют данные табл. 57.

Таблица 57 – К экспериментальной оценке рациональных условий пиролиза угля месторождения Калейва при различной интенсивности нагревания до температуры 650 ºС с изотермической выдержкой 60 мин

Скорость нагревания, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCl_4 $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,08	0,02	0,10	20	132	0,09	60
10	0,09	0,02	0,11	21	145	0,10	59
15	0,08	0,03	0,10	21	140	0,10	57
20	0,07	0,02	0,11	19	124	0,09	53

Результаты, приведенные в таблице 57, позволяют сделать вывод, что с увеличением скорости карбонизации объем сорбирующих пор карбонизата по воде уменьшается, тогда как по бензолу и суммарный по воде достигают своего максимума при скорости нагрева 10 ºС/мин.

Продолжительность изотермической выдержки на сходные показатели аналогичны в сравнении полученными пиролизом в условиях ее нагревания до 650 ºС с интенсивностью 10 ºС/мин демонстрируют сведения, представленные в таблице 58.

Таблица 58 – К экспериментальной оценке рациональных условий пиролиза угля месторождения Калейва при интенсивности нагревании 10 ºС/мин и различной длительности изотермической обработки при 650 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCl_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,08	0,01	0,11	20	146	0,10	58

60	0,09	0,02	0,11	21	145	0,10	59
90	0,07	0,02	0,12	21	132	0,11	55
120	0,05	0,01	0,10	18	130	0,10	54

Результаты таблицы 58 указывают на достаточно равномерный рост изученных показателей пористой структуры карбонизатов с увеличением длительности изотермической выдержки в пределах 60 минут, однако далее они либо стабилизируются (VΣ, Vs CCl_4, C_6H_6), либо сокращаются (Vs H_2O).

Таким образом, указанные условия пиролиза угля месторождения Калейва выражают интенсивность нагревания 10 ºС/мин, предельная температура 650 ºС и выдержка при ней целевого продукта в течение 60 мин.

Влияние на аналогичные результаты процессов, реализуемых при установленной предельной температуре, интенсивности нагревания пиролиза угля месторождения Калейва характеризуют данные таблицы 59.

Таблица 59 – К экспериментальной оценке рациональных условий пиролиза угля месторождения Калейва нагреванием различной интенсивности до 700 ºС с изотермической выдержкой 60 мин

Скорость нагревания, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCl_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	J_2, мг/г	$V_Σ$, $см^3/г$	Выход, %
5	0,07	0,03	0,12	24	142	0,09	59
10	0,08	0,03	0,13	23	149	0,10	58
15	0,07	0,04	0,13	21	144	0,09	55
20	0,05	0,02	0,11	19	131	0,07	53

Данные, приведенные в таблице 59 четко показывают о рациональность использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Продолжительность изотермической выдержки на сходные показатели аналогичны в сравнении полученными пиролизом в условиях ее нагревания до

700 ºС с интенсивностью 10 ºС/мин демонстрируют сведения, представленные в таблице 60.

Таблица 60 – К экспериментальной оценке рациональных условий пиролиза угля месторождения Калейва при интенсивности нагревания 10 ºС/мин и различной длительности изотермической обработки при 700 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCl_4 $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,08	0,03	0,14	22	146	0,09	57
60	0,08	0,03	0,13	23	149	0,10	58
90	0,07	0,02	0,12	21	147	0,13	58
120	0,08	0,02	0,09	20	144	0,14	54

Данные таблицы 60 показывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 1 часа.

Таким образом, указанные условия пиролиза угля месторождения Калейва выражают интенсивность нагревания 10 ºС/мин, предельная температура 700 ºС и выдержка при ней целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями до конечной температуры 750 ºС и выдержкой при ней в течение 60 мин, отражают данные таблицы 61.

Таблица 61 – К экспериментальной оценке рациональных условий пиролиза угля месторождения Калейва нагреванием различной интенсивности до 750 ºС с изотермической выдержкой 60 мин

Скорость нагревания, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCl_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,13	0,08	0,18	22	147	0,21	58
10	0,16	0,09	0,17	25	150	0,16	57
15	0,14	0,07	0,15	27	146	0,14	55
20	0,11	0,08	0,15	28	144	0,10	53

Из данных таблицы 61 следует, что в названных условиях пиролиза наиболее целесообразна карбонизация угля при его нагреве с интенсивностью 10 °С/мин.

Продолжительность изотермической выдержки на сходные показатели аналогичны в сравнении полученными пиролизом в условиях ее нагревания до 750 ºС с интенсивностью 10 ºС/мин демонстрируют сведения, представленные в таблице 62.

Таблица 62 – К экспериментальной оценке рациональных условий пиролиза угля месторождения Калейва при интенсивности нагревания 10 ºС/мин и различной длительности изотермической обработки при 750 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCl_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,15	0,10	0,15	23	149	0,14	59
60	0,16	0,09	0,17	25	150	0,16	57
90	0,15	0,08	0,15	22	151	0,19	54
120	0,12	0,07	0,14	21	148	0,21	52

Сопоставление данных таблицы 62 свидетельствует о наибольшей целесообразности термообработки характеризуемого угля при указанной температуре в течение 60 мин.

Таким образом, указанные условия пиролиза угля месторождения Калейва выражают интенсивность нагревания 10 ºС/мин, предельная температура 750 °С и выдержка при ней целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями до конечной температуры 800 °С и выдержкой при ней в течение 60 мин, отражают данные таблицы 63.

Таблица 63 – К экспериментальной оценке рациональных условий пиролиза угля месторождения Калейва нагреванием различной интенсивности до 800 ºС с изотермической выдержкой 60 мин

Скорость нагревания, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCl_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,14	0,09	0,13	31	142	0,18	60
10	0,14	0,10	0,15	34	146	0,17	54
15	0,15	0,06	0,14	32	144	0,17	52
20	0,14	0,05	0,12	30	139	0,16	51

Из данных таблицы 63 следует, что в названных условиях пиролиза наиболее целесообразна карбонизация угля при его нагреве с интенсивностью 10 ºС/мин.

Продолжительность изотермической выдержки на сходные показатели аналогичны в сравнении полученными пиролизом в условиях ее нагревания до 800 ºС с интенсивностью 10 ºС/мин демонстрируют сведения, представленные в таблице 64.

Таблица 64 – К экспериментальной оценке рациональных условий пиролиза угля месторождения Калейва при интенсивности нагревания 10 ºС/мин и различной длительности изотермической обработки при 800 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCl_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,13	0,11	0,14	32	146	0,15	57
60	0,14	0,10	0,15	34	146	0,17	54
90	0,11	0,10	0,12	33	147	0,15	51
120	0,11	0,09	0,13	31	144	0,13	50

Сопоставление данных таблицы 64 свидетельствует о наибольшей целесообразности термообработки характеризуемого угля при указанной температуре в течение 60 мин.

Таким образом, указанные условия пиролиза угля месторождения Калейва выражают интенсивность нагревания 10 ºС/мин, предельная температура 800 ºС и выдержка при ней целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями до конечной температуры 850 ºС и выдержкой при ней в течение 60 мин, отражают данные таблицы 65.

Таблица 65 – К экспериментальной оценке рациональных условий пиролиза угля месторождения Калейва нагреванием различной интенсивности до 850 ºС с изотермической выдержкой 60 мин

Скорость нагревания, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCl_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,10	0,06	0,13	29	143	0,22	59
10	0,12	0,07	0,14	32	148	0,23	55
15	0,11	0,06	0,11	30	144	0,20	53
20	0,11	0,05	0,10	28	141	0,19	50

Из данных таблицы 65 следует, что в названных условиях пиролиза наиболее целесообразна карбонизация угля при его нагреве с интенсивностью 10 ºС/мин.

Продолжительность изотермической выдержки на сходные показатели аналогичны в сравнении полученными пиролизом в условиях ее нагревания до 850 ºС с интенсивностью 10 ºС/мин демонстрируют сведения, представленные в таблице 66.

Таблица 66 – К экспериментальной оценке рациональных условий пиролиза угля месторождения Калейва при интенсивности нагревания 10 ºС/мин и различной длительности изотермической обработки при 850 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCl_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,11	0,06	0,14	31	145	0,22	57
60	0,12	0,07	0,14	32	148	0,23	55
90	0,11	0,05	0,12	30	147	0,25	54
120	0,10	0,06	0,09	30	144	0,27	52

Сопоставление данных таблицы 66 свидетельствует о наибольшей целесообразности термообработки характеризуемого угля при указанной температуре в течение 60 мин.

Таким образом, указанные условия пиролиза угля месторождения Калейва выражают интенсивность нагревания 10 ºС/мин, предельная температура 850 ºС и выдержка при ней целевого продукта в течение 60 мин.

Пиролиз ископаемого угля месторождения Тиджит

Определения рациональных условий пиролиза сырья начаты с установления влияния температуры, как предполагаемого наиболее значимого управляющего фактора в заданном температурном интервале (650-850 ºС). Значения иных управляющих факторов выявлены предварительными поисковыми экспериментами. Названные выше свойства карбонизированных при различных конечных температурах продуктов пиролиза характеризуемого ископаемого угля отражают данные таблицы 67.

Таблица 67 – К экспериментальной оценке рациональных условий пиролиза угля месторождения Калейва при интенсивности нагревания 15 ºС/мин до разных температур изотермической выдержкой 60 мин

Температура, ºС	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCl_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
650	0,11	0,05	0,03	249	298	0,16	48
700	0,10	0,07	0,05	251	310	0,17	43
750	0,10	0,09	0,05	253	310	0,21	40
800	0,12	0,08	0,07	260	311	0,23	39
850	0,11	0,05	0,03	257	309	0,24	36

Данные таблицы 67 указывают на рациональность карбонизации ископаемого угля в условиях ее нагрева до температур 800ºС. Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 68.

Таблица 68 – К экспериментальной оценке рациональных условий пиролиза угля месторождения Тиджит нагреванием различной интенсивности до 800 ºС с изотермической выдержкой 60 мин

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,11	0,07	0,06	235	308	0,24	47
10	0,10	0,06	0,07	258	310	0,22	43
15	0,12	0,08	0,07	260	311	0,23	39
20	0,10	0,08	0,05	261	294	0,18	38

Анализ данных таблицы 68 свидетельствует, что в названных условиях термической обработки наиболее целесообразен пиролиз сырья с интенсивностью нагревания 15 ºС /мин. Исходя из этого, оценка воздействия на показатели целевых продуктов изучаемого процесса длительности изотермической выдержки осуществлена в условиях нагревания сырья с этой интенсивностью до 800 ºС. Полученные результаты этой экспериментальной серии сведены в таблицу 69.

Таблица 69 – К экспериментальной оценке рациональных условий пиролиза угля месторождения Тиджит при скорости нагревании 15 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 800 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,11	0,09	0,06	258	307	0,14	43
60	0,12	0,08	0,07	260	311	0,23	39
90	0,10	0,06	0,08	260	309	0,19	38

Сопоставление данных таблицы 69 свидетельствует о наибольшей целесообразности выдерживания целевого продукта пиролиза исследуемого ископаемого угля при температуре 800 ºС в течение приблизительно 60 мин.

Приложение 2. Закономерности и результаты влияния факторов, управляющих активацией водяным паром науглероженных остатков пиролиза сырья, на выход и качество ее целевых продуктов как адсорбентов

Активация науглероженного продукта пиролиза ископаемого угля месторождения Калейва

При изучении описанным выше способом процесса активации такого карбонизированного остатка водяным паром в интервале удельных его расходов 5-15 г на 1 г целевого продукта, интенсивностей нагревания 5-15ºС/мин, предельных температур 750-950 ºС и времени выдержки при этих температурах 0-60 мин выявлено, что рациональное сочетание выхода и структурно-адсорбционных показателей целевого продукта обеспечивают удельный расход пара 10 г/г, интенсивность нагревания, конечная температура и длительность изотермической выдержки при ней, близкие 10 ºС/мин, 850 ºС и 30 мин, соответственно.

Влияние уровня обеспечиваемой при активации конечной температуры на результативность процесса характеризуют сведения таблицы 70.

Таблица 70 – Технические показатели активных углей, полученных активацией карбонизата образца угля месторождения Калейва водяным паром с удельным расходом 10 г/г целевого продукта при скорости нагревания 10 ºС/мин до различных конечных температур и длительности изотермической выдержки 30 мин

Температура, ºС	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
750	0,12	0,02	0,06	219	209	1,12	46
800	0,11	0,09	0,10	211	226	1,2	45
850	0,17	0,28	0,29	278	432	1,6	39
900	0,14	0,17	0,18	263	384	1,5	35
950	0,10	0,12	0,11	235	235	1,6	34

Анализ данных таблицы 70 позволяет заключить, что наиболее эффективное сочетание величин выхода карбонизата и его поглотительных свойств

обеспечивает конечная температура, составляющая 850 °С. В этой связи влияние интенсивности подъема температуры на результаты пиролиза исследовано при нагревании сырья именно до этой температуры. Полученные результаты иллюстрируют данные таблицы 71.

Таблица 71 – Технические показатели активных углей, полученных активацией карбонизата образца угля месторождения Калейва с различной интенсивностью нагревания до 850 ºС при удельном расходе водяного пара 10 г/г и длительности изотермической выдержки 30 мин

Интенсивность нагревания, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,20	0,36	0,25	214	521	1,91	63
10	0,17	0,28	0,29	278	432	1,6	39
15	0,18	0,30	0,15	165	435	1,58	48

Данные таблицы 71 позволяет констатировать, что адсорбент, полученный с интенсивностью нагревания 10 °С/мин, обладает лучшейсовокупностью величин изученных показателей.

Влияние длительности выдержки при 850°С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Калейва водяным паром представляет информация таблицы 72.

Таблица 72 – Технические параметры активного угля, полученного нагреванием карбонизата образца угля месторождения Калейва с интенсивностью 10 ºС /мин до 850 ºС с различной длительностью изотермической выдержки при удельном расходе водяного пара 10 г/г

Длительность выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
0	0,11	0,21	0,23	246	455	1,61	44
30	0,17	0,28	0,29	278	432	1,6	39
60	0,14	0,22	0,25	260	407	1,80	41

Результаты анализа величин, фигурирующих в таблице 72, свидетельствуют о необходимости изотермической выдержки активируемого материала в течение 30 мин.

В таблице 73 охарактеризовано влияние на выход и поглотительные свойства целевого продукта удельного расхода водяного пара в процессе активации карбонизата.

Таблица 73 – Технические характеристики продуктов активации карбонизата образца угля месторождения Калейва при его нагревании с интенсивностью 10 ^{o}C/мин до 850 ^{o}C и различными удельными расходами водяного пара

Расход пара, г/г выхода	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,14	0,30	0,31	246	428	1,91	34
10	0,17	0,28	0,29	278	432	1,6	39
15	0,16	0,25	0,28	211	401	1,58	46

Из данных таблицы 73 следует целесообразность использования удельного расхода пара на активацию карбонизата, составляющего 10 г на 1 г целевого продукта.

Активация науглероженного продукта пиролиза ископаемого угля месторождения Тиджит

В таблице 74 охарактеризовано влияние уровня обеспечиваемой при активации конечной температуры на результативность процесса.

Таблица 74 – Технические показатели активных углей, полученных активацией карбонизата образца угля месторождения Тиджит водяным паром с удельным расходом 10 г/г целевого продукта при скорости нагревания 10 ^{o}C/мин до различных конечных температур и длительности изотермической выдержки 30 мин

Температура, ºС	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
750	0,12	0,02	0,06	219	209	1,12	76
800	0,11	0,09	0,10	211	226	1,2	65
850	0,21	0,20	0,18	223	494	1,7	60
900	0,27	0,47	0,39	263	610	1,75	52
950	0,24	0,32	0,37	235	509	1,6	44

Анализ данных таблицы 74 позволяет заключить, что наиболее эффективное сочетание величин выхода карбонизата и его поглотительных свойств обеспечивает предельная температура, составляющая 900 °С. В этой связи влияние интенсивности подъема температуры на результаты пиролиза исследовано при нагревании сырья именно до этой температуры. Полученные результаты иллюстрируют данные таблицы 75.

Таблица 75 – Технические показатели активных углей, полученных активацией карбонизата образца угля месторождения Тиджит с различной интенсивностью нагревания до 900 ºС при удельном расходе водяного пара 10 г/г и длительности изотермической выдержки 30 мин

Интенсивность нагревания, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,20	0,36	0,25	214	521	1,91	63
10	0,27	0,47	0,39	263	610	1,75	52
15	0,18	0,30	0,15	165	435	1,58	48

Данные таблицы 75 позволяет констатировать, что адсорбент, полученный с интенсивностью нагревания 10 °С/мин, обладает лучшей совокупностью величин изученных показателей.

Влияние длительности выдержки при 900°С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Тиджит водяным паром представляет информация таблицы 76.

Таблица 76 – Технические параметры активного угля, полученного нагреванием карбонизата образца угля месторождения Тиджит с интенсивностью 10 ºС /мин до 900 ºС с различной длительностью изотермической выдержки при удельном расходе водяного пара 10 г/г

Длительность выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
0	0,21	0,46	0,35	246	455	1,61	60
30	0,27	0,47	0,39	263	610	1,75	52
60	0,24	0,52	0,37	260	607	1,80	46

Результаты анализа величин, фигурирующих в таблице 76, свидетельствуют о необходимости изотермической выдержки активируемого материала в течение 30 мин.

В таблице 77 охарактеризовано влияние на выход и поглотительные свойства целевого продукта удельного расхода водяного пара в процессе активации карбонизата.

Таблица 77 – Технические характеристики продуктов активации карбонизата образца угля месторождения Тиджит при его нагревании с интенсивностью 10 ºС/мин до 900 ºС и различными удельными расходами водяного пара

Расход пара, г/г выхода	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,21	0,48	0,34	251	601	1,61	46
10	0,27	0,47	0,39	263	610	1,75	52
15	0,25	0,32	0,31	234	587	1,63	61

Из данных таблицы 77 следует целесообразность использования удельного расхода пара на активацию карбонизата, составляющего 10 г на 1 г целевого продукта.

Таким образом, оптимальными условиями процесса активации водяным паром карбонизата, полученного из образца угля месторождения Тиджит, следует

считать интенсивность нагревания 10 °С/мин, удельный расход водяного пара 10 г/г, конечную температуру 900 °С и длительность изотермической выдержки при ней 30 мин.

Приложение 3. Закономерности и результаты влияния факторов, управляющих химической активацией использованного сырья, на выход и качество ее целевых продуктов как адсорбентов

Активация при массовом отношении «Калейва:NaOH = 1:1»

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 78.

Таблица 78 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:1» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 700 ºС

Скорость нагревании (ºС/мин)	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,07	0,03	0,12	24	142	0,09	59
10	0,15	0,13	0,25	210	233	0,19	59
15	0,07	0,04	0,13	21	144	0,09	55
20	0,05	0,02	0,11	19	131	0,07	53

Из данных табл. 78 следует, что в названных условиях активации наиболее целесообразна карбонизация угля при его нагреве с интенсивностью 10 ºС/мин.

Продолжительность изотермической выдержки на сходные показатели аналогичны в сравнении полученными активацией в условиях ее нагревания до 700 ºС с интенсивностью 10 ºС/мин демонстрируют сведения, представленные в таблице 79.

Таблица 79 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:1» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 700 ºС

Время выдержки (мин)	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,08	0,03	0,14	22	146	0,09	57
60	0,15	0,13	0,25	210	233	0,19	59
90	0,07	0,02	0,12	21	147	0,13	58
120	0,08	0,02	0,09	20	144	0,14	54

Результаты анализа величин, фигурирующих в таблице 79, свидетельствуют о необходимости изотермической выдержки активируемого материала в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 80.

Таблица 80 – Технические характеристики продуктов химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:1» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 750 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,20	0,09	0,23	314	372	0,28	50
10	0,28	0,12	0,31	317	624	0,27	52
15	0,15	0,06	0,18	218	364	0,44	61
20	0,14	0,05	0,17	213	351	0,43	63

Информация, представленная в таблице 80, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние продолжительности изотермической выдержки на такие же показатели активных углей, полученных пиролизом той же сырьевой композиции в условиях ее нагревания до 750 ºС с интенсивностью 10 ºС/мин демонстрируют сведения, представленные в таблице 80.

Таблица 81 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:1» фракция 3-5 мм при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 750 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,20	0,13	0,14	328	366	0,45	57
60	0,28	0,12	0,31	317	624	0,27	52
90	0,21	0,10	0,22	311	567	0,25	48
120	0,20	0,10	0,19	304	434	0,23	44

Приведенные в таблице 81 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 1 часа.

Таким образом, рациональные условия пиролиза сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:1» выражают интенсивность нагревания 10 ºС/мин, предельная температура 750 ºС и выдержка при ней целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные табл. 82.

Таблица 82 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:1» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 800 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,14	0,09	0,13	131	142	0,18	60
10	0,19	0,13	0,25	255	566	0,25	36
15	0,15	0,06	0,14	132	344	0,17	52
20	0,14	0,05	0,12	130	339	0,16	51

Информация, представленная в таблице 82, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 800°С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Калейва химической активации представляет информация табл. 83.

Таблица 83 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:1» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 800 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,13	0,11	0,14	132	146	0,15	57
60	0,19	0,13	0,25	255	566	0,25	36
90	0,11	0,10	0,12	133	347	0,15	51
120	0,11	0,09	0,13	131	344	0,13	50

Приведенные в таблице 83 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 1 часа.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные табл. 84.

Таблица 84 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:1» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 850 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,10	0,06	0,13	129	143	0,22	59
10	0,21	0,15	0,23	253	674	0,26	31
15	0,11	0,06	0,11	130	344	0,20	53
20	0,11	0,05	0,10	128	341	0,19	50

Информация, представленная в таблице 84, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 850 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Калейва химической активации представляет информация таблицы 85.

Таблица 85 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:1» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 850 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,11	0,06	0,14	31	145	0,22	57
60	0,21	0,15	0,23	253	674	0,26	31
90	0,11	0,05	0,12	30	147	0,25	54
120	0,10	0,06	0,09	30	144	0,27	52

Приведенные в таблице 85 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 1 часа.

В таблице 86 охарактеризовано влияние уровня обеспечиваемой при активации конечной температуры на результативность процесса.

Таблица 86 – Показатели переработки химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:1» при скорости нагревании 10 ºС/мин и выдержкой 60 мин при разных температурах

Температура, ºС	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
700	0,15	0,13	0,25	210	233	0,19	59
750	0,28	0,12	0,31	317	624	0,27	52
800	0,19	0,13	0,25	255	566	0,25	36
850	0,21	0,15	0,23	253	674	0,26	31

Анализ данных таблицы 86 позволяет констатировать целесообразным выбор для последующих экспериментов характеризуемой серии температуры 750 ºС, обеспечивающей наиболее рациональное сочетание величин изученных показателей и выхода карбонизата.

Активация при массовом отношении «Калейва:NaOH = 1:2»

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 87.

Таблица 87 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:2» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 600 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,07	0,03	0,12	24	142	0,09	59
10	0,09	0,11	0,10	273	278	0,36	54
15	0,07	0,04	0,13	21	144	0,09	55
20	0,05	0,02	0,11	19	131	0,07	53

Информация, представленная в таблице 87, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 600 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Калейва химической активации представляет информация таблицы 88.

Таблица 88 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:2» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 600 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,08	0,03	0,14	22	146	0,09	57
60	0,09	0,11	0,10	273	278	0,36	54
90	0,07	0,02	0,12	21	147	0,13	58
120	0,08	0,02	0,09	20	144	0,14	54

Приведенные в таблице 88 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 89.

Таблица 89 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:2» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 650 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,20	0,09	0,23	314	372	0,28	50
10	0,11	0,12	0,09	274	279	0,38	42
15	0,15	0,06	0,18	218	364	0,44	61
20	0,14	0,05	0,17	213	351	0,43	63

Информация, представленная в таблице 89, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 650 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Калейва химической активации представляет информация таблицы 90.

Таблица 90 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:2» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 650 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,20	0,13	0,14	328	366	0,45	57
60	0,11	0,12	0,09	274	279	0,38	42
90	0,21	0,10	0,22	311	567	0,25	58
120	0,20	0,10	0,19	304	434	0,23	54

Приведенные в таблице 90 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 91.

Таблица 91 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:2» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 700 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,14	0,09	0,13	31	142	0,18	60
10	0,12	0,11	0,11	318	281	0,37	31
15	0,15	0,06	0,14	32	144	0,17	52
20	0,14	0,05	0,12	30	139	0,16	51

Информация, представленная в таблице 91, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 700 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Калейва химической активации представляет информация таблицы 92.

Таблица 92 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:2» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 700 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,13	0,11	0,14	32	146	0,15	57
60	0,12	0,11	0,11	318	281	0,37	31
90	0,11	0,10	0,12	33	147	0,15	51
120	0,11	0,09	0,13	31	144	0,13	50

Приведенные в таблице 92 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 93.

Таблица 93 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:2» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 750 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,10	0,06	0,13	29	143	0,22	59
10	0,15	0,13	0,14	336	288	0,38	30

15	0,11	0,06	0,11	30	144	0,20	53
20	0,11	0,05	0,10	28	141	0,19	50

Информация, представленная в таблице 93, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 750°С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Калейва химической активации представляет информация таблицы 94.

Таблица 94 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:2» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 750 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,11	0,06	0,14	31	145	0,22	57
60	0,15	0,13	0,14	336	288	0,38	30
90	0,11	0,05	0,12	30	147	0,25	54
120	0,10	0,06	0,09	30	144	0,27	52

Приведенные в таблице 94 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 95.

Таблица 95 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:2» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 850 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,10	0,06	0,13	29	143	0,22	59
10	0,13	0,12	0,12	261	294	0,39	21
15	0,11	0,06	0,11	30	144	0,20	53
20	0,11	0,05	0,10	28	141	0,19	50

Информация, представленная в таблице 95, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 850°С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Калейва химической активации представляет информация таблицы 96.

Таблица 96 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:2» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 850 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,11	0,06	0,14	31	145	0,22	57
60	0,13	0,12	0,12	261	294	0,39	21
90	0,11	0,05	0,12	30	147	0,25	54
120	0,10	0,06	0,09	30	144	0,27	52

Приведенные в таблице 96 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

В таблице 97 охарактеризовано влияние уровня обеспечиваемой при активации конечной температуры на результативность процесса.

Таблица 97 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:NaOH = 1:2» при скорости нагревании 10 ºС/мин и выдержкой 60 мин при разных температурах

Температура, ºС	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
600	0,09	0,11	0,10	273	278	0,36	54
650	0,11	0,12	0,09	274	279	0,38	42
700	0,12	0,11	0,11	318	281	0,37	31
750	0,15	0,13	0,14	336	288	0,38	30
850	0,13	0,12	0,12	261	294	0,39	21

Данные таблицы 97 свидетельствуют, что наиболее целесообразно использование конечной температуры пиролиза, составляющей 750 ºС.

Активация с КОН

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 98.

Таблица 98 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:KOH = 1:1» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 650 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,07	0,03	0,12	24	142	0,09	59
10	0,17	0,14	0,23	280	650	0,67	39
15	0,07	0,04	0,13	21	144	0,09	55
20	0,05	0,02	0,11	19	131	0,07	53

Информация, представленная в таблице 98, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 650 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Калейва химической активации представляет информация таблицы 99.

Таблица 99 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:KOH = 1:1» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 650 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,18	0,13	0,24	260	546	0,66	37
60	0,17	0,14	0,23	280	650	0,67	39
90	0,17	0,12	0,22	240	617	0,63	38
120	0,18	0,12	0,20	230	544	0,67	34

Приведенные в таблице 99 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 100.

Таблица 100 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:KOH = 1:1» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 700 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,20	0,19	0,21	276	811	0,73	40
10	0,22	0,20	0,29	285	875	0,72	37
15	0,21	0,20	0,28	248	824	0,70	36
20	0,20	0,19	0,27	233	721	0,71	36

Информация, представленная в таблице 100, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 700 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Калейва химической активации представляет информация таблицы 101.

Таблица 101 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:KOH = 1:1» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 700 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,20	0,21	0,24	258	870	0,70	38
60	0,22	0,20	0,29	285	875	0,72	37
90	0,21	0,20	0,24	271	853	0,71	38
120	0,20	0,19	0,23	261	830	0,71	35

Приведенные в таблице 101 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 102.

Таблица 102 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:KOH = 1:1» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 750 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,24	0,19	0,33	286	1001	0,78	30
10	0,25	0,19	0,32	299	1012	0,75	31
15	0,25	0,17	0,31	282	987	0,77	32
20	0,24	0,15	0,32	291	979	0,76	31

Информация, представленная в таблице 102, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 750 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Калейва химической активации представляет информация таблицы 103.

Таблица 103 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:КОН = 1:1» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 750 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,22	0,18	0,31	290	1004	0,73	31
60	0,25	0,19	0,32	299	1012	0,75	31
90	0,21	0,18	0,32	291	1001	0,75	32
120	0,21	0,19	0,30	289	995	0,77	30

Приведенные в таблице 103 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 104.

Таблица 104 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:КОН = 1:1» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 800 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,26	0,22	0,33	290	1021	0,82	29
10	0,27	0,22	0,33	312	1038	0,83	29

15	0,27	0,21	0,31	309	1030	0,78	31
20	0,25	0,20	0,30	297	1006	0,79	30

Информация, представленная в таблице 104, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 800 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Калейва химической активации представляет информация таблицы 105.

Таблица 105 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:KOH = 1:1» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 800 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,25	0,19	0,34	310	1045	0,82	27
60	0,27	0,22	0,33	312	1038	0,83	29
90	0,21	0,20	0,32	291	983	0,80	29
120	0,23	0,18	0,30	300	910	0,82	27

Приведенные в таблице 105 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 106.

Таблица 106 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:KOH = 1:1» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 850 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,30	0,26	0,40	297	1041	0,92	29
10	0,32	0,31	0,43	300	1056	0,91	27
15	0,31	0,29	0,41	301	1003	0,90	27
20	0,29	0,25	0,40	293	985	0,91	30

Информация, представленная в таблице 106, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 850 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Калейва химической активации представляет информация таблицы 107.

Таблица 107 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:KOH = 1:1» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 850 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,31	0,29	0,41	301	1022	0,90	27
60	0,32	0,31	0,43	300	1056	0,91	27
90	0,31	0,30	0,39	298	1001	0,89	26
120	0,30	0,28	0,39	281	946	0,93	25

Приведенные в таблице 107 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 108.

Таблица 108 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:KOH = 1:1» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 900 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,40	0,39	0,53	299	1022	1,18	29
10	0,39	0,41	0,52	321	1230	1,16	26
15	0,41	0,36	0,51	300	979	1,17	23
20	0,37	0,38	0,50	289	1001	1,16	22

Информация, представленная в таблице 108, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 900 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Калейва химической активации представляет информация таблицы 109.

Таблица 109 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:KOH = 1:1» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 900 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,38	0,40	0,50	301	1203	1,15	27
60	0,39	0,41	0,52	321	1230	1,16	26
90	0,40	0,39	0,52	304	1005	1,19	24
120	0,37	0,38	0,49	301	993	1,22	22

Приведенные в таблице 109 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 110.

Таблица 110 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:KOH = 1:1» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 950 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,30	0,26	0,31	290	1093	0,82	29
10	0,33	0,34	0,43	317	1183	0,92	23
15	0,31	0,28	0,41	300	1104	0,85	21
20	0,29	0,25	0,37	286	1062	0,79	20

Информация, представленная в таблице 110, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 950 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Калейва химической активации представляет информация таблицы 111.

Таблица 111 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:KOH = 1:1» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 950 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,31	0,36	0,40	311	1108	0,90	24
60	0,33	0,34	0,43	317	1183	0,92	23
90	0,31	0,35	0,42	304	996	0,91	24
120	0,30	0,33	0,40	297	1001	0,93	22

Приведенные в таблице 111 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

В таблице 112 охарактеризовано влияние уровня обеспечиваемой при активации конечной температуры на результативность процесса.

Таблица 112 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Калейва:KOH = 1:1» при скорости нагревании 10 ºС/мин и выдержкой 60 мин при разных температурах

Температура, ºС	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
650	0,17	0,14	0,23	280	650	0,67	39
700	0,22	0,20	0,29	285	875	0,72	37
750	0,25	0,19	0,32	299	1012	0,75	31
800	0,27	0,22	0,33	312	1038	0,83	29
850	0,32	0,31	0,43	300	1056	0,91	27
900	0,39	0,41	0,52	321	1230	1,16	26
950	0,33	0,34	0,43	317	1183	0,92	23

Данные таблицы 112 свидетельствуют, что наиболее целесообразно использование конечной температуры активации, составляющей 900 ºС.

Активация угля месторождения Тиджит с $ZnCL_2$

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 113.

Таблица 113 – Характеристики рациональных условий активации композиции с массовым отношением «Тиджит:$ZnCl_2$ = 1:4» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 700 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,11	0,08	0,21	191	390	0,12	56
10	0,11	0,10	0,20	194	405	0,12	53
15	0,10	0,09	0,22	184	411	0,13	51
20	0,08	0,07	0,15	190	323	0,12	50

Информация, представленная в таблице 113, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 700 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Тиджит химической активации представляет информация таблицы 114.

Таблица 114 – Характеристики рациональных условий активации композиции с массовым отношением «Тиджит:$ZnCl_2$ = 1:4» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 700 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,10	0,11	0,19	158	353	0,11	59
60	0,11	0,10	0,20	194	405	0,12	53
90	0,11	0,10	0,21	183	380	0,16	52
120	0,08	0,09	0,14	136	276	0,20	51

Приведенные в таблице 114 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 115.

Таблица 115 – Характеристики рациональных условий активации композиции с массовым отношением «Тиджит:$ZnCl_2$ = 1:4» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 750 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,16	0,11	0,20	210	487	0,17	58
10	0,18	0,11	0,21	251	543	0,16	55
15	0,16	0,10	0,19	232	510	0,17	54
20	0,12	0,07	0,15	188	452	0,15	50

Информация, представленная в таблице 115, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 750 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Тиджит химической активации представляет информация таблицы 116.

Таблица 116 – Характеристики рациональных условий активации композиции с массовым отношением «Тиджит:$ZnCl_2$ = 1:4» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 750 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,17	0,10	0,20	221	511	0,14	58
60	0,18	0,11	0,21	251	543	0,16	55
90	0,17	0,11	0,16	236	417	0,18	50
120	0,14	0,06	0,15	176	409	0,21	51

Приведенные в таблице 116 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 117.

Таблица 117 – Характеристики рациональных условий активации композиции с массовым отношением «Тиджит:$ZnCl_2$ = 1:4» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 800 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,13	0,08	0,20	223	531	0,16	63
10	0,17	0,10	0,22	255	566	0,17	60

15	0,16	0,09	0,21	247	490	0,18	55
20	0,10	0,10	0,15	211	411	0,13	52

Информация, представленная в таблице 117, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 800 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Тиджит химической активации представляет информация таблицы 118.

Таблица 118 – Характеристики рациональных условий активации композиции с массовым отношением «Тиджит:$ZnCl_2$ = 1:4» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 800 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,13	0,09	0,22	212	520	0,13	58
60	0,17	0,10	0,22	255	566	0,17	60
90	0,16	0,09	0,20	246	466	0,20	57
120	0,11	0,07	0,21	198	414	0,25	53

Приведенные в таблице 118 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 119.

Таблица 119 – Характеристики рациональных условий активации композиции с массовым отношением «Тиджит:$ZnCl_2$ = 1:4» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 850 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,12	0,09	0,21	271	485	0,20	69
10	0,20	0,12	0,23	302	573	0,19	65
15	0,14	0,10	0,21	211	511	0,19	58
20	0,09	0,08	0,14	236	348	0,15	54

Информация, представленная в таблице 119, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 850 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Тиджит химической активации представляет информация таблицы 120.

Таблица 120 – Характеристики рациональных условий активации композиции с массовым отношением «Тиджит:$ZnCl_2$ = 1:4» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 850 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,20	0,10	0,15	236	452	0,18	67
60	0,20	0,12	0,23	302	573	0,19	65
90	0,21	0,08	0,14	211	348	0,23	58
120	0,13	0,05	0,11	183	310	0,25	59

Приведенные в таблице 120 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 121.

Таблица 121 – Характеристики рациональных условий активации композиции с массовым отношением «Тиджит:$ZnCl_2$ = 1:4» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 950 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,12	0,07	0,09	245	421	0,15	75
10	0,21	0,10	0,20	303	571	0,18	71
15	0,10	0,05	0,11	246	433	0,18	73
20	0,07	0,05	0,10	211	242	0,10	70

Информация, представленная в таблице 121, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 950 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Тиджит химической активации представляет информация таблицы 122.

Таблица 122 – Характеристики рациональных условий активации композиции с массовым отношением «Тиджит:$ZnCl_2$ = 1:4» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 950 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,15	0,06	0,14	275	342	0,16	74
60	0,21	0,10	0,20	303	571	0,18	71
90	0,12	0,07	0,11	256	278	0,21	70
120	0,11	0,05	0,10	210	211	0,23	71

Приведенные в таблице 122 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

Влияние на аналогичные результаты процессов, реализуемых при установленной предельной температуре, интенсивности нагревания композиции «Тиджит и $ZnCl_2$ = 1:4» характеризуют данные таблицы 123.

Таблица 123 – Влияние интенсивности нагревания композиции «Тиджит:$ZnCl_2$ = 1:4» до конечной температуры пиролиза 900 ºС на технические показатели активных углей с длительностью изотермической выдержки 60 мин

Скорость нагревания, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,19	0,07	0,19	309	411	0,20	65
10	0,22	0,11	0,25	311	596	0,21	68
15	0,17	0,07	0,20	304	514	0,23	70
20	0,13	0,03	0,16	301	489	0,24	69

Данные, приведенные в таблице 123 четко показывают о рациональность использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Продолжительность изотермической выдержки на сходные показатели аналогичны в сравнении полученными пиролизом той же сырьевой композиции в

условиях ее нагревания до 900 ºС с интенсивностью 10 ºС/мин демонстрируют сведения, представленные в таблице 124.

Таблица 124 – Влияние длительности изотермической выдержки при 900 ºС на технические показатели активных углей, полученных пиролизом сырьевой композиции «Тиджит:$ZnCl_2$ = 1:4» с интенсивностью нагревания 10 ºС/мин

Длительность выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,17	0,10	0,11	319	410	0,39	59
60	0,22	0,11	0,25	311	596	0,21	68
90	0,18	0,09	0,19	310	512	0,19	63

Данные таблицы 124 показывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 1 часа.

Влияние на аналогичные результаты процессов, реализуемых при установленной предельной температуре, интенсивности нагревания композиции «Тиджит и $ZnCl_2$ = 1:1» характеризуют данные таблицы 125.

Таблица 125 – Влияние интенсивности нагревания композиции «Тиджит:$ZnCl_2$ = 1:4» до конечной температуры пиролиза 900 ºС на технические показатели активных углей с длительностью изотермической выдержки 60 мин

Скорость нагревания, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,16	0,08	0,11	287	383	0,20	44
10	0,17	0,08	0,10	290	410	0,18	47
15	0,17	0,06	0,09	272	406	0,23	48
20	0,14	0,04	0,07	211	324	0,24	42

Данные, приведенные в таблице 125 четко показывают о рациональность использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Продолжительность изотермической выдержки на сходные показатели аналогичны в сравнении полученными пиролизом той же сырьевой композиции в

условиях ее нагревания до 900 ºС с интенсивностью 10 ºС/мин демонстрируют сведения, представленные в таблице 126.

Таблица 126 – Влияние длительности изотермической выдержки при 900 ºС на технические показатели активных углей, полученных пиролизом сырьевой композиции «Тиджит:$ZnCl_2$ = 1:4» с интенсивностью нагревания 10 ºС/мин

Длительность выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,18	0,10	0,11	278	402	0,19	46
60	0,17	0,08	0,10	290	410	0,18	47
90	0,14	0,09	0,09	262	386	0,15	39

Данные таблицы 126 показывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 1 часа.

Таким образом, указанные условия пиролиза сырьевой композиции Тиджит и $ZnCl_2$ = 1:4 выражают интенсивность нагревания 10 ºС/мин, предельная температура 900 ºС и выдержка при ней целевого продукта в течение 60 мин.

В таблице 127 подведены итоги пиролиза в идентичных названным условиях сырьевой композиции с массовым отношением ископаемый Тиджит и $ZnCl_2$ = 1:1 и 1:4. Сопоставление данных таблицы 110 свидетельствует о позитивном влиянии увеличения доли $ZnCl_2$ в сырьевой композиции для пиролиза.

Таблица 127 – Технические характеристики активных углей химической активации $ZnCl_2$ при скорости нагревании 10 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 900 ºС

Отношение Тиджит:$ZnCl_2$	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
1:1	0,17	0,08	0,10	290	410	0,18	47
1:4	0,22	0,11	0,25	311	596	0,21	68

Сравнение данных таблицы 127 показывает на очевидную рациональность использования массового отношения пропитки сырья кристаллы, равного 1:4. Из этого можно сделать вывод, что совершенствование задачи оптимизации состава сырьевых композиций для получения активных углей химической активацией с $ZnCl_2$ ископаемого угля месторождения «Тиджит» следует связать с изучением пиролиза таковых с близкими 1:4 отношениями пропитки в условиях обеспечения интенсивности нагревания 10 ºС/мин до 900 ºС и длительности изотермической выдержки при ней 60 мин.

В таблице 128 охарактеризованы названные показатели активных углей, полученных пиролизом композиции «Тиджит:$К_2СО_3$= 1:2» при ее нагревании с интенсивностью 10 ºС/мин до различных температур с последующей изотермической выдержкой в течение 60 мин.

Таблица 128 – Влияние конечной температуры активации карбонизата композиции «Тиджит:$К_2СО_3$= 1:2» на технические показатели активных углей с интенсивностью нагревании 10 ºС/мин и длительностью изотермической выдержки 60 мин

Температура, ºС	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	$V_Σ$, $см^3/г$	Выход, %
700	0,19	0,16	0,21	211	419	0,23	44
750	0,19	0,18	0,27	263	552	0,29	43
800	0,20	0,19	0,29	287	661	0,31	41
850	0,23	0,22	0,35	310	763	0,36	35
900	0,28	0,21	0,33	331	838	0,39	36
950	0,25	0,21	0,31	324	787	0,37	38

В таблице 128 охарактеризованы названные показатели активных углей, полученных пиролизом композиции «Тиджит : $К_2СО_3$= 1:2» при ее нагревании с интенсивностью 10 ºС/мин до различных температур с последующей изотермической выдержкой в течение 60 мин.

Влияние на аналогичные результаты процессов, реализуемых при установленной предельной температуре, интенсивности нагревания композиции «Тиджит:K_2CO_3= 1:2» характеризуют данные таблицы 129.

Таблица 129 – Влияние интенсивности нагревания композиции «Тиджит:K_2CO_3= 1:2» до конечной температуры пиролиза 900 ºС на технические показатели активных углей с длительностью изотермической выдержки 60 мин

Скорость нагревания, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,19	0,07	0,19	309	711	0,20	35
10	0,28	0,21	0,33	331	838	0,39	36
15	0,17	0,07	0,20	304	714	0,23	30
20	0,13	0,03	0,16	301	589	0,24	39

Информация, представленная в таблице 129, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние продолжительности изотермической выдержки на такие же показатели активных углей, полученных пиролизом той же сырьевой композиции в условиях ее нагревания до 900 ºС с интенсивностью 10 ºС/мин демонстрируют сведения, представленные в таблице 130.

Таблица 130 – Влияние длительности изотермической выдержки при 900 ºС на технические показатели активных углей, полученных пиролизом сырьевой композиции «Тиджит:K_2CO_3= 1:2» с интенсивностью нагревания 10 ºС/мин

Длительность выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,17	0,10	0,11	319	710	0,39	39
60	0,28	0,21	0,33	331	838	0,39	36
90	0,18	0,09	0,19	310	712	0,29	33

Приведенные в таблице 130 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 1 часа.

Таким образом, рациональные условия пиролиза сырьевой композиции «Тиджит:K_2CO_3= 1:2» выражают интенсивность нагревания 10 ºС/мин, предельная температура 900 ºС и выдержка при ней целевого продукта в течение 60 мин.

Активация с NaOH

В таблице 131 охарактеризованы названные показатели активных углей, полученных пиролизом композиции «Тиджит:NaOH = 1:1» при ее нагревании с интенсивностью 10 ºС/мин до различных температур с последующей изотермической выдержкой в течение 60 мин.

Таблица 131 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Тиджит:NaOH = 1:1» при скорости нагревании 10 ºС/мин и выдержкой 60 мин при разных температурах

Температура, ºС	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
650	0,12	0,09	0,11	178	553	0,21	37
700	0,14	0,04	0,08	248	556	0,23	35
750	0,20	0,04	0,13	210	484	0,23	29
800	0,19	0,05	0,12	250	431	0,25	28
850	0,28	0,10	0,15	251	776	0,26	29
900	0,20	0,06	0,14	235	571	0,29	27

Представленные в таблице 131 результаты свидетельствуют о том, что наиболее приемлемые результаты активации обеспечивает предельная температура 850 ºС.

Влияние продолжительности изотермической выдержки на такие же показатели активных углей, полученных пиролизом той же сырьевой композиции в условиях ее нагревания до 850 ºС с интенсивностью 10 ºС/мин демонстрируют сведения, представленные в таблице 132.

Таблица 132 – Влияние длительности изотермической выдержки при 850 ºС на технические показатели активных углей, полученных пиролизом сырьевой композиции «Тиджит:NaOH = 1:1» с интенсивностью нагревания 10 ºС/мин

Длительность выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,24	0,09	0,13	236	708	0,21	31
60	0,28	0,10	0,15	251	776	0,26	29
90	0,25	0,11	0,13	242	754	0,23	27

Приведенные в таблице 132 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 1 часа.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 133.

Таблица 133 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Тиджит:NaOH = 1:1» при скорости нагревании 5,10,15 и 20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 850 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,20	0,09	0,12	206	372	0,28	30
10	0,28	0,10	0,15	251	776	0,26	29
15	0,21	0,07	0,13	250	472	0,25	26
20	0,14	0,05	0,11	210	429	0,17	24

Анализ таблицы 133 показывает, что лучшие результаты активации обеспечивает интенсивность нагревания карбонизата, составляющая 10 ºС/мин. Оптимальные условия процесса активации карбонизата образца угля месторождения Тиджит выражают следующие величины управляющих им параметров: интенсивность нагревания 10 ºС/мин, температура 850 ºС и экспозиция изотермической выдержки 60 мин.

Активация с КОН

В таблице 134 охарактеризованы названные показатели активных углей, полученных пиролизом композиции «Тиджит:КОН= 1:1» при ее нагревании с интенсивностью 10 ºС/мин до различных температур с последующей изотермической выдержкой в течение 60 мин.

Таблица 134 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Тиджит:КОН = 1:1» при скорости нагревании 10 ºС/мин и выдержкой 60 мин при разных температурах

Температура, ºС	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
650	0,12	0,16	0,19	178	855	0,35	28
700	0,20	0,23	0,25	248	1115	0,39	27
750	0,27	0,29	0,34	283	1126	0,38	25
800	0,26	0,29	0,48	259	1199	0,40	27
850	0,33	0,30	0,20	286	1186	0,42	26
900	0,32	0,25	0,43	292	1209	0,44	18

Сопоставление данных таблицы 134 свидетельствует о рациональности использования интенсивности нагревания сырья 10 ºС /мин при температуре 900ºС, как обеспечивающей оптимальное сочетание величин рассмотренных показателей.

Результаты, полученные при нагревании сырья с различными скоростями в интервале 5-20 ºС/мин до выбранной конечной температуры, отражают данные таблицы 135.

Таблица 135 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Тиджит:КОН = 1:1» при скорости нагревании 5-20 ºС/мин и выдержкой 60 мин при температуре 900 ºС

Скорость нагревании, ºС/мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
5	0,27	0,22	0,35	273	1167	0,42	19
10	0,32	0,25	0,43	292	1209	0,44	18
15	0,30	0,26	0,41	300	1186	0,40	16
20	0,28	0,23	0,39	286	1174	0,39	17

Информация, представленная в таблице 135, свидетельствует о рациональности использования в характеризуемых условиях пиролиза интенсивности нагревания сырьевой композиции, составляющей 10 ºС/мин.

Влияние длительности выдержки при 900 °С обрабатываемого материала на результаты активации карбонизата образца угля месторождения Тиджит химической активации представляет информация таблицы 136.

Таблица 136 – Характеристики химической активации сырьевой композиции «Тиджит:КОН = 1:1» при скорости нагревании 10 ºС/мин и различной длительности обработки при температуре 900 ºС

Время выдержки, мин	Vs H_2O, $см^3/г$	Vs CCL_4, $см^3/г$	Vs C_6H_6, $см^3/г$	МГ, мг/г	I, мг/г	V_Σ, $см^3/г$	Выход, %
30	0,31	0,21	0,40	254	1009	0,40	24
60	0,32	0,25	0,43	292	1209	0,44	18
90	0,31	0,25	0,42	284	1165	0,41	24
120	0,30	0,23	0,40	276	1056	0,43	22

Приведенные в таблице 136 сведения указывают на необходимость использования изотермической выдержки целевого продукта в течение 60 мин.

Таким образом, рациональные условия пиролиза сырьевой композиции «Тиджит:КОН = 1:1» выражают интенсивность нагревания 10 ºС/мин, предельная температура 900 ºС и выдержка при ней целевого продукта в течение 60 мин.

Приложение 4.

Таблица 137 – Кинетика насыщения зерен фракции 1-2 мм активного угля месторождения Калейва паровой активации парами н-бутанола из его ПВС при 20 °С

Время, мин	Величины поглощения при P/Ps :			
	1	0,8	0,5	0,3
0	0	0	0	0
5	13,4	9.7	4,96	4.5
10	31,5	21,5	15,31	10,1
15	49,4	35,7	23,8	18,4
20	70	52,8	34,1	27,35
25	94,1	74,3	45,1	36,61
30	120,7	93,2	56,8	41,6
35	136,6	114,5	64,3	44,8
40	146,9	126,7	73,9	44,8
45	152,6	136,5	79,6	44,8
50	158,4	139,7	85,16	44,8
55	161,8	141,5	88,49	44,8
60	162,7	141,4	92,63	44,8
65	163,7	141,5	93,88	44,8
70	163,7	141,5	93,89	44,8
75	163,7	141,5	93,89	44,8
80	163,7	141,5	93,89	44.8
85	163,7	141,5	93,89	44,8
90	163,7	141,5	93,89	44,8
95	163,7	141,5	93,89	44,8
100	163,7	141,5	93,89	44,8

Результаты изучения кинетики адсорбции иллюстрируют данные таблицы 138.

Таблица 138 – Кинетика насыщения зерен фракции 1-2 мм активного угля месторождения Калейва химической активации парами н-бутанола из его ПВС при 20 °С

Время, мин	Величины поглощения при P/Ps :			
	1	0,8	0,5	0,3
0	0	0	0	0
5	78.2	68.28	41.63	35.3
10	139	127	101.57	78
15	180	160.9	132.4	112
20	209	180.79	153.4	138.9
25	238	200.19	172.7	159
30	264	227	201	179
35	294	253.85	228	203.14
40	326	269	249	221
45	342	285	269	239
50	349	303	291	251
55	349	314.77	307.34	266
60	349	314.77	307.34	276.99
65	349	314.77	307.34	276.99
70	349	314.77	307.34	276.99
75	349	314.77	307.34	276.99
80	349	314.77	307.34	276.99
85	349	314.77	307.34	276.99
90	349	314.77	307.34	276.99
95	349	314.77	307.34	276.99
100	349	314.77	307.34	276.99

Таблица 139 – Характеристика сточных вод выпуска № 1 Московского коксогазового завода (числитель и знаменатель – данные разных лет)

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

* для воды водоемов рыбохозяйственного назначения

Приложение 5.



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2829815

Способ получения активного угля

Патентообладатель: ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева) (RU)***

Авторы: ***Клушин Виталий Николаевич (RU), Зо Йе Найнг (RU), Мухин Виктор Михайлович (RU), Со Вин Мьинт (RU), Нистратов Алексей Викторович (RU), Клушин Дмитрий Витальевич (RU)***

Заявка № **2024104709**
Приоритет изобретения **26 февраля 2024 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **06 ноября 2024 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **26 февраля 2044 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

документ подписан электронной подписью

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 829 815**(13) **C1**

(51) МПК
C01B 32/312 (2017.01)
B01J 20/30 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C01B 32/312 (2024.08); B01J 20/30 (2024.08)

(21)(22) Заявка: **2024104709, 26.02.2024**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.02.2024

Дата регистрации:
06.11.2024

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **26.02.2024**

(45) Опубликовано: **06.11.2024** Бюл. № **31**

Адрес для переписки:
125047, Москва, Миусская пл., 9, ФГБОУ ВО РХТУ, Ветрова Ольга Борисовна

(72) Автор(ы):
Клушин Виталий Николаевич (RU),
Зо Йе Найнг (RU),
Мухин Виктор Михайлович (RU),
Со Вин Мьинт (RU),
Нистратов Алексей Викторович (RU),
Клушин Дмитрий Витальевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **ES 2176121 B2, 01.08.2004. RU 2449948 C1, 10.05.2012. RU 2359904 C1, 27.06.2009. RU 2776530 C1, 21.07.2022. RU 2344075 C1, 20.01.2009. CN 103408011 B, 11.11.2015.**

(54) Способ получения активного угля

(57) Реферат:

Изобретение относится к области производства активных углей на каменноугольной основе и может быть использовано в электроугольной, графитовой и коксохимической промышленности. Способ включает пропитку каменного угля водным раствором гидроксида калия, сушку и термообработку. Причем каменный уголь с размером зерен 3-5 мм, содержащий 35-48 мас. % летучих веществ, пропитывают 30 мас. % раствором KOH при массовом соотношении каменный уголь:KOH, равном 1:(0,8-1,2), выдерживают в течение 20-25 ч при комнатной температуре. Затем термообрабатывают при температуре 850-900°C, далее последовательно отмывают концентрированной серной кислотой и дистиллированной водой до нейтрального pH промывного раствора, затем сушат при температуре 100-110°C в течение 2,0-2,5 ч. Техническим результатом заявленного изобретения является повышение адсорбционной активности получаемого активного угля при извлечении из воды фенола. 3 пр.

RU 2829815 C1

RU 2829815 C1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 776 530**(13) **C1**

(51) МПК
C01B 32/312 (2017.01)
B01J 20/20 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 101/30 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C01B 32/312 (2022.05); B01J 20/20 (2022.05); C02F 1/283 (2022.05); C02F 2101/32 (2022.05)

(21)(22) Заявка: 2021130912, 22.10.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.10.2021

Дата регистрации:
21.07.2022

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 22.10.2021

(45) Опубликовано: 21.07.2022 Бюл. № 21

Адрес для переписки:
125047, Москва, Миусская пл., 9, РХТУ им. Менделеева, патентный отдел

(72) Автор(ы):
Клушин Виталий Николаевич (RU),
Мухин Виктор Михайлович (RU),
Зо Е Наинг (RU),
Нистратов Алексей Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им. Д.И. Менделеева) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2171778 C1, 10.08.2001. RU 2007129312 A, 10.02.2009. RU 2557601 C1, 26.12.2012. JP 2015093257 A, 18.05.2015. ВОРСИНА Е. В. и др. Экспериментальные исследования процесса получения сорбентов парогазовой активацией харанорского бурого угля, Горный информационно-аналитический бюллетень, 2019, N 11, с. 152-159.

(54) Способ получения дробленого активированного угля из каменноугольного сырья

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при изготовлении адсорбентов из каменноугольного сырья. Способ получения дробленого активного угля включает дробление каменноугольного сырья, карбонизацию со скоростью подъема температуры 5-15°С/мин и активацию водяным паром при температуре 850-900°С. В качестве сырья используют каменный уголь с выходом летучих веществ 40-50 мас.%. Карбонизацию проводят при 700-800°С с изотермической выдержкой при конечной температуре 30-90 мин. Активацию проводят при расходе водяного пара 8-10 кг на 1 кг активного угля. Изобретение позволяет повысить адсорбционную активность получаемого активного угля при извлечении из воды этилбензола. 3 пр.

RU 2776530 C1

RU 2776530 C1

Акт о результатах диссертационного исследования

The Union of Myanmar

Defence Services Technological Academy

email: kyawlinn@gmail.com Phone:+9592044031

Проректору по науке и инновациям

РХТУ им. Д.И. Менделеева

Хайдукову Е.В.

Дата:

Тема: О результатах диссертационного исследования докторанта РХТУ им. Д.И. Менделеева Зо Е Найнг

Уважаемый Евгений Валерьевич!

Позвольте в Вашем лице выразить искреннюю благодарность Российскому химико-технологическому университету имени Д.И. Менделеева за переданную нам Зо Е Найнг ценную информацию в виде результатов исследований, полученных им при выполнении в стенах Вашего университета диссертационной работы на тему «Ископаемые угли месторождений Мьянмы Калейва и Тиджит,как источники сырья для технологии активных углей».

Глубоко ценя сотрудничество с Зо Е Найнг, выражаем уверенность, что названные результаты диссертационного исследования,в первую очередь касающиеся профиля основной деятельности Военно-технической Академии Министерства Обороны Республики Союз Мьянма, будут в ближайшей перспективе успешно интегрированы в образовательную программу и соответствующие исследовательские процессы.

Заверяем также при этом, что уважаем авторские права и ссылки на работы Зо Е Найнг будут должным образом отмечены во всех публикациях или продуктах, являющихся результатами наших исследований.

С уважением,



Подполковник Чжо Лин Лин
глава департамента
Факультет химическойинженерии
Военно-технической Академии
Pyin Oo Lwin, Республика Союз Мьянма