

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А.Д. Кустовська
« ____ » _____ 2022 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ БАКАЛАВР

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

Тема: «Активоване вугілля з кизилкових кісточок для охорони довкілля»

Виконавець: Чумак Катерина Василівна групи ХП 405 Б _____

Керівник: Пузій Олександр Михайлович, професор, д.х.н. _____

Нормоконтролер: Максимюк Марія Романівна, доцент, к.х.н. _____

Київ 2022

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
_____ А.Д. Кустовська
« ____ » _____ 2022 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Чумак Катерини Василівни

1. Тема роботи: «Активоване вугілля з кизилових кісточок для охорони довкілля» затверджена наказом ректора від «20» квітня 2022р. № 417/ст

2. Термін виконання роботи: з 23.05.2022 р. по 19.06.2022р.

3. Вихідні дані до роботи: кизилові кісточки , ортофосфатна кислота.

4. Зміст пояснювальної записки:

Вступ. Розділ 1. Активоване вугілля.

Розділ 2. Метод одержання активованого вугілля з кизилових кісточок.

Розділ 3. Дослід та його обговорення, для отримання високопористого вугілля з кизилових кісточок.

Висновки.

Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: рисунки на яких зображено Фрагмент поверхні активованого вугілля, його окиснену форму .Рисунок установки для активування вугілля, рисунок апарату ,яким визначали

інформацію про пористу пористу структуру синтезованого вугілля (NOVA 2200) .
 Таблиці які характеризують параметри ізотерм Ленгмюра, розраховані для різних коефіцієнтів просочення , розвиток об'єму сорбційних пор по бензолу та вихід продукту у процесі хімічного активування кизилової кісточки , характеристику пористої структури активованого вугілля з кизилової кісточки. Діаграми ,які виражають ізотерми сорбції метиленового блакитного зразками активованого вугілля, отриманого при різних коефіцієнтах просочення , розподіл обсягу пор за розмірами для зразків активованого вугілля з кизилової кісточки , ізотерми сорбції-десорбції азоту зразками активованого вугілля з кизилової кісточки.

6. Календарний план-графік

№ п/п.	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми.Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	23.05.22 - 25.05.22	
2.	Опрацювання літературних джерел .	25.05.22	
3.	Вибір метода дослідження для отримання кращих результатів.	26.05.22 - 27.05.22	
4.	Проведення дослідження щодо розвитку пористої структури активованого вугілля.	28.05.22	
5.	Обробка експериментальних даних .	30.05.22	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи , підготовка доповіді та презентації за темою дипломної роботи.	01.06.22 - 06.06.22	
7.	Захист дипломної роботи	15.06.22	

Дата видачі завдання: «23» травня 2022 р.

Керівник дипломної роботи _____ Пузій О.М

Завдання прийняла до виконання _____ Чумак К.В

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Активоване вугілля з кизилкових кісточок для охорони довкілля»: містить 44с., 9 рис., 5 табл., 31 літературних джерел.

Об'єкт дослідження: кизилкові кісточка, які перероблені в активоване вугілля

Мета роботи: отримання високопористого активованого вугілля з кизилкових кісточок.

Методи дослідження: хімічне активування ортофосфатною кислотою кизилкових кісточок для отримання високопористого вугілля.

У роботі досліджували отримання високопористого активованого вугілля з кісточка кизилу шляхом хімічного активування ортофосфорною кислотою, дослідження характеристик пористої структури, визначення сорбційних властивостей по відношенню до метиленового блакитного.

КИЗИЛОВІ КІСТОЧКИ ,ВИСОКОПОРИСТЕ ВУГІЛЛЯ,МЕТИЛ
БЛАКИТНИЙ,АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ, СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ	8
1.1 Загальні відомості про активоване вугілля (характеристики активованого вугілля)	8
1.2. Сфери застосування активованого вугілля.....	12
1.3. Способи одержання активованого вугілля (фізичне та хімічне активування).....	16
1.4 Сировина для одержання активованого вугілля.	20
РОЗДІЛ 2. ОДЕРЖАННЯ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ З КИЗИЛОВИХ КІСТОЧОК.....	28
2.1 Синтез активованого вугілля	28
2.2 Метод одержання високопористого вугілля з кизилових кісточок.	31
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІД ТА ЙОГО ОБГОВОРЕННЯ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ВИСОКОПОРИСТОГО ВУГІЛЛЯ З КИЗИЛОВИХ КІСТОЧОК.....	32
ВИСНОВКИ.....	40
СПИСОК БІБЛОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ПОСИЛАНЬ	41

Перелік умовних позначень, скорочень, термінів

AB - активоване вугілля.

ЛОС – леткі органічні сполуки .

MTBE - метил-трет-бутиловий ефір.

MB – метиленовий блакитний .

S_{BET} - пиитома поверхня розрахована за методом BET.

V_{me} - об'єм мезопор .

V_{Σ} - сумарний об'єм пор .

V_{mi} - об'ємом мікропор .

V_S - об'ємом сорбційних пор по бензолу.

Y - вихід продукту.

$D_{\text{нас}}$ - насипна густина .

ВСТУП

Актуальність теми. Кизил є однією з найбільш цінних малопоширених плодових культур. Але тим не менш, з кожним роком все більшого обсяг набуває потребність в переробці органічних відходів, які уже не мають змоги регенерувати. Наявність в його плодах легкозасвоюваних глюкози і фруктози, органічних кислот, поліфенолів, аскорбінової кислоти, інших вітамінів, мінеральних солей зумовлюють харчові, лікувальні властивості та сприяють зміцненню організму людини. Високий вміст у плодах кизилу різних біологічно активних речовин, обмежений термін його зберігання дає можливість використовувати кизил не лише у харчовій промисловості, а й переробляти його з органічних відходів у активоване вугілля в хімічній промисловості.

Мета роботи. Отримання високопористого активованого вугілля з кісточок кизилу, шляхом використання хімічної активації ортофосфатною кислотою, дослідження характеристик пористої структури, тестування сорбційних властивостей метил блакитним і прогноз придатності таких сорбційних матеріалів для видалення техногенних забруднювачів

Об'єкт дослідження. Хімічне активування кизилової кісточки ортофосфорною кислотою для отримання зразків високопористого активованого вугілля

Предмет дослідження. Сільськогосподарські відходи, а саме кизиліві кісточки.

Методи дослідження:

- Метод хімічного активування ортофосфатною кислотою.
- Для отримання даних про розвиток структури пористої синтезованих адсорбентів проводили адсорбції азотом.
- Дослідження ізотерми сорбції-десорбції азоту активованим вугіллям з кизилівих кісточок.
- Дослідження ізотерми адсорбції метил блакитного активованим вугіллям з кизилівих кісточок

- Дослідження впливу коефіцієнта просочення та температури активування на пористу структуру вугілля
- Дослідження освітлювальної здатності отриманого вугілля по відношенню до метиленового блакитного
- Дослідження величин пор активованого вугілля з кизилкових кісточок з різним коефіцієнтом просочення.

Наукова новизна одержаних результатів.

- На основі опрацьованої інформації ,експериментальних даних та результатів обчислень отримано високопористе вугілля з кизилкових кісточок.
- Дослідили ізотерми сорбції-десорбції азоту активованим вугілля з кизилкових кісточок та ізотерми адсорбції метил блакитного активованим вугіллям з кизилкових кісточок.
- Провели дослідження впливу коефіцієнта просочення та температури активування на пористу структуру вугілля ,дослідження освітлювальної здатності отриманого вугілля по відношенню до метиленового блакитного та дослідження величин пор активованого вугілля з кизилкових кісточок з різним коефіцієнтом просочення.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати можуть бути використані в процесах переробки органічних відходів кизилу , а саме його кісточок. Дані результати дають можливість виготовляти високопористе активоване вугілля з органічних відходів з малою собівартістю.

Особистий внесок студента у роботу. Студент підібрав та проаналізував наукову літературу з даної теми. Спільно з керівником роботи опрацював методи дослідження і самостійно обґрунтував експериментальні дослідження .

Обговорення та інтерпретація одержаних результатів проводилася студентом спільно з науковим керівником.

РОЗДІЛ 1.АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ

1.1 Загальні відомості про активоване вугілля (характеристики активованого вугілля)

Активоване вугілля широко використовується в промисловості, військовій справі, медицині, сільському господарстві, для вирішення технологічних і екологічних проблем. Традиційні технології виробництва активного вугілля, як правило, шкідливі. Особливо це стосується стадії карбонізації сировини.

Активне вугілля, що складається з безлічі безладно розташованих графітоподібних мікрокристалів, зазвичай використовують для поглинання органічних речовин у процесах очищення та розділення рідин та газів (парів). Ці адсорбенти отримують сухою перегонкою низки вуглецевмісних речовин (деревини, кам'яного вугілля, кісток тварин, кісточок плодів та ін.). Після цього вугілля активують, наприклад прожарюють його при температурі 850-900 °С у атмосфері водяної пари, що приводить до утворення мікропор.

Активацію проводять також у атмосфері вуглекислого газу або окисленням киснем повітря та ін. Більш однорідна структура вугілля утворюється при їх активації хімічними методами: шляхом їх обробки розчинами солей (сульфатами, нітратами та ін.) або мінеральними кислотами (сірчаною, азотною, фосфорною та ін.) з наступним нагріванням. [8, с. 10].

Якість активованого вугілля залежить від властивостей вихідних вуглецевмісних матеріалів та від умов активації. Характеристикою ступеня активації активованого вугілля є тобто частина вугілля, що згоріла, виражене на у відсотках до кількості вихідного матеріалу.

Адсорбція активованим вугіллям є ефективним рішенням для видалення летких органічних сполук (ЛОС) та слідових домішок із парової фази. Активоване вугілля, що складається з безлічі безладно розташованих мікрокристалів графіту, зазвичай використовують для поглинання органічних речовин в процесах очищення і розділення рідин і газів (парів). Ці адсорбенти отримують сухою перегонкою чи коксуванням ряду вуглецевмісних речовин: шкаралупи кокосових горіхів, нафтового коксу, торфу, тирси, технічного вуглецю, рисового лушпиння, риби, відходів добрив, деревини, кам'яного вугілля, кісток тварин, кісточок плодів тощо.

Як працює активоване вугілля?

Активоване вугілля використовує свою надзвичайно велику площу поверхні для видалення забруднень у процесі фізичної адсорбції. На субмікроскопічному

рівні поверхня вуглецевих пір надає притягуючий вплив. Для деяких ЛОС сила тяжіння вуглецевої поверхні сильніша, ніж сили тяжіння, що утримують їх розчиненими в рідкому розчині або потоці пари. У разі цих сполук молекула ЛОС затримується, прилипає або «адсорбується» до поверхні вугілля, тим самим видаляючи їх з очищеного потоку, що виходить. З'єднання, які ідеально підходять для адсорбції на активованому вугіллі, зазвичай є органічними та неполярними, мають високі молекулярні маси та температури кипіння.

Приклади відповідних сполук для адсорбції вугіллям:

- Хлоровані вуглеводні та ароматичні сполуки
- Бензол, толуол, ксилол, нітробензол
- Паливо, дизель, гас, пари бензину
- Розчинники, метил-трет-бутиловий ефір (МТБЕ)
- Пестициди, гербіциди, алрин, хлордан

Адсорбери також розроблені для використання як резервні пристрої для рекуперативних термічних окиснювачів, регенеративних термічних окиснювачів і каталітичних окиснювачів. Коли вашому окиснику потрібне планове обслуговування або зупинка, перейдіть на адсорбер, щоб максимально збільшити час безвідмовної роботи та забезпечити безперебійну роботу.

Адсорбція активованим вугіллям може використовуватися для широкого спектра застосувань у паровій фазі для контролю викидів парів, контролю промислових запахів та інших сферах.

Вугільний адсорбер призначений для використання як з безперервними, так і з переривчастими потоками промислових відходів з високою швидкістю потоку та низькою концентрацією ЛОС. До них відносяться технологічні вентиляційні отвори, заповнення резервуарів та вентиляційні отвори резервуарів.

Наші адсорбери можуть приймати потоки від 20 до 20 000 cfm. Потоки > 20000 cfm обробляються за допомогою паралельних абсорберів.

Оптимальні сфери застосування:

- Скорочення викидів ЛОС
- Технологічні викиди

- Контроль запаху

Суворі норми викидів у довкілля вимагають, щоб промислові підприємства обмежували викид летких органічних сполук (ЛОС) з допомогою систем контролю викидів парів. Адсорбція активованим вугіллям у паровій фазі ідеально підходить для усунення або зведення до мінімуму викидів ЛОС із широкого спектру промислових процесів, включаючи:

- Викиди накопичувального резервуару від добових/сезонних змін температури.
- Операції з перекачування продуктів при заповненні резервуарів.
- Безперервні технологічні отвори.
- Завантаження у вагони, цистерни та баржі.
- Очищення резервуарів [9, с. 211].

Зростання уваги до чистішого повітря ставить перед промисловістю нові завдання з переробки забруднюючих речовин у джерелах викидів в атмосферу. Адсорбція на активованому вугіллі використовуються для уловлювання ЛОС та інших токсичних забруднювачів повітря з нафтохімічних заводів, звалищ, виробничих підприємств та підприємств хімічної переробки.

Існує безліч промислових процесів, у яких видалення запаху є основною причиною для очищення повітря. Ці запахи зазвичай знаходяться в паровій фазі і, як правило, містять сполуки сірки та інші ароматні сполуки.

Активоване вугілля є ефективним адсорбентом видалення запаху з парової фази. Адсорбери Airprotech чудово вловлюють сполуки, що викликають запах у промислових застосуваннях.

Airprotech пропонує широкий спектр адсорбційного обладнання та систем з активованим вугіллям для парофазних застосувань у боротьбі з викидами пар, контролю промислових запахів та інших напрямках.

Ці адсорбери з активованим вугіллям у паровій фазі призначені для використання в наступних областях: зниженням викидів ЛОС, викиди з резервуарів для зберігання, заповнення резервуарів, завантаження залізничних вагонів або барж, вентиляційні отвори резервуарів, технологічні вентиляційні отвори та безперервні потоки.

При оцінці динамічної ємності активованого вугілля необхідно враховувати, що в перших адсорбційних циклах свіже активне вугілля через неповноту регенерації має більш високу адсорбційну ємність, ніж наступні. Кількість адсорбованої речовини, яка в результаті регенерації не видаляється з активованого вугілля, визначає утримуючу здатність адсорбенту. Найбільшу утримуючу здатність мають зазвичай мікропористе вугілля, але залежить вона і від структури молекул адсорбованих речовин. Тому для визначення величини відтворюваної динамічної ємності вугілля необхідно провести послідовно кілька циклів адсорбції та регенерації.

1.2. Сфери застосування активованого вугілля

Активоване вугілля («карболен») - пориста речовина, яку отримують з різних вуглецевмісних матеріалів органічного походження.(Рис 1.1)

Активоване вугілля містить величезну кількість пор і тому володіє дуже великою питомою поверхнею на одиницю маси, внаслідок чого має високу адсорбцію.



Рис 1.1 Активоване вугілля

Зі зростанням індустріального виготовлення активованого вугілля, використання цього виробу постійно підвищується. В даний час активне вугілля застосовується в численних процесах очищення води, харчової промисловості, в

процесах хімічних технологій. Крім цього, чистка газів і стічних вод, що відходять, базована переважно на сорбції активним вугіллям. А зі зростанням атомних технологій, активне вугілля вважається головним сорбентом радіоактивних газів та стічних вод на атомних електричних станціях. У ХХ столітті використовують активоване вугілля у медичних процесах, наприклад, гемофільтрація (очищення крові на активному вугіллі) [10].

Активне вугілля використовується:

1) для підготовки вод (очищення води від діоксинів та ксенобіотиків, вуглевання);

2) у харчовій індустрії для виготовлення слабоалкогольних напоїв, лікеро-горілчаних та пива, газованих напоїв, солодких сиропів, глюкози та ксиліту, лимонної, молочної та інших кислот; освітлення вин та дезодорація масел та жирів, при виробництві сигаретних фільтрів, чищення вуглекислоти у виробництві, чищення крохмалопаткових сумішей тощо;

3) у хімічній, нафтогазовидобувній та переробній індустріях при виробництві мінеральних масел, хімічних реактивів та лакофарбових матеріалів, каучуку та хімічних волокон, для освітлення пластифікатів, у вигляді носія каталізаторів, для чищення амінових розчинів, для рекуперації парів органічних;

4) в охороні природи та навколишнього середовища використовується для ліквідації розливів нафти та нафтопродуктів, для чищення димових газів на сміттєспалювальних заводах, для чищення вентиляційних газоповітряних викидів; в екологічній діяльності для чищення промислових стоків;

5) у гірничодобувній та металургійній індустріях для вилучення золота з розчинів і пульп у золотодобувній індустрії, для виробництва електродів, для флотації руд з корисними копалинами;

6) у паливно-енергетичній промисловості для чищення парового конденсату та котлових вод;

7) у лікарській індустрії для чищення розчинів при виробництві ліків, при виробництві кровозамінників, антибіотиків, вугільних пігулок, пігулок «Аллохол»;

8) в медицині для чищення організмів людей і тварин від токсинів, бактерій, а також при очищенні крові;

9) у виробництві засобів персонального захисту (протигази, респіратори тощо);

10) в атомній промисловості.

У деяких виробничих процесах виділяються шкідливі гази. Дані отруйні з'єднання не можна відпустити у повітря. У більшості випадків отруйні сполуки, що зустрічаються в повітрі, - розчинники, які надзвичайно потрібні для виробництва матеріалів щоденного попиту. Для поділу розчинників (особливо для вуглеводнів, або хлорованих вуглеводнів), активне вугілля можна успішно використовувати внаслідок його водовідштовхувальних якостей [11].

Повітряне очищення поділяється на:

- повітряне чищення забрудненого повітря;
- відновлення розчинників згідно з чисельністю та концентрацією забруднювача у повітрі.

Повітряне очищення поділяється на повітряне очищення забрудненого повітря та відновлення розчинників згідно з чисельністю та концентрацією забруднювача у повітрі. При високій концентрації, дешевше відновлювати розчинники з активованого вугілля (наприклад, за допомогою пари). А якщо отруйні сполуки є при дуже низькій концентрації або суміші, яка не може бути багаторазово застосована, то використовується формоване активоване вугілля одноразового застосування. Формоване активоване вугілля використовується у нерухомих сорбційних системах. Брудні вентиляційні потоки через шари вугілля проходять в одному напрямку (знизу догори) [13].

При високій концентрації, дешевше відновлювати розчинники з активованого вугілля (наприклад, за допомогою пари). А якщо отруйні сполуки є при дуже низькій концентрації або суміші, яка не може бути багаторазово застосована, то використовується формоване активоване вугілля одноразового застосування. Формоване активоване вугілля використовується у нерухомих сорбційних системах. Брудні вентиляційні потоки через шари вугілля проходять в одному напрямку (знизу догори).

Активоване вугілля для осушувачів - пористі вуглецеві тіла, зернені (гранульовані) і порошкоподібні. Корисні властивості вугілля були відомі ще в Стародавньому Єгипті, де деревне вугілля використовували в медичних цілях вже за 1,5 тис. років до н. е. стародавні римляни також користувалися вугіллями для очищення води, пива і вина. В даний час активоване вугілля займають провідне місце серед фільтруючих матеріалів. Область застосування активованого вугілля сильно розширилася. Активоване вугілля відіграють важливу роль у захисті навколишнього середовища.

Активоване вугілля як адсорбент має характерні властивості, завдяки цьому він здатний поглинає (адсорбує) багато речовин (особливо добре вуглеводні і їх похідні, слабкіше - спирт, аміак, воду та інші полярні речовини). Тонкопористий активоване вугілля отримують термічним розкладанням (обвуглюванням без доступу повітря) деяких полімерів.

Розміри пір коливаються від 1,6 нм (при цьому питома поверхня досягає 1000 м²/г) до 200 і більше нм (питома поверхня близько 1 м²/г). Тонкопористий активоване вугілля добре адсорбує навіть при малих концентраціях або невеликих парціальних тисках. Для великопористого активованого вугілля характерне явище капілярної конденсації. Застосовується для видалення парів масла та інших домішок з потоку стисненого повітря або іншого газу. Активоване вугілля використовується в вугільних адсорберах [12].

Одна з основних областей застосування просоченого активованого вугілля – чищення газів та повітря. Забруднене повітря в результаті більшості технічних процесів має у складі отруйні сполуки, які неможливо видалити за допомогою нормального активованого вугілля. Дані отруйні речовини, переважно - неорганічні чи нестабільні, полярні речовини, можуть бути досить небезпечні навіть при невеликій концентрації. У такій ситуації використовується просочене активоване вугілля. У деяких варіантах різними проміжними хімічними реакціями між компонентом забруднювача та активною речовиною в активованому куті, забруднювач повністю видаляють із забрудненого повітря.

Просочують активовані вугілля лугом (для чищення від газоподібних кислот та газів - хлор, двоокис сірки, двоокис азоту тощо), кислотою (для чищення від

газоподібних лугів та аміаку), сірою (для чищення від ртуті), сріблом (для очищення питної води), йодом (для чищення від двоокису сірки) [13].

1.3. Способи одержання активованого вугілля (фізичне та хімічне активування)

Розрізняють два методи формування високорозвиненої пористої поверхні вуглецевих матеріалів [14, с. 312]:

- хімічна активація;
- фізична активація.

При хімічній активації відбувається просочування хімічними агентами, зазвичай кислотами, внаслідок чого відбувається нагрівання в струмі азоту в температурному діапазоні 450-900°C, в залежності від виду використовуваного агента [15;16]. Карбонізація та активація проходять одночасно і метод дозволяє отримувати матеріали з розвиненою поверхнею та певними розмірами мікропор. Саме тому, ці матеріали бажані для використання в рідкофазних процесах.

Температурний рівень при проходженні хімічної активації є меншим в порівнянні з фізичною, але застосування методу хімічної активації ускладнено утворенням великих об'ємів газоподібних та рідких відходів, які містять в собі токсичні компоненти, що потребує додаткових витрат на екологічні заходи їх вирішення, а також необхідність додаткового відмивання отриманих вуглецевовмісних продуктів, що спричиняє збільшення собівартості кінцевого продукту.

Хімічний склад активованого вугілля характеризується, насамперед, вмістом вуглецю, частка якого складає 75-95%. Також до його складу входять кисень, гідроген, нітроген, а також мінеральні компоненти, які є зольним залишком активованого вугілля після повного згоряння в кисневмісній атмосфері.

Додатковими компонентами активованого вугілля можуть бути і інші елементи, які вводяться в технологічний процес при проведенні хімічної активації чи при отриманні кінцевої продукції, наприклад калій, цинк тощо.

Безліч робіт, що торкаються спільних проблем отримання активованого вугілля. Стан розвитку у теперішньому та майбутньому виробництва активованого

вугілля розглянуто в огляді [17, с. 74]. Показаний аналіз передового стану світового виробництва активованого вугілля, а також становлення у майбутньому технології активації вугілля деревини. В роботі [18, с. 114] показані можливості організації виробництва деревного вугілля у прогресивній фінансовій ситуації. Також визначено умови, які роблять виробництво вигідним. Зроблено спробу поєднати технологію отримання активованого вугілля до вже наявних технологічних процесів делігніфікації та гідролізу деревного ресурсу. У цьому випадку технічні нелігніни переміщуються з компонентами, що застосовуються на виробництвах хімічної обробки деревини. Отриману суміш піддають термообробці режимі піролізу (альтернатива існуючому спалюванню).

Одержаний вуглецевий матеріал промивають водою для того, щоб регенерувати хімікати та знизити зольність вугілля. Вугілля висушують і застосовують як товарний продукт. В огляді [19, с. 176] описують математичне моделювання стадії карбонізації при виробництві активованого вугілля з відходів деревини. Виявлено фізико-хімічні константи реакції карбонізації, розроблено математичну модель реакції карбонізації.

Сьогодні сировиною для виготовлення вугілля БАУ (вугілля активне, деревне, подрібнене) виступає деревина міцних листяних видів дерев, частіше з берези. В Україні вагомий обсяг деревного вугілля отримують із суміші листяних порід деревини, причому міцних видів дерев (бук, дуб, в'яз) у сировині фактичний немає. У зв'язку з цим є проблема як з сировиною в отриманні деревного вугілля, який потрібен для виготовлення активованого вугілля, так і з підвищенням випуску деревного та активованого вугілля [19].

Цю проблему вирішили за допомогою розширення сировинної бази, а також шляхом переробки рослинної сировини різного виду, удосконаленням технологічних використовується пара або вуглекислий газ [20, с. 317]. Тут складна технологія в 2-х стадіях не дозволяє виробляти деревне активоване вугілля з виходом не менше 15%. У зв'язку з цим одним із напрямів поліпшення технології отримання активованого вугілля вважається поєднання термохімічного процесу піролізу та активування водяною парою.

В огляді [21, с. 156] досліджено отримання пористої та надмолекулярної структури активованого вугілля у спільному процесі піролізу-активації технічних лігносульфонатів на натрієвій основі. Встановлено основні закономірності процесу, які у тому, що початкова пориста структура активованого вугілля виходять на стадії карбонізації лігносульфонату водночас парогазова обробка необхідна для відкриття сформованих пор, що дозволяє доступом до них молекул – адсорбтивів. В ході піролізу-активації лігносульфонатів виходить розвинена пориста щільна структура вугілля, що включає мікропори півшириною 0,50-0,64 нм.

Розроблено технологію одержання активованого вугілля в одну стадію з різних видів сировини в яких присутній вуглець: бурого вугілля, змішаної листяної деревини, відходів лісопереробки (тріска, кора) та лісопиляння (деревна пила) без поділу за видами деревної породи та інше.

Що до технології отримання вуглецевих адсорбентів, модифікованих ортофосфорною кислотою, буде доцільно навести приклад сировини із відходів дерева [31.с.70].

До переваг цього способу отримання вуглецевих сорбентів належать: високі адсорбційні та механічні характеристики одержуваного вугілля; високі дегідратаційні і фосфориляційні властивості фосфорної кислоти, висока термостійкість і мала летючість, що роблять її одним із кращих модифікаторів деревини; доступність відходів деревини, що є постійно відновлюваною сировиною у процесах фотосинтезу.

До недоліків деревної сировини, що обмежують її цільове використання у виробництві АВ без попереднього модифікування, належать її висока первинна поруватість, зумовлена клітинною будовою, наявністю небажаних інгредієнтів (геміцелюлози), що не утворює поруватий карбон, а також невиправдано великі втрати цінних летких складових при термообробці.

Модифікація деревини сприяє усуненню первинної структури деревини (зменшенням кількості макропор), знижує утворення дьогтю та інших смолистих речовин. В якості модифікатора використовуються сульфатна кислота, ортофосфорна кислота, хлорид цинку, сірчисті солі калію та ін. Найбільш якісним

модифікатором є ортофосфорна кислота. Для модифікування деревної сировини (тирса, тріски, фрезерна стружка тощо) використовується 85 %-ва ортофосфорна кислота.

Вибір ортофосфорної кислоти зумовлений такими факторами: високою модифікуючою здатністю за низьких температур і незначним випаровуванням за підвищених; високою розчинністю і стійкістю в дегідратаційних і деконденсаційних умовах; можливістю регенерації звичайною водою у висококонцентрованому стані багатоступінчастою екстракцією у вигляді, придатному для повторного використання без попереднього концентрування.

Підготовка сировини (деревних відходів) складається з просіювання крізь ґратки 40x40 мм та подрібнення в молоткових дробарках. Подальше висушування сировини до вологості ≤ 5 % мас. проводиться в барабанній сушарці за температур 100–110 °С. Обробка ортофосфатною кислотою здійснюється за температури 120–130 °С при масовому співвідношенні модифікатора до сировини 1,5 : 1,0 або 2 : 1. Грануляція проходить крізь фільтри діаметром 1,5–2,0 мм із подальшою термообробкою за температури 160–170 °С. Екстракція модифікатора проводиться водою з температурою 70–80 °С до залишкового вмісту фосфору нижче 0,1 % мас. Попереднє сушіння гранул відбувається за температури 105–110 °С протягом 30–35 хв. Під час карбонізації температура в зоні згорання газу підтримуються в діапазоні 550–700 °С, температура на виході продукту з барабана – 500–650 °С, тривалість проходження гранул піччю становить 2–2,5 год, і вихід продукту складає 46–52 %.

Активація проводиться в шахтній печі до ступеня випалу ~ 30 % і супроводжується зменшенням уявної густини від 0,99 –1,07 г/см³ до 0,76–0,78 г/см³, що призводить до отримання вуглецевих адсорбентів із розвиненим об'ємом адсорбуючої поруватості в межах від 0,33 до 0,40 см³ /см³.

Далі відбувається упаковка та формування партій готового продукту. Характеристики готового продукту наведено в табл.1 В табл.2 представлено середні норми витрат на виробництво 1 т вугілля газового і освітлюючого типу з деревної тирси, що отримані активацією ортофосфатною кислотою.

Марка АВ	δ , г/см ³	d, г/см ³	Об'єм пор, см ³ /см ³		E ₀ , кДж/моль	Міцність за МВС-8, %
			W ₀	V _{тр}		
АДГ-1	0,59	0,99	0,33	0,19	23,7	> 85
АДГ-2	0,57	0,91	0,36	0,18	22,5	> 85
АДГ-3	0,50	0,78	0,40	0,21	18,5	> 85
СКТ-2Б	0,46	0,74	0,32	0,33	23,7	> 76

Таблиця 1.1. Характеристики поруватої структури вуглецевих сорбентів із деревної сировини (АДГ), модифікованої ортофосфорною кислотою

Тип вугілля	Витрата					
	деревина, т	електроенергія, кВт·год	водяна пара, т	НСІ, т	Н ₂ О, м ³	ортофосфорна кислота, т
Газове гранульоване	2,9-3,2	1200	9,4	1,2	280	0,4-0,7
Освітлююче	3,0-3,2	300	10,0	1,2	250	1,4-1,8

Таблиця 1.2. Норми витрати на виробництво 1 т вугілля газового та освітлюючого типу з деревної тирси активацією неорганічними добавками

1.4 Сировина для одержання активованого вугілля.

Деревина у вигляді тирси, торф, деревне вугілля, торф'яний кокс, кам'яне та буре вугілля, напівкокс бурого вугілля – найпопулярніша сировина яку використовують у Європі для отримання активованого вугілля. Також існує можливість використовувати велику кількість інших вуглевмісних природних та синтетичних матеріалів. Такими матеріалами можуть бути: шкарлупа різних видів горіхів, фруктові кісточки, асфальт, карбіди металів, сажа та інші відходи різного роду, які містять вуглець – сміття, осади стічних вод, летюча зола, зношені гумові покришки та інші. У промисловому виробництві активного вугілля ці матеріали поки не знайшли застосування. Нижче розглядатимуться найважливіші вихідні матеріали і окремі специфічні продукти. Головним матеріалом тут виступає деревина та деревне вугілля. У промисловості карбонізація деревини проводиться в сталевих ретортах великого обсягу. Карбонізація деревної кори і подальше активування газом дозволяє отримувати дешеве активне вугілля, яке застосовується для знебарвлення стоків паперового виробництва. У лабораторних печах вже після півгодинного активування водяною парою при 870 °С, отримують хороше активоване вугілля. Вихід вугілля становить 30%, а вихід активного вугілля -15%.

Також сировина , яку можна використовувати для отримання активного вугілля є торф або торф'яний кокс. Найкраще підходить багатий вуглецем чорний торф. Вміст вуглецю в ньому становить близько 60%. Через високий вміст летючих компонентів чорний торф необхідно піддати карбонізації перед активуванням газами. При хімічному активуванні процес можна вести відразу після осушення торфу.

Для газового активування вигідно використовувати торф'яний кокс, одержуваний промисловим способом в шахтних печах із зовнішнім обігрівом приблизно при 850 ° С. Торф'яний кокс характеризується вмістом вуглецю 90%, золи близько 2,5-4,5%. Подібно деревному вугіллю він добре активується і дає продукти з питомою поверхнею по БЕТ до 1600 м² / г.

Використовують як сировину і кам'яне вугілля. Але при його активації слід врахувати сорт вугілля. Вугілля , яке містить багато бітуму та мають високий вміст смоли та летючих компонентів , спікаються при нагріванні , тому вони вимагають попередньої обробки. Антрацит, що містить значно менше летючих, можна відразу активувати у відповідних умовах. Для цього антрацит спочатку подрібнюють, тонкодисперсний порошок брикетують зі сполучною, знову подрібнюють і після розсівання по фракціях піддають карбонізації та активуванню.

При використанні вугілля що схильне до спікливості зазвичай процес ведеться за наступною схемою:

- 1) вологе подрібнення вихідного вугілля,
- 2) брикетування подрібненого продукту,
- 3) дроблення брикетів,
- 4) поділ по фракціях,
- 5) окислення для запобігання спікання,
- 6) карбонізація,
- 7) активування.

Чорне буре вугілля - сорт вугілля, що займає проміжне положення між лігнітом і бурими вугіллям. На противагу кам'яним вугіллям, чорні бурі вугілля не вимагають карбонізації після гранулювання.

Активування бурого вугілля газами в обертових печах використовується в промисловому масштабі в США. Одержуваний в промисловому процесі напівкокс з бурого вугілля можна активувати газом без попередньої обробки.

До недоліків майже всіх сортів бурого вугілля слід віднести порівняно високий вміст сірки. Після активації вона присутня в основному у формі сульфідів, в результаті чого навіть в слабкокислому середовищі може з'явитися неприємний запах. У багатьох випадках використання вугілля цей запах необхідно видалити. Це можна здійснити кислотною обробкою з наступним промиванням.

Нафтопродукти, асфальт, сажа також можуть виступати у якості матеріалу для виготовлення активного вугілля. Так само, як синтетичні матеріали та гума. При переробці цих матеріалів, можна отримати активне вугілля, що містить азот і тому відрізняється високою адсорбційною здатністю по відношенню до меркаптанів.

Адсорбенти на основі карбонізованого автопокришок також поки не виробляють промисловістю, незважаючи на численні патенти з описом ефективних способів отримання активного вугілля з цієї сировини.

Унікальні фізико-хімічні властивості вуглецевих адсорбентів забезпечують вирішення багатьох технічних задач, пов'язаних з хімічною, біологічною та радіаційною безпекою людини та навколишнього середовища. Світове виробництво активованого вугілля перевищує півмільйона тон на рік.

У промислово розвинутих країнах маса виробленого активованого вугілля у перерахунку на одного мешканця становить близько 0,5 кг, а в Україні цей показник є меншим за 0,02 кг [22, с. 87]. Така ситуація робить нашу державу імпортером активованих вуглеців і вимагає пошуку доступних та дешевих методів отримання вуглецевих сорбентів власного виробництва. Альтернативою застосуванню для цієї мети викопного вугілля може бути використання матеріалів на основі відновлюваної сировини – лігніноцелюлозних матеріалів рослинного походження.

Джерелом сировини для виробництва сорбентів можуть бути багатотонні відходи харчової та переробної індустрії – шкаралупа горіхів, кісточка абрикосів, персиків, слив, овочеві та виноградні відходи, кошики соняшника, кукурудзяні качанці тощо.

Використання органічних сорбентів ускладнене через їхню високу ціну і дефіцит. Тому економічно доцільно створити методи та технології отримання досить дешевих та недефіцитних сорбентів. За рахунок використання як сировина відходів виробництва можна значно зменшити їхню вартість. До цих пір найбільш традиційними є теплові методи, проте, ці сорбенти не мають необхідними механічними та сорбційними якостями [23].

Перспективність застосування кукурудзяних качанів полягає в тому, що його основними хімічними складовими виступають: целюлоза –30-34%, геміцелюлози-25-30%, лігнін - 15-17% та екстрактивні речовини. Фібрилярна будова целюлози та лігніну має дуже розвинену пористу структуру, вони характеризують механічну жорсткість сировини та вважаються дуже стійкими у хімічному відношенні матеріалами. Геміцелюлози є сумішшю полісахаридів (пентозанів і гексозанів), які готові до гідролізу під дією кислот. Кукурудзяні качанчики містять 25-30% мас. геміцелюлоз.

Целюлоза під впливом сірчаної кислоти обвуглюється за допомогою випаровування води і надає сорбенту вуглеподібного вигляду. Сульфування ароматичного кільця та гідроліз ефірних груп лігніну призводить до утворення сульфолігнокислот з рухомим іоном водню у сульфогруп. Для перебігу цих реакцій потрібна висока температура. За рахунок виділення газової фази у вигляді SO₂ та CO₂ виникає порувата структура. [24, с. 519].

Підсумки електронно-мікроскопічного вивчення сорбенту на основі кукурудзяних качан показали, що частинки сорбенту різні і за розміром, і за формою. При цьому дисперсність частинок адсорбенту коливається в досить широких межах. Головна фракція (до 70%) представлена мікрочастинками розмірами 1,0-2,0 мкм. Значно менше (близько 20%) ультра-мікрочастинок, розміри яких лежать в межах 0,5-1,0 мкм. Поруч із малою кількістю (до 10%) частинок, діаметром 2,0 – 3,0 мкм, зустрічаються великі агрегати які складаються, найчастіше, з мікрочастинок. Це дисперсність призводить до збільшення питомої поверхні, а потім і до активності сорбенту [25].

При розгляді мікроструктури поверхні частинок сорбенту можна побачити мікропори діаметром більше 0,005 мкм, це перехідні пори, розміром не більше 0,05

мкм, і макропори, розміри яких коливаються в проміжку 0,05-0,5 мкм. Доведено, що макропори та перехідні пори відіграють, частіше, роль транспортних каналів, а сорбційну здатність виявляє, в основному, мікропориста структура, яка в свою чергу вважається головним показником сорбенту.

У виробничих стічних водах оцінка розмірів молекул речовини націлених на сорбційне чищення дозволяє знаходити оптимальні межі об'ємів пор сорбентів, створених для цих цілей. Наприклад, для видалення органічних сполук з водних розчинів необхідні сорбенти з порами, ефективний радіус яких укладається в інтервал 0,5-10 нм, тобто не тільки макропористість, але і наявність перехідних пір (мезопор), оптимальний радіус яких перевищує 10 нм, вважається основним недоліком пористої структури сорбенту. Мікропори з радіусом менше, ніж 0,5 нм, теж, частіше, не підходять для сорбції органічних сполук із сумішей, так як вони недоступні фактично для всіх органічних речовин.

Рослинні відходи — деревна стружка, тирса, тріски, вівсяна, бавовняна, рисова лушпайка, кукурудзяні качанчики, горіхова шкаралупа та інші відносяться до вторинних матеріальних ресурсів, які не придатні регенерації, хоча все-таки, порівняно з іншими видами від що їх запаси постійно поповнюються за допомогою зростання та розвитку рослин. Більшість фахівців вважають, що останнім часом рослинні відходи будуть заміником багатьох речовин не тільки внаслідок оновлення ресурсів, але й тим, що за структурою вони мають комплекс властивостей, які зумовлюють їх широке використання.

В даний час з рослинних відходів отримують все те, що можна отримати з вугілля, нафти та газу. Рослинні відходи переробляють механо-хімічним способом, отримуючи будівельні конструкції; хімічним – для виробництва чистої клітковини або целюлози - сировини для виробництва штучних тканин, бездимного пороху, кіно- та фотоплівки, целулоїду та інших полімерів; гідролізом, що дає активне вугілля, спирти, кислоти, розчинники, каніфоль, кормові дріжджі, фурфурол, етиловий спирт, амінокислоти, вітаміни та інші матеріали.

Рослинництво України щорічно генерує величезні обсяги різноманітних відходів, залишків, обрізків. Звичайно, частина із них використовується на внутрішні потреби сільського господарства, частина йде на інші виробництва, однак

основна маса залишається незадіяною і підлягає утилізації. Основними відходами, які продукуються сільським господарством та харчовою промисловістю України, є буряковий жом, сухі стебла кукурудзи, лушпиння соняшника, солома та кизилова кісточка. І лише після цих відходів за обсягами йдуть відходи переробки деревини – тирса [26, с. 92].

Лігноцелюлозні відходи широко використовуються для отримання сорбційних матеріалів. Ці відходи, як правило, утворюються у великих кількостях і є легко відновлюваною сировиною. У цьому аспекті особливо цікаві фруктові кісточки і шкаралупа горіхів, які отримують як побічні матеріали в процесах переробки харчової продукції, вони є низько витратною й екологічно безпечною сировиною.

Їх використання як вторинна сировина робить вагомий внесок у стратегію мінімізації відходів та поліпшення стану навколишнього середовища. Серед багатьох прекурсорів лігноцелюлозного походження привертає увагу кизилова кісточка (рис.1.1), що утворюється при переробці ягід кизилу. Основним джерелом цієї сировини в Україні є природні запаси кизилу. В Україні, окрім Криму, можна побачити кизил у гірських лісах або на схилах височин у Закарпатті, на півдні Правобережної України. Дубові ліси з кизилом ростуть сьогодні у вузькій смузі в Придністров'ї: від західного кордону Івано-Франківської — до північної частини Одеської області. У східній частині Придніпровської височини, в трикутнику між містами Чигирин — Сміла — Знам'янка, проходить північний кордон природного поширення кизилу.



При переробці лігноцелюлозних відходів часто використовують хімічне активування ортофосфорною кислотою, яке дозволяє підвищити однорідність вугілля, знизити температуру процесу і зробити технологію переробки енергозберігаючої.

Фруктові кісточки і шкаралупа, одержувані в якості відходів в процесах переробки харчової продукції, є дуже привабливим сировиною для отримання активованого вугілля. При цьому отримують необхідні адсорбенти з дешевих відходів, призначені для очищення водного та повітряного середовища від забруднювачів. Така переробка спрямована на реалізацію екологічної та ресурсозбереження, оскільки отримане при цьому активоване вугілля є не тільки дешевим матеріалом, а й продуктом відносно дешевого процесу переробки [27, с. 126].

РОЗДІЛ 2. ОДЕРЖАННЯ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ З КИЗИЛОВИХ КІСТОЧОК

2.1 Синтез активованого вугілля

Активне вугілля є різновидом мікрокристалічного вуглецю і належить до групи графітових тіл, являючи собою просторовий полімер. Основний структурний елемент усіх типів вугілля – це система конденсованих ароматичних кілець (складова частина кристалічної ґратки графіту) та ланцюжків лінійно полімеризованого вуглецю, пов'язаних із ними, що можуть нести різноманітні функціональні групи, аналогічні органічним. (рис.2.1)

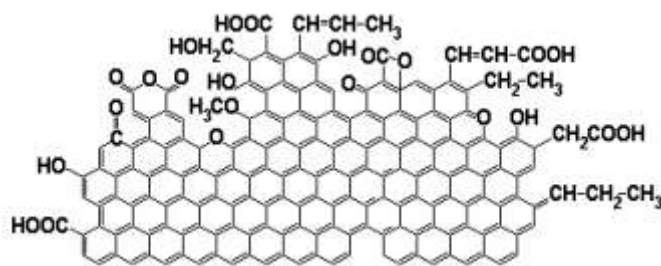


Рис 2.1. Фрагмент поверхні активованого вугілля

В основі синтезу цього класу речовин лежить здатність вуглеводнів окиснюватися на повітрі та розкладатися при нагріванні. Фактично активне вугілля можна отримати піролізом будь-якої мінеральної та органічної вуглецевовмісної сировини.

При цьому неуглецеві елементи окиснюються до летких оксидів та видаляються, а вільні атоми карбону, що утворилися, починають структуруватися в елементарні кристаліти, ланцюжки та аморфний вуглець. Більшість відомих методів синтезу є лише варіантами єдиного процесу, специфічні умови якого впливають на характеристики одержуваного активного вугілля. Природну сировину, яку використовують у промисловості для отримання активного вугілля, за походженням класифікують на викопну, рослинно-тваринну та виробничі відходи.

Фенолоформальдегідні та вінілпіридинові смоли, стирол, дивінілбензол, вініл, полівініл, полівінілдіхлорід та їхні сополімери, а також ряд інших органічних

речовин використовують для отримання синтетичного активного вугілля. Хімія поверхні має суттєвий вплив на властивості вуглецевих сорбентів і визначає їх поведінку у різноманітних фізико-хімічних процесах, у тому числі, технологічних. Присутність навіть незначної кількості тих або інших поверхневих груп або атомів може суттєвим чином впливати на характеристики активного вугілля та докорінно змінювати.

Так, наприклад, аніонообмінна здатність, каталітична активність і адсорбційна ємність вугілля, при введенні до його складу не більше 2–3 % кисню або азоту, можуть підвищуватися у декілька разів.

Активування вугілля – складний гетерогенний високотемпературний процес (800–1000 °С), у ході якого під дією рідких або газових активаторів відбувається формування розвиненої поруватої структури, додаткове окиснення та вигорання частини неорганізованого вуглецю, структурування елементарних кристалітів. При активуванні вугілля в інертній атмосфері відбувається термічне розщеплення поверхневих $\equiv\text{C}-\text{H}$, $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$, $=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ та інших зв'язків і формування на кінцевих ділянках графітоподібних кристалітів ненасичених валентностей, які при взаємодії з киснем повітря (після охолодження вугілля до кімнатної температури) утворюють переважно ефірні групи.

Атоми кисню ефірного типу у комбінації з термічно стійкими карбонільними групами, що не розклалися під час піролізу, утворюють так звані піронові структури (рис.2.2), що надають вугіллю оснóвного характеру.

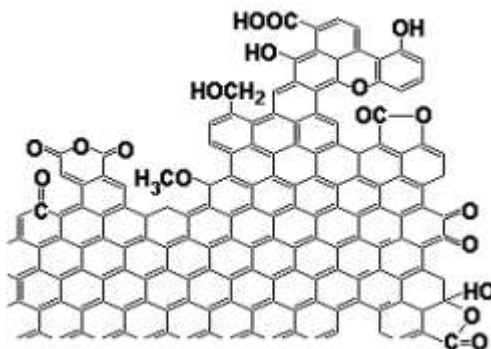


Рис 2.2 Фрагмент поверхні окисненого активованого вугілля

Для високотемпературних синтезів використовують установку (рис. 2.3), що складається із трубчастої муфельної печі 1, кварцового реактора 2 для прожарювання (довжина 1,2 м, внутрішній діаметр робочої зони 3 см), який за допомогою газовідвідної трубки 3 (внутрішній діаметр 12 мм) з однієї сторони з'єднується з балоном із азотом 4, а з другої – за допомогою такої ж газовідвідної трубки, із системою вловлювачівпоглиначів. Вловлювач 5, що заповнений розчином сульфатної кислоти ($C(H_2SO_4)=0,5$ моль/дм³) (з індикатором метиловим оранжевим), служить для поглинання аміаку. Поглинач 6, який містить розчин гідроксиду натрію ($\omega(NaOH) = 30\%$), служить для поглинання CO₂, H₂S та інших кислотних газів.

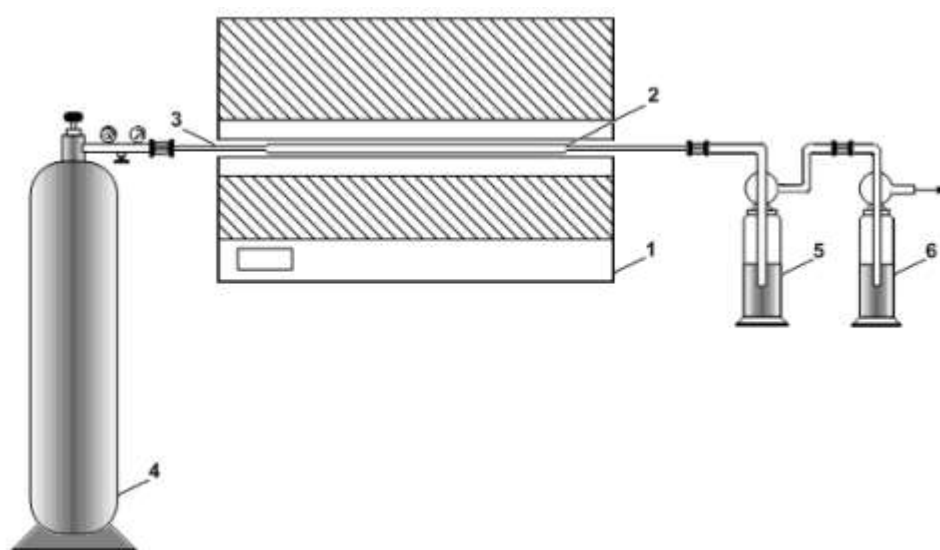


Рис.2.3. Схема лабораторної установки: 1 – муфельна піч; 2 – кварцовий реактор; 3 – газовідвідна трубка; 4 – балон із азотом; 5,6 – вловлювачі-поглиначі

Активування вугілля відбувається за порядку дій: наважку вихідного вугілля масою ~20 г, яку заздалегіть потрібно зважити на електронних терезах, за допомогою хімічної лійки переносять до кварцового реактора, який з'єднують газовідвідною трубкою з балоном і розміщують у муфельній печі. Включають нагрів печі, відкривають балон і встановлюють постійну витрату азоту ~1–2 бульбашки в секунду, що спостерігається у вловлювачі 5 (див. рис. 2.3). Після досягнення у печі температури 850 °С, яка надалі підтримуватиметься автоматично, протягом 1 години проводять піроліз, уважно слідкуючи за витратою газів на виході з реактора. Після

завершення процесу, не відключаючи подачі азоту, реактор дуже обережно виймають із печі, потім виключають .

Кварцовий реактор і вугілля в ньому охолоджують до кімнатної температури, продовжуючи безперервно подавати азот у зону реакції. Лише після повного охолодження системи закривають вентиль балону та від'єднують газовідвідну трубку.

Отриманий продукт зважують на технічних вагах і пересипають у суху, чисту та заздалегідь підписану ємність, що щільно закривається

2.2 Метод одержання високопористого вугілля з кизилкових кісточок.

Для проведення досліджень кизилкові кісточки подрібнювали, відбирали фракцію 0,5-2,0 мм та висушували при температурі 100 °С. Потім матеріал просочували ортофосфорною кислотою до коефіцієнтів просочення ($X_p = \text{кислота/сировина}$): 0.50, 0.75, 1.0 та 1.25. Просочені зразки висушували та нагрівали в струмі аргону при температурах 400, 450 і 500 °С протягом 60 хв. Отримані зразки промивали дистильованою водою до досягнення нейтрального рН і висушували протягом 6-7 год при температурі 120-130 °С. Розвиток пористої структури отриманих адсорбентів попередньо оцінювали по адсорбції парів бензолу ексікаторним методом.

Для отримання детальної інформації про пористу структуру синтезованого вугілля досліджували адсорбцію азоту при температурі 77 К, використовуючи газоадсорбційний аналізатор NOVA 2200 (Quantachrome, США).



Рис.2.4 Газоадсорбційний аналізатор NOVA 2200.

Перед проведенням вимірювань зразки витримували у вакуумі 1×10^{-4} Торр при температурі 180 °С протягом 16-20 год. Питому поверхню розраховували методом БЕТ ($S_{\text{БЕТ}}$). Розподіл обсягу пор за розмірами розраховували за допомогою методу функціоналу густини методу функціоналу густини (NLDFT методу). Сумарний об'єм пор (V_{Σ}) оцінювали за об'ємом рідкого азоту, адсорбованого при відносному тиску $P/P_0 = 0,99$. Об'єм мезопор ($V_{\text{ме}}$) розраховували як різницю між сумарним об'ємом пор та об'ємом мікропор ($V_{\text{ми}}$).

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІД ТА ЙОГО ОБГОВОРЕННЯ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ВИСОКОПОРИСТОГО ВУГІЛЛЯ З КИЗИЛОВИХ КІСТОЧОК

Пористість, що розвивається в процесі активування, виражена об'ємом сорбційних пор по бензолу (V_s), вихід продукту (Y) та насипна густина ($D_{\text{нас}}$) отриманого вугілля представлені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Розвиток об'єму сорбційних пор по бензолу та вихід продукту у процесі хімічного активування кизилової кісточки ($\tau_{\text{акт}} = 1$ год)

T, °C	X _p	D _{нас} , г/см ³	V _S , см ³ /г	Вихід
400	1.0	0.36	0.77	46
450	1.0	0.37	0.66	48
500	1.0	0.33	0.64	47
400	0.5	0.44	0.33	47
400	0.75	0.45	0.44	46

У серії експериментів, що проводилися при різних температурах та однаковому коефіцієнті просочення, насипна густина кінцевого продукту практично однакова і становить 0,36-0,37 г/см³. При цьому максимальний об'єм пор по бензолу (0,77 см³/г) досягається при температурі 400 °С. При подальшому збільшенні температури відбувається зменшення об'єму пор до величини 0,64 см³/г. Вихід кінцевого продукту досить високий і коливається в межах від 47% до 46%, що відповідає загальноприйнятому виходу при отриманні вугілля з кісточкової сировини. Подальші дослідження проводили при температурі 400 °С, змінюючи коефіцієнт просочення. При малих коефіцієнтах просочення (X_p = 0,5-0,75) насипна густина становить 0,44-0,45 г/см³. Об'єм сорбційних пор незначний – 0,44 см³/г. При підвищенні коефіцієнта просочення до 1,0-1,25 г/см³ насипна густина суттєво знижується до 0,36 г/см³. Вихід готового продукту залишається практично однаковим - 46%. Об'єм сорбційних пір різко зростає пропорційно до збільшення кількості ортофосфорної кислоти. при коефіцієнті просочення 0,5 об'єм сорбційних пор становить 0,33 см³/г, а коефіцієнті просочення 1,25 об'єм сорбційних пор становить 0,80 см³/Г.

Таким чином, оптимальною для проведення ефективного хімічного активування є температура 400 °С і коефіцієнти просочення X = 1,0 та 1,25, що відповідають отриманню активованого вугілля з максимальним об'ємом сорбційних пор за бензолом (0,77-0,80 см³/ г).

На рис. 3.1 представлені ізотерми адсорбції азоту активованим вугіллям, отриманим з кизилової кісточки з різним ступенем просочення H_3PO_4 при температурі $400\text{ }^\circ\text{C}$.

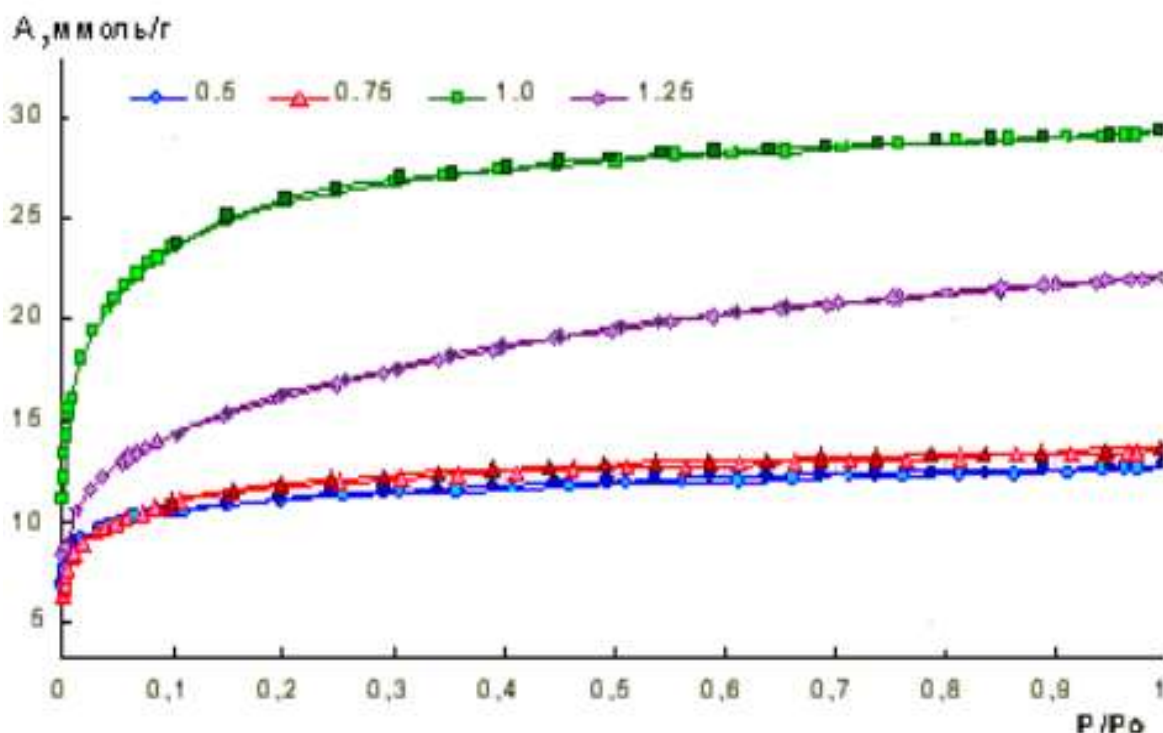


Рис.3. 1. Ізотерми сорбції-десорбції азоту (77 K) зразками активованого вугілля з кизилової кісточки ($\tau_{акт} = 60\text{ хв}$, $t_{акт} = 400\text{ }^\circ\text{C}$).

Відповідно до класифікації ЮПАК [28], ізотерми, отримані при коефіцієнту просочення $X_p = 0,5$ і $0,75$ відносяться до I типу, який характерний для переважно мікропористих адсорбентів. Ізотерми адсорбції, що відповідають коефіцієнтам просочення $X_p = 1,0$ та $1,25$ займає проміжне місце між ізотермами I та II типу.

Початковий відрізок ізотерм відповідає типу I та характеризується наявністю мікропор. При більш високих значеннях P/P_0 (понад $0,2$) спостерігається збільшення кількості адсорбованого азоту, що характерно для ізотерм II типу, що становлять необмежену моношарово-багатошарову адсорбцію. При збільшенні коефіцієнта просочення до $X_p=1,25$ відбувається потоншення стінок між порами, за рахунок чого мікропори збільшуються і зливаються з утворенням мезопор. У свою чергу мезопори також укрупнюються з утворенням макропор, не здатних поглинати

молекули азоту. В результаті таких перетворень питома поверхня БЕТ різко зменшується (табл.3.2).

Таблиця 3.2

Характеристика пористої структури активованого вугілля з кизилової кісточки (такт = 400 °С, такт = 1 год).

X _p	S _{БЕТ} , м ² /г	V _Σ	V _{ми}	V _{ме}	V _{ми} /V _Σ , 100%
		см ³ /г			
0,50	933	0,44	0,34	0,346	77
0,75	979	0,47	0,38	0,315	81
1,00	2169	1,00	0,80	0,667	80
1,25	1319	0,77	0,32	0,371	42

У табл. 3.2 представлені характеристики пористої структури активного вугілля, отриманого при температурі 400°С з різними коефіцієнтами просочення. Просочення вихідної сировини до коефіцієнта просочення X_p = 0,5-0,75, приводить до отримання активного вугілля з досить високою питомою поверхнею (930-980 м²/г). При збільшенні коефіцієнта просочення до X_p = 1.0 питома поверхня БЕТ різко зростає і досягає 2170 м²/г, об'єм мікропор становить 0,8 см³/г. При подальшому збільшенні коефіцієнта просочення до 1,25 питома поверхня по БЕТ падає до 1300 м²/г, різко знижується обсяг мікропор (0.32 см³/г) та збільшується об'єм мезо- та макропор[29].

На рис. 3.2 представлені криві розподілу обсягів пор за розмірами згідно моделі, що описує щілинно-циліндричні пори (NLDFT).

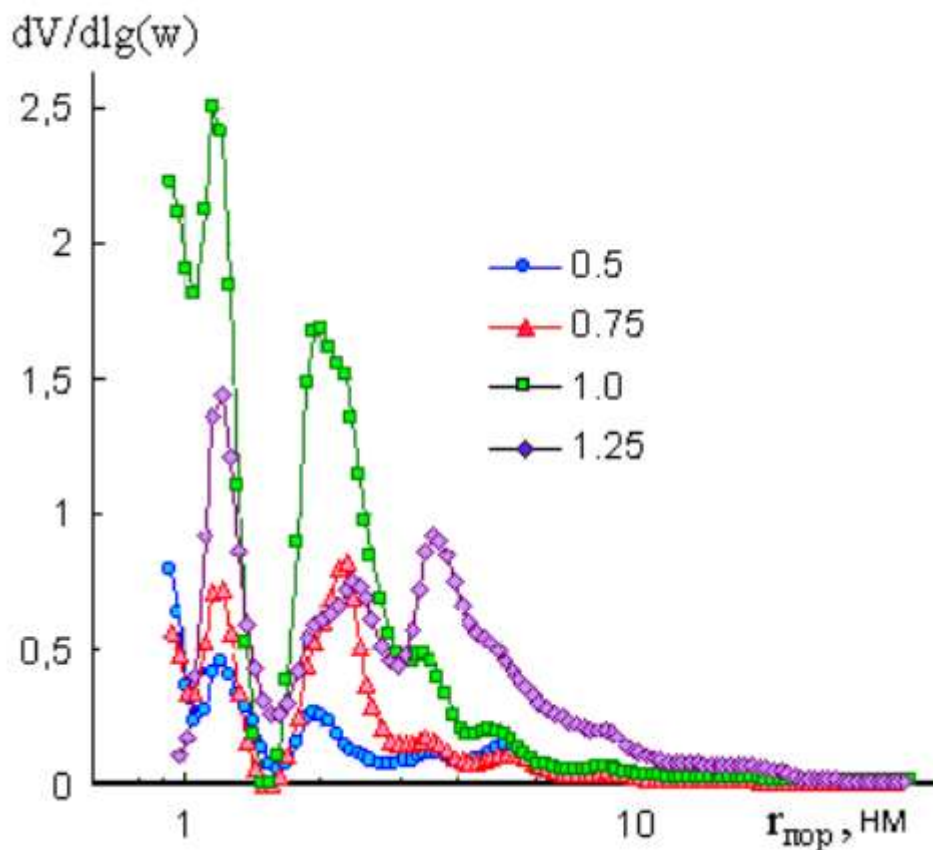


Рис. 3.2. Розподіл обсягу пор за розмірами для зразків активованого вугілля з кизилової кісточки ($\tau_{акт} = 60$ хв, $t_{акт} = 400$ °С).

Криві характеризуються наявністю двох максимумів з ефективними радіусами 1,17-1,22 та 2,0-2,44 нм. З аналізу представлених кривих видно, що в цій області радіусів пор зі збільшенням коефіцієнта просочення від 0,5 до 1,0 об'єм доби зростає, а при подальшому збільшенні X_p до 1,25 відбувається досить різке падіння цього показника. Аналізуючи область 3-10 нм, можна бачити, що для вугілля з коефіцієнтами просочення 0,5-0,75 пориста структура розвинена незначно. При збільшенні коефіцієнта просочення до 1,0-1,25 спостерігається різке збільшення обсягів пір з розміром 3,7 нм. Це свідчить про розвиток мезопор під час використання коефіцієнта просочення 1,0-1,25.

Таким чином, підбір коефіцієнта просочення є важливим фактором керування пористою структурою, що дозволяє отримувати активне вугілля з бажаною пористою структурою. Оптимальними умовами отримання активного вугілля з

розвиненою мікропористою структурою є температура 400 °С, коефіцієнт просочення $X_p = 1.00$.

Для отримання вугілля з переважним розвитком мезо- та макропор необхідно використовувати коефіцієнт просочення 1,25. Проведені сорбційні дослідження знебарвлення розчину метиленового блакитного (МБ) добре узгоджуються з даними, що характеризують пористу структуру. Оскільки одержувані при хімічному активуванні вугілля є переважно мікропористими, як правило, не вдається досягти високих показників сорбційної активності МБ (рис. 3.3).

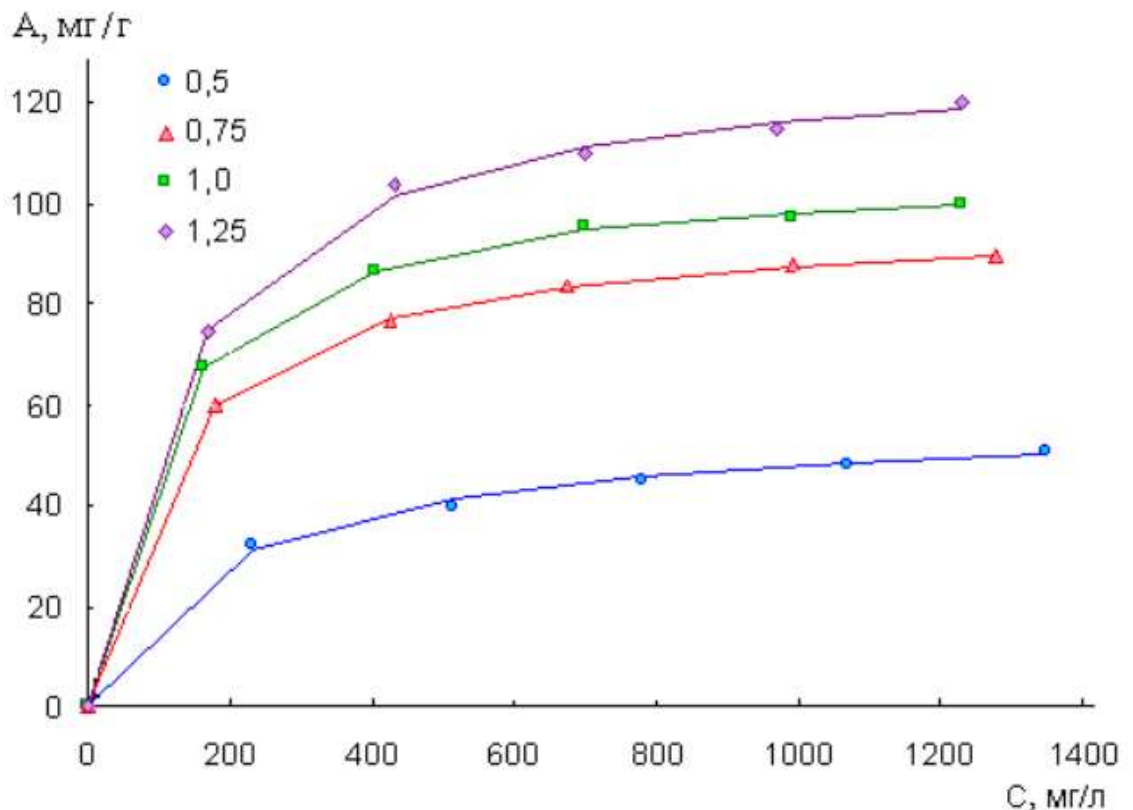


Рис. 3.3. Ізотерми сорбції метиленового блакитного зразками активованого вугілля, отриманого при різних коефіцієнтах просочення.

Ізотерма адсорбції зразка, отриманого при мінімальному коефіцієнті просочення $X_p=0,5$, характеризується незначним зростанням в області низьких рівноважних концентрацій. В області концентрацій 500-1400 мг/л спостерігається тенденція до насичення.

Значення сорбційної ємності, що досягаються, становлять лише 35-40 мг/г. При максимальному коефіцієнті просочення $X_p=1,25$ сорбційна ємність у області високих рівноважних концентрацій досягає 120 мг/г. Цей показник вже можна

порівняти з сорбційною активністю високопористого промислового вугілля [1]. Отримані ізотерми адсорбції МБ були розраховані за допомогою рівняння Ленгмюра:

$$a = a_0 \cdot K C_{\text{ривн}} / (1 + K C_{\text{ривн}}),$$

де $C_{\text{ривн}}$ - рівноважна концентрація, мг/л;

a_0 - величина максимальної адсорбції, мг/г

K –константа.

У табл. 3.3 представлені величини граничної адсорбції, коефіцієнтів рівняння Ленгмюра та коефіцієнти кореляції для вугілля з різними коефіцієнтами просочення.

Параметри ізотерм Ленгмюра, розраховані для різних коефіцієнтів
просочення

Коефіцієнт просочення	Константи ізотерм Ленгмюра		Коефіцієнт кореляції
	$a_0, \text{м/г}$	K	R^2
0.5	57.1	0.005	0.996
0.75	97.6	0.0089	0.999
1.00	107.7	0.0103	0.999
1.25	131.3	0.0079	0.999

Коефіцієнти кореляції дуже високі для всіх досліджуваних зразків, що говорить про відповідність моделі Ленгмюра експериментальним даним. Як видно, з збільшенням коефіцієнта просочення максимальна адсорбція поступово збільшується і досягає значення 131 мг/г для зразка з коефіцієнтом просочення 1,25. Збільшення максимальної адсорбції при зростанні коефіцієнта просочення добре узгоджується з відповідною зміною об'єму мезопор, що свідчить про те, що МБ переважно адсорбується у мезопорах.

Таким чином, проведені дослідження дозволяють зробити висновок про перспективність подальшої роботи в галузі переробки кизилової кісточки у високопористе вугілля. Така переробка, з одного боку, органічно вирішує проблему утилізації відходів сільськогосподарської продукції, з іншого боку — служить прекурсором для отримання активованого вугілля, який, у свою черга, може використовуватися для покращення екологічної ситуації.

ВИСНОВКИ

В результаті проведеної роботи показано, що кизиліві кісточки є привабливою сировиною для виготовлення активованого вугілля. Переробка кизилівих кісточок на активоване вугілля дозволяє вирішити проблему утилізації сільськогосподарських відходів та отримати цінний продукт – активоване вугілля. Активування фосфорною кислотою кизилівих кісточок приводить до утворення високопористого вугілля з високим виходом 45-46%. Досліджено вплив температури активації та коефіцієнта просочення на порувану структуру одержаного активованого вугілля. Показано, що оптимальними параметрами активування кизилівих кісточок є температура 400 °С при коефіцієнті просочення 1,0. Активоване вугілля з кизилівих кісточок має питому поверхню 2169 м² /г та об'єм мікропор 0,80 см³ /г, що набагато вище ніж у промислових типів активованого вугілля.

Досліджено адсорбційні властивості одержаного активованого вугілля з кизилівих кісточок щодо метиленового блакитного. Показано, що ізотерми адсорбції метиленового блакитного добре описуються моделлю Ленгмюра з коефіцієнтом кореляції 0,996-0,999. Максимальна адсорбція метиленового блакитного активованим вугіллям з кизилової кісточки становить 131,3 мг/г.

Активоване вугілля одержане активуванням фосфорною кислотою кизилівих кісточок є перспективним адсорбентом для охорони довкілля.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ПОСИЛАНЬ

1. Сыч Н.В. Переработка кизиловой косточки в высокопористые сорбционные материалы // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 3. – С. 54–57.
2. Puziy A.M., Strelko V.V., Chubar N.I., Tsyba N.N. Preparation and characterization of novel activated carbon from dogwood stone // Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids. ISSHAC-7: Proc. Intern. Symp. (5–11 July 2009, Kazimierz Dolny, Poland). – P. 63–65.
3. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., MartinezAlonso A. et al. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin // Carbon. – 2005. – V. 43, N 14. – P. 2857–2868.
4. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., MartínezAlonso A. et al. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material // Carbon. – 2007. – V. 45, N 10. – P. 1941–1950.
5. Daifullah A.A.M., Girgis B.S. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX // Colloids Surf. A. – 2003. – V. 214, N 1. – P. 181–193.
6. Girgis B.S., El-Hendawy A.A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid // Microporous Mesoporous Mater. – 2002. – V. 52, N 2. – P. 105–117.
7. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // Pure Appl. Chem. – 1985. – V. 57, N 4. – P. 603–619.
8. Жилина, М. В. Актуальность исследования процесса карбонизации для получения активированного угля с целью утилизации отходов растительного происхождения Текст_ / М. В. Жилина, П. В. Карножицкий // Інтегровані технології та енергозбереження. - 2012. - № 2. - С. 9-11.
9. Молекулярная биология бактерий, взаимодействующих с растениями / под ред. Г. Спайнк, А. Кондороши, П. Хукас. – СПб.: ООО «ИПК «БИОНТ»», 2002. – 567 с.

10. Николаев, В. Г. Гемосорбция на активированных углях [Текст] / В. Г. Николаев, В. В. Стрелко. - Киев : Наукова думка, 1979. - 288 с.
11. ASTM standard test method for carbon black-total and external surface area by nitrogen adsorption. D6556-10 (2010).
12. Антонечко В.О. Дис. ... канд. фармацевт. наук. - Харьков, 2002.
13. Johnson M.T., A.S. Childers, J. Ramirez-Rico, H. Wang, K.T. Faber. Composites Part A 53, 182 (2013).
14. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. – 592 с.
15. Cigdem Sentorun-Shalaby, Mine G. Ucak-Astarlioglu, Levent Artok, Cigdem Sarici. Preparation and characterization of activated carbons by one-steps team pyrolysis/activation from apricot stones. Microporous and Mesoporous Materials. 2006. Vol. 88. - С. 126–134.
16. Alaya M.N., Girgis B.S., Mourad W.E. Activated Carbon from Some Agricultural Wastes Under Action of One-Step Steam Pyrolysis. Journal of Porous Materials. - 2000. - Vol. 7. - P. 509–517.
17. Протасов А.В., Козлова В.Л., Азаров В.И., Пиялкин В.Н. // Науч.тр. Моск. гос. ун-та леса. 1995. № 227. - С. 73-78.
18. Юдкевич Ю.Д., Иванов А.С. // Изв. Санкт-Петербург. лесотехн. акад., 1995. - № 3. - С. 112-117.
19. Самойлова Н.А. // 3-я Респ. конф. по интенсиф. нефтехим. процессов “Нефтехимия-94”: Тез. докл. Нижнекамск, 1994. - С. 176-177.
20. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М., 1984. - 512 с.
21. Богданович Н.И., Добеле Г.В., Кузнецова Л.Н., Цаплина С.А. Синтез углеродных супермикропористых адсорбентов на основе технических лигнинов // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал. - 1998. - № 23. - С. 153-166.
22. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов: Учеб. пособие - М.: Издательство РХТУ, 2012. - 308 с.
23. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ / С.Н. Васильев [и др.]. – СПб.: НПО «Профессионал», 2005. – Ч. 2. – 1144 с.

24. Бордун І.М., Садова М.М., Борисюк А.К., Кулик Ю.О. Дослідження структури активованого вугілля з рослинної сировини методами рентгенівської дифрактометрії та малокутового розсіяння. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. - 2017. - Т.15. - №3. - С. 517–533.

25. Шпейзман В.В., Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, А. Gutierrez-Pardo, J. Ramirez-Rico. ФТТ 58. - 685 (2016).

26. Пташник В.В., Бордун І.М., Садова М.М., Борисюк А.К. Перспективи використання відходів переробки кукурудзи як матеріалу для одержання активованого вугілля для суперконденсаторів. Вісник Львівського національного аграрного університету. Серія «Агроінженерні дослідження». 2016. Вип. 19. - С. 90-96.

27. Коростятинец В.Д., Картель Н.Т., Купчик Л.А. Получение новых полифункциональных сорбентов на основе природных материалов растительного происхождения // Тез. докл. VI Всерос. симпоз. «Актуальные проблемы теории адсорбции и синтеза сорбентов». — Москва, Клязьма, 2000. — С. 126.

28. Thommes M., K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051–1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.

29. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. -М.: Металлургия, 2000.

30. ASTM standard test method for carbon black—total and external surface area by nitrogen adsorption. D6556-10(2010).

31. І.М. Іваненко, Т.А. Донцова, Ю.М. Феденко АДСОРБЦІЯ, АДСОРБЕНТИ І КАТАЛІЗАТОРИ НА ЇХ ОСНОВІ с.74 КПІ ім. Ігоря Сікорського 2018