

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕ-СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ**

**На правах рукописи  
УДК 665.66**

**МАВЛЯНОВ НОСИР СОБИРОВИЧ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ДЛЯ  
ОЧИСТКИ АБСОРБЕНТА**

5А 321302 – «Переработка нефти и газа и её химическая технология»

**МАГИСТРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание академической степени магистра

**Научный руководитель:**

**к.т.н. Атауллаев Ф.Ш.**

**Бухара – 2014**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b> .....	5
1.1. Классификация и закономерности процесса адсорбции.....	5
1.2. Активированный уголь: сырье, состав, структура, применение .....	14
1.3. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях.....	31
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	48
2.1. Методы исследования.....	48
2.2. Объекты исследования.....	55
<b>ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	56
3.1. Криоскопический метод определения динамической емкости сорбентов.....	56
3.2. Определение динамической емкости активированного угля.....	57
3.3. Очистка циклогексана.....	58
3.3.1. Очистка циклогексана от примесей активированным углем.....	58
3.3.2. Очистка циклогексана сорбентом СТРГ.....	61
3.4. Регенерация алканоламинов при очистке природных газов с использованием нового активированного угля из местного сырья.....	65
3.4.1. Абсорбенты для аминовой очистки природных газов.....	65
3.4.2. Очистка алканоламинов с использованием нового активированного угля из местного сырья.....	68
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	71
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	73

## **ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность работы.** Активные (активированные) угли широко применяются в различных отраслях экономики с их помощью решаются многие проблемы рекуперации и очистки ценных компонентов, а также многие вопросы экологии окружающей среды и человека. Благодаря осмолярному характеру углерода определяющее значение при очистке углерода веществ на активных углях имеет адсорбционное взаимодействие.

Активные угли широко применяются при очистке различных веществ в жидкой фазе: в процессах адсорбционной очистки воды от примесей, очистке сахарных сиропов, при улучшении вкусовых качеств спиртосодержащих продуктов, широко применяются в различных сферах медицине и др.

Однако, используемые в этих областях активные угли, в основном, являются импортными сорбентами, заводятся из России и других государств.

**Цель работы.** Разработка оптимального активированного угля на основе местного сырья и отечественного сорбента СТРГ для очистки абсорбента от существующих примесей. В связи с этим необходимо получить активированный уголь на основе плодовых косточек, определить его сорбционные свойства, дать принципиальную схему его разработки.

### **Задачи исследования:**

- проанализировать состояние вопроса по подбору активированных углей для различных целей очистки. Характеристика адсорбентов;
- исследовать физико-химические характеристики известных активных углей с целью использования их для очистки;
- рассмотреть возможность использования сорбента СТРГ (сорбент терморасщепленный графитовый) производства Узбекско-английского СП для решения поставленной проблемы;
- с целью импортзамещения разработать способ получения активированных углей из местного сырья на основе косточек плодовых деревьев-персика, урюка, сливы и др. и разработать способ их активирования, дать принципиальную схему технологии получения;

– определить сорбционные характеристики полученных активированных углей на основе плодовых косточек из модельных растворов нефтепродуктов, как в полярной (водной), так и неполярной (органической) средах с использованием различных физико-химических методов;

– определить способы регенерации оптимального сорбента - активированного угля и возможности использования их в многоцикловом процессе адсорбции-десорбции.

**Объект и предмет исследования.** В качестве объекта исследования были активированные угли марки БАУ, СКТ, АГ-3, терморасщепленный графитовый сорбент, косточки плодовых деревьев - персика, урюка, сливы и др., циклогексан высокой степени чистоты, эталоны гомологического ряда различных групп углеводов. Предметом исследования является изучение метода определения динамической емкости активированных углей и характеристики их.

**Методы исследований.** Приведены использованные в работе классические и современные методы исследования, позволяющие определить физические, физико-химические характеристики, функциональный состав, сорбционные характеристики адсорбентов, изучить процессы адсорбции, установить оптимального способа получения нового активированного угля.

**Научная новизна.** Изучены сорбционные характеристики активированных углей, определены их динамические емкости в жидкой фазе, научно обоснована возможность применения отечественного сорбента СТРГ в нефтехимии с целью импортзамещения. Получен новый активированный уголь на основе местного сырья (плодовых косточек) и проведена регенерация ДЭА с большой эффективностью.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методы и объекты исследования, экспериментальной части, заключение, списка использованной литературы из 71 библиографических наименований, изложена на 78 страницах компьютерного текста, включает 3 рисунка и 8 таблиц.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Классификация и закономерности процесса адсорбции

Поверхностные явления широко распространены в окружающем нас мире, который представляет собой многофазную систему. Каждая фаза имеет свои границы, отделяющие ее от соседних фаз. Кристаллы соли в жидкости имеют поверхность раздела твердое тело жидкость. Капелька ртути, лежащая на твердой поверхности, граничит с двумя фазами — твердым телом и газовой средой. Пористый катализатор, работающий в газовой смеси, имеет большую поверхность, отделяющую его от этой смеси. Поверхность раздела фаз имеет свои специфические особенности, обусловленные наличием нескомпенсированного силового поля. Физические (плотность, электропроводность, теплопроводность и др.) и химические (способность к химическому взаимодействию) свойства вещества в непосредственной близости от поверхности раздела отличаются от этих свойств в объеме фаз. Одной из важнейших особенностей является способность поглощать вещество из объема фаз, концентрировать его на поверхности. Это поглощение называется адсорбцией.

Термин "адсорбция", если выразить его точный смысл, означает увеличение концентрации вещества на поверхности раздела фаз по сравнению с его концентрацией в объеме фазы. Особенно велика эта разность концентраций в случае системы пар или газ — твердое тело. Если в газе или паре молекулы хаотично двигаются на больших расстояниях друг от друга, то адсорбированные молекулы во много раз ближе одна к другой. Их концентрация на поверхности зависит от температуры твердого тела и от давления газа, форму этой зависимости мы будем рассматривать далее. При достаточно больших покрытиях поверхности состояние адсорбированного слоя близко к жидкому. Поэтому увеличение концентрации в этом случае приблизительно такое же, как при конденсации пара в жидкость. Так, при адсорбции паров воды ее концентрация увеличивается более чем в тысячу

раз. При адсорбции из растворов также происходит концентрирование растворенного вещества на поверхности твердого тела. Может происходить также адсорбция газов и паров или растворенных веществ на поверхности жидкости. Мы будем рассматривать наиболее важный случай адсорбции паров и газов на поверхности твердых тел. Ввиду очень большой разности концентраций на поверхности и в объеме в этом случае обычно пренебрегают последней и адсорбированное количество выражают просто числом молей вещества, перешедшего из объема на поверхность.

### **Динамический характер адсорбции**

Нужно, однако, предостеречь от упрощенного представления адсорбции как простого перехода молекул из газовой фазы на поверхность. Де Бу нарисовал образную картину, передающую динамический характер адсорбции. Если уподобить молекулы, говорит он, пчелам на пасеке, то, садясь на поверхность рамок улья, они имитируют адсорбированные молекулы. Пчелы непрерывно взлетают с рамок, отправляясь за взятком, и садятся на них, нагруженные добычей. Более того, они непрерывно двигаются по вошине рамок в поисках свободной лунки, куда можно отложить мед, изредка задерживаясь в том или другом месте. При этом, в любой момент времени в улье находится, в зависимости от погодных условий, вполне определенное число пчел. Примерно так же молекулы газовой фазы, непрерывно ударяясь о поверхность твердого тела, задерживаются на некоторое время на ней. Адсорбированные молекулы вращаются или совершают колебания около какой-то точки поверхности (и тогда говорят, что адсорбция локализована) или двигаются по поверхности в разных направлениях (нелокализованная адсорбция). Однако в некоторые моменты флуктуации тепловой энергии поверхности твердого тела могут оказаться достаточными, чтобы сообщить такой импульс молекуле, что она отрывается и улетает обратно в газовую среду, т.е. десорбируется. Тем не менее, в каждый данный момент времени на поверхности имеется определенное количество молекул, которое и составляет определенную

величину адсорбции. Это количество, с одной стороны, зависит от числа ударов о поверхность, т.е. от давления газа. Оно тем больше, чем больше давление газа. С другой стороны, температура оказывает обратное влияние: чем больше температура, тем больше энергия колебаний поверхностных частиц, тем большее число молекул имеет возможность покинуть поверхность. Если чистая поверхность твердого тела находится в контакте с

газовой фазой, то вначале множество молекул адсорбируется на ней и мало десорбируется. По мере возрастания поверхностной концентрации на поверхности остается все меньше свободных мест и скорость адсорбции замедляется; наоборот, по мере покрытия поверхности число десорбированных молекул возрастает. Адсорбционное равновесие наступает, когда число адсорбирующихся и десорбирующихся в единицу времени молекул становится равным. Именно из такой картины исходил Ленгмюр при выводе уравнения изотермы мономолекулярной адсорбции.

### **Терминология**

Следует различать термины "адсорбция" и "абсорбция". В отличие от адсорбции абсорбция представляет собой поглощение вещества не поверхностью, а всем объемом фазы. Примерами являются растворение газа в жидкости (например, морская и речная вода всегда содержит определенное количество кислорода, обеспечивающего жизнедеятельность животных и растительных организмов; соляная кислота образуется при абсорбции хлористого водорода в воде) или твердом теле, например, в металле (абсорбция водорода в палладии). Оба термина — адсорбция и абсорбция происходят от латинского слова *sorbeo*, которое означает "поглощаю", "втягиваю". Поэтому, когда не требуется различать характер поглощения поверхностный или объемный, или когда этот характер смешанный, или, наконец, он неизвестен — употребляют термин "сорбция".

Если хотят при этом указать характер поглощения, то употребляют термины "адсорбент" или "абсорбент". Поглощаемое вещество, находящееся в газовой среде, называют сорбтивом (соответственно, адсорбтивом или

абсорбтивом), в адсорбционной фазе сорбатом (соответственно, адсорбатом или абсорбатом).

### **Краткая историческая справка**

Явление адсорбции было открыто более 200 лет назад. В 1773 г. Фонтана во Франции наблюдал поглощение газов углем, а в 1785 г. Ловитц в России обнаружил поглощение углем органических веществ из растворов. Как и любая другая наука, адсорбция прошла длинный начальный путь накопления экспериментальных фактов, все более точных количественных измерений. Классические экспериментальные исследования адсорбции были проведены русским ученым Титовым. Только с начала нашего века, со времени блестящих работ американского ученого Ленгмюра, начинает создаваться теория этого явления. Однако первые обобщения носили феноменологический характер. В дальнейшем все более глубоко раскрывается физическая сущность этого явления.

### **Величина поверхности твердых тел**

Очевидно, что величина адсорбции при данных условиях тем больше, чем больше поверхность раздела фаз, в случае системы газ твердое тело — чем больше поверхность твердого тела. Поверхность, приходящаяся на 1 г сорбента, называется его удельной поверхностью. Какая это реально величина для твердых тел, окружающие нас массивные тела имеют очень маленькую поверхность. Представим себе твердое тело в виде кубика со стороной 1 см. Его поверхность будет всего  $6 \text{ см}^2$ , а при плотности  $\rho = 2 \text{ г/см}^3$  удельная поверхность  $A_{уд}$  составит  $3 \text{ см}^2/\text{г}$ , или  $0,0003 \text{ м}^2/\text{г}$ . Если сказать, что в природе и технике нередко встречаются адсорбенты с поверхностью в несколько сот квадратных метров на грамм, то в это трудно поверить. Однако подойти к представлению о такой поверхности довольно легко, последовательно разрезая кубик твердого тела на все более мелкие части. Если каждое ребро кубика разделить пополам и через точки деления разрезать его на 8 кубиков со стороной 0,5 см, то их поверхность будет уже  $12 \text{ см}^2 = 0,0012 \text{ м}^2$ , хотя масса осталась той же. Если нарезать мелкие кубики

со стороной 1 мм, то их получится 1000 штук с общей поверхностью  $60 \text{ см}^2 = 0,006 \text{ м}^2$ .

Существуют разные способы дробления твердых тел, однако проще мелкораздробленные или, как говорят, высокодисперсные вещества сразу получить в виде очень мелких частиц, например, методами коллоидно-химического осаждения. Естественно, что твердые тела, имеющие такую огромную поверхность, обладают очень большой адсорбционной способностью. Адсорбенты и катализаторы могут быть как высокодисперсными, так и грубодисперсными и, в соответствии с этим, их адсорбционная способность может изменяться на несколько порядков.

### **Адсорбционные явления в природе**

Де Бур указывает на очень важное следствие адсорбции, без которого жизнь на земле была бы невозможна. В соответствии с динамическим характером адсорбции и кинетической теорией газов ударяющиеся о поверхность земли молекулы воздуха имеют две возможности: либо отразиться от нее по законам отражения, либо остаться на какое-то время на поверхности и затем улететь в газовую фазу по направлению, не связанному с направлением удара, а зависящему от направления колебаний частиц поверхности, приведших к десорбции. Эта задержка на поверхности, как мы говорили, и представляет собой адсорбцию. Только в этом втором случае, по де Буру, и происходит теплообмен твердого тела с воздухом: если воздух имеет более высокую температуру, его молекулы отдают свою энергию твердому телу, если наоборот, то энергия твердого тела отдается покидающим его молекулам. Как известно, жизнь на земле обязана энергии солнечных лучей. Но эта энергия не нагревает непосредственно воздух, в котором мы живем. Тепло солнечных лучей, практически без нагревания промежуточной среды, поглощается громадной поверхностью материков и океана. При столкновении молекул воздуха с нагретой солнечной энергией поверхностью эти молекулы на короткое время задерживаются, т.е. адсорбируются на ней и успевают получить от нее некоторый запас энергии,

а затем покидают ее с более высокой температурой. Так происходит нагревание воздуха утром и днем. Наоборот, излучение в мировое пространство ночью охлаждает поверхность земли и океана. Молекулы нагретого за день воздуха, адсорбируясь на короткое время на поверхности, отдают ей часть своей энергии и уменьшают свою скорость, т.е. воздух ночью охлаждается. Эти процессы теплообмена происходят постоянно, регулируя условия среды обитания. Они имеют глобальный характер в отношении общего баланса энергии, получаемого землей. Однако местные условия, такие как экранирование поверхности облаками (уменьшающее нагрев земли днем и охлаждение радиацией ночью), перенос теплых или холодных воздушных масс, близость такого огромного аккумулятора тепла, как океан, вносят значительные коррективы в климат и погодные условия разных территорий. Это приводит к тому, что средняя температура воздуха, присущая данной широте, подвержена очень значительным колебаниям. Это обстоятельство не умаляет, тем не менее, главного регулирующего фактора условий земного существования — теплообмена воздух-поверхность земли, происходящего по механизму адсорбции. Де Бур считает, что роль адсорбции в такой теплопередаче значительно важнее для человека, чем все технические приложения, вместе взятые. Адсорбция играет важную роль в образовании дождя и снега. Капельки дождя и кристаллики снега образуются при конденсации паров воды. Но эта конденсация может быть затруднена, если нет зародышей конденсации. В этом случае, даже при многократном пересыщении, капли влаги и, значит, дождя не образуются. Роль зародышей конденсации выполняют твердые частицы земной или метеоритной пыли с адсорбированной на их поверхности водой. Тогда, при условии достаточного парциального давления водяного пара в атмосфере, на адсорбированной пленке воды происходит конденсация ее пара, образуются капли дождя или кристаллы снега, которые и выпадают на землю.

В некоторых случаях явление адсорбции может приносить человеку вред. В Англии, в крупных промышленных центрах сжигалось большое

количество низкосортного угля, содержащего серу. В результате, с одной стороны, образуется много дыма, т.е. взвешенных в воздухе мельчайших сажевых частиц, с другой стороны, сернистый газ. Специальными опытами установлено, что каждый в отдельности из этих двух компонентов практически безвреден в тех концентрациях, в каких они образуются. Но концентрация сернистого газа при адсорбции его на сажевых частицах возрастает во много раз. Вдыхаемые частицы дыма с адсорбированным на их поверхности сернистым газом оседают в верхних дыхательных путях, за счет влаги образуется кислота, травмирующая органы дыхания. За несколько декабрьских дней 1952 г. в Лондоне умерло от бронхиальных заболеваний около 4 тысяч человек. В результате принятых мер борьбы с дымом смертность в декабре 1962 г., т.е. через 10 лет, была снижена в 10 раз. Вряд ли кто-нибудь придает значение тому факту, что волокна нашей одежды имеют громадную поверхность порядка 200000 м<sup>2</sup>. Адсорбция атмосферной влаги увеличивает вес пряжи из различных материалов на 10-15%. Предприимчивые английские купцы, не имевшие понятия об адсорбции, тем не менее использовали этот факт, выдерживая свой товар перед продажей во влажной атмосфере, что и вынудило ввести строгую регламентацию содержания влаги. Адсорбция — десорбция паров воды нашей одеждой имеет важное тегорегулирующее значение. Если в сырой осенний день, выйдя из помещения в сухой одежде, вы не почувствуете сразу холода, то причина в том, что при адсорбции влаги на одежде происходит выделение тепла (в силу экзотермичности этого процесса), что дает возможность организму приспособиться к изменившемуся тепловому режиму. Если, наоборот, в морозный день на вас будет непросушенная одежда, то вы быстро замерзнете из-за двойного расхода тепла но поглощается при десорбции влаги в атмосферу и за счет теплоотдачи от тела в окружающую среду. Поэтому все хорошо знают житейское правило — в холодное время одежда должна быть сухой. В противоположность световым и звуковым восприятиям природа обоняния долгое время оставалась загадкой. Правда,

еще римский философ Тит Лукреций Кар высказал гениальные догадки, однако они были забыты. Довольно распространенной была гипотеза излучения, согласно которой пахучие вещества испускают и поглощают излучение с разной длиной волны. Носовые органы воспринимают это излучение и, передавая раздражение в мозг, создают ощущение определенного запаха. Однако было неясно, почему изомеры, имеющие совершенно одинаковый спектр поглощения, пахнут по-разному. По современным представлениям механизм обоняния в популярном изложении можно описать следующим образом. Органы обоняния представляют собой обонятельные волоски в верхней части каналов носа. На волосках имеются мельчайшие лунки, ячейки молекулярных размеров и различной формы. Молекулы пахучего вещества адсорбируются на поверхности лунок только в том случае, если есть геометрическое соответствие между формой лунок и формой молекулы (или соответствие электрических зарядов). Их адсорбция вызывает раздражение нервных окончаний, которое передается в мозг и создает ощущение определенного запаха. Если молекула способна адсорбироваться несколькими видами лунок, ощущение запаха является комбинацией раздражений, поступающих от различных лунок. Таким образом, ощущение запахов возникает в результате стереоспецифической адсорбции молекул пахучих веществ поверхностью органов обоняния. При создании этой теории были использованы модели лунок и модели молекул, а адсорбционная природа обоняния была доказана Монкрифом в опытах на овцах.

Приведенные выше примеры иллюстрируют широкое распространение в природе и в окружающей нас жизни адсорбционных явлений. Однако отношение человека к ним скорее можно назвать пассивным — они происходят сами собой, без его участия и требуется только учитывать их наличие, приспосабливаться к ним. Так, атмосферу городов нужно делать бездымной, одежду держать сухой и т.д. Активное воздействие на природные адсорбционные процессы только начинается. Уже искусственно вызывают

дождь внесением в атмосферу аэрозолей — мельчайших взвешенных частиц путем "расстрела" облаков из орудий.

### **Адсорбционные явления в технике**

Технические приложения адсорбции в настоящее время многообразны. Очень широко распространено использование адсорбции для процессов очистки. Еще в древнее время уголь применяли для очистки вина. В первую мировую войну Н.Д. Зелинский предложил использовать поглощение газов углем для защиты солдат русской армии от отравляющих веществ, примененных на фронте немцами. В настоящее время противогаз настолько усовершенствован, что он практически полностью защищает от всех известных отравляющих веществ. В мирной жизни он используется для защиты человека во вредных химических производствах. Разделение веществ на основе их различной адсорбируемости широко используется в настоящее время как в промышленности, так и для аналитических целей. Осушка газов происходит за счет адсорбции воды из потока газа, молекулы которого практически не адсорбируются при комнатной температуре. Для этого используются силикагели, оксид алюминия, цеолиты. Технические масла, в частности, трансформаторное, осветляются с помощью древесного угля или отбеливающей глины. Сахарный сироп на сахарных заводах также осветляется углем. В том и в другом случае происходит адсорбция примесей. Смеси газов и паров или смеси жидкостей в настоящее время эффективно разделяют на основе различной адсорбируемости компонентов смеси. Сильно адсорбирующийся компонент остается на адсорбенте в адсорбционной колонке, слабо адсорбирующийся проходит через нее. Рассмотрим пример промышленного применения адсорбции для регенерации летучих растворителей. Органические растворители очень широко применяются в самых различных производствах, например, при получении пластических масс, прорезиненных тканей, лаков и красок, в процессах окраски и пропитки. Во всех этих процессах происходит испарение растворителя и в больших производствах его расход может достигать многих

сотен тонн. Так, при производстве прорезиненных тканей на тканевую основу наносится около десяти слоев резинового клея, в котором 85 % составляет растворитель — бензин. После нанесения каждого слоя бензин испаряют сушкой над горячей плитой. Для улавливания паров бензина над плитами устанавливают вытяжные колпаки, соединенные вентиляционной системой с рекуперационной установкой.

Воздух с парами бензина проходит через адсорбер, наполненный силикагелем. Пары бензина адсорбируются на нем. После адсорбционного насыщения поток смеси переводят на второй адсорбер, а первый продувают горячим водяным паром. Смесь паров воды и бензина конденсируется в холодильнике и затем разделяется на сепараторе на основе разности их плотностей. Очень широко применяется в настоящее время разделение газовых смесей с помощью газовой хроматографии для аналитических целей. Проба анализируемой смеси, введенная в проходящий через адсорбционную колонку газ-носитель, сначала полностью адсорбируется на адсорбенте. Непрерывно идущий через колонку газ-носитель затем поочередно вымывает из нее компоненты смеси в порядке возрастания их адсорбируемости.

Сначала выходит наименее удерживаемый компонент, затем более прочно удерживаемый и так далее. Соответственно на хроматограмме записываются последовательно один за другим пики.

## **1.2. Активированный уголь: сырье, состав, структура, применение**

### **Сырье и химический состав**

Активированный (или активный) уголь (от лат. *carbo activatus*) — это адсорбент - вещество с высоко развитой пористой структурой, которое получают из различных углеродсодержащих материалов органического происхождения, таких как древесный уголь, каменноугольный кокс, нефтяной кокс, скорлупа кокоса, грецкого ореха, косточки абрикоса, маслины и других плодовых культур. Наилучшим по качеству очистки и сроку службы считается активированный уголь (карболен), изготовленный из

скорлупы кокоса, а благодаря высокой прочности его можно многократно регенерировать.

Активированный уголь с точки зрения химии – это одна из форм углерода с несовершенной структурой, практически не содержащая примесей. Активированный уголь на 87-97 % по массе состоит из углерода, также может содержать водород, кислород, азот, серу и другие вещества. По своему химическому составу активированный уголь сходен с графитом, материалом, используемым, в том числе в обычных карандашах. Активный уголь, алмаз, графит – это все различные формы углерода, практически не содержащие примесей. По своим структурным характеристикам активные угли относятся к группе микрокристаллических разновидностей углерода - это графитовые кристаллиты, состоящие из плоскостей протяженностью 2-3 нм, которые в свою очередь образованы гексагональными кольцами. Однако типичная для графита ориентация отдельных плоскостей решетки относительно друг друга в активных углях нарушена - слои беспорядочно сдвинуты и не совпадают в направлении, перпендикулярном их плоскости. Кроме графитовых кристаллитов активированные угли содержат от одной до двух третей аморфного углерода, наряду с этим присутствуют гетероатомы. Неоднородная масса, состоящая из кристаллитов графита и аморфного углерода, определяет своеобразную пористую структуру активированных углей, а также их адсорбционные и физико-механические свойства. Наличие химически связанного кислорода в структуре активных углей, образующего поверхностные химические соединения основного или кислого характера, значительно влияет на их адсорбционные свойства. Зольность активного угля может составлять 1-15 %, иногда его обеззоливают до 0,1-0,2 %.

### **Структура**

Активный уголь имеет огромное количество пор и поэтому обладает очень большой поверхностью, вследствие чего обладает высокой адсорбцией (1 г активного угля, в зависимости от технологии изготовления имеет поверхность от 500 до 1500 м<sup>2</sup>). Именно высокий уровень пористости делает

активированный уголь «активированным». Увеличение пористости активного угля происходит во время специальной обработки – активации, которая значительно увеличивает адсорбирующую поверхность.

В активированных углях различают макро-, мезо- и микро- поры. В зависимости от размеров молекул, которые нужно удержать на поверхности угля, должен изготавливаться уголь с разными соотношениями размеров пор. Поры в активном угле классифицируют по их линейным размерам -  $X$  (полуширина - для щелевидной модели пор, радиус - для цилиндрической или сферической):

$X \leq 0,6-0,7$  нм - микропоры;

$0,6-0,7 < X < 1,5-1,6$  нм - супер- микропоры;

$1,5-1,6 < X < 100-200$  нм - мезопоры;

$X > 100-200$  нм - макропоры.

Для адсорбции в микропорах (удельный объем  $0,2-0,6$  см<sup>3</sup>/г и  $800-1000$  м<sup>2</sup>/г), соизмеримых по размерам с адсорбируемыми молекулами, характерен главным образом механизм объемного заполнения. Аналогично происходит адсорбция также в супермикропорах (удельный объем  $0,15-0,2$  см<sup>3</sup>/г) - промежуточные области между микропорами и мезопорами. В этой области свойства микропор постепенно вырождаются, свойства мезопор проявляются. Механизм адсорбции в мезопорах заключается в последовательном образовании адсорбционных слоев (полимолекулярная адсорбция), которое завершается заполнением пор по механизму капиллярной конденсации. У обычных активных углей удельный объем мезопор составляет  $0,02-0,10$  см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность  $20-70$  м<sup>2</sup>/г; однако у некоторых активных углей (например, осветляющих) эти показатели могут достигать соответственно  $0,7$  см<sup>3</sup>/г и  $200-450$  м<sup>2</sup>/г. Макропоры (удельный объем и поверхность соответственно  $0,2-0,8$  см<sup>3</sup>/г и  $0,5-2,0$  м<sup>2</sup>/г) служат транспортными каналами, подводщими молекулы поглощаемых веществ к адсорбционному пространству гранул активированного угля. Микро- и мезопоры составляют наибольшую часть поверхности активированных

углей, соответственно, именно они вносят наибольший вклад в их адсорбционные свойства. Микропоры особенно хорошо подходят для адсорбции молекул небольшого размера, а мезопоры - для адсорбции более крупных органических молекул. Определяющее влияние на структуру пор активированных углей оказывают исходное сырье, из которого их получают. Активные угли на основе скорлупы кокоса характеризуются большей долей микропор, а активированные угли на основе каменного угля - большей долей мезопор. Большая доля макропор характерна для активированных углей на основе древесины. В активном угле как правило существуют все разновидности пор, и дифференциальная кривая распределения их объема по размерам имеет 2-3 максимума. В зависимости от степени развития супермикропор различают активные угли с узким распределением (эти поры практически отсутствуют) и широким (существенно развиты).

В порах активного угля существует межмолекулярное притяжение, которое приводит к возникновению адсорбционных сил (Ван-дер-Ваальсовы силы), которые по своей природе сродни силе гравитации с той лишь разницей, что действуют они на молекулярном, а не на астрономическом уровне. Эти силы вызывают реакцию, подобную реакции осаждения, при которой адсорбируемые вещества могут быть удалены из водных или газовых потоков. Молекулы удаляемых загрязнителей удерживаются на поверхности активированного угля межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса. Таким образом, активированные угли удаляют загрязнители из очищаемых веществ (в отличие, например, от обесцвечивания, когда молекулы цветных примесей не удаляются, а химически превращаются в бесцветные молекулы). Химические реакции также могут возникать между адсорбируемыми веществами и поверхностью активированного угля. Эти процессы называются химической адсорбцией или хемосорбцией, однако в основном процесс физической адсорбции происходит при взаимодействии активированного угля и адсорбируемого вещества. Хемосорбция широко применяется в промышленности для очистки газов, дегазации, разделения

металлов, а также в научных исследованиях. Физическая адсорбция обратима, то есть адсорбируемые вещества могут быть отделены от поверхности и возвращены в их первоначальное состояние при определенных условиях. При хемосорбции, адсорбируемое вещество связано с поверхностью посредством химических связей, изменяя его химические свойства. Хемосорбция не обратима.

Некоторые вещества слабо адсорбируются на поверхности обычных активированных углей. К числу таких веществ относятся аммиак, диоксид серы, пары ртути, сероводород, формальдегид, хлор и цианистый водород. Для эффективного удаления таких веществ используются активные угли, импрегнированные специальными химическими реагентами. Импрегнированные активированные угли используются в специализированных областях применения воздухо- и водоочистки, в респираторах, для военных целей, в атомной промышленности и др.

### **Производство**

Для производства активированного угля используют печи различного типа и конструкции. Наибольшее распространение получили: многополочные, шахтные, горизонтальные и вертикальные роторные печи, а также реакторы с кипящим слоем. Основные свойства активных углей и прежде всего пористая структура определяются видом исходного углеродсодержащего сырья и способом его переработки. Сначала углеродсодержащее сырье измельчают до размера частиц 3-5 см, затем подвергают карбонизации (пиролизу) - обжигу при высокой температуре в инертной атмосфере без доступа воздуха для удаления летучих веществ. На стадии карбонизации формируется каркас будущего активного угля - первичная пористость и прочность.

Однако, полученный карбонизированный уголь (карбонизат) обладает плохими адсорбционными свойствами, поскольку размеры его пор невелики и внутренняя площадь поверхности очень мала. Поэтому карбонизат подвергают активации для получения специфической структуры пор и

улучшения адсорбционных свойств. Сущность процесса активации состоит во вскрытии пор, находящихся в углеродном материале в закрытом состоянии. Это делается либо термохимически: предварительно материал пропитывают раствором хлорида цинка  $ZnCl_2$ , карбоната калия  $K_2CO_3$  или некоторыми другими соединениями и нагревают до  $400-600^\circ C$  без доступа воздуха, либо, наиболее распространенным путем обработки - перегретым паром или углекислым газом  $CO_2$  или их смесью при температуре  $700-900^\circ C$  в строго контролируемых условиях. Активация водяным паром представляет собой окисление карбонизованных продуктов до газообразных в соответствии с реакцией -  $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$ ; или при избытке водяного пара -  $C+2H_2O \rightarrow CO_2+2H_2$ . Широко распространен прием подачи в аппарат для активации одновременно с насыщенным паром ограниченного количества воздуха. Часть угля сгорает и в реакционном пространстве достигается необходимая температура. Выход активного угля в этом варианте процесса заметно снижается. Также активный уголь получают термическим разложением синтетических полимеров (например, поливинилиденхлорида).

Активация водяным паром позволяет получать угли с внутренней площадью поверхности до  $1500 \text{ м}^2$  на грамм угля. Благодаря этой огромной площади поверхности, активированные угли являются прекрасными адсорбентами. Тем не менее, не вся эта площадь может быть доступна для адсорбции, поскольку крупные молекулы адсорбируемых веществ не могут проникать в поры малого размера. В процессе активации развивается необходимая пористость и удельная поверхность, происходит значительное уменьшение массы твердого вещества, именуемое обгаром.

В результате термохимической активации образуется грубопористый активированный уголь, который применяется для обесцвечивания. В результате паровой активации образуется мелкопористый активированный уголь, применяемый для очистки.

Далее активированный уголь охлаждают и подвергают предварительной сортировке и рассеву, где отсеивается шлам, затем в зависимости от

необходимости получения заданных параметров, активированный уголь подвергают дополнительной обработке: отмывка кислотой, импрегнирование (пропитка различными химическими веществами), измельчение и сушка. После чего активированный уголь упаковывают в промышленную упаковку: мешки или биг-бэги.

### **Классификация**

Активированный уголь классифицируется по типу сырья, из которого он изготовлен (каменный уголь, древесина, кокос и т. д.), по способу активации (термохимическая и паровая), по назначению (газовые, рекуперационные, осветляющие и угли-носители катализаторов-химосорбентов), а также по форме выпуска. В настоящее время активированный уголь, в основном выпускается в следующих формах:

- порошок активный уголь;
- гранулированный (дробленый, частицы неправильной формы) активный уголь;
- формованный активный уголь;
- экструдированный (цилиндрические гранулы) активный уголь;
- ткань, пропитанная активным углем.

Порошковый активированный уголь имеет частицы размером менее 0,1 мм (более чем 90 % общего состава). Порошковый уголь используется для промышленной очистки жидкостей, включая очистку хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод. После адсорбции порошок уголь должен быть отделен от очищаемых жидкостей посредством фильтрации.

Гранулированный активированный уголь частицы размером от 0,1 до 5 мм (более чем 90 % состава). Гранулированный активный уголь используется для очистки жидкостей, в основном для очистки воды. При очистке жидкостей активный уголь помещается в фильтры или адсорберы. Активные угли с более крупными частицами (2-5 мм) используются для очистки воздуха и других газов.

Формованный активированный уголь – это активированный уголь в форме различных геометрических фигур, в зависимости от области применения (цилиндры, таблетки, брикеты и т. д.). Формованный уголь используется для очистки различных газов и воздуха. При очистке газов активный уголь также помещается в фильтры или адсорберы.

Экструдированный уголь выпускается с частицами в форме цилиндров диаметром от 0,8 до 5 мм, как правило, импрегнируется (пропитывается) специальными химическими веществами и применяется в катализе.

Ткани, пропитанные углем выпускается различных форм и размеров, наиболее часто применяются для очистки газов и воздуха, например в автомобильных воздушных фильтрах.

### **Основные характеристики**

Гранулометрический размер (гранулометрия) - размер основной части гранул активного угля. Единица измерения: миллиметры (мм), mesh USS (американская) и mesh BSS (английская).

Насыпная плотность - масса материала, заполняющего единицу объема под действием собственного веса. Единица измерения - грамм на сантиметр кубический (г/см<sup>3</sup>).

Площадь поверхности - площадь поверхности твердого тела отнесенная к его массе. Единица измерения - квадратный метр к грамму угля (м<sup>2</sup>/г).

Твердость (или прочность) - все производители и потребители активированного угля пользуются значительно различающимися методиками определения прочности. Большинство методик основаны на следующем принципе: проба активированного угля подвергается воздействию механической нагрузки, а мерой прочности служит количество образующихся при разрушении угля мелкой фракции или измельчение среднего размера. За меру прочности принимают количество не разрушенного угля в процентах (%).

Влажность - количество влаги, содержащееся в активном угле. Единица измерения – проценты (%).

Зольность - количество золы (иногда считается только водорастворимая) в активном угле. Единица измерения – проценты (%).

pH водной вытяжки - значение pH водного раствора после кипячения в нем навески активного угля.

Защитное действие - измерение времени адсорбции углем определенного газа до начала пропускания минимальных концентраций газа слоем активированного угля. Данный тест применяют для углей используемых для очистки воздуха. Чаще всего активный уголь тестируется по бензолу или четыреххлористому углероду (он же тетрахлорметан  $CCl_4$ ).

СТС адсорбция (адсорбция по четыреххлористому углероду) - через объем активированного угля пропускают четыреххлористый углерод, насыщение происходит до постоянной массы, далее получают количество адсорбированного пара, отнесенное к навеске угля в процентах (%).

Йодный индекс (адсорбция йода, йодное число) - количество йода в миллиграммах, которое может адсорбировать 1 грамм активированного угля, в порошкообразной форме из разбавленного водного раствора. Единица измерения – мг/г.

Адсорбция по метиленовому голубому - количество миллиграммов метиленового голубого, поглощаемое одним граммом активированного угля из водного раствора. Единица измерения – мг/г.

Обесцвечивание мелассы (мелассовое число или индекс, показатель по мелассе) - количество активированного угля в миллиграммах необходимое для 50 %-го осветления стандартного раствора мелассы.

### **Области применения**

Активированный уголь хорошо адсорбирует органические, высокомолекулярные вещества с неполярной структурой, например: растворители (хлорируемые углеводороды), красители, нефть и т.д. Возможности адсорбции увеличиваются с уменьшением растворимости в воде, с большей неполярностью структуры и увеличением молекулярной массы. Активированные угли хорошо адсорбируют пары веществ со

сравнительно высокими температурами кипения (например, бензол С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub>), хуже - летучие соединения (например, аммиак NH<sub>3</sub>). При относительных давлениях пара  $p_p/p_{нас}$  менее 0,10-0,25 ( $p_p$  - равновесное давление адсорбируемого вещества,  $p_{нас}$  - давление насыщенного пара) активный уголь незначительно поглощает водяные пары. Однако при  $p_p/p_{нас}$  более 0,3-0,4 наблюдается заметная адсорбция, а в случае  $p_p/p_{нас} = 1$  практически все микропоры заполнены водяными парами. Поэтому их наличие может осложнить поглощение целевого вещества.

Активированный уголь широко применяют как адсорбент, поглощающий пары из газовых выбросов (например, при очистке воздуха от сероуглерода CS<sub>2</sub>), улавливания паров летучих растворителей с целью их рекуперации, для очистки водных растворов (например, сахарных сиропов и спиртных напитков), питьевой и сточных вод, в противогазах, в вакуумной технике, например для создания сорбционных насосов, в газоадсорбционной хроматографии, для заполнения запахопоглотителей в холодильниках, очистки крови, поглощения вредных веществ из желудочно-кишечного тракта и др. Активный уголь также может, является носителем каталитических добавок и катализатором полимеризации. Для придания активному углю каталитических свойств в макро- и мезопоры вносят специальные добавки.

С развитием промышленного производства активного угля, применение этого продукта неуклонно возрастает. В настоящее время активированный уголь используется во многих процессах очистки воды, пищевой промышленности, в процессах химических технологий. Кроме того, очистка отходящих газов и сточных вод основана главным образом на адсорбции активированным углем. А с развитием атомных технологий, активированный уголь является основным адсорбентом радиоактивных газов и сточных вод на атомных электростанциях. В 20 веке применение активированного угля появилось в сложных медицинских процессах, например, гемофильтрация

(очистка крови на активированном угле). Активированный уголь применяется:

- для водоподготовки (очистка воды от диоксинов и ксенобиотиков, углевание);

- в пищевой промышленности при производстве ликероводочных, слабоалкогольных напитков и пива, осветление вин, при производстве сигаретных фильтров, очистка углекислоты в производстве газированных напитков, очистка крахмалопаточных растворов, сахарных сиропов, глюкозы и ксилита, осветление и дезодорация масел и жиров, при производстве лимонной, молочной и других кислот;

- в химической, нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности для осветления пластификатов, в качестве носителя катализаторов, при производстве минеральных масел, химических реактивов и лакокрасочных материалов, в производстве каучука, в производстве химических волокон, для очистки аминовых растворов, для рекуперации паров органических растворителей;

- в природоохранной экологической деятельности для очистки промышленных стоков, для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов, для очистки дымовых газов на мусоросжигательных заводах, для очистки вентиляционных газовоздушных выбросов;

- в горнодобывающей и металлургической промышленности для изготовления электродов, для флотации руд полезных ископаемых, для извлечения золота из растворов и пульп в золотодобывающей промышленности;

- в топливно-энергетической промышленности для очистки парового конденсата и котловых вод;

- в фармацевтической промышленности для очистки растворов при изготовлении медицинских препаратов, при производстве угольных таблеток, антибиотиков, кровезаменителей, таблеток «Аллохол»;

- в медицине для очистки организмов животных и людей от токсинов, бактерий, при очистке крови;
- в производстве средств индивидуальной защиты (противогазы, респираторы и т. д.);
- в атомной промышленности;
- для очистки воды в плавательных бассейнах и аквариумах.

Вода классифицируется как сточная, грунтовая и питьевая. Характерной особенностью этой классификации является концентрация загрязнителей, которые могут быть растворителями, пестицидами и/или галогеноуглеводородами, типа хлорированных углеводородов. Различают следующие диапазоны концентрации, в зависимости от растворимости:

10-350 г/литр для питьевой воды,

10-1000 г/литр для грунтовых вод,

10-2000 г/литр для сточных вод.

Водная обработка бассейнов не соответствует этой классификации, так как здесь мы имеем дело с дехлорированием и деозонированием, а не с чистым адсорбционным удалением загрязнителя. Дехлорирование и деозонирование эффективно применяется при обработке воды плавательных бассейнов с применением активированного угля из кокосовой скорлупы, который имеет преимущества из-за большой адсорбционной поверхности и поэтому имеет превосходный дехлорирующий эффект с высокой плотностью. Высокая плотность позволяет обратному потоку, не вымывать активированный уголь из фильтра.

Гранулированный активированный уголь применяется в неподвижных стационарных адсорбционных системах. Загрязненная вода течет через постоянный слой активированного угля (главным образом сверху вниз). Для свободного функционирования этой адсорбционной системы вода должна быть свободна от любых твердых частиц. Это можно гарантировать соответствующей предобработкой (например, посредством песочного

фильтра). Частицы, которые попадают в неподвижный фильтр, могут быть удалены встречным потоком адсорбционной системы.

При многих производственных процессах испускаются вредные газы. Эти ядовитые вещества не должны выделяться в воздух. Наиболее часто встречающиеся в воздухе ядовитые вещества - растворители, которые являются необходимыми для производства материалов повседневного спроса. Для разделения растворителей (главным образом углеводородов, типа хлорированных углеводородов), активированный уголь может успешно применяться из-за его водоотталкивающих свойств.

Воздушная очистка подразделяется на воздушную очистку загрязненного воздуха и восстановление растворителей в соответствии с количеством и концентрацией загрязнителя в воздухе. При высокой концентрации, дешевле восстанавливать растворители из активированного углерода (например, посредством пара). Но если ядовитые вещества существуют при очень низкой концентрации или в смеси, которая не может быть многократно использована, применяется формованный активированный уголь одноразового использования. Формованный активированный уголь применяется в неподвижных адсорбционных системах. Загрязненные вентиляционные струи через постоянный слой угля проходят в одном направлении (главным образом снизу вверх).

Одна из основных областей применения импрегнированного активированного угля - очистка газов и воздуха. Загрязненный воздух в результате многих технических процессов содержит ядовитые вещества, которые не могут быть полностью удалены посредством обычного активированного угля. Эти ядовитые вещества, главным образом - неорганические или нестабильные, полярные вещества, могут быть очень ядовитыми даже при небольшой концентрации. В этом случае применяется импрегнированный активный уголь. Иногда различными промежуточными химическими реакциями между компонентом загрязнителя и активным веществом в активированном угле, загрязнитель может быть полностью

удален из загрязненного воздуха. Импрегнируют (пропитывают) активированные угли серебром (для очистки питьевой воды), йодом (для очистки от двуокиси серы), серой (для очистки от ртути), щелочью (для очистки от газообразных кислот и газов - хлор, двуокись серы, двуокись азота и т. д.), кислотой (для очистки от газообразных щелочей и аммиака).

### **Регенерация**

Так как адсорбция - обратимый процесс и не изменяет поверхностный или химический состав активированного угля, загрязнители могут быть удалены из активного угля посредством десорбции (выделение адсорбированных веществ). Сила Ван-дер-Вальса, которая является главной движущей силой в адсорбции, ослабляется, поэтому для того, чтобы загрязнитель мог быть удален с поверхности угля, применяются три технических метода:

Метод температурных колебаний: эффект силы Ван-дер-Вальса уменьшается, при увеличении температуры. Температура увеличивается за счет горячего потока азота или увеличения давления пара при температуре 110-160°C.

Метод колебания давления: при уменьшении парциального давления, эффект силы Ван-Дер-Вальса уменьшается.

Экстракция - десорбция в жидких фазах. Адсорбированные вещества удаляются химически.

Все эти методы имеют неудобства, так как адсорбированные вещества не могут быть полностью удалены с поверхности угля. Значительное количество загрязнителя остается в порах активированного угля. При использовании паровой регенерации, 1/3 часть всех адсорбированных веществ, все еще остается в активированном угле.

Под химической регенерацией понимают обработку сорбента жидкими или газообразными органическими или неорганическими реагентами при температуре, как правило, не выше 100°C. Химически регенерируют как углеродные, так и не углеродные сорбенты. В результате этой обработки

сорбат либо десорбируется без изменений, либо десорбируются продукты его взаимодействия с регенерирующим агентом. Химическая регенерация часто протекает непосредственно в адсорбционном аппарате. Большинство методов химической регенерации узко специализированы для сорбатов определенного типа.

Низкотемпературная термическая регенерация - это обработка сорбента паром или газом при 100-400°C. Процедура эта достаточно проста и во многих случаях ее ведут непосредственно в адсорберах. Водяной пар вследствие высокой энтальпии чаще других используют для низкотемпературной термической регенерации. Он безопасен и доступен в производстве.

Химическая регенерация и низкотемпературная термическая регенерация не обеспечивает полного восстановления адсорбционных углей. Термическая регенерация процесс весьма сложный, многостадийный, затрагивающий не только сорбат, но и сам сорбент. Термическая регенерация приближена к технологии получения активных углей. При карбонизации сорбатов различного типа на угле большая часть примесей разлагается при 200-350°C, а при 400°C обычно разрушается около половины всего адсорбата. CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> - основные продукты разложения органического сорбата выделяются при нагревании до 350 - 600°C. В теории стоимость такой регенерации составляет 50 % стоимости нового активного угля. Это говорит о необходимости продолжения поиска и разработки новых высокоэффективных методов регенерации сорбентов.

Реактивация - полная регенерация активированного углерода посредством пара при температуре 600°C. Загрязнитель сжигается при этой температуре, не сжигая уголь. Это возможно из-за низкой концентрации кислорода и присутствия значительного количества пара. Водяной пар выборочно реагирует с адсорбированной органикой, проявляющей высокую реактивность в воде при этих высоких температурах, при этом происходит полное сгорание. Однако при этом нельзя избежать минимального сгорания

угля. Эта потеря должна быть компенсирована новым углем. После реактивации часто происходит так, что активированный уголь показывает большую внутреннюю поверхность и более высокую реактивность, чем оригинальный уголь. Эти факты обусловлены формированием дополнительных пор и коксуемых загрязнителей в активированном угле. Структура пор также изменяется – происходит их увеличение. Реактивация выполняется в печи для реактивации. Есть три типа печей: ротационные, шахтные и печи с изменяемым газовым потоком. Печь с изменяемым газовым потоком имеет преимущества из-за низких потерь при сгорании и трении. Активированный уголь загружается в поток воздуха и при этом газы сгорания могут быть унесены вверх через решетку. Активированный уголь частично становится текучим благодаря интенсивному газовому потоку. Газы также транспортируют продукты сгорания при реактивации из активированного угля в камеру дожигания. Воздух добавляется в дожигатель, таким образом газы, которые не были полностью воспламенены, могут теперь быть сожжены. Температура увеличивается приблизительно до 1200°C. После сгорания газ течет к газовому моечному аппарату, в котором газ охлаждается до температуры между 50-100°C в результате охлаждения водой и воздухом. В этой камере соляная кислота, которая образуется адсорбированными хлоруглеводородами из очищенного активированного угля, нейтрализуется гидроксидом натрия. Благодаря высокой температуре и быстрому охлаждению не происходит образования ядовитых газов (типа диоксинов и фуранов).

### **История**

Наиболее раннее из исторических упоминаний об использовании углей, относится к Древней Индии, где в санскритских писаниях говорилось, что питьевую воду необходимо предварительно пропускать через уголь, выдерживать в медных сосудах и подвергать действию солнечных лучей.

Уникальные и полезные свойства углей были известны также и в Древнем Египте, где древесный уголь использовали в медицинских целях

уже за 1500 лет до н.э. Древние римляне также пользовались углем для очистки питьевой воды, пива и вина.

В конце 18-го века ученые знали, что карболен способен поглощать различные газы, пары и растворенные вещества. В обыденной жизни люди наблюдали: если при кипячении воды в кастрюлю, где перед этим варили обед, бросить несколько древесных угольков, то привкус и запах пищи исчезают. Со временем активированный уголь стали использовать для очистки сахара, для улавливания бензина в природных газах, при крашении тканей, дублении кожи.

В 1773 году немецкий химик Карл Шееле сообщал об адсорбции газов на древесном угле. Позже было установлено, что древесный уголь может также обесцвечивать жидкости.

В 1785 году Санкт-Петербургский аптекарь Ловиц Т. Е., впоследствии ставший академиком, впервые обратил внимание на способность активированного угля очищать спирт. В результате многократных опытов он установил, что даже простое встряхивание вина с угольным порошком позволяет получить намного более чистый и качественный напиток.

В 1794 году древесный уголь был впервые применен на английском сахарном заводе.

В 1808 году древесный уголь впервые применили во Франции для осветления сахарного сиропа.

В 1811 году при приготовлении черного сапожного крема была обнаружена обесцвечивающая способность костяного угля.

В 1830 году один аптекарь, проводя на себе опыт, принял внутрь грамм стрихнина и остался жив, потому что одновременно проглотил 15 граммов активированного угля, который адсорбировал этот сильный яд.

В 1915 году первый, в мире фильтрующий угольный противогаз был изобретен в России русским ученым Николаем Дмитриевичем Зелинским. В 1916 году был принят на вооружение армий Антанты. Основным сорбирующим материалом в нём был активированный уголь.

Промышленное производство активированного угля началось в начале 20 века. В 1909 году в Европе была выпущена первая партия порошкового активного угля.

Во времена первой мировой войны был впервые применен активный уголь из скорлупы кокосового ореха в качестве адсорбента в противогазных масках.

В настоящее время активированные угли являются одними из лучших фильтрующих материалов.

### **1.3. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях**

В связи с экологической напряженностью проблема получения и поиска новых сорбентов, так же как и разработка новых сорбционных технологий, является актуальной. Особый интерес представляют многотоннажные производства, такие как, например, лесоперерабатывающая и лесохимическая промышленности. Последнее объясняется двумя причинами. С одной стороны, технологии этих производств обременены значительными отходами. С другой – древесина и ее компоненты, природные соединения являются сырьем для получения сорбентов, причем уникальным сорбентом является древесный активированный уголь. Промышленное применение активированных углей рассмотрено в монографии [1]. Структура потребления активированных угольных материалов, по данным исследования [2], характеризуется следующими показателями (%): Производство пищевых продуктов 42,6 Технологическое использование 38,0 Охрана окружающей среды 10,0 Очистка питьевой воды 4,7 Производство медицинских препаратов, гемо- и энтеросорбентов 4,7 Как видно из этих данных, на решение экологических проблем тратится значительная часть активированных угольных материалов. В обзоре [3] рассмотрены области использования древесного угля. При этом обращается внимание на то, что в промышленности древесный уголь используется в процессах производства

железа и ферросплавов, процессах извлечения золота и ряда цветных металлов. Древесный уголь используется в фармацевтике, химическом синтезе, аналитической химии, очистке жидкостей и газов от токсичных веществ и др. Опубликован ряд работ, касающихся общих проблем производства активированного угля. Состояние и перспективы развития производства активированного угля рассмотрены в обзоре [4]. Приведен анализ современного состояния мирового и отечественного производства активированного угля, показана перспектива развития технологии активации древесины угля. В работе [5] рассмотрены возможности организации производства древесного угля в современной экономической обстановке. Определены условия, делающие производство рентабельным. Предложены критерии, характеризующие установки, соответствующие этим условиям. Статья содержит в качестве примера соблюдение этих условий, описание установки, разработанной авторами. Предпринята попытка привязать технологию производства активных углей к существующим технологическим процессам делигнификации и гидролиза древесного сырья [6]. Для этого технические нелигнины смешиваются с реагентами, используемыми на предприятиях химической переработки древесины. Полученная смесь подвергается термической переработке в режиме пиролиза (альтернатива существующему сжиганию). Науглероженный материал промывается водой с целью регенерации химикатов и снижения зольности угля. Уголь высушивается и используется как товарный продукт. В работе [7] описано математическое моделирование стадии карбонизации при производстве активных углей из отходов древесины. Определены физико-химические константы реакции карбонизации, разработана математическая модель реакции карбонизации. В настоящее время сырьем для получения углей БАУ (уголь активированный древесный дробленый, ГОСТ 6217-74) служит древесный уголь марки А, получаемый из твердых лиственных пород деревьев, преимущественно из березы. В России основной объем древесного угля производят из смеси лиственных пород древесины, причем твердые

породы (бук, дуб, вяз) в сырье практически отсутствуют. В этой связи существует проблема как с сырьем в производстве древесного угля, который необходим для получения активных углей, так и с увеличением выпуска древесного и активированного угля [8]. Эта проблема решена в ряде работ путем расширения сырьевой базы и переработки растительного сырья различного вида, утилизацией лесомеханических и лесохимических отходов, совершенствованием технологических процессов и созданием аппаратуры для ее реализации. В соответствии с принятой технологией в производстве углеродных адсорбентов используется парогазовая активация углеродсодержащего сырья, которая включает две стадии, пиролиз и карбонизацию сырья с образованием пористого науглероженного материала. Затем производится активирование последнего окислителем при высокой температуре. В качестве окислителя чаще всего используется пар [9]. В этой связи сложная двухстадийная технология не позволяет получать древесный активный уголь с выходом более 15%. Поэтому одним из направлений совершенствования технологии получения активированных углей является совмещение термохимического процесса пиролиза и активирования водяным паром. В работе [10] изучено формирование пористой и надмолекулярной структуры активных углей в совмещенном процессе пиролиза-активации технических лигносульфонатов на натриевом основании. Установлены основные закономерности процесса, которые заключаются в том, что первичная пористая структура активных углей формируется на стадии карбонизации лигносульфоната, тогда как парогазовая обработка необходима для раскрытия сформировавшихся пор, что обеспечивает доступ к ним молекул – адсорбтивов. В процессе пиролиза-активации лигносульфонатов формируется развитая щелевидная пористая структура угля, включающая микропоры полушириной 0,50-0,64 нм. Соединения натрия, образующиеся при восстановлении сульфита натрия, могут участвовать в токохимических процессах образования микропор. Разработана технология одностадийного получения активных углей из

различных видов углеродсодержащего сырья: бурых углей, смешанной лиственной древесины, отходов лесопереработки (щепа, кора) и лесопиления (древесный опил) без разделения по видам древесины, гидролизного лигнина и др. Процесс осуществляется путем пиролиза и активации в аппаратах кипящего слоя [11–14]. Предложена конструкция аппарата, обеспечивающая фонтанирование слоя. Из некондиционной древесины и древесных отходов получены активные угли, не уступающие по основным нормируемым параметрам древесным углем типа БАУ и БАУ-МФ. Разработана оригинальная технология и аппаратура совмещенного способа пиролиза древесины и активации угля [15–18], которая отличается особой организацией движения парогазовых потоков, пиролиза и активации. Последнее обеспечивает более полное использование газообразного активирующего агента и тепла процесса. Строение аппарата исключает использование перемешивающих устройств. Аппарат характеризуется малой металлоемкостью, компактностью и малым потреблением энергии. Все это позволяет аппарат перемещать с одного места на другое, учитывая наличие сырья. Разработанная технология и аппаратура к ней предусматривают использование широких видов сырья для получения активных углей: лесосечных отходов хвойных и лиственных пород древесины, гидролизного лигнина, гранул из древесной пыли, бамбука, скорлупы кокосовых орехов, фруктовых косточек и других материалов. Идея реализации совмещенных процессов при получении активных углей эксплуатируется в ряде работ. Предложена новая технология получения древесных активных углей методом совмещенного пиролиза – парогазовой активации с применением переменного электрического тока. Исследованы пути направленного регулирования параметров пористой структуры и адсорбционных свойств древесных активных углей [19]. Описан способ получения древесного угля из свежесрубленной древесины в совмещенном процессе [20]. Способ включает сушку и пиролиз древесины путем нагрева газообразным теплоносителем. Отвод отработанного теплоносителя со

стадии сушки и охлаждение полученного угля отличаются тем, что отработанный теплоноситель циркулирует на стадии сушки. Последний берут в соотношении к газообразному теплоносителю 3-4:1 и вводят в зону, в которой относительная влажность древесины составляет 10-25%. В связи с большими лесозаготовками в России ежегодно образуется большое количество лесосечных отходов (до 160 млн. м<sup>3</sup>). До недавнего времени эффективные технологии переработки лесосечных отходов отсутствовали. Поскольку пирогазетическая переработка их рассматривается перспективной [21], большое внимание уделяется получению активных углей [22]. Переработке может подвергаться вершинная часть деревьев, крупные сучья, ветви, кора, корневища сосны, ели, лиственницы, пихты, березы. Было изучено влияние условий и характера сырья на характеристики получаемых углей (табл. 1.1).

**Таблица 1.1**

**Условия получения и характеристика древесных и активных углей**

Показатель	Номер опыта		
	1	2	3
Условия получения древесных углей:			
влажность древесины, %	6,6	6,6	6,6
усредненный диаметр куска древесины, мм	10	35	10
скорость нагрева до 500°C, °C/мин	10	10	2
Характеристика древесных углей:			
выход по нелетучему углероду, % от массы абсолютно сухой древесины	25,0	25,2	27,4
удельная поверхность (по тепловой адсорбции аргона), м <sup>2</sup> /г	128	435	30
удельный объем, см <sup>3</sup> /г			
макропор	1,386	2,368	0,991
мезопор	0,031	0,031	0,031
микропор	0,133	0,141	0,128
предельный объем адсорбционного пространства, см <sup>3</sup> /г	0,164	0,172	0,159
Характеристика активных углей:			
выход % от массы абсолютно сухой древесины	19,2	18,2	23,0

обгар угля (по нелетучему углероду), %	30	37	24
удельный объем, см <sup>3</sup> /г			
макропор	0,199	0,204	0,177
мезопор	0,068	0,077	0,067
микропор	1,923	2,419	1,566
предельный объем адсорбционного пространства, см <sup>3</sup> /г	0,267	0,381	0,244

Как видно из данных таблицы 1.1, изменяя условия и характер сырья, можно изменять свойства получаемого угля. Так, увеличение куска используемой древесины в 3,5 раза приводит к росту у древесных углей объема макропор на 0,982 см<sup>3</sup>/г, увеличению удельной поверхности в 3,4 раза и росту предельного объема адсорбционного пространства [22]. Также влияет изменение скорости пиролиза древесины. Так, увеличение ее в 5 раз увеличивает объем макропор на 0,395 см<sup>3</sup>/г и удельную поверхность в 3,4 раза у древесных углей. При этом возрастает удельный объем макропор на 0,357 см<sup>3</sup>/г и предельный объем адсорбционного пространства на 0,023 см<sup>3</sup>/г у активных углей. Как следует из данных таблицы 1 характеристика активных углей, полученных из отходов растительного происхождения, позволяет их использовать в качестве адсорбентов для решения экологических задач [2]. В лабораторных условиях и на опытно-промышленной установке в качестве сырья исследована березовая щепка, образующаяся при эксплуатации рубильных машин, и щепка канифольно-экстракционных заводов [23]. На основании испытаний и отработки технологий показано, что активные угли из древесного сырья по своим физико-химическим и адсорбционным свойствам превосходят промышленные марки углей, производимых по традиционной технологии.

Так, активный уголь березовой щепки имеет адсорбционную активность по метиленовому голубому – 290 мг/г, адсорбционную активность по мелассе – 106, зольность – 7,5%, т.е. полученный активный уголь соответствует техническим требованиям на уголь активный осветляющий марки ОУ-А ГОСТ 4453-74. Активный уголь из щепки канифольно-экстракционных

заводов по всем показателям превосходит активный уголь ОУ-А. Характеристики активных углей позволяют их использовать в медицинской и фармацевтической промышленности, для очистки медицинских препаратов, технологических растворов и в других областях. В связи с тем, что лигнин является многотоннажным отходом целлюлозно-бумажного производства (20-30 % от веса древесины), большое внимание уделяется использованию лигнина для переработки его в древесный уголь. В обзоре [24] дан анализ процессов пиролиза технических лигнинов (лигнинов в составе щелоков, гидролизного лигнина и шлам-лигнина) с целью получения адсорбентов с регенерацией химикатов. Обсуждение многочисленной патентной литературы, литературных данных и собственных работ автора позволили сделать вывод, что пиролиз технических лигнинов является альтернативой другим методам переработки, если он преследует получение сорбентов с одновременной регенерацией химикатов и получением тепла [24]. Первый цех по получению активных углей из гидролизного лигнина создан на Бирюсинском гидролизном заводе [25]. Принятая на заводе технология основана на получении активных углей из гранул, получаемых влажным формованием. Процесс не лишен недостатков, среди которых следует отметить низкую прочность и большую истираемость лигниновых гранул и др. В работе [26] предложен улучшенный вариант этой технологии. Так, для переработки формованного лигнина (гранулы и брикеты) предложены щелевые аппараты, позволяющие проводить пиролиз и активацию материалов древесного происхождения с размерами кусков 10-100 мм в вертикальном слое. В качестве сырья использовали гидролизные лигнины хвойных пород деревьев и кукурузной кочерыжки, целлолигнин одубины фурфурольных варок. Конденсация реторты обеспечивает совместное проведение процессов пиролиза кускового углеродсодержащего сырья и активации образующегося из него угля. Результаты исследований (табл. 1.2, 1.3) показывают, что совмещенным способом из формованного лигнина можно получать активные угли высокого качества, которые удовлетворяют

требованиям действующих стандартов. В работе [28] были проведены исследования, в которых было показано, что на основе товарного древесного угля марки Б и печного березового древесного угля можно получить активный уголь марки А (сорбционная активность по йоду не менее 60%, зольность не более 7%). Из гидролизного лигнина успешно получается активный уголь БАУ марки МФ (сорбционная активность по йоду не менее 70%, зольность не более 10%). Последнее позволяет расширить сырьевые источники для получения активных углей. Разработано получение и применение окисленных активных углей на основе технических лигнинов [27]. Дана оценка условий синтеза окисленных активных лигнинных углей и в качестве сравнительного критерия использована величина удельной поверхности. Показано, что адсорбция паров органических веществ на окисленных активных лигнинных углях сопровождается хемосорбционным эффектом. Описано получение активированного угля из лигнина карбонизацией крафт-лигнина при 623К в N<sub>2</sub> в течение 2 ч, затем графитизацией при 1373К под Ar при скорости нагрева 50 К/мин и при выдержке при 1373К 1 ч [28].

**Таблица 1.2**

**Характеристики активных углей из формованных лигнинов и целлолигнина**

Сырье для получения углей	Суммарная пористость, см <sup>3</sup> /г	Адсорбционная активность			Массовая доля золы, %
		по йоду, %	по метиленовому голубому	по мелассе, %	
Гранулы лигнина ОГМ-1,5	1,35	61,0	289,2	121,4	12,6
Брикеты лигнина валкового пресса	0,97	33,4	85,8	103,4	37,8
Брикеты лигнина штемпельного пресса	0,94	45,0	173,0	118,0	10,2

Таблица 1.3

## Требования стандартов к активным углям

Угли	Суммарная пористость, см <sup>3</sup> /г	Адсорбционная активность			Массовая доля золы, %
		по йоду, %	по метиленовому голубому	по мелассе, %	
Лигниновые: а) марка ОУЛ-А (ТУ 59-11-10-77)	–	–	160,0	75,0	14,0
б) марка ЛА1 (ТУ ОП-64-11-132-91)	1,2	70,0	200,0	–	15,0
Древесные: а) марка БАУ-А (ГОСТ 6217-74)	1,6	60,0	–	–	6,0
б) марка ОУ-А (ГОСТ 4453-74)	–	–	225,0	100,0	10,0

Запатентован способ получения лигноугля и установка для его получения [29]. На первой стадии отделяют крупные частицы от исходного лигнина, измельчают последний, отделяют от лигнина растворимые примеси в присутствии воды. Для этого пульпа перемещается в вертикальном направлении в течение 15-30 мин, затем ее подают для отделения тяжелых включений. Очищенную таким образом пульпу подают во влагоотделитель, а затем в вакуумную сушилку. Высушенный при 80-120°C до влажности 12-15% лигнин транспортируют к прессу для изготовления брикетов. Брикеты пиролизуют в контейнере в шахтной электропечи электросопротивления. Для увеличения выхода угля из гидролизного лигнина и снижения его зольности предусмотрено проведение перколяционного гидролиза растительного сырья 0,3-1% растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с получением лигнина и фурфуролсодержащего водного раствора пентозных и гексозных сахаров. Затем производится измельчение лигнина в фурфуролсодержащем водном растворе пентозных и гексозных сахаров, его отделение, сушка и пиролиз [12]. Изучен пиролиз гидролизного лигнина при 400-500°C. Установлен состав отходящих жидких продуктов методами термографии и хромато-масспектрометрии. Показано, что в этих условиях в

продуктах пиролиза отсутствуют высокотоксичные канцерогенные вещества, а получающиеся угли обладают высокой адсорбционной активностью [30]. Разработано новое направление в переработке отходов растительного сырья. Установлено, что обработка опилок, коры и различных лигнинов сульфатом железа в определенных условиях позволяет получать адсорбенты с разноплановыми свойствами [31]. Наряду с пористой структурой адсорбенты могут обладать магнитной восприимчивостью. Так, удельная намагниченность насыщения отдельных образцов, определенная по методу магнитных моментов, превышает  $60 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ , что делает их подобными магнетиту. Полученные ферромагнитные адсорбенты могут быть использованы для очистки сточных вод от фенолов, ПАВ и других загрязнений, причем рассматриваемые адсорбенты обладают одной особенностью, они легко отделяются от обрабатываемой среды методами магнитной сепарации. В работе [32] разработан способ формирования сорбционных и магнитных свойств и синтез ферромагнитных адсорбентов, который осуществляется при пиролизе отходов переработки древесины в присутствии гидроксида железа (III). Если учесть, что ферромагнитные адсорбенты получают либо на основе активных углей, либо на основе металлополимеров, причем второй способ более дорогостоящий, то очевидно значение данных работы [32]. Полученные образцы ферромагнитных адсорбентов снижают загрязненность сточных вод по ХПК и БПК 5 на уровне промышленно выпускаемых сорбентов ЩУ-А и имеют следующие показатели: сорбция метиленового голубого – до 360 мг/г, йода – до 120%; магнитная восприимчивость при напряженности магнитного поля 4000 Гс - до  $38 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ ; объем адсорбирующих пор по данным низкотемпературной адсорбции азота –  $0,58 \text{ см}^3/\text{г}$ . Осуществлено исследование свойств магнитных полиамидоксимных адсорбентов на основе целлюлозы [33]. В частности, определены характеристики адсорбции  $\text{Br}_2$  магнитными полиамидоксимными сорбентами. Рассмотрены циклы адсорбция/десорбция и уменьшение сорбционной способности. Опубликовано

ряд работ, в которых предлагается получать адсорбенты из отходов нетрадиционного сырья. В обзоре [34] рассмотрены исследования по синтезу адсорбентов из разнообразных отходов лесопромышленных предприятий: опилки, кора, сточные воды и др. Показано, что из осадков сточных вод, содержащих гидроксиды алюминия, можно получать углерод-минеральные адсорбенты [35]. Один из способов получения древесного угля [36] предусматривает при получении его из древесных отходов осуществлять предварительную сушку отходов. Последняя проводится при 230-250°C до конечной влажности древесных отходов 13-16%. Разработано производство активированного угля, сульфата натрия и фурфурола из черного щелока от варки целлюлозы и соломы [37]. Щелок подвергают карбонизации при пониженном давлении. Из жидкости отфильтровывают уголь и  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Из фильтрата извлекают фурфурол. Процесс снижает ХПК черного щелока на 95% и цветность на 99%. Виды нетрадиционного сырья для получения сорбентов весьма разнообразны. Исследована возможность получения активных осветляющих углей из багассы и целлолигнина багассы [38]. Предложен способ получения осветляющих углей с высокими сорбционными свойствами. Разработан метод получения сорбционно-активных углеродных материалов на основе дешевого нетрадиционного сырья – отходов льноперерабатывающей промышленности (костры) [39]. Температуру карбонизации костры варьировали в интервале 500-900°C при скорости повышения температуры 5 град/мин. Активацию карбонизованной костры проводили в среде водяного пара при температуре 900°C и постоянной подаче азота. Эффективность процессов оценивали по следующим показателям карбонизованной костры (УК) и активированной костры (УАК): насыпная плотность, влажность, зольность, адсорбционная активность по метиленовому голубому, предельный объем сорбционного пространства по бензолу. Для всех образцов активированных углей, полученных на основе костры льна, наблюдается тенденция уменьшения насыпной плотности с

увеличением степени обгара. Установлено, что активированный сорбент целесообразно получать на основе костры, карбонизованной при 550 °С. Сравнение характеристик структуры традиционных углей и полученных на основе костры льна показало, что они обладают сравнительной удельной поверхностью (400-600 м<sup>2</sup>/г). Последнее позволяет рассматривать углеродные материалы на основе льняной костры для замены традиционных угольных сорбентов. Осуществлена оптимизация процесса производства гранулированного активированного угля (ГАУ) из скорлупы орехов [40]. Для опытов использованы скорлупа орехов, миндаля, пекана, макадамии. Общее количество скорлупы, образующейся при использовании орехов в США 270 тыс. т/г. Состав скорлупы, %: целлюлоза 25,8-51,9; лигнин 16,8-47,6; гемицеллюлоза 8,7-17,9; влага 3,8-10,4; зольность 0,2-3,1. Активация скорлупы проведена H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> за 0,5-1 час при температуре 170° в атмосфере N<sub>2</sub> и воздуха. Окисление ГАУ выполнено за 4 часа при температуре 300°С. Выход ГАУ 36-40%. ГАУ обладает развитой уд. ПВ 852-1070 м<sup>2</sup>/г. Поглощение ионов Cu 0,26-0,29 ммоль/г. Изучено использование скорлупы ореха сосны сибирской [41]. Полученные активные угли имели следующие характеристики: активность по метиленовому голубому – 48-200 мг/г, что ниже требования ГОСТ 4453-74 и свидетельствует о слабо развитой мезопористой структуре углей; по йоду – 87-99%, что превышает показатели ГОСТ 6217-74 и свидетельствует о хорошо развитой микропористой структуре. Скорлупа ореха имеет полусферическую форму. Газодинамика процесса активирования такова, что газы активирования свободно не могут проникать во внутрь скорлупы, поэтому процесс образования вторичной мезопористой структуры угля протекает замедленно. Для устранения этого недостатка предложено измельчать скорлупу настолько, чтобы разрушить сферы, изменить газодинамику процесса активирования. Пиролиз и активацию провели в тех же условия. В результате получен активный уголь с хорошо развитой мезопористой структурой. Такой уголь может стать объектом для дальнейшего модифицирования поверхности с целью

получения высококачественных ионообменников. Изучено производство активированного угля из отходов ксилозы. В качестве сырья для активированного угля использованы багасса, отходы производства фурфурола, ксилозы и таннинов [42]. Химический состав отходов ксилозы: целлюлоза 35,12-37,21%; пентозаны 4,16-4,38; лигнин 28,53-30,17; зольность 2,1-2,8%. Применена обработка фосфорной кислотой при температуре 340-420°C. Рекомендовано использовать активированный уголь для обесцвечивания стоков. Обсуждена возможность использования короотвалов целлюлозно-бумажных комбинатов в качестве сырья для получения древесного угля. Приведены экспериментально полученные данные по фракционному и качественному составу исходного сырья короотвалов и полученного древесного угля [43]. При описании способов получения древесного и активированного угля большое внимание уделяется технологии и оборудованию, в котором реализуется процесс. Предлагается способ получения активированного угля из опилок и мелкой щепы, включающий сушку материала, пиролиз, охлаждение полученного угля с использованием в качестве теплоносителя дымовых газов после топки, который отличается тем, что материал разрыхляют и разделяют на мелкие объемы, а в качестве сушильного агента используют газ после пиролиза, который затем подают в качестве хладагента на охлаждение угля и далее возвращают в топку [44]. Сушку, пиролиз, охлаждение осуществляют в одной колонне, разделенной на камеры, причем объем камеры сушки превосходит объем камеры пиролиза и камеры охлаждения с тем, чтобы, регулируя количество материала в камере сушки, можно было регулировать время его нахождения в ней в зависимости от его влажности. Установка для получения активированного угля из древесных опилок и мелкой щепы включает питательный бункер, колонну пиролиза, имеющую вертикальный вращающийся вал, топку, вентилятор и камеру охлаждения. Описано устройство оборудования. Запатентовано устройство для получения древесного угля из древесины и ее отходов методом пиролиза, которое

может быть использовано в леспромхозе, лесхозах и на предприятиях деревообработки [45]. В устройстве, включающем печь с топкой, воздуховодами, дымоходами и обогреваемыми камерами с отверстиями, установлены съемные реторты. Обогреваемая камера имеет не менее трех отверстий для установки реторт. Воздуховоды и дымоходы снабжены шиберами. Топка печи установлена вне обогреваемой камеры и соединена с ней газоходами. Стенки смежных обогреваемых камер образуют стенки топки. В стенке между обогреваемой камерой и топкой выполнены основной газоход в верхней части топки и вспомогательный газоход в нижней части топки для зажигания в камере горючих парогазов. Устройство обеспечивает экологически чистый процесс, экономию топлива и снижение себестоимости продукции. Предложен способ термической переработки материалов растительного происхождения и устройство для его осуществления, которое применяется в лесотехнической промышленности для пиролиза отходов древесины и отходов сельского хозяйства [46]. Для этого материал загружают в герметичную камеру, нагревают его через стенку камеры и ведут термическую переработку в среде предварительно нагретого более  $150^{\circ}$  природного газа в массовом отношении газа к перерабатываемому материалу 0,25-0,5. Герметичная камера расположена внутри теплоизоляционного слоя с зазором, заполненным огнеупорными теплопроводными шарами. Внутренняя поверхность металлической герметичной камеры снабжена вертикальными ребрами. Площадь поверхности ребер равна площади внутренней поверхности металлической герметичной камеры или превышает ее в два раза. Исследованы процесс карбонизации и активации отходов химической и механической переработки древесины. В результате изучения термолиза модифицированной шихты и ее отдельных компонентов при получении углясырца предложены процессы, происходящие на ранних стадиях пиролиза, которые приводят к структурированию исходных компонентов и способствуют получению углясырца заданного качества, способного к

дальнейшей активации [47]. Устройство и способ получения древесного угля описаны в патенте [48]. Устройство выполнено в виде стальной вертикальной реторты, снабженной несколькими связанными между собой 3-5 камерами-секциями, отделенными друг от друга дырчатými вертикальными подъемными шиберами. Последние при последовательном поднятии обеспечивают помещение древесины в каждую последующую камеру. Нагрев древесины производят в 3-5 камерах до 400-600°C, а выгрузку осуществляют периодически. Предложена установка для получения активированного угля [49]. Установка содержит сырьезасыпочный контейнерный набор, оснастку для переснаряжения контейнеров, термокожух с нагревательными модулями, ходовой узел для передвижной части и продуктоприемную станцию. Сырьезасыпочный контейнерный набор выполнен из сцепленных контейнеров, каждый из которых оснащен донной стыковочной воронкой, крышечным стыковочным конусом и боковинным люнетом. Каждый из контейнеров оснащен коаксиально расположенным газоходом, у которого обращенная к люнету часть перфорированна. Запатентован пиролизер для получения древесного угля [50]. Он содержит контейнеры для горизонтальной транспортировки материала, камеру загрузки, камеры сушки, пиролиза (снабженную топкой) и охлаждения. Пиролизер отличается тем, что контейнеры для транспортировки образованы внутренней полостью и вводимыми в нее поршнями со штоками. Камера пиролизера разделена на две равновеликие зоны, равные размерам контейнера. Вторая зона снабжена системой подачи пара для активации угля и соединена газоотводной трубой с топочным пространством. Первая зона камеры охлаждения снабжена дополнительно нагревателем. Описан способ получения активированного угля, включающий пиролиз частиц древесины в неподвижном слое в бескислородной среде и активацию в движущемся слое водяным паром [54]. Пиролиз ведут при одновременном воздействии электропотенциала напряжением 15-53 В, а активацию – при одновременном воздействии

электропотенциала напряжением 12-50 В. Эффективно используется фосфорная кислота при пиролизе древесины с целью получения активного угля. Выход активного угля – 38-47% при температуре пиролиза сосны 400-800°C [52]. Фосфорная кислота входит также в состав активирующего агента при получении гранулированного плотного активированного угля из лигноцеллюлозных материалов [53]. Для этого щепу, опилки и другое волокнистое сырье перемешивают с активирующим агентом, содержащем  $H_3PO_4$  и  $ZnCl_2$ . После сушки при температуре 185°C к смеси добавляют лигносульфонаты, как связующее вещество, в отношении от 0,05:1 до 0,1:1 и распыляют на мелкие твердые частицы. Гранулы активируют при температуре 400-600°C. Плотность угля 0,25-0,4 г/см<sup>3</sup>. Применение древесного либо активированного угля в экологических целях для очистки сточных вод и газов хорошо известно и продолжает интенсивно изучаться. Исследован режим поглощения солей  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Cr^{6+}$  из сточных вод при прохождении через слой активированного угля (АУ). Опыты проведены при рН 2-4. Начальные концентрации:  $Cu$  – 9,5-10 мг/л;  $Zn$  – 8,8-10,  $Cr^{6+}$  – 3,84 мг/л. В присутствии  $Cr^{6+}$  достигнута степень извлечения  $Cu$  73-100%. Удаление  $Zn$  в присутствии  $Cu$  21-48%. Определены оптимальные режимы очистки стоков [52]. Предложено использование активированного угля для поглощения лигнина и таннина из фильтратов завода сульфатной целлюлозы [55]. Применен фильтр с загрузкой из мелкозернистого активированного угля с частицами диаметром 70 мкм. Опыты проведены при рН 2, 4, 5, 7, 8,5 и 11. При обработке в течение 200 мин степень поглощения лигнина 90, таннина – 75. Способ предложен для обесцвечивания фильтратов в цехах промывки и отбелики целлюлозы. Для улучшения биологической очистки сточных вод производства сульфатной целлюлозы используется добавка порошкообразного активированного угля [56]. При обработке сточных вод производства сульфатной целлюлозы порошкообразным активированным углем 0,5-1 г/л достигнуто снижение ХПК на 85%. Уменьшена токсичность сточных вод. Содержание 14 абсорбируемых органических соединений,

содержащих галогены, уменьшено до норматива – 0,8 кг/т. Оптимальная продолжительность очистки сточных вод 11,5-36,5 ч. Разработано применение древесного угля для очистки газов от окислов азота [57]. Древесный уголь приготовлен из опилок теучи при температуре 1000-1400°С в электрической печи. Содержание NO в газах после 40-60 мин фильтрации через слой древесного угля снижено с 88-96 до 25-50 мг/м<sup>3</sup>. За счет добавки к древесному углю окисла металла увеличена степень очистки газов.

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Методы исследования

Приведены использованные в работе классические и современные методы исследования, позволяющие определить физические, физико-химические характеристики, функциональный состав, сорбционные характеристики адсорбентов, изучить процессы адсорбции, установить оптимального способа получения нового активированного угля.

#### **Метод определения прочности при истирании- ГОСТ 16188-70**

Настоящий стандарт распространяется на гранулированные и дробленые сорбенты размером частиц 0,5-6,0 мм по диаметру и до 10 мм по длине и устанавливает метод определения их механической прочности при истирании.

*Метод не распространяется на силикагели.*

Сущность метода заключается в механическом истирании навески сорбента стальным стержнем во вращающемся с определенной скоростью стальном барабане.

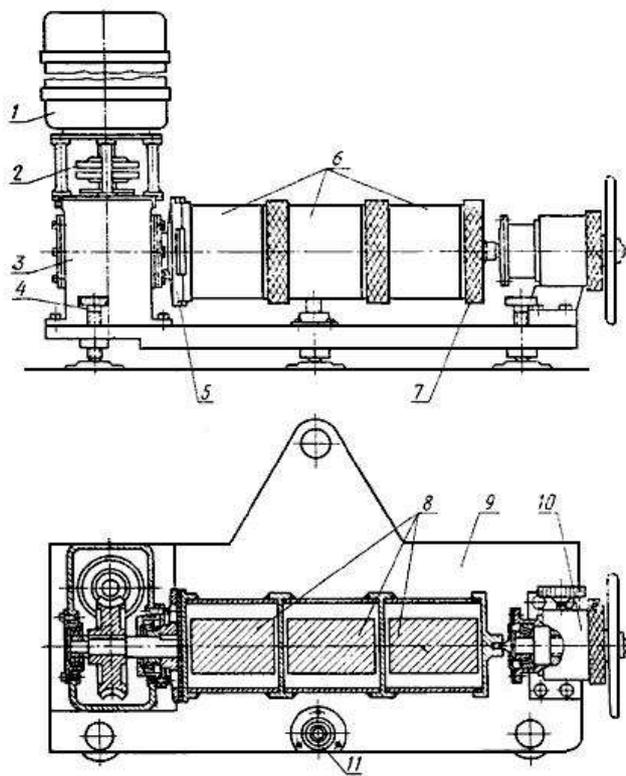
Прочность сорбента характеризуется отношением массы отсеянного нераспыленного сорбента, полученного после истирания, к первоначальной массе сорбента. Применение метода предусматривается в стандартах и технических условиях, устанавливающих технические требования на сорбенты.

#### **Аппаратура**

Для определения прочности сорбентов должна применяться следующая аппаратура:

1. Прибор для определения прочности сорбентов при истирании (рис. 2.1) со скоростью вращения барабанов 75 об/мин (7,9 рад/с), диаметром барабана  $80 \pm 0,05$  мм и длиной барабана  $80 \pm 0,05$  мм. Масса стержня должна быть  $1200 \pm 2$  г, диаметр -  $50 \pm 0,05$  мм, длина -  $78 \pm 0,05$  мм. Барабаны и стержни изготовляют из стали марки Ст5 по ГОСТ 380-71 твердостью НВ

140-167. Для работы с сорбентами, вызывающими коррозию стали, барабаны и истирающие стержни должны быть изготовлены из стали 12Х18Н10Т по ГОСТ 5949-75.



**Рис. 2.1. Прибор для определения прочности сорбентов при истирании**

*1 - электромотор; 2 - муфта; 3 - червячный редуктор; 4 - регулировочный винт; 5 - планшайба; 6 - барабаны; 7 - крышка; 8 - истирающие стержни; 9 - плита; 10 - задняя бабка; 11 - уровень.*

2. Универсальный механический делитель для сокращения и усреднения проб сорбента.

3. Вибрационное сито для разделения сорбента на фракции.

4. Весы технические квадрантные типа ВЛТК-500 или другие технические весы с точностью взвешивания 0,1 г.

5. Приборы изготовляют по технической документации, утвержденной в установленном порядке.

6. Шкаф сушильный с электрическим обогревом и автоматическим терморегулятором, обеспечивающим температуру 105-110°C для противогазовых активных углей и катализаторов, 200±10°C для гопкалитов.

7. Печь муфельная с электрическим обогревом, автоматическим терморегулятором или реостатом, обеспечивающим температуру 450-550 °C для прокаливания цеолитов.

8. Секундомер по ГОСТ 5072-79.

9. Два противня из алюминия или нержавеющей стали размером 380x250x40 мм, 200x75x24 мм и 100x100x24 мм.

10. Эксикатор 2-190 или эксикатор 2-250 по ГОСТ 25336-82 с гранулированным хлористым кальцием по ГОСТ 4161-77.

11. Банки стеклянные с притертой пробкой вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

12. Щетка медицинская с коротким ворсом.

13. Щетка типа ерш.

14. Бюксы стеклянные типа СН4 или СНП4 по ГОСТ 25336-82.

15. Цилиндр измерительный с носиком вместимостью 100 и 1000 см<sup>3</sup> ГОСТ 1770-74.

16. Стеклянная воронка с укороченной трубкой, типа 1а, N 6 по ГОСТ 25336-82 для пересыпания сорбента.

### **Подготовка прибора к испытанию**

1. Для определения прочности сорбентов плиту прибора с помощью трех регулировочных винтов 4 устанавливают горизонтально на жестком основании и на листе резины толщиной не менее 16 мм.

2. На рабочих поверхностях барабанов 6, крышек 7 и стержней 8 не должно быть механических повреждений, коррозионных пятен, масла, жира, воды и остатков сорбента.

3. Биение барабанов замеряют индикатором по ГОСТ 577-68. Биение барабанов должно быть не более 0,3 мм.

Вращение барабанов с вложенными стержнями без сорбента запрещается.

## Подготовка проб к испытанию

1. Пробу объемом 120-130 см<sup>3</sup> получают однократным делением общей (литровой) пробы на восемь частных проб на универсальном механическом делителе по ГОСТ 16189-70.

2. Влажность сорбента не должна превышать 3%. В противном случае пробу высушивают в течение 1 ч в закрытом сушильном шкафу в муфельной печи на открытых противнях с высотой слоя сорбента 5 мм при температуре:

+105-110 °С - для активных углей и катализаторов;

+200±10 °С - для гопкалитов;

+450-550 °С - для цеолитов.

3. Высушенный сорбент пересыпают в стеклянную посуду теплым, а цеолит - при температуре 250-300°С, плотно закрывают и охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе с хлористым кальцием.

4. Высушенную пробу сорбента просеивают на вибросите по ГОСТ 16187-70;

- сорбенты с преобладающим диаметром частиц 1,5-2,0 мм и выше на сите N 10 по ГОСТ 214-83 - 1 мин;

- сорбенты с преобладающим диаметром частиц 1,0-1,5 мм - на сите 05 по ГОСТ 3584-73 - 1 мин;

- сорбенты с преобладающим диаметром частиц 0,5-1,0 мм - на сите 05 по ГОСТ 3584-73 - 3 мин.

5. Плотность сорбента определяют по ГОСТ 16190-70.

6. После просеивания от пробы отбирают две навески с точностью до 0,1 г. Масса навески должна быть равна 1/20 части массы сорбента в 1 дм<sup>3</sup> (насыпной плотности).

Если навески не загружают сразу в барабаны, то их хранят в стеклянных бьюксах или банках с притертыми пробками с указанием марки сорбента, номера пробы и даты приготовления.

## Проведение испытаний

1. В первый барабан прибора для определения прочности сорбента, поставленный на стол вертикально, вкладывают стальной стержень и насыпают навеску сорбента. На первый барабан навинчивают плотно до упора второй барабан, в который также вкладывают стержень и насыпают вторую навеску сорбента. На второй барабан навинчивают до упора третий барабан, без стержня и завинчивают до упора крышкой. Для большей производительности прибора допускается в третий барабан вставлять стержень и насыпать навеску сорбента.

2. Собранные барабаны устанавливают на планшайбу так, чтобы выступы первого барабана вошли в пазы планшайбы. Барабаны поджимают задней бабкой прибора.

3. Одновременно включают электродвигатель и пускают секундомер. Через три минуты электродвигатель выключают, комплект барабанов аккуратно снимают с прибора, отвинчивают крышку и третий барабан, вынимают стержень. Содержимое каждого барабана высыпают на отдельный противень размером 100x100x24 мм. Оставшуюся на стержне и внутренних поверхностях барабана пыль тщательно очищают щеткой с коротким ворсом в противень. Содержимое противня переносят на сито, на котором производилось просеивание до опыта, и просеивают в соответствии с п.3.4. Выгрузка из каждого барабана должна быть полной и без потерь.

4. Просеянный сорбент взвешивают на технических весах с точностью до 0,1 г.

## Обработка результатов испытаний

1. Прочность сорбента ( $\Pi$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$\Pi = \frac{m}{M} \cdot 100$$

где  $M$  - масса навески сорбента до опыта, взятая с сита после просеивания, г;

$m$  - масса навески сорбента после опыта, оставшаяся на сите после просеивания, г.

2. Прочность сорбента определяют как среднее арифметическое двух определений, полученных в течение одного испытания, причем расхождение между ними не должно превышать 3%.

### **Метод определения насыпной плотности - ГОСТ 16190-70**

Настоящий стандарт распространяется на гранулированные и дробленые сорбенты с размерами частиц от 0,05 до 10,00 мм и устанавливает метод определения насыпной плотности, необходимый для контроля качества производимой продукции.

Сущность метода заключается в определении массы сорбента, занимающей определенный объем при нормированном уплотнении.

Применение метода предусматривается в стандартах и технических условиях, устанавливающих технические требования к сорбентам.

### **Аппаратура**

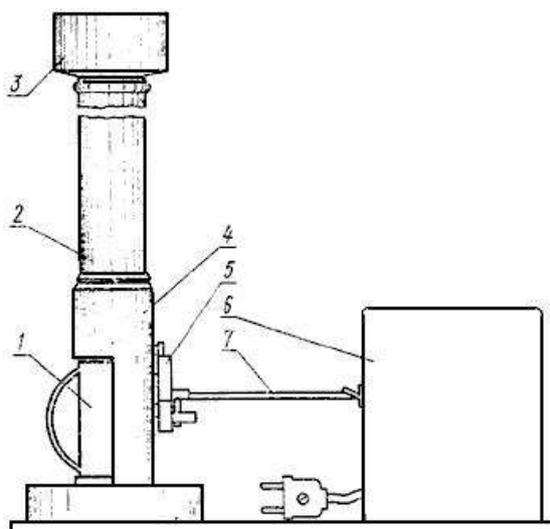
Для определения насыпной плотности применяется следующая аппаратура:

1. Плотномер типа ПС-1 (рис. 2.2), изготовленный по технической документации, утвержденной в установленном порядке. Плотномер и электрический привод устанавливают на площадку с фиксаторами.

2. Весы технические квадрантные типа ВЛТК-500 или другие технические весы с погрешностью взвешивания 0,1 г.

3. Банки или бюксы стеклянные с притертыми пробками для хранения проб емкостью 100-150 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336-82.

4. Универсальный механический делитель проб сорбента, изготовленный по технической документации, утвержденной в установленном порядке.



**Рис. 2.2. Плотномер типа ПС-1:**

*1-мерная емкость 100 см<sup>3</sup>; 2-держатель; 3-бункер; 4-корпус; 5-кулачок;  
6-электрический привод; 7-гибкий вал.*

### **Подготовка к испытанию**

1. Для определения насыпной плотности берут пробу объемом 120-140 см<sup>3</sup>, которую получают однократным разделением общей (литровой) пробы на восемь частных проб на универсальном механическом делителе (по ГОСТ 16189-70).

2. Если отдельную пробу не используют сразу для испытаний, то ее хранят в стеклянной посуде с притертой пробкой с указанием сорбента, номера пробы и даты приготовления.

### **Проведение испытаний**

1. Плотномер располагают на горизонтальной устойчивой поверхности.

2. Берут среднюю пробу объемом 120-140 см<sup>3</sup> и заполняют бункер 3 до краев.

3. С помощью электрического привода 6 или вручную вращают кулачок 5 с частотой вращения 100-200 об/мин (10,47-20,94 рад/с), пока сорбент высыплется из бункера.

4. Извлекают мерную емкость 1 из держателя 2.

5. Определяют массу сорбента с погрешностью до 0,1 г.

6. Очищают мерную емкость и основание от остатков сорбента.
7. Мерную емкость вставляют в держатель 2.
8. Определение насыпной плотности проводят 3 раза, используя пробы, приготовленные по п.2.1.
9. Для определения влажности сорбента ( $W$ ) его сушат до постоянной массы. Режимы и условия сушки для конкретных сорбентов определяют по технической документации, утвержденной в установленном порядке.

### **Обработка результатов**

1. Насыпная плотность есть отношение массы сорбента к занимаемому объему при нормированном уплотнении.
2. Насыпную плотность сорбента, высушенного до постоянной массы в г/дм<sup>3</sup>.
3. За окончательный результат определения принимают среднее арифметическое трех определений.
4. Допускаемое расхождение между определениями не должно превышать 1,5 абс. % от среднего арифметического полученных результатов.

### **2.2. Объекты исследования**

В качестве объекта исследования были активированные угли марки БАУ, СКТ, АГ-3, терморасщепленный графитовый сорбент, косточки плодовых деревьев - персика, урюка, сливы и др., циклогексан высокой степени чистоты, эталоны гомологического ряда различных групп углеводов. Предметом исследования является изучение метода определения динамической емкости активированных углей и характеристики их.

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1. Криоскопический метод определения динамической емкости сорбентов

Адсорбционная емкость адсорбентов по различным сорбатам определялась с помощью криоскопического метода (разработка ИОНХ АН РУз) [59].

Сущность определения селективности и динамической емкости адсорбентов криоскопическим методом заключается в изменении концентрации эталонного раствора, хроматографируемого через адсорбент и определяется согласно изменению депрессии температуры кристаллизации раствора.

Анализ осуществляется следующим образом: 2 % – ный эталонный раствор органического вещества в циклогексане пропускается в стеклянной колонке через 10 г адсорбента (фр. 0,25-0,50 мм, предварительно дегидратированного) до его полного насыщения, т.е. когда температура кристаллизации фильтрата ( $t_3$ ) не станет равной температуре кристаллизации исходного эталонного раствора ( $t_2$ ). Скорость истечения фильтрата 1 капля в 1 сек, что соответствует 0,4 объемам в час. Так, как температура кристаллизации исходного циклогексана ( $t_1$ ) и эталонного раствора ( $t_2$ ) определяется заранее, то весь анализ сводится к определению температуры кристаллизации фильтрата ( $t_3$ ). Фильтрат отбирается по объему порциями 12,85 мл (что соответствует 10 г). В каждой порции определяется температура кристаллизации ( $t_3$ ), а затем вычисляется количество адсорбированного вещества (мол.%) по формуле:

$$A = \frac{t_3 - t_2}{t_1 - t_2} * 100 \% \quad (3.1)$$

Мольные проценты адсорбированного вещества можно пересчитать в весовых процентах по формуле:

$$P = \frac{A / 100 * M}{(1 - A / 100) * 84,16 + A / 100 * M} * 10 \quad (3.2)$$

где  $M$  – молекулярная масса вещества;

84,16 – молекулярная масса циклогексана.

Количество адсорбированного вещества в весовых процентах для каждой порции фильтрата пересчитываются на граммы, суммируются и относятся к 100 г адсорбента.

Метод удобен в оперировании, быстр и точен. Он предусматривает использование циклогексана как растворителя высокой степени чистоты для приготовления модельных (эталонных) растворов сорбатов.

### **3.2. Определение динамической емкости активированного угля**

Активированные угли – пористые углеродные адсорбенты. Их получают из различных видов органического сырья: твердого топлива различной степени метаморфизма – торфа, бурого и каменного угля, антрацита, древесного материала (дерева, древесного угля, опилок, отходов бумажного производства), отходов консервной промышленности, веществ животного происхождения, например костей [60]. Угли, отличающиеся высокой механической прочностью, производят из скорлупы кокосовых и других орехов, а также из косточек плодов [61].

При производстве активированного угля исходный материал подвергают химической переработке без доступа воздуха, в результате которой из него удаляются летучие компоненты (влаги, частично смолы). Структура образовавшегося угля – сырца крупнопористая. И он не может быть использован как промышленной адсорбент. Задача получения ажурной микропористой структуры решается в процессе активации, которая производится двумя основными методами: окислением  $CO$  газом, либо паром или отработкой реагентами.

Рябовой Н.Д. совместно с Чернышевой Л.Г. [59] разработан уголь АПК на основе персиковых косточек, который рекомендован для тонкой очистки циклогексана от сопутствующего ему метилциклопентана.

При определении динамической емкости известных активированных углей по метилциклопентану криоскопическим методом были получены следующие данные:

Активированные угли	Условия предварит. обработки		Полная динамическая емкость, г/100 г	
	°С	часы	до проскока	полная
АПК	170	6	0.28	1.28
СКТ	170	6	0.3	1.10
КАД-КС	170	6	0	0.91
АГ-3	170	6	0	0.58
АГ-5	170	6	0.2	0.68
БАУ	170	6	1.0	1.32

### 3.3. Очистка циклогексана

#### 3.3.1. Очистка циклогексана от примесей активированным углем

Циклогексан, полученный любым из существующих методов, требует тщательной очистки непрореагировавшего бензола, метилциклопентана и других примесей. В таблице 3.1 приведены свойства этих трех углеводородов.

Таблица 3.1

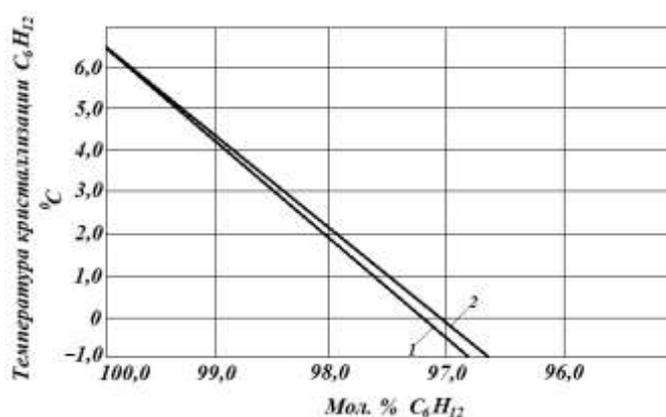
Показатели	Циклогексан $C_6H_{12}$	Бензол $C_6H_6$	Метилциклопентан $C_6H_{12}$
Удельный вес, $d_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	778,6	873,0	748,6
Молекулярная масса	84,16	78,11	84,16
Температура кипения при 760 мм.рт.ст, °С	80,75	80,07	71,81
Температура кристаллизации, °С	6,554	5,50	- 142,45
Коэффициент рефракции $n_D^{20}$	1,4262	1,5011	1,4098
Удельная рефракция	0,3290	0,3318	0,4415
Молярная рефракция	25,6360	25,8704	37,1566
Интерцепт рефракции	1,0367	1,0616	1,0354

Разделить смесь циклогексана от примесей обычной перегонкой затруднительно, о чистоте циклогексана судить по коэффициенту преломления также трудно: различное сочетание циклогексана, бензола, метилциклогексана, а также наличие влаги может дать значение показателя

преломления, близкое к значениям показателя преломления для чистого циклогексана, в то время как в нем может быть значительное количество этих примесей. Наиболее правильным критерием чистоты продукта является температура его кристаллизации, которая для циклогексана (100% – ной степени чистоты) равна  $+6,55^{\circ}\text{C}$ . 1 мольный процент примесей к циклогексану снижает температуру кристаллизации на  $2,43^{\circ}\text{C}$ .

При проведении исследований по очистке циклогексана показано, что в области высоких концентраций циклогексана (более 97 мол %), коэффициент преломления не является достоверным критерием чистоты циклогексана и необходимо определить температуру кристаллизации [62,63]. Данные Маскарелли [64] о температурах кристаллизации системы бензол – циклогексан показывают, что кривая температуры выпадения циклогексана из раствора при вымораживании спадает очень круто и эвтектическая точка приходится на температуру  $-43,70^{\circ}\text{C}$ , что соответствует содержанию 24,2 % бензола в смеси.

Зависимость температуры кристаллизации циклогексана от концентрации представлена графически на рис. 3.1 [линия 1 – по литературным данным, а линия 2 – по экспериментальным данным (данные Граховой)] [62].



**Рис. 3.1. Зависимость температуры кристаллизации циклогексана от концентрации примесей**

Как видно из рисунка, обе линии хорошо совпадают в области концентрации циклогексана 98-100%. Данный график является

калибровочным, позволяющим быстро определять степень чистоты циклогексана по его температуре кристаллизации.

Были использованы для очистки циклогексана от примесей различные адсорбенты: природные и синтетические (бентониты, силикагели, оксид алюминия, цеолиты и т.д.). Наилучшие результаты были получены при применении активированных углей: СКГ, БАУ и т.д. (все производства Российской Федерации) [65].

В нашей работе для очистки циклогексана до требуемых норм технический циклогексан с температурой кристаллизации  $3,0^{\circ}\text{C}$  был очищен углем БАУ (березовый активированный уголь) в стеклянной колонке до  $6,4^{\circ}\text{C}$ . Уголь предварительно был высушен в сушильном шкафу при температуре  $180^{\circ}\text{C}$  в течение 6 часов. Все модельные (эталонные) растворы готовились на таком циклогексане.

Экспериментальная установка состоит из стеклянной хроматографической колонки, куда насыпается адсорбент и установки для определения температур кристаллизации циклогексана, модельных растворов и фильтратов. Последняя состоит из внешнего сосуда 3 и внутренней пробирки 3, между которыми имеется зазор для воздушного охлаждения. В пробирку наливается анализируемое вещество (в нашем случае технический циклогексан с примесями) и помещается механическая мешалка 5, которая движется поступательно вверх и вниз с помощью электрического ЛАТРа. В пробирку помещается также термометр Бекмана 2, который позволяет определить температуру застывания с точностью до 0,01 деления. Определяется температура застывания неочищенного и очищенного циклогексана. Последняя для криоскопических определений должна быть в пределах  $6,40-6,52^{\circ}\text{C}$ . В нашем случае температура исходного циклогексана была  $3,3^{\circ}\text{C}$ , а очищенного  $6,40^{\circ}\text{C}$ , что соответствует 99,99 % степени чистоты.

Все растворы в последующем готовились на таком циклогексане.

При сравнении метода ГЖХ с криоскопическим установлено, что методом ГЖХ какие-либо примеси в образцах циклогексана с разными температурами кристаллизации (6,10-6,50°C) не обнаруживаются. Маленький пик метилциклогексана отмечен для  $C_6H_{12}$  с  $t_{кр} = 6,10^\circ\text{C}$  только после увеличения масштаба чувствительности хроматографа.

Исходя из вышеприведенных данных, из-за отсутствия угля АПК, нами очистка товарного циклогексана до высокой степени чистоты велась на активированном угле СКТ.

Характеристика угля СКТ: гравиметрическая плотность 0,38-0,50 г/см<sup>3</sup>, суммарный объем пор  $V_{\Sigma}$  0,75-1,10 см<sup>3</sup>/г, объем микропор  $V_{мп}$  0,45-0,60 см<sup>3</sup>/г, объем переходных пор  $V_{пер}$  0,10-0,28 см<sup>3</sup>/г, объем макропор  $V_{мак}$  0,16-0,25 см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность переходных пор  $S_{пер}$  60-180 м<sup>2</sup>/г, константа  $B$  0,65-1,00•10<sup>6</sup> [61].

Информация об очистке товарного циклогексана с температурой кристаллизации 3,0°C дана ниже:

1.  $t_1 = 6.5^\circ\text{C} - 99.24\%$ ; 5.  $t_5 = 6.45^\circ\text{C} - 98.47\%$ ; 9.  $t_9 = 6.33^\circ\text{C} - 96.64\%$ ;
2.  $t_2 = 6.5^\circ\text{C} - 99.24\%$ ; 6.  $t_6 = 6.43^\circ\text{C} - 98.17\%$ ; 10.  $t_{10} = 6.23^\circ\text{C} - 95.11\%$ ;
3.  $t_3 = 6.48^\circ\text{C} - 98.93\%$ ; 7.  $t_7 = 6.41^\circ\text{C} - 97.86\%$ ; 11.  $t_{11} = 6.15^\circ\text{C} - 93.89\%$ ;
4.  $t_4 = 6.48^\circ\text{C} - 98.93\%$ ; 8.  $t_8 = 6.40^\circ\text{C} - 97.71\%$ ;

### 3.3.2. Очистка циклогексана сорбентом СТРГ

С целью импортзамещения для очистки циклогексана был использован отечественный сорбент СТРГ.

Сорбент выпускается Узбекско-Английским совместным предприятием «EKONORDRAGMET», которое зарегистрировано в Министерстве Юстиции Республики Узбекистан 15.02.2006 года. Основная задача – это внедрение новой уникальной технологии по локализации и устранению последствий аварийных разливов нефти, продуктов нефтепереработки на поверхности воды, грунта, очистки промышленных стоков и поверхностей от нефтепродуктов, жиров и других вредных соединений, образуемых в

процессе производства на промышленных предприятиях с применением неорганического сорбента СТРГ [66]. Результаты проводимой работы СП 31 октября 2006 года были заслушаны на заседании научно-технического совета Госкомприроды РУз и принят соответствующий документ – Поручение № 35 от 02.11.2006 г. о применении сорбента на предприятиях Республики (документ дается в приложении к диссертации).

Сорбент СТРГ представляет собой порошкообразный материал с насыпной плотностью 4-12 кг/м<sup>3</sup>, гидрофобный со 100 % плавучестью, сорбирующей до 55 г нефти и нефтепродуктов на 1 г сорбента и термостойкостью 300°С в воздушной среде и 3000°С в инертной. Имеет низкую теплопроводность, что позволяет его использовать в случае опасности возгорания. Скорость полного насыщения сорбента до нескольких минут. Сорбент, поглотивший загрязняющие вещества не тонет, не загрязняет прилегающие поверхности. Сорбент СТРГ инертен к кислотам и щелочам, нерастворим в конденсате, бензине и прочих органических веществах. Сорбент изготавливается по ТУ 2164-001-26461069-2003 (ТУ дается в приложении к диссертации) с помощью термообработки окисленного графита. Сорбент обеспечивает локализацию, удержание и поглощение нефтяной пленки.

Характеристика сорбента дана в табл. 3.2.

**Таблица 3.2**

**Физико-химическая характеристика сорбента СТРГ**

№ п/п	Наименование показателя	Норма	Метод испытания
1.	Внешний вид	Сыпучий продукт матового серо-чёрного цвета	Визуально
2.	Зольность, % не более	8,5	По ГОСТ 17818.4-90
3.	рН водной вытяжки, не менее	6	По ГОСТ 17818.6-90
4.	Содержание влаги, % не более	1	По ГОСТ 17818.1-90
5.	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> , не более	12	По ГОСТ 16.0.689.031-74

6.	Содержание серы, % не более	0,3	По ГОСТ 17818.17-90
----	--------------------------------	-----	---------------------

Сорбент, поглотивший нефть не тонет, не загрязняет прилегающие поверхности, при полном поглощении нефтепродуктов не тонет в течении 60-80 суток. Столь высокая степень плавучести сорбента связана с его высокой гидрофобностью поверхности и структурой (воздух, содержащийся в порах терморасщепленного графита не может быть вытеснен водой).

Сорбент СТРГ выгодно отличается от применяемых в настоящее время сорбентов по своим свойствам, механизму сорбции, структуре и высокой величине адгезии. Аналогом предлагаемого сорбента служит сорбент «Праймсорб» (производство США) на основе вспененного полистирола. Однако он обладает в два раза ниже сорбирующимися возможностями, чем сорбент СТРГ. Кроме того, «Праймсорб» частично растворяется в бензине и начинает плавиться при 115°С. Время поглощения СТРГ от 10 секунд до 2 минут, тогда как «Праймсорб» адсорбирует нефтепродукты за 5 минут, а другие подобного рода сорбенты – от 30 минут до 24 часов. При прочих равных ценах, один кг сорбента СТРГ поглощает 55 кг нефтепродуктов, а сорбент «Праймсорб» – 27 кг. Таким образом, сорбент СТРГ в два раза экономичнее сорбента «Праймсорб» США.

Новый материал достаточно – экономичен, он конкурентоспособен на внутреннем и на мировом рынке и рекомендован к широкому исследованию [67-69].

Следует отметить, что новый сорбент СТРГ был применен в работе Шамансурова С.С. для извлечения смеси нефтяных масел из высококонцентрированного отхода сточных вод предприятий железнодорожного транспорта [70]. При этом максимальная адсорбция достигала 36%. При десорбции сорбент терял свою активность в каждом цикле адсорбции – десорбции до 9 % и его можно использовать до 5 раз. Также сорбент был использован для очистки нефтезагрязненных сточных вод и грунтов, отобранных с объектов УДП «Шуртаннефтегаз». Установлено, что

новый сорбент обладает хорошо развитой поверхностью, которая позволяет адсорбировать нефть и нефтепродукты от 30 до 60 раз больше собственного веса. После отжима собранной нефти, сорбент может быть использован эффективно как минимум еще 3 раза [71].

В табл. 3.3 приведены результаты адсорбции различных веществ адсорбентом СТРГ.

**Таблица 3.3**

**Адсорбция различных веществ адсорбентом СТРГ**

№ п/п	Наименования вещества	Масса поглощенного вещества кг на 1 кг сорбента
1.	Ацетон	30
2.	Ацетонитрил	45
3.	Бензол	35
4.	Бутиловый спирт	30
5.	Гексан	25
6.	Дизельное топливо	40
7.	Дихлорметан	30
8.	Керосин	40
9.	Ксилолы	40
10.	Легкие нефтяные фракции, ШФЛУ	30
11.	Масляные красители	100
12.	Машинное масло	50
13.	Метанол	20
14.	Нефть сырая	55
15.	Нефтяные осадки	50
16.	Пропиленовый спирт	30
17.	Растительное масло	45
18.	Серная кислота (96%)	100
19.	Скипидар	30
20.	Толуол	40
21.	Четыреххлористый углерод	45
22.	Фосфорная кислота (85%)	70
23.	Хлороформ	30
24.	Циклогексан	35
25.	Этилбензол	35
26.	Этиленгликоль	35

В табл. 3.4 приведена сравнительная оценка сорбента СТРГ и его аналога.

**Таблица 3.4****Экономическая оценка сорбента СТРГ и его аналога**

№ п/п	Наименование сорбента	К-во сорбента на очистку 1 т нефтешлама, кг	Стоимость сорбента на очистку 1 т нефтешлама, долл. США	Возврат поглощенных нефтепродуктов, %	Стоимость возвращенных нефтепродуктов, долл. США	Стоимость очистки 1 т нефтешлама (гр.3-гр.5), долл. США	Эффективность сорбента по отношению к Праймсорбу
1.	Праймсорб США	27	675	90	100	575	1
2.	СТРГ	15-20	185-250	100	100	85-150	6,7-3,8

Из таблицы 3.4 видно, что СТРГ в 4-7 раз экономичней «Праймсорба» ( $575/85 = 6,7$  и  $575/150 = 3,8$ ).

В табл. 3.5 приведены сравнительные характеристики различных сорбентов типа СТРГ.

Нами сорбент СТРГ был впервые применен в органической среде и использован для очистки технического циклогексана от сопутствующих примесей. Эксперимент проводился следующим образом: в коническую колбу с притертой пробкой заливали технический циклогексан и добавляли СТРГ согласно данным величин адсорбции (табл. 3.3). Колбу с сорбентом и циклогексаном оставляли на время. При определении степени очистки циклогексана от различных примесей через 12 часов было установлено, что степень очистки от примесей составляет порядка 8,33%. Таким образом, циклогексан был очищен СТРГ до 98,4% степени чистоты.

### **3.4. Регенерация алканоламинов при очистке природных газов с использованием нового активированного угля из местного сырья**

#### **3.4.1. Абсорбенты для аминовой очистки природных газов**

В настоящее время значительное количество добываемого газа (природного и попутного нефтяного) содержит кислые компоненты – сероводород и диоксид углерода. Содержание этих веществ в газах разных месторождений изменяется в широких пределах от долей до десятков

процентов. Сероводород является ядовитым веществом, его максимальное количество в газе, подаваемом в магистральные трубопроводы, регламентируется. Сероводород, также как и диоксид углерода, в присутствии воды образует кислоты, которые вызывают химическую и электрохимическую коррозию металлов. При определенных условиях сероводород является причиной сульфидного растрескивания металлов. Присутствие значительного количества диоксида углерода в газе снижает его теплоту сгорания, которая также регламентируется.

Эти причины привели к разработке и промышленной реализации множества способов очистки углеводородных газов от кислых компонентов.

Анализ мировой практики, накопленной в области очистки природных газов, показывает, что основными процессами для обработки больших потоков газа являются абсорбционные с использованием химических и физических абсорбентов и их комбинации.

К абсорбентам, используемым в промышленности, предъявляются следующие требования: недефицитность, высокая поглотительная способность, низкая упругость пара, низкая вязкость, низкая теплоемкость, нетоксичность, селективность (при селективной абсорбции).

Из хемосорбентов наиболее широко применяют алканоламины. Использование химических растворителей основано на химической реакции между хемосорбентом и кислыми компонентами. Максимальная поглотительная способность водных растворов химических абсорбентов ограничена стехиометрией.

Наиболее известными этаноламинами, используемыми в процессах очистки газа от  $H_2S$  и  $CO_2$  являются: моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), дигликольамин (ДГА), диизопропаноламин (ДИПА), метилдиэтаноламин (МДЭА).

Наибольшее практическое применение получили моно- и диэтаноламин. Использование ДЭА особенно целесообразно в тех случаях, когда в исходном газе наряду с  $H_2S$  и  $CO_2$  содержатся  $COS$  и  $CS_2$ , которые вступают

в необратимую реакцию с МЭА, вызывая его значительные потери. Для селективного извлечения  $H_2S$  в присутствии  $CO_2$  используют третичный амин – метилдиэтаноламин.

Алконоламины – это бесцветные, вязкие, гигроскопичные жидкости, смешивающиеся с водой и низкомолекулярными спиртами во всех соотношениях; они почти нерастворимы в неполярных растворителях. В таблице приведены физико-химические свойства некоторых алконоламинов, определенных согласно общепринятым Государственными стандартами.

**Таблица 3.5**

**Свойства этаноламинов**

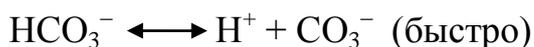
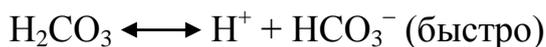
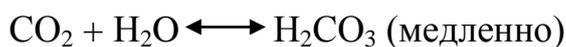
Показатель	Моноэтаноламин $HOCH_2CH_2NH_2$	Диэтаноламин $(HOCH_2CH_2)_2NH_2$	Триэтаноламин $(HOCH_2CH_2)_3N$
Мол. масса	61,08	105,14	149,19
Т. пл., °С	10,6	27,8	21,2
Т. кип., °С	170-171	270	360
$d_4^{20}$ , кг/м <sup>3</sup>	1,0159	1,0966	1,1242
$n_D^{20}$	1,4541	1,4776	1,4852
$\eta$ , мПа•с (25°С)	19	580	601
Растворимость, г в 100 г гептана (25°С)	0,6	0,1	0,2
Т. всп., °С	93	148,9	179
Т. самовоспл., °С	450	–	–
ПДК*, мг/м <sup>3</sup>	1	5	5

\*В воздухе рабочей зоны

Безводные алконоламины применяют, как правило, в виде водных растворов. Концентрация амина в растворе может изменяться в широких пределах, ее выбирают на основании опыта работы и по соображениям коррозии оборудования.

Алконоламины, будучи щелочами, легко вступают в реакцию с кислыми газами  $H_2S$  ( $CO_2$ ), образуя водорастворимые соли. При этом протекают следующие реакции:





Все амины реагируют с  $\text{H}_2\text{S}$  одинаковым образом с образованием гидросульфида или сульфида амина, причем реакция классифицируется как мгновенная.

Важным моментом в использовании хемосорбентов при аминовой очистке природного газа является их регенерация, т.к. используемые у нас в Республике эти вещества являются импортируемыми продуктами.

### 3.4.2. Очистка алканоламинов с использованием нового активированного угля из местного сырья

В последние 10-20 лет быстро наращивается добыча природного газа и газового конденсата. Добываемый природный газ в большинстве случаев требует дополнительной переработки (сепарации газового конденсата, очистки от кислых компонентов - сероводорода и диоксида углерода, осушки и др.) непосредственно на промыслах или специализированных газоперерабатывающих заводах и производствах.

По литературным данным известно несколько способов очистки природных газов от кислых компонентов. В промышленности из этих способов широко применяется абсорбционный метод, где природный газ очищается от них с помощью алканоламинов. Для очистки природных газов от кислых компонентов ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ) в Узбекистане используются, в основном, следующие алканоламины, физико-химическая характеристика которых приведена ниже:

Раствор аминов	Концентрация		$T$ кипения при 180 кПа, °C	$T$ заморзания, °C	Вязкость при 0°C, 103 Па•с	Давление пара при 40°C, кПа
	кмоль/м <sup>3</sup>	%				
МЭА	2,5	15	118	-5	1,0	7,4
ДЭА	2	21	118	-5	1,3	7,4
МДЭА	2	24	118	-6	1,06	7,4

Для улучшения регенерации насыщенных алканоламинов нами выбран адсорбционный метод, так как он является простым, удобным, доступным и требует малых экономических затрат. Необходимо было подобрать оптимальный адсорбент. Проведена большая работа по выбору селективного адсорбента для этой цели. Были испытаны активированные угли (СКТ, БАУ, АГ-3 и т.д.), синтетические цеолиты и силикагели различных марок, а также отечественный сорбент СТРГ (сорбент терморасщепленный графитовый), который выпускается Узбекско-Английским совместным предприятием «EKONORDRAGMET». Из этих сорбентов лучшие результаты были показаны углеродными адсорбентами.

Нами был получен новый сорбент - активированный уголь из местного сырья (плодовых косточек). При производстве активированного угля исходный материал подвергался химической переработке без доступа воздуха, в результате чего из него были удалены летучие вещества (влага, частично смолы). Структура образовавшегося угля – сырца крупнопористая. Задача получения ажурной микропористой структуры решалась в процессе активации, которая производилась двумя основными методами: окислением газом, либо паром или отработкой реагентами.

В качестве объекта исследования использован отработанный алканоламин ДЭА (диэтанолламин) Учкырского газоперерабатывающего завода. Определены показатели преломления  $n_D^{20}$  для 3-х образцов (исходный 50 % ный водной раствор, отработанный, регенерированный заводской):

исходный 50 % ный водной раствор	1,4595
отработанный	1,3690
регенерированный	1,3630

Из этих данных следует, что регенерация ДЭА не проведена полностью и поэтому он не может быть использован повторно для очистки природного газа от кислых компонентов.

С этой целью регенерация ДЭА проведена с помощью нового углеродного адсорбента и получены следующие результаты:

исходный 50 % ный водяной раствор	1,4595
отработанный	1,3690
регенерированный	1,4575

Проведенные исследования по очистке отработанных реагентов с помощью нового сорбента показали большую эффективность при регенерации алканоламинов. С целью импортзамещения он рекомендуется к использованию на промышленных газоперерабатывающих заводах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродные адсорбенты широко применяются в различных областях экономики. На их основе решаются многие проблемы рекуперации ценных компонентов, очистка газа от сернистого ангидрида, очистка вентиляционного воздуха от сероводорода, адсорбционно – каталитическая очистка горючих газов от сероводорода, очистка воды, очистка сахарных сиропов, улучшение качеств спиртоводочных растворов, а также в медицине и др. областях. Эти адсорбенты также используются для защиты окружающей среды от вредных выбросов веществ.

По результатам диссертационной работы сформулированы следующие основные выводы:

1. Для приготовления растворов в криоскопических измерениях рекомендован в качестве жидкой фазы циклогексан высокой степени чистоты, который очищался ранее активированным углем БАУ (производство Российской Федерации). С целью импортозамещения взамен угля БАУ для очистки циклогексана нами предложен отечественный сорбент СТРГ (сорбент терморасщепленный графитовый) производства Узбекско – английского СП. В проведенных исследованиях технический циклогексан с температурой кристаллизации  $3,3^{\circ}\text{C}$  был очищен этим сорбентом до 98,4 % степени чистоты.

2. Результаты проведенных исследований показали возможность использования взамен импортных активированных углей отечественного сорбента СТРГ, который по сорбционной очистке циклогексана от сопутствующих ему примесей до высокой степени чистоты до 98 % не уступает последним.

3. С помощью криоскопических методов высокой точности ( $\pm 0,02\%$ ), разработанных в ИОНХ АН РУз, определены динамические емкости известных активированных углей: АПК-1,28; СКТ-1,10; КАД-КС-0,91; АГ-3-0,58; АГ-5-0,68; БАУ-1,32.

4. Проведена регенерация ДЭА с помощью нового активированного угля из местного сырья и показал большой эффективность. С целью импортзамещения он рекомендуется к использованию на промышленных газоперерабатывающих заводах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кинле Х., Базер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л., 1984. 215 с.
2. Будницкий Г.А., Матвеев В.С., Казаков М.Е. // Хим. волокна. 1993. № 5. С. 19-22.
3. Kumar M., Gupta R.C. // Energy Sources. 1998. V. 20, № 7. P. 575-589.
4. Протасов А.В., Козлова В.Л., Азаров В.И., Пиялкин В.Н. // Науч.тр. Моск. гос. ун-та леса. 1995. № 227. С. 73-78.
5. Юдкевич Ю.Д., Иванов А.С. // Изв. Санкт-Петербург. лесотехн. акад., 1995. № 3. С. 112-117.
6. Богданович Н.И., Цаплина С.А., Кузнецова Л.Н. // 2-е совещание лесохимия и органический синтез. Сыктывкар. 1996. С. 115.
7. Самойлова Н.А. // 3-я Респ. конф. по интенсиф. нефтехим. процессов “Нефтехимия-94”: Тез. докл. Нижнекамск, 1994. С. 176-177.
8. Юрьев Ю.Л., Ничков Н.А. // Гидролизная и лесохимическая пром-сть. 1991. № 8. С. 10.
9. Кельце в Н.В. Основы адсорбционной техники. М., 1984. 512 с.
10. Богданович Н.И., Добеле Г.В., Кузнецова Л.Н., Цаплина С.А. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал. 1998. № 2- 3. С. 153-166.
11. Пат. 1440875 (РФ). Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Яновский Д.В. Оpubл. 30.11.88. БИ № 44.
12. Пат. 1663009 (РФ). Иванченко А.В., Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л. Оpubл. 15.07.91. БИ № 26.
13. Пат. 2051096 (РФ). Щипко М.Л., Янголов О.В., Кузнецов Б.Н. Оpubл. 27.12.95. БИ № 36.
14. Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Еремина А.О., Головина В.В., Рудковский А.В. // Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов (инновационный и инвестиционный потенциалы): Материалы Второй Всерос. науч.- практ. конф. с международным участием. Ч. 1. Красноярск, 2000. С. 292.

15. А.с. 118097 СССР. Симкин Ю.Я., Петров В.С., Иванченко А.В. Оpubл. 30.10.85. БИ № 40.
16. А.с. 1432002 СССР. Петров В.С., Симкин Ю.Я. Оpubл. 23.10.88. БИ № 39.
17. А.с. 1271560 СССР. Симкин Ю.Я., Петров В.С., Иванченко А.В. Оpubл. 23.11.86. БИ № 43.
18. Пат. 2039078 РФ. Петров В.С. Оpubл. 09.07.95. БИ № 43.
19. Щекотова И.А., Ивахнюк Г.К. // ЖПХ 1996. 69, № 6. С. 1050-1052.
20. Пат. 2042704 Россия. Лебедев Е.А., Сенников Л.К., Лисов В.И. Оpubл. 27.08.95. БИ № 24.
21. Кононов Г.Н., Мазитов Л.А., Климов В.О. // Науч. тр. Моск. гос. ун-та леса. 1994. № 273. С. 61-65.
22. Петров В.С., Симкин Ю.Я., Крылова О.К. // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. Т. 4. № 4-5. С. 389-394.
23. Олонцев В.Ф. // Хим. пром. 1998. № 1. С. 8-12.
24. Богданович Н.И. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал 1998. № 2-3. С. 120-132.
25. Цыганов Е.А., Рык В.А., Глушанков С.Л. и др. // Термическая переработка древе сины и ее компонентов: Тез. докл. конф. 1-3 июня 1988. Красноярск, 1988. С. 65-66.
26. Симкин Ю.Я., Петров В.С. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал. 1997. № 4. С. 63-67.
27. Петров Е.В., Григорьев Л.Н., Черкашин А.Г., Буренина Т.И. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал. 1996. № 1-2. С. 86-93.
28. Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. // Carbon 94, Granada, 3-8, July, 1994: Extend. Abstr. and Programme. Granada, 1994. P. 444-445.
29. Пат. 2044028 Россия. Андреев Ю.В. Оpubл. 20.09.95. БИ № 26
30. Сталюгие В.В., Кондратенок Б.М., Дудкин Б.Н., Любитова С.Г. Мордованюк С.А. // Тр. Коми науч. центра УрО РАН. 1993. № 129. С. 113-119.

31. Dobele G., Bogdanovich N., Dizhbite T. et al. Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry. Pergamon- Oxford. 1994. Vol. 3. P. 1848-1852.
32. Шевченко Р.С., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Добеле Г.В. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал 1999. № 2-3. С. 142-150.
33. Yang Chaoxiong, Wu Jinyuan // Gaofenzi xuebao=Acta polym. sin. 1998. №1. P. 43-47.
34. Богданович Н.И. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал. 1997. №4. С. 92-96.
35. Osadchaya T., Dobele G., Dogdanovich et. al. // Power Production from biomass with Special Emphasis on Gasification and Pyrolysis-Finland ESPOO. 1996. P. 295-299.
36. Пат. 2036949 Россия. Евсеев О.Д., Смородин С.Н., Волков А.Д. Оpubл. 09.06.95. БИ № 16.
37. Zhou S., Yang R. // Acta sci. circumstantial. 1993. 13. N 2. P. 250-254.
38. Меламед Ц.Э., Ахмина Е.И., Васильев Н.И., Грищай М.В., Рябов Н.Б. // Хим. перераб. древесины. Спб. 1992. С. 7-9.
39. Емец Л.В., Левит Р.М., Струкова И.М., Данилова Е.Я., Кынин А.Т. // Химические волокна. 1996. № 6. С. 20-31.
40. Toles C.A., Marshall W.E., Johns M.M. // J. Chem. Technol and Biotechnol. 1998. 72, 3. P. 255-263.
41. Петров В.С., Поборончук Т.Н. // 3-й Междунар. симп. “Каталитические превращения угля”, посвящ. памяти Г.К. Борескова, Новосибирск. 10-13 июля. 1997: Сб. тр. ч. 2. Новосибирск, 1997. С. 325-326.
42. Gu Ruisheng, Gu Kelong, Zhang Tianjian // Chem. and Ind. forest Prod. 18, 2. P. 11.
43. Блинов Е.Л., Иванов А.С., Кузнецова Е.М., Юдкевич Ю.Д. // Изв. С.-Петербург. лесотехн. акад. 1997. №5. С. 87-92.
44. Пат. 2104926 Россия. Роденков В.П., Столяров В.Ф., Турбин В.В., Воробьев Е.А., Коновалов Н.М., Антонов А.Н. Оpubл. 20.02.98. БИ № 5.

45. Пат. 2115689 Россия. Юдкевич Ю.Д., Иванов А.С., Свирина Л.В. Оpubл. 20.07.98 БИ № 20.
46. Пат. 2105034 Россия. Антоненко В.Ф., Попов В.Т. Оpubл. 20.02.98. БИ № 5.
47. Азаров В.И., Кононов Г.Н. // Науч. тр. Моск. гос. ун-та леса. 1995. № 227. С. 27-32.
48. Пат. 2045568 Россия. Бычев М.Н., Бычева Ж.В., Бычев З.М. Оpubл. 10.10.95. БИ № 28.
49. Пат. 2046816 Россия. Альтшулер Е.Б., Левинсон В.Г., Константинов А.П. Оpubл. 27.10.95 БИ № 30.
50. Пат. 2108361 Россия. Шварцман А.Я., Еремин В.П. Оpubл. 10.04.98. БИ № 10.
51. Пат. 2077480 Россия. Ивахнюк Г.К., Бабкин О.Э., Шевченко А.О., Глухарев Н.Ф., Левинсон В.Г., Штабной В.А. Оpubл. 20.04.97. БИ № 11.
52. Hu Shuyi, Huang Bizhong, Lin Qimo // Chem. and Ind. forest Prod. 1998. V. 18, №2. P. 53-58.
53. Пат. 5538932 США. Yan Zhiquan Q., McCue John C., Tolles E.D. Оpubл. 27.07.96.
54. Покровская Е.Н., Никифорова Т.П., Маковский Ю.А. // 1-я Всерос. конф. по полимерным материалам пониженной горючести: Тез. докл. Волгоград. 1995. С. 105-107.
55. Mohan S. Venkata, Karthi Keyan J. // Environ. Pollut. 1997. 97. N 1-2. P. 183-187.
56. Narbaitz R.M., Droste R.L., Fernandes L., Kennedy K.J., Ball D. // Water Scvi and Technol. 1997. 35. №2-3. P. 283-290.
57. Furutsuka Takeshi, Hata Toshimitsu, Imamura Yaji, Ishihara Shigehisa // Wood Res. 1997. №84. P. 46-49.
59. Рябова Н.Д. Адсорбенты для светлых нефтепродуктов. – Ташкент: ФАН, 1975. – 144 с.

60. Дубинин М.М. Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей. – М.: Химия, 1965. – 72 с.

61. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Высшая школа, 1976. – С 82-83.

62. Тиличев М.Д. Современное состояние криоскопических методов анализа углеводородного состава нефтяных продуктов // Сб. Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – С. 97-118.

63. Адылова Т.Т. Адсорбционно – криоскопический метод определения группового состава нефтепродуктов: Автореф. дис. ... к.х.н. – Ташкент, 1964. – 24 с.

64. Mascarellis, Pentalozza, Gasetta, Chemicu, Staliana, 38,1,38.08. (Цитировано по М.Д. Тиличеву). Современное состояние криоскопических методов анализа углеводородного состава нефтяных продуктов // Сб. Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – С. 97-118.

65. Соколов В.А., Бестужев М.А., Тихомолова Т.В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. – М.: Недра, 1972. – 274 с.

66. Проспект «Характеристика сорбента СТРГ».

67. Заключение Госкомприроды Республики Узбекистан от 03.11.2006 г. – № 02-1526 о широком внедрении сорбента СТРГ и технологии его использования на предприятиях республики, деятельность которых связана с производством, транспортировкой, хранением и потреблением нефти и нефтепродуктов.

68. Поручения Госкомприроды Республики Узбекистан № 35 от 02.11.2006 г. и № 11-228 от 18.02.2008 г. всем областным и Ташкентскому городскому комитету по охране природы с рекомендацией предприятиям, занимающимся производством, хранением, транспортировкой и использованием нефти и нефтепродуктов о внедрении технологий СП

«EKONORDRAGMENT» по очистки промышленных стоков от нефтепродуктов с применением сорбента СТРГ.

69. Одобрение технического совета Узбекской государственной инспекции по контролю за использованием нефтепродуктов и газа по вопросу внедрения новой технологии очистки сточных вод предприятий нефтегазовой промышленности от нефти, газоконденсата и нефтепродуктов с применением сорбента СТРГ (письмо № 01/07-563 от 06.08.2007 г.).

70. Шамансуров С.С. Разработка комплексной технологии утилизации нефтесодержащего шлама: Автореф. дис. ... к.т.н. – Ташкент, 2009. – 23 с.

71. Бабаджанова Р.В. (ОАО «УзЛИТИнефтьгаз»), Заключение института «УзЛИТИнефтьгаз» от 22.11.2007 г. № 28/4094 о физико – химических показателях сорбента СТРГ.