

# ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА СКОРЛУПЫ КЕДРОВОГО ОРЕХА И ПОЛУЧЕНИЕ НА ЕЕ ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Богаев А.Н., Горелова О.М., Курочкин Э.С.

*В статье рассмотрен процесс пиролиза скорлупы кедрового ореха – растительного отхода, образующегося в Сибирском регионе. При пиролизе скорлупы, необработанной реагентами для активации получали уголь-сырец с малой сорбционной емкостью. Также проводился пиролиз сырья, пропитанного растворами фосфорной кислоты, гидроксидов калия и натрия. Для всех полученных образцов угля оценивалось йодное число, сорбционная емкость по метиленовому синему, прочность, зольность, влажность. Установлено влияние температуры пиролиза на свойства активированного угля.*

*Ключевые слова: водоочистка, скорлупа кедрового ореха, пиролиз, активированные угли*

Сорбенты встречаются практически во всех областях промышленности, в сельском хозяйстве и в медицине. Их применение, в первую очередь, обусловлено очисткой природных и техногенных сред от различных загрязняющих веществ и тесно связано с охраной окружающей среды. Сорбенты применяются для ликвидации последствий аварийных разливов нефти, нефтепродуктов и химических веществ. Также они используются в качестве штатного средства экологической безопасности на нефтеперерабатывающих заводах, нефтяных терминалах и на автозаправочных станциях [1].

Наиболее популярными из сорбентов являются активированные (активные) угли. Это пористые твердые тела, пустоты которых соединены между собой так, что структура их напоминает структуру древесины. Они состоят из множества, беспорядочно расположенных кристаллов графита, образовавшихся в результате сочетания углеводородных атомов при нагреве углеродсодержащего сырья.

Особенностью производства активированных углей является разнообразие используемого сырья (древесный и каменный уголь, торф, скорлупа кокосовых орехов, фруктовые косточки и др.). В зависимости от технологии изготовления активный уголь имеет удельную поверхность от 500 до 1500 м<sup>2</sup>/г, благодаря чему обладает очень высокой адсорбционной способностью.

Активированные угли широко применяются для очистки, разделения и извлечения различных веществ, как жидких, так и газообразных. Особенно хорошо они адсорбируют углеводороды и их производные, слабее – спирт, аммиак, воду и другие полярные вещества. По сравнению с другими адсорбционными материалами (силикагели, цеолиты, алюмогели, иониты и другие), активированные угли являются уникальными адсорбентами в силу своих гидрофобных свойств.

Сорбционные свойства активных углей в первую очередь определяются структурой пор – внутренней поверхностью, на которой происходит массопередача [2].

Определяющее влияние на структуру пор активированных углей оказывают исходные материалы для их получения. Угли на основе скорлупы кокосов характеризуются большей долей микропор (до 2 нм), из каменного угля – большей долей мезопор (от 2 до 50 нм). Большая доля макропор характерна для активированных углей на основе древесины (более 50 нм).

При производстве активного угля вначале исходный материал подвергают термической обработке без доступа воздуха, в результате чего из него удаляются летучие компоненты (влаги и частично смолы). Структура образовавшегося угля-сырца крупнопористая, он не содержит микропор и не может быть непосредственно использован как промышленный адсорбент. Получения ажурной микропористой структуры решается в процессе активации, которую проводят двумя основными методами: окислением газом либо паром или обработкой химическими реагентами [2].

В Сибирском регионе перспективным сырьем для производства сорбента, аналогичного по своей текстуре сорбенту на основе кокосовой скорлупы, может быть скорлупа кедрового и маньчжурского орехов. Стенки клеток скорлупы кедрового ореха пронизаны множеством сильно ветвящихся поровых каналов [3]. Наличие трехмерного углеродсодержащего каркаса, образуемого стенками клеток и полых областей, соединенных каналами, позволяет предполагать возможность развития в процессе термообработки микропористой текстуры, однородной по всему объему [4].

При производстве ядра кедрового ореха образуется большое количество отходов, в

том числе скорлупа, которая в настоящее время практически не используется. При этом она обладает невысокой стоимостью и доступностью [5]. Для минимизации затрат при производстве активированного угля на основе данного сырья, целесообразно создание мобильной установки, которая может быть использована на месте образования скорлупы.

Реакторы для получения активных углей должны обеспечивать следующие условия:

- нагревание реакционного материала до высокой температуры;
- хороший контакт между углеродсодержащим веществом и активирующими газами;
- подвод теплоты, необходимой для реакции;
- наименьший расход тепловой энергии реакционного газа.

Эти требования обеспечиваются применением разнообразных конструкций печей: вращающихся, шахтных, многополочных, реакторов с кипящим и движущимся слоями [8].

Для создания мобильной печи для получения активных углей с заданными свойствами из скорлупы кедрового ореха была разработана и изготовлена экспериментальная установка, которая позволяет провести пиролиз и активацию в лабораторных условиях.

Лабораторная установка (рисунок 1) состоит из кварцевой трубки 7, термопары 9, пробок 2 и 4, трубки для отвода пиролизных газов 3, приемника газообразных продуктов пиролиза 1. Термическая деструкция сырья происходит в кварцевой трубке 7. Нагрев камеры пиролиза, закрепленной на двух штативах 6 осуществляется с помощью нагревательного элемента 5, который представляет собой спиральную навивку нихромовой проволоки сечением 1,2 мм с шагом между витками 3 мм. Изоляция 8 из асбеста позволяет сократить тепловые потери. Измерение температуры в зоне реакции осуществляется при помощи термопары 9, в качестве которой применяется термоэлектрический преобразователь хромель-алюмелевый (КТХА) фирмы «Тесей». Загрузка сырья и выгрузка продукта осуществляется через съемную пробку 4. С помощью щита автоматики 10 контролируется и регулируется температура процесса. Микропроцессорный контроллер фирмы «ОВЕН» ПЛК-150 обеспечивает сбор данных с датчиков и управляет твердотельным промежуточным реле HD4044 фирмы «KIPPRIBOR», обеспечивающим нагрев электропечи до установленной температуры.

Целью работы являлось получение сорбентов для очистки воды, обладающих высокой сорбционной активностью.

На лабораторной установке проводили карбонизацию углеводородного сырья – получения угля – сырца, а также получения активированного угля путем реагентной обработки скорлупы.

При химической активации угля осуществлялась подготовка сырья. Для этого скорлупа обрабатывалась водным раствором NaOH (20 % масс.) в соотношении 1:1 (по массе). Для взаимодействия щелочи с органическим веществом смесь выдерживали в течение 30 минут, периодически перемешивая, после чего скорлупу высушивали при температуре 120 °С.

Пиролиз нативного и обработанного реагентами сырья проводился на описанной выше установке. Пробка 4 с газоотводной трубкой 3 вынималась, сырье в количестве 300 мл загружалось в кварцевую трубку 7. Далее прибор герметично закрывался пробкой 4, газоотводная трубка при этом была соединена с приемником 1, заполненным водой. Включение электрообогрева и задание температуры процесса производилось на щите автоматики 10. О начале пиролиза судили по газовой выделению. Прекращение образования пиролизных газов показывало завершение процесса.

По окончании пиролиза электрообогрев отключался, прибор охлаждался, и из него выгружали полученный уголь.

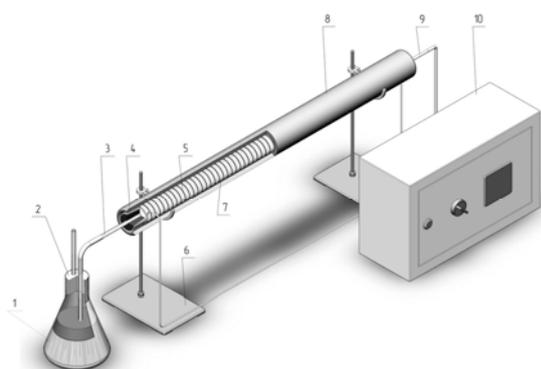
Температура пиролиза для различных образцов сырья варьировалась в пределах от 300 °С до 850 °С. Убыль массы при термической обработке достигала от 40 % до 65 %.

При пиролизе образцов скорлупы кедрового ореха, не обработанной реагентами активации (нативная скорлупа; скорлупа, отмытая водой), происходила только карбонизация сырья, получали уголь-сырец с низкими сорбционными свойствами и температура пиролиза не превышала 650 °С. При температуре ниже 300 °С карбонизация происходила не для всей массы скорлупы, поэтому указанную температуру мы принимаем за нижний температурный предел пиролиза.

Продуктам пиролиза сырья, обработанного гидроксидом натрия являлся активированный уголь, поскольку в данном случае процесс карбонизации сопровождался химической активацией.

Для всех образцов полученных углей определялись: фракционный состав; массовая доля воды в углях; прочность при истирании; массовая доля золы; адсорбционная активность по метиленовому голубому, по метиленовому оранжевому, по йоду; полная статическая обменная емкость [6].

# ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА СКОРЛУПЫ КЕДРОВОГО ОРЕХА И ПОЛУЧЕНИЕ НА ЕЕ ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ



1 – приемник газообразных продуктов пиролиза; 2, 4 – пробка; 3 – трубка для отвода пиролизных газов; 5 – нагревательный элемент; 6 – штатив; 7 – кварцевая трубка; 8 – асбестовая изоляция; 9 – термопара; 10 – щит автоматики

Рисунок 1 – Экспериментальная установка пиролиза.

Образцы активных углей, полученные из сырья, обработанного NaOH подвергались отмывке от агента активации водой. Об окончании промывки судили по изменению окраски лакмусовой бумаги. Сушка отмытого активированного угля проводилась при температуре 105°C в сушильном шкафу.

После сушки образец угля подвергался различным испытаниям по изучению физико-механических свойств и сорбционной емкости.

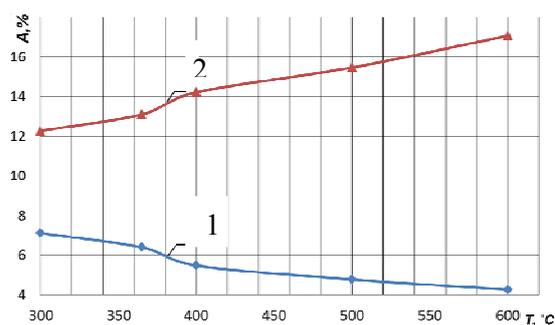
В работе была установлена закономерность адсорбционной активности по йоду для угля-сырца и для активированного гидроксидом натрия угля от температуры пиролиза (рисунок 2).

Адсорбционная активность по йоду показывает количество микропор в сорбенте. Как видно из рисунка 2, уголь-сырец имеет невысокую активность и наибольшая она при температуре пиролиза 300 °С. Повышение температуры карбонизации нативной скорлупы снижает адсорбционную активность.

При карбонизации сырья, сопровождающейся химической активацией, наблюдается рост йодного числа. Эта закономерность показывает, что рост температуры благоприятен для химических процессов, способствующих активации угля.

Свойства сорбентов, полученных при наиболее благоприятных температурных условиях, представлены в таблице 1.

Активированный уголь имеет меньшую насыпную плотность и прочность, но характеризуется более высокими значениями сорбционной активности. Зольной углей сравнима, поскольку агент активации был удален при промывке.



1 - для активированного угля из нативной скорлупы кедрового ореха; 2 - для активированного угля из скорлупы, модифицированной NaOH

Рисунок 2 – Зависимость адсорбционной активности по йоду от температуры пиролиза.

Таблица 1 – Свойства сорбентов

Свойства сорбента	Уголь-сырец	Уголь из скорлупы, модифицированной NaOH
Адсорбционная активность по йоду, %	7,0	17,1
Осветляющая способность по метиленовому синему, мг/г	0,83	1,23
Прочность, %	89	62
Насыпная плотность, г/л	155	145
Влажность, % масс.	1,9	2,4
Зольность, % масс.	1,9	2,0

Лабораторная установка позволила выявить закономерности процессов пиролиза и активации скорлупы кедрового ореха с получением активированного угля с хорошими сорбционными свойствами.

Использование скорлупы кедрового ореха при создании высокоэффективных материалов для водоочистки будет способствовать ресурсосбережению, поскольку используются и утилизируются отходы, а также позволит уменьшить негативное воздействие на гидросферу путем применения сорбентов для очистки сточных вод.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Компания «Химические системы» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chemsystem.ru/> / Загл. с экрана.
2. Фильтры для воды, водоочистка и водоподготовка, анализ воды, насосы, фитинги [Электронный ресурс]: Электронный журнал. – «Дом. Коттедж. Дача», 2008. – Режим доступа: <http://www.ecodoma.ru/> / Загл. с экрана.

3. Бакланова О.Н. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья / О.Н. Бакланова, Г.В. Плаксин, В.А. Дроздов // Российский химический журнал т. XLVIII. – 2004. - №3. - С.89 - 94.
4. Передерий М.А. Получение углеродных сорбентов из некоторых видов биомассы / М.А. Передерий, Ю.А. Носкова // Химия твердого топлива. – 2008. - №4. -С.30 - 36. Рудковский А.В. Технология

- комплексной переработки кедровых орехов / А.В. Рудковский, О.Г. Парфенов, М.Л. Щипко, Б.Н. Кузнецов // Химия растительного сырья. – 2000. - №1. -С.61 - 68.
5. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д.Смирнов. – Л.:Химия, 1982. – 168 с.
6. Колышкин Д.А. Активные угли. Свойства и методы испытаний /Д.А. Колышкин, К.К. Михайлова.– Л.:Химия, 1972 - 316 с.

## КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НИЗКОСОРТНЫХ УГЛЕЙ И ОТХОДОВ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ

Папин А.В., Неведров А.В., Сечин А.И.

*Показана возможность комплексной переработки шламовых вод угледобывающих и углелеперабатывающих предприятий с получением товарной продукции: энергетического концентрата, ВУТ (водоугольного топлива), магнитной фракции, технической воды. Предложена принципиальная технологическая схема переработки шламовых вод, представляющая единый технологический комплекс.*

*Ключевые слова: масляный концентрат, суспензия, коксовая пыль, обогащение*

Угольная промышленность оказывает отрицательное воздействие на недра, воздушный и водный бассейны, землю и почву. Существенным негативным фактором ведения горных работ является значительный ущерб, наносимый водному бассейну, в связи с этим все острее встает проблема охраны водных ресурсов ряда районов Кемеровской области. Это обусловлено сбросами в поверхностные водоемы и водотоки больших объемов сточных вод, содержащих, как правило, взвешенные и растворенные примеси.

В настоящее время, например, около 60% углей Кузбасса проходит через обогатительные фабрики. За длительное время, накопилось значительное количество шламовых вод и угольных шламов, в которых содержатся до 40-80% органической массы, причем, в будущем проблема будет стоять еще более остро, так как угольными предприятиями требуется подвергать обогащению практически весь добываемый уголь.

Перевод угольных шламов в технологически приемлемое топливо позволит не только улучшить экологическую обстановку в регионе, но и получить существенный экономический эффект.

Шламовые воды представляют тонкодисперсные системы, воздействовать на которые путем применения традиционных технологий (флотация, гравитационное обогащение и т.д.) с целью их утилизации, весьма

сложно, а иногда и технологически не выполнимо.

Альтернативным решением этой задачи может быть нетрадиционная технология комплексной переработки шламовых вод предприятий угольной отрасли. Нами предлагается следующая принципиальная технологическая схема комплексной переработки шламовых вод.

Предприятия угольной отрасли должны иметь, как правило, полностью замкнутый водяной цикл водно-шламового хозяйства с оборотным техническим водоснабжением. Сброс шламовых вод в канализацию может осуществляться только в случаях аварии, ремонта аппаратуры или при увеличении концентрации взвешенных веществ в воде оборотного цикла выше допустимой по технологическим требованиям[1,2].

Первоначальным этапом утилизации шламовых вод согласно предлагаемой схемы является отделение угольной составляющей от жидкой фазы путем сгущения в поле центробежных сил. В результате получают два полупродукта – сгущенный угольный шлам, представляющий собой суспензию с содержанием твердой фазы 60-75% мас., и техническая вода.

Отделенный угольный шлам перерабатывается в зависимости от дальнейшего применения (ВУТ[3], сырье для коксования, полукоксования, твердые энергетические топлива и т.д.). При необходимости его можно