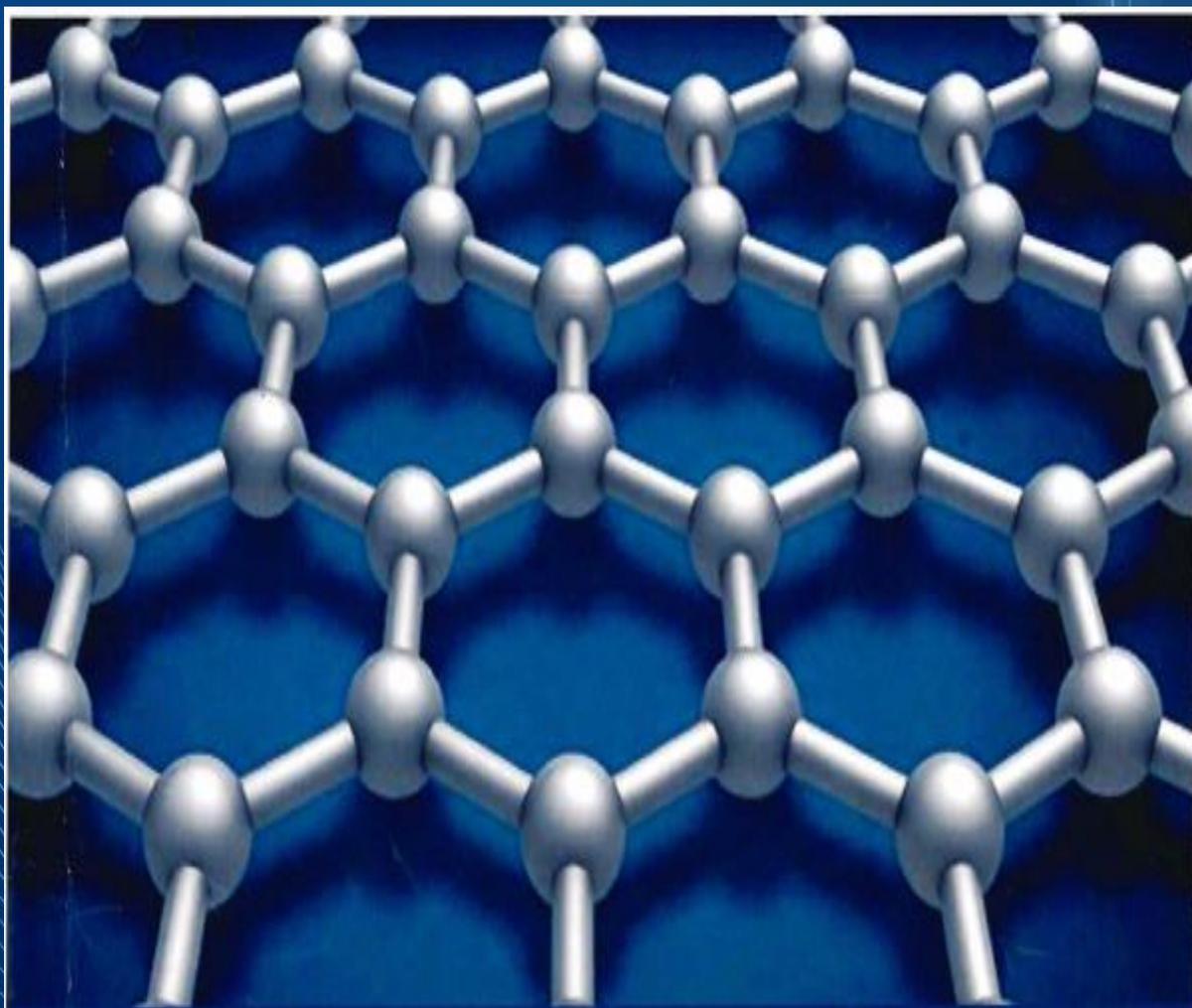


Х.А. АБДУРАХИМОВ
А.Х. АБДУРАХИМОВ
Д.Ж. ЖУМАЕВА

**ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЕНТОВ
ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ
ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ
МЕСТНЫХ РЕСУРСОВ**



Гулистан
2022

**АБДУРАХИМОВ Х.А., АБДУРАХИМОВ А.Х.,
ЖУМАЕВА Д.Ж.**

**Технологии получения адсорбентов для глубокой очистки
водно-спиртовых растворов на основе
местных ресурсов**

/ Монография /

Гулистан - 2022

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ГУЛИСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**АБДУРАХИМОВ Х.А., АБДУРАХИМОВ А.Х.,
ЖУМАЕВА Д.Ж.**

**ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ
ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВОДНО-СПИРТОВЫХ
РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ
РЕСУРСОВ**

**Ташкент
2022**

UO`K: 154.(40+5)

КВК: 55.09(Узб)4

A-55

Абдурахимов Х. А., Абдурахимов А. Х., Жумаева Д. Ж.
«Технологии получения адсорбентов для глубокой очистки водно-спиртовых растворов, на основе местных ресурсов», Т.: Издательство «», 2022, 155 с.

В монографии изложены результаты научно-исследовательских работ по изучению влияния разработанных адсорбентов ПАУ-А, ППАУ-А МВИПАУ-А и др. предназначенных для очистки водно-спиртовых растворов от вредных примесей предприятий по производству спиртных напитков. Установлены оптимальные условия получения и активирования адсорбентов методами в муфельной печи в интервале температур 450-500⁰С и микроволновой при 180-200⁰С. Установлены оптимальные дозы введения адсорбентов, а также их влияние на степень очистки водно-спиртовых растворов от сивушных масел. Следовательно, улучшены показатели качества водно-спиртовых растворов, снижены содержания сивушных масел ниже предельнодопустимых норм по стандарту на спирт. Приведены схемы технологических установок по получению адсорбентов и очистки водно-спиртовых растворов.

Монография предназначена для научных работников, ученых и магистров направления технология спирта и спиртоводочного производства, рационального использования природных ресурсов, безопасности пищевых продуктов и других смежных отраслей производств, связанных со спиртными настоями.

Ответственный редактор:

- доктор биологических наук, проф. **Кушиев Х. Х.**

Рецензенты: - доктор технических наук, проф. **Сайфутдинов Р. М.**

- доктор биологических наук **Абдурахманова У. К.**

Рекомендовано в печать на основании приказа №9 от 30.03.2022 года Ученого Совета Гулистанского Государственного университета МВ и ССО Республики Узбекистан.

ISBN 978-9943-384-19-4

Издательство «Университет», 2022 г.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация)

Актуальность и востребованность темы монографии. Во всем мире ведутся научно-исследовательские работы по обеспечению пищевой безопасности продуктов питания, напитков и др. Для этого получают и применяют различные природные адсорбенты, в т.ч. активированные угли, получаемые из древесины и других целлюлозосодержащих отходов промышленности. Такие углеродные адсорбенты по сравнению с синтетическими имеют высокую избирательную способность, меньше содержат вредных веществ, чем неорганические адсорбенты. Поэтому получение и применение угольных адсорбентов из древесин методом пиролиза, используемых при глубокой очистке напитков, водно-спиртовых растворов, соков, имеют важное научно-практическое значение.

В мире ведутся научные исследования для расширения ассортимента водно-спиртовых напитков по научному обоснованию улучшения их запаха и вкуса. В связи с этим особое внимание уделяется установлению причин, понижающих качества водно-спиртовых растворов в ликёроводочном производстве; разработка способов, повышающих пищевую безопасность водно-спиртовых напитков, с использованием адсорбционного метода их очистки; получение активированных угольных адсорбентов из местных древесин методом их пиролиза; разработка оптимальной условий глубокой очистки водно-спиртовых растворов на созданных активированных углях, полученных из местных древесин.

В Узбекистане достигнуты определенные научно-практические результаты по повышению качества и расширению ассортимента водно-спиртовых напитков с использованием современных методов их адсорбционной очистки, разработаны серии углеродных адсорбентов на основе местных каменных и бурых углей, древесин, углеродосодержащих отходов промышленности и др. В стратегии действий по развитию Республики Узбекистан предусмотрен: «подъем промышленности путём перевода её на качественно новый уровень дальнейшей интенсификацией производства готовой продукции на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, освоением выпуска новых видов продукции и технологий»¹. В этой связи, научное исследование по разработке технологии получения адсорбентов для глубокой очистки водно-спиртовых растворов на основе местных ресурсов является актуальным.

Данная монография в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Постановлениях и Указах Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан по пяти приоритетным направлениям развития в 2017-2021 годах¹», УП-3236 от 23 августа 2017 года «О программе дальнейшего развития химической промышленности в 2017-2021 годах», а также в других нормативно-правовых документах принятых в данной сфере.

Соответствие исследований с основными приоритетными направлениями развития науки и технологии в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики VII «Химическая технология и нанотехнология».

Степень изученности проблемы. В научно-технические литературы освещены способы получения угольных адсорбентов из различных углеродсодержащих сырьевых ресурсов т.к., природных углей, древесин и другие. Весомый вклад в их получение и применение в различных объектах исследования внесли зарубежных ученые М.М. Дубинин, К.В.Чмутов, В.С. Петров, Н.Ф. Федоров, Н.И. Богданович, Ю.Я. Филоненко, W. Marsh, N.A. Zhonghua, C.O. Mohanty, C. Okada и другие исследователи по получению углеродистых адсорбентов для очистки пищевых жидкостей.

В этом направлении в отечестве проводили исследования К.С. Ахмедов, Э. А. Арипов, А. А. Агзамходжаев, Г.У. Рахматкариев, С.З. Муминов, С. А Абдурахимов, Х. А. Абдурахимов, И. Д. Эшметов, Д. С. Салиханова, Д. Ж. Жумаева и многие другие.

Следует отметить, что несмотря на большой материал, опубликованный в литературе имеется определенный пробел по разработке технологии получения адсорбентов для глубокой очистки водно-спиртовых растворов на основе местных ресурсов в плане рационального подбора местного сырья - древесины Павловнии и применение полученного адсорбента на его основе при глубокой очистке водно-спиртовых растворов.

¹ Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан по пяти приоритетным направлениям развития в 2017-2021 годах»

Связь темы монографии с научно-исследовательскими работами, выполняемыми в организации, где выполняется диссертация. Научно-исследовательская работа по диссертационной работе выполнялась по прекладному проекту института общей и неорганической химии ПЗ-2017091327 - «Разработка инновационных технологий очистки сточных вод с использованием высокоэффективных местных адсорбентов (масел, так далее)».

Целью исследования является разработка технологий получения адсорбентов для глубокой очистки водно-спиртовых растворов на основе местных ресурсов.

Задачи исследования:

выбор наиболее подходящего сырья для производства углеродных адсорбентов, а также изучение состава и свойств этого сырья;

получение углеродных адсорбентов из отдельных местных древесных отходов, а также их активация традиционными методами пиролиза и парагаза, а также нетрадиционная активация микроволновым излучением после пиролиза;

для определения физико-химических и коллоидных свойств активированных адсорбентов;

изучение полученных адсорбентов электронно-микроскопическими, хроматографическими, ИК-спектроскопическими и колориметрическими методами, исследование адсорбционных характеристик паров бензола, воды и этилового спирта для определения сорбционно-структурных и термодинамических характеристик;

проведение предварительных лабораторных и промышленных испытаний углеродных адсорбентов для удаления вредных соединений в водно-спиртовых растворах;

разработка схемы и технологии нетрадиционного производства углеродных адсорбентов с высокой пористостью, прочностью и адсорбционной способностью;

разработка Ts-стандарта организации для производства угольных адсорбентов и рекомендация этого адсорбента в производстве в промышленных масштабах взамен импортного адсорбента БАУ-А.

Объектами исследования является местная древесина Павловния, углеродные адсорбенты, полученные методом его пиролиза парогазовой

активации и СВЧ излучения водно-спиртового раствора, а также импортный уголь марки БАУ-А (Россия).

Предметом исследования является изучение закономерностей процесса получения угольных адсорбентов из местной древесины Павловния методом активации, и применение их для глубокой очистки водно-спиртовых растворов.

Методы исследования. В монографии использованы современные методы: электронная микроскопия, хроматография, ИК-спектроскопия, колориметрия, а также математическая статистика процессов получения и применения углеродных адсорбентов для глубокой очистки водно-спиртовых растворов.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

установлены оптимальные условия получения адсорбента с активированным углеродом в процессе пиролиза (22.5 кВт, 90 минут, в бескислородной среде) из отходов дерева Павловния нетрадиционным (микроволновое излучение) методом (0.14 кВт, 7 минут);

- впервые было исследовано закономерное изменения процесса сорбции молекул этанола и водяного пара на адсорбент МВИПАУ-А, и было обнаружено, что адсорбция этанола в 2,5 раза, а воды в 1,2 раза больше чем у адсорбента БАУ-А;

- в микропорах адсорбента МВИПАУ-А было определено, что в общей сложности 7 молекул воды при кратности от 0,5 ммоль/г, а также в мезо и макропорах тоже было определено, что в общей сложности 9 единиц, в том числе: от 0,75 ммоль/г закономерно адсорбировано при кратности до 5 единиц и от 1.43 ммоль/г при кратности до 4 единиц молекул этанола;

впервые было обнаружено, что активный центр микропор активированного углеродного адсорбента, сплавленным на основе дерева Павлонии, активный центр микропор равен 0.5 ммоль/г, активный центр мезопор равен 0.75 ммоль/г, а активный центр макропор равен 1,43 ммоль/г;

разработана технологическая схема получения адсорбента МВИПАУ-А на основе отходов дерева Павловния;

установлено, что адсорбент МВИПАУ-А 2,6 раза больше очищает водно-спиртовые растворы от вредных примесей по сравнению с импортным адсорбентом БАУ-А.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

создана технологии получения адсорбентов на основе активированного угля под воздействием микроволнового излучения нетрадиционным способом, активируемых водяным паром под давлением 3 МПа;

предложена технология глубокой очистки от вредных соединений (ацетальдегида, метилацетата, этилацетата и изопренола) из водно-спиртовых растворов с использованием активированного угля;

разработан стандарт организации, утвержденный агентством Узстандарт на углеродный адсорбент из древесных отходов Павловния;

Научная и практическая значимость результатов исследования:

Научная значимость результатов исследования заключается в результате изучения термодинамических параметров новых углеродных адсорбентов на основе местной древесины павловнии, адсорбции молекул этанола в макро- и мезапорах, а также молекулы воды в микропорах, количество определение сорбционно-структурных параметров активных центров адсорбентов станет основой для разработки нового типа адсорбента.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что он используется как импортозамещающий адсорбент для поглощения вредных примесей: ацетальдегида, метилацетата, этилацетата и изопренолов из водно-спиртовых растворов, полученных традиционным и нетрадиционным способом, полученных на основе древесных отходов местного павловского дерева.

Внедрение результатов исследований. На основании полученных результатов научных исследований по разработке технологии получения адсорбентов для глубокой очистки водно-спиртовых растворов на основе местных ресурсов разработана и внедрена технология получения нового угольного адсорбента на основе местных отходов древесин Павловнии, включена в « перечень перспективных разработок для реализации в 2022-2023 годах» на практику в «Агентство по регулированию алкогольного и табачного рынка и развитию виноделия» (справка №02-16/1360 Агентство по регулированию алкогольного и табачного рынка) В результате была создана возможность получения импортных заменяющих угольных адсорбентов, которые используются при глубокой очистке водно-спиртовых растворов;

получен стандарт организации на получение адсорбентов из Павловского угля ПАУ-А для адсорбционной обработки водно-спиртовых растворов (Ts-17088447-06:2020), утвержденное агентством Узстандарт. Этот стандарт

организации позволяет контролировать качество продукции и технологический процесс.

Апробация результатов исследования. Результаты монографии доложены, обсуждены и апробированы на 10-ти международных и 6-ти республиканских научно-технических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме монографии опубликованы 24 научных работ, в т.ч. 8 журнальных статей, 5 из них в зарубежных научных изданиях, рекомендованных Высшей Аттестационной комиссией Республики Узбекистан для печати научных результатов докторских диссертации. Тезисы докладов опубликованы в сборниках материалов международных и республиканских научно-практических конференций.

Структура и объем монографии. монография состоит из введения, четырех глав, заключения, список использованной литературы и приложений. Общий объем монографии состоит из 156 страниц.

ГЛАВА I. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ВОПРОСА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

1.1. Научное обоснование выбора сырья для получения адсорбентов

Углеродные адсорбенты являются продуктами теплообработки растений и их остатков при высокой (600-800°C) температуре без кислородной и безвоздушной камеры. Источниками для получения углей являются: кора, кроны, опилки, стружки и др. органы деревьев, скорлупа косточек и жмых их плодов, стебли, качан бобовых и зерновых растений, а также сорняки. Эти источники не нашли своего должного применения в отраслях народного хозяйства. Однако их можно переработать и получать дисперсные или гранулированные адсорбенты, которые могут найти достойное применение в пищевой, фармацевтической, химической и др. отраслях промышленности, безопасности жизнедеятельности населения, охране окружающей среды и охране воды.

Если все аспекты применения в пищевой промышленности разделить на три класса, т.е. в 1 - производство пищевых продуктов;

2 - их технологические процессы;

3- охрану окружающей среды.

Доля использования по аспектам будет разделена соответственно на: 1-класс-42.6%, 2-класс-38% и 3-класс-10% и остальные-9.4% [1, С.19-22, 2, С.520].

Известно, что в качестве сырья для получения углей и активированных углей используются опилки и стружки, стебли, кроны и скорлупа плодов: хвойных деревьев - сосны, лиственницы, можжевельников, лиственных деревьев - дуба, кедра, бука, березы. Используются также хлопковые стебли и коробочки, отходы кенафа, скорлупы косточек плодов вишни, черешни, персика, винограда, пищевые отходы и др. [3, С.5-15]. Они содержат в своем составе лигнин, лигноцеллюлозу и целлюлозу, которые при термообработке теряют влагу, выделяют углекислый газ, а некоторые даже азот и сернистый

газ, а сами превращаются в уголь. Он состоит из углеродов, расположенных в узлах конденсированных ароматических колец, прочно связанных одинарной и двойной связью. Эти кольца могут быть разрушены только при сгорании угля [4, С.153].

Получение активированных углей, производимых промышленностью приводятся в монографии [5, С.216]. По областям применения делятся на:

1. Производства пищевых продуктов – 42.6%;
2. Технологическое использование - 38.0%;
3. Охрану окружающей среды - 10.0%;
4. Очистку питьевых вод - 4.7%;
5. Производство медпрепаратов, гемо и энтеросорбентов – 4.7.

В обзоре [6, С.575-589] рассмотрены области применения древесного угля. Он используется в фармацевтике, химическом синтезе, аналитической химии, очистка жидкостей, растворов и газов, от токсичных веществ и т.п.

Опубликованы работы, посвященные проблемам производства активированного угля и перспективам его мирового производства.

Первыми источниками для получения активированного угля являются древесный и каменный уголь. Известно, что активированные угли получают из различных углеводородных источников: древесины, др. целлюлозосодержащих растений [7, С.107-112; 8, С.299-302], и торфа [9, С. 205-213], бурого и каменного угля [10, С.160], жидкого и газообразного углеводородного сырья [11, С.1992 – 1997], синтетических полимеров [12, С. 15-26], растительных отходов [13, С.100-107] и др.

При обрезке деревьев и лесозаготовке в виде отхода образуется биомасса в количестве до 25%. Древесные отходы имеют высокую влажность, поэтому получение тепла путем их сжигания является малорентабельным. Эффективнее будет получение угля методом пиролиза с одновременной его активации серной или азотной кислотами.

В состав источников сырья для получения углеродных адсорбентов включены: соломы зерновых культур, стебли или ствол кукурузы, отходы

хлопчатника, рисовая или пшеничная лузга и ветхи, тарелки подсолнечника и т. д [14, С.360].

Известно, что технический лигнин, древесная кора, стружки и опилки являются углеводородным сырьем для получения адсорбентов [15, С.61-65].

Принята одноступенчатая технология активирования древесины осуществляется на установке пиролиза в кипящем слое без разделения на части: на кору, опилку, стружку стебли и кроны [16, С.77-85; 17, С.1]. Стандартные показатели АУ, полученных от этих сборов не уступают адсорбентам БАУ-А и БАУ-МФ. Обнаружена взаимосвязь между подготовкой леса, придания им форму, обрезкой стеблей, крон и даже корневых отходов и пирогагенетической обработкой [17; 18].

Изучены влияния условий и природы сырья на свойства полученных углей [19, С.61-65; 20, С.389-394]. Охарактеризован метод без кислородного пиролиза частиц древесины и активирование полученного угля водяным паром. Мощность электрического тока для пиролиза составляет 15-53 Вт, а на активирование 12-50 Вт [21, С.105-107].

Для активирования угля используется и ортофосфорная кислота [22, С.68]. Это является одним из способов приготовления гранулированного угля из лигно целлюлозных материалов [23, -С.53-58; 24, 14р].

Кроны, кора различных плодовых деревьев, жмых, стружки и опилки скорлупа их плодов, отходы пищевых продуктов является неиспользованными и одновременно доступными источниками для получения дешевых АУ [25, С.8 - 12; 26; 27, С.52-55, 28, С.133-140].

В процессе получения соснового масла из ее орехов, в качестве отхода образуется углеводородное сырье, которая составляет 51-59% ее массы, и может служить для получения АУ (29, С.1111-1118; 30, С.55-63). Это в 2 раза больше чем содержание лигнина в ее коре.

Имеются работы, в которых вместо древесных используются нетрадиционные отходы. Например, в работе [31, С.92-96] использованы для получения адсорбентов отходов лесопромышленных предприятий: опилки, кора, скорлупа, кочан и т.п. Из осадков сточных вод можно получить

углерод-минеральные адсорбенты [32, С.295-299]. Создано производство активированного угля с применением сульфата натрия, фурфурола из черного щелока от варки целлюлозы и соломы [33, С.250-254]. Щелок карбонизируют при пониженном давлении образуется уголь и сернокислый натрий $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Нетрадиционным отходом является растение багасса. Предложен способ получения осветляющего адсорбента из нее [34, С.7-9].

Температуру карбонизации костры льна варьируя в интервале 500-900°C установив оптимальную температуру 550°C получили уголь, которая имеет сравнительно большую удельную поверхность 400-600 м²/г. Он может с успехом заменить традиционные угольные сорбенты [35, С.20-31].

В США ежегодно накапливается 270 тысячи тонны ореховой скорлупы. В составе скорлупы орехов содержатся (%): 25.8-51.9 целлюлозы, 16.8-47.6 лигнина, 8.7-17.9 гемицеллюлозы, золы 0.2-3.1 и влаги 3.8-10.41. Активация скорлупы проводится с H_3PO_4 при 170°C в течении 0.5-1.0 час, в атмосфере азота и воздуха. Окисление гранулированного активированного угля (ГАУ) проводится в течение 4 часов при температуре 300°C с выходом 36-40 %. Удельная поверхность очень развита 852-1070 м²/г и поглощает 0.26-0.29 ммоль/г [36, С.255-263]. Кроме ореховой скорлупы исследованы скорлупа миндаля, пекана и макадамина, однако результаты низкие, не удовлетворяют требования стандарта.

Отходы производств фурфурола, ксилозы и таннинов, состав которых имеет следующее содержание: целлюлоза 35.12-37.21 %, пентозаны 4.16-4.38 %, лигнин 28.53-30.17 %, зольность 2.1-2.8 % [37, С.11].

Получение активированного угля обработкой отходов производств фурфурола, ксилозы и таннинов фосфорной кислотой при 340-420°C рекомендовано использовать для обесцвечивания окрашенных стоков [37, С. 11].

Выбор сырья и его запасы для производства адсорбентов является важной задачей. Изучены свойства адсорбентов, полученных на основе углей

различных растений, (в частности, из чинара и ясина) были рекомендованы для очистки промышленных сточных вод [38, С.36; 39, 10 с.].

Принимая во внимание важность проблемы получения активированных углей из местного сырья, и продолжая начатые исследования [40, 9 с], нами поставлена задача получения углеродсодержащих сорбентов на основе древесины *Paulownia*, также представляющего флору Узбекистана.

Дерево *Paulownia* в значительной мере отвечает требованиям производства адсорбентов, которое изучено авторами [41, С.8], что обуславливается его прочностью, влагостойкостью и малой плотностью.

Одним из приоритетных направлений развития современной технологии адсорбционной очистки от вредных веществ, является создание новых, экономически дешевых и высокоэффективных адсорбентов. Необходимость, как сброса сточных вод, так и решения проблемы их повторного использования, связанная с дефицитом свежей воды в республике, обуславливает требования к применяемым адсорбентам. Для этого разработка новых видов адсорбентов на основе местного сырья [42, С.53-57], а также их применение является одной из актуальной проблем для очистки промышленных сточных вод.

Адсорбенты, используемые для очистки сточной воды от нефтепродуктов нефтеперерабатывающих производств классифицируются по разным признакам, например, по дисперсности, по пористой структуре, по характеру смачивания, по плавучести, по пористости и т.д. [43, С.268].

Сегодня, благодаря мудрой политике руководителей Китая и Узбекистана, создающей основу для дальнейшего развития взаимовыгодного сотрудничества во всех сферах, Кабинет Министров Республики Узбекистан принял постановление "О мерах по восстановлению в республике насаждений быстрорастущего и промышленно развитого дерева *Paulownia* [44].

1.2. Обзор получения углеродных адсорбентов на основе растительных ресурсов и их классификации

По внешнему виду древесный уголь – твердое микропористое (до 80%) вещество черного цвета, с характерным синеватым блеском. В зависимости от плотности, он достаточно хрупкий, может ломаться и измельчаться. Свойства и структура материала определяются температурой в процессе его пиролиза при производстве угля, а также качеством исходного сырья и породой древесины. Приведены сведения об адсорбционной способности углей углеводородных и вязких волокон. Следовательно, приводятся сведения об областях применения углеродных адсорбентов: в производстве пищевых продуктов – 42%; в технологических процессах - 38%; - при охране окружающей среды – 20% [1, С.19-22].

В настоящее время в качестве сырья для получения сорбентов, используемых при очистке сточных вод от нефтепродуктов широко применяются отходы производства деревообработки. Достоинством данных отходов являются, то, что получение высоко эффективных адсорбентов на основе эти материалов, дешевизна и простота по способам получения и утилизации по сравнению с получаемыми промышленностью синтетическими сорбентами.

В отсутствие воздуха из грецкого ореха авторы получили активированные угли [27, С.52-55]. В результате полученный адсорбент сохраняет плотную канальцевидную форму, имеет высокоразвитую поверхность и применяется в медицине, биологии и т.п. отраслях.

В поисках получения АУ Индийские исследователи активировали уголь индийских орехов нагревали при 300°C, 350°C и 400°C с помощью пара, газа и азота [28, С.133-140]. Полученный адсорбент показал высокую адсорбционную активность по отношению к малеиновой и оксалатовой кислотам.

Для получения АУ из соснового ореха произведен его пиролиз при 200-500°C производительность АУ от соснового угля составила при 500°C с

34.6% [45, С.61-64]. Имеются сведения о том, что он используется для очистки сточных вод, открытых водоемов и питьевых вод [46, С.325-326].

Изучение физико-химических свойств углей, полученных из древесных стволов показывает, что плотность, пористость и объем пор, образующихся при различных температурах высокая, однако и зольность от сгорания высокая. Адсорбционная емкость АУ составляет 200 мг/г и не удовлетворяет требованиям ГОСТа 4453-74 по метиленовой сини. Это значит, что молекулы метиленовой сини не влезают в поры адсорбента. Однако, по йоду удовлетворяет требования ГОСТа 6217-74 по сорбционной активности, которая достигает 87-99% [46, С.325-326; 47, С.61-64]. Активированные угли легко окисляют примеси воды и легко удаляют их из состава воды.

Известно, что по размерности и форме пор активированные угли различаются на дисперсные или порошкообразные и гранулированные. Порошкообразные имеют размеры 0.15-0.25 мм. Гранулированные имеют цилиндрическую форму $l=1-1.5$ мм $h=2-5$ мм [48, С.37-38].

Радиусы макропор достигают 1000-2000 Å. Радиус мезопор в среднем составляют 15-16 Å [49, С.291-295].

В табл. 1.3.1. приведены объемы микро, мезо и макропор для различных углей [50, С.12].

С увеличением диаметров пор общий объем пор с 1 гр. адсорбента пропорционально увеличивается.

Таблица 1.3.1

Влияния происхождения марки и размеров пор активированных углей общий объем их пор

Происхождение	Марки активированных углей	Общие объемы, м ³ / 1 гр. адсорбента		
		микропоры	мезопоры	макропоры
Древесина Бурый уголь	БАУ-А	0.22-0.29	0.08-0.10	1.35-1.45
	ОУ-А	0.26-0.29	0.13-0.18	1.25-1.35
	КАД	0.26-0.29	0.04-0.06	0.30-0.35
Бурый уголь + Смола	АГ-2А	0.28-0.30	0.04-0.06	0.25-0.29
	АР-А	0.32-0.34	0.08-0.09	0.30-0.33
		0.24-0.26	0.04-0.05	0.24-0.27
	АР-В	0.24-0.28	0.08-0.10	0.51-0.60
	АГ-3	0.28-0.30	0.04-0.06	0.38-0.40
		0.23-0.26	0.04-0.06	0.51-0.56
	АГМ-1	0.28-0.32	0.04-0.06	0.28-0.30
Торф	СКТ	0.40-0.48	0.18-0.19	0.26-0.28
	СКТ-3	0.37-0.46	0.06-0.09	0.25-0.30
Пыль каменного угля	АРТ	0.45-0.48	0.10-0.20	0.19-0.32

Адсорбенты, используемые для адсорбции в жидкой фазе, имеют следующие физические свойства, приведенные в табл. 1.3.2.

Таблица 1.3.2

Физическая характеристика активированных углей

№	Название показателей	Марки активированных углей						
		БАУ-А	КАД	АР-А	АГ-3	АР-А	АГ-2	СКТ-3
1	Внешний вид	Гранулы черного цвета без примесей			Гранулы от темно-серого до черного цвета без примесей			
2	Плотность 10 ³ кг/м ³	220	450	-	400-550	500	-	600
3	Зольность, %	7	-	6	-	12	-	15
4	Дин-кая активность адсорбции бензола	-	-	-	40	-	45	55
5	Дин-кая активность адсорбции йода	60	55	30	-	-	-	-

6	Общий объем пор по адсорбции воды	1.6	-	1.4	0.8-1.0	0.8	0.6	0.7
7	Прочность	-	60	-	75-	65	70	70

Из табл. 1.3.2 видно, что адсорбентом, который обладает такими физическими свойствами: наиболее плотным, прочным, динамически активным по адсорбции бензола и по общему объему пор единицы его массы является СКТ-3 [50, С.32; 51, С.5-8].

Исследованы также некоторые физико-химические характеристики получаемого древесного угля, такие как плотность (истинная и кажущаяся), пористость и объем пор при различных температурах пиролиза [47, С.61-64].

В табл. 1.3.3 приведен химический состав древесин (лиственницы, пихты, кедра и скорлупы кедрового ореха).

Таблица 1.3.3

Химический состав разных пород древесин

№	Компоненты	Содержание компонентов древесин, %			
		Лиственница	Пихта	Кедр	Скорлупа кедрового ореха
1	Целлюлоза	34.5	41.2	38.6	32.4
2	Лигнин	27.2	29.9	23.8	52.8
3	Гемицеллюлоза	5.3	7.0	7.7	3.4
4	Водорастворимые вещества	12.2	3.4	3.6	4.6
5	Жиры и смолы	1.1	0.7	3.4	5.0
6	Зольное вещества	0.3	0.5	0.2	0.6
7	Низкомоглигин	-	-	-	13.2

При нагревании скорлупы кедрового ореха до температуры 300°C показывает, что истинная плотность, пористость и объем пор уменьшаются, а при повышении температуры до 500°C монотонно возрастают. Пористость и объем пор определяют по методике ГОСТ 7657-84. Подсчитан показатель степени ароматичности S_a , зная соотношения н/и о/с по методике [52, С.75].

Авторами [53, С.527-531] исследовано получение модифицированных сорбентов на основе минерального и растительного сырья для очистки газоздушных смесей от токсичных соединений-циклогексана и аммиака.

Предпринята попытка увязать делигнифицирование и гидролиз древесного сырья [54, С.115]. Смесь сырья подвергают термопиролизу. Полученный углеродный материал промывают водой, удаляют химикаты и уменьшают зольность. Полученный уголь высушивают и используют как адсорбент. Изучены химические реакции взаимодействия минеральных кислот, вывод водорастворимых органических и минеральных веществ из состава полученного адсорбента.

В работе [53, С.527-531] в качестве углерод-минерального сырья использован минерал шунгитовой породы месторождения «Большевик» Восточно-Казахстанской области. Получение сорбента на основе минерального сырья проводили методом пенной флотации для обеспечения концентрирования по углероду и стабилизация химического состава шунгитовой руды. Содержание концентрата в полученном минерале составляло $40 \pm 2\%$. Из полученного концентрата готовили цилиндрические гранулы путем нагнетания через фильеру диаметром 2 мм. Эти гранулы подвергают термической обработке в атмосфере инертного газа при 800°C , а затем активируют острым водяным паром при температуре $800-850^\circ\text{C}$. В результате увеличилась их удельная поверхность с 30 до $250 \text{ м}^2/\text{г}$. Получение сорбента на основе растительного сырья производилось путем предварительного измельчения до фракции 3-5 мм в роторной ножевой мельнице РМ-120. Карбонизацию и активацию проводили острым водяным паром. Импрегнирование (промотирование) полученных сорбентов проводили методом пропитки сорбента раствором солянокислой соли пикеля с последующим упариванием растворителя, текстуру поверхности полученных сорбентов изучали методом растровой электронной микроскопии на оптическом микроскопе MEI II и электронном микроскопе Quanta 3D 200°C . Для сравнения использовали угольный сорбент противогаса ГП-7кБ-Оптим (Россия). 1-сорбент на основе шунгита; 2-древесины сокасула; 3-

скорлупы кокосов; 4-косточек абрикоса; 5-древесины сосны; 6-активированного угля березы (БАУ-А); 7-импрегнированные солями переходных металлов активные угли коробок противогазов ГП-7кБ-Оптим (Россия) [53, С.527-531]. Результаты приведены в табл. 1.3.4.

Таблица 1.3.4

Физико-химические характеристики сорбентов

№	Показатели	1	2	3	4	5	6	7
1	Удельная поверхность, S, м ² /г.	245.5	367.8	664.7	815.9	624.95	715.25	625.9
2	Суммарный объем пор, м ³ /г.	0.44	0.56	0.71	0.77	0.58	0.72	0.71
3	Зольность, %	27.56	4.93	5.56	5.77	4.35	3.85	6.52
4	Влажность, %	3.05	4.07	7.15	7.09	2.54	7.93	6.55
5	рН водной вытяжки	8.4	8.5	7.2	7.1	7.4	6.7	9.5
6	Адсорбционная активность, по йоду, %	20.26	30.64	73.58	63.66	26.82	59.38	56.85

Адсорбционная активность по йоду наивысшая у сорбента на основе скорлупы кокосов [55, 308 с].

В связи с экологической напряженностью в мире проблема получения, поиска новых сорбентов и разработка их технологий являются актуальной. Особый интерес представляют многотоннажные производства. 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 активированного угля [3, С.5-15].

Разработка новых сорбентов, их получения и применения являются основной проблемой современной экологии. В России основной объем древесного угля производят из твердых лиственных пород деревьев: сосны, лиственница и преимущественно из березы. Из плотных твердых пород деревьев: дуба, бука и т.п. как правило активированные угли не готовятся. Однако, из-за стихийных пожаров на тысячах квадратных километрах лесных массивов России, сырьевая база древесного угля уменьшается.

В связи с этим, хотя спрос на древесный уголь из года в год увеличивается не только в России, но и у нас [56, С.10], но сырьевая база сокращается. Эту проблему решают путем расширения сырьевой базы, использованием лесохимических отходов, скорлупу косточки и др. неиспользуемых в настоящее время древесных материалов, созданием специального оборудования и совершенствование существующих технологических процессов их переработки.

Для получения углеродных адсорбентов используют два вида активации древесного материала: парогазовую и вакуумную. Парогазовая активация углеводородного сырья включает две стадии – пиролиз и карбонизацию (ароматизацию) с образованием пористого углеродного материала. Активирование углеродного материала осуществляется при высокой температуре. С помощью окислителя водород образует воду, а часть углерода выделяет углекислый и угарный газ, преобразует линейную структуру в кольцевидное строение атомов углерода. Двухстадийная технология получения древесного угля не позволяет повысить выход более 15%.

Совмещение процессов пиролиза и активирования водяным паром дает возможность повышение выхода адсорбента. Формирование пористой и надмолекулярной структуры активных углей при совмещении процессов пиролиза и активации технических лигносульфонатов натриевой щелочью приводит к получению положительных результатов в выходе после активации полученного активного угля. Установлены основные закономерности процесса, т.е.: первичная пористая структура АУ формируется на стадии

карбонизации лигносульфоната, тогда как парогазовая обработка необходима для раскрытия сформировавшихся пор, что обеспечивает доступ молекул адсорбата. В процессе пиролиза-активации лигносульфонатов формируется щелевидная пористая структура угля с радиусом микропор 0.50-0.64 нм [4, С.31].

Исследованы состав, структура и сорбционные свойства сорбентов, полученных экстракционной и щелочной обработкой луба коры березы [57, С.286-292]. Луб коры березы состоит из: 48.8-49.1% полисахаридов; 33.1-34.2 % лигнина; 13.1-13.7 % водорастворимых веществ и 2.4-3.4 % золы. Для получения сорбента используется твердый остаток под названием ЭБК-экстракт березовой коры. ЭБК-1 без щелочной обработки; ЭБК-2 с экстракционной обработкой луба коры березы. Сорбенты ЭБК-1 и ЭБК-2 получают обработкой сырья 2%-ным раствором NaOH при температуре 60°C в течении 1 часа с перемешиванием.

Методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии установлен качественный и количественный состав газообразных и жидких продуктов термического расщепления скорлупы кедровых орехов в интервале температур 200–500°C [58, С.43-47].

Разработана одностадийная технология получения активированных углей из разных углеводородных материалов и процесс пиролиза и активации осуществляются в аппаратах с кипящим слоем [59; 60; 61; 62, С.292]. Предложена конструкция аппарата, обеспечивающая фонтанирование слоя, в которых из некондиционных отходов древесины получены активные угли, неуступающие по основным стандартным показателям древесных углей БАУ-А и БАУ-МФ.

Идея совмещенных процессов получения активированных углей является перспективным направлением. Совмещение процессов пиролиза-активации с применением переменного электрического тока вместо постоянного представило возможность регулирования параметров пористой структуры и адсорбционных свойств АУ [63, С.1050-1052].

В работе [64] описывается способ получения АУ из свежесрубленной древесины, который состоит из процессов сушки и пиролиза древесины путем нагрева газообразным теплоносителем. Отработанный теплоноситель повторно используется в стадии сушки другой порции древесины. Отработанный теплоноситель смешивая со свеженагретым в соотношении 3-4:1 и вводят в зону сушки, с относительной влажностью осушаемого товара 10-25 %. Условия получения, выходы и геометрические характеристики древесных и активных углей приведен в табл. 1.3.5.

Таблица 1.3.5

Характеристики образцов древесных углей

№	Показатели	Номер опыта		
		1	2	3
1	Условия получения дресеных углей: влажность, %	6.6	6.6	6.6
2	усредненный диаметр куска, мм	10.0	35.0	10.0
3	скорость нагрева до 500 ⁰ С/мин.	10.0	10.0	2.0
4	Характеристика древесных углей: выход по нелетучему углероду, % от массы абсолютно сухой древесины	25.0	25.2	27.4
5	удельная поверхность (по тепловой адсорбции аргона) м ² /г.	128.0	435.0	30.0
	удельный объем, см ³ /г:			
6	макропор	1.386	2.368	0.991
7	микропор	0.133	0.141	0.128
8	мезопор	0.031	0.031	0.031
9	предельный объем адсорбционного пространства, см ³ /г	0.164	0.172	0.159
10	Характеристика активных углей: выход от массы абсолютно сухой древесины, %	19.2	18.2	23.0
11	обгар угля (по нелетучему углероду), %.	30.0	37.0	24.0

	удельный объем, см ³ /г			
12	макропор	0.199	0.204	0.177
13	микропор	1.923	2.419	1.566
14	мезопор	0.068	0.077	0.067
15	предельный объем адсорбционного пространства, см ³ /г	0.267	0.381	0.244

Активный уголь из щепы канифольно-экстракционных заводов ДУ-А по всем показателям превосходит ГОСТ 4453-74. Характеристики активных углей, приведенных в табл. 1.3.5 позволяют успешно применить их при очистке медицинских препаратов, технологических растворов, сточных и питьевых вод и др. областях водоподготовки в пищевой, медицинской и фармацевтической промышленности [64]

Лигнин является многотоннажным отходом лесохимического и целлюлозно-бумажного производств 20-30% древесины составляет лигнин. Лигнин при соответствующей переработке превращается в древесный уголь, а дальнейшая его активация приводит к получению адсорбентов различного назначения, поддающегося регенерацией [65, С.120-132]. Первый завод по производству активных углей из гидролизного лигнина создан в Бирюсинском гидролизном заводе из гранул, полученных влажным формированием [66, С.65-66]. Технология имеет ряд недостатков: низкая прочность, большую истираемость лигниновых гранул и ограниченность областей применения. Для улучшения этой технологии переработки формованного лигнина предложены щелевые аппараты, позволяющие производить пиролиз и активацию древесных материалов размерами 10-100 мм в вертикальном слое. В качестве сырья использовали гидролизные лигнины деревьев хвойной породы и кукурузной кочерыжки, целлолигнин одубины фурфурольных варок. Полученные АУ обладают высокими качественными показателями, удовлетворяющими требованиям действующих стандартов.

На основе товарного древесного угля марки Б и печного березового древесного угля можно получить активный уголь марки А, сорбционная активность по йоду равна 60% и более, зольность до 7%. Из гидролизного лигнина получают активный уголь марки БАУ-МФ, у которой сорбционная емкость по йоду не меньше 70 %, зольность не более 10 %. Разработан способ получения и применения окисленных активных углей [67, С.86-93]. Приведены данные хемосорбции паров органических веществ на окисленных

активных лигниновых углях. Синтез активированного угля из лигнина карбонизацией крафт-лигнина при температуре 623 К в токе азота в течении 2 часов с последующей графитизацией при 1373 К в течении 1 часа [68, С.444-445].

В табл. 1.3.6. приведена характеристика активных углей из формованных лигнинов и целлолигнина.

Таблица 1.3.6

Характеристика активных углей из формованных лигнинов и целлолигнина

№	Сырье для получения углей	Суммарная пористость, см ³ /г	Адсорбционная активность			Массовая доля золы, %
			по йоду, %	по метиленовому синему, см ³ /г	по мелассе, %	
1	Гранулы лигнина ОГМ-1.5	1.35	61.0	289.2	121.4	12.6
2	Брикеты лигнина валкового пресса	0.91	33.4	85.8	103.4	31.8
3	Брикеты лигнина штемпельного пресса	0.14	45,0	173.0	118.0	10.2

В табл.1.3.7 приведены ГОСТы по адсорбции некоторых веществ различными активными углями.

Таблица 1.3.7

Требования ТУ и ГОСТов к активным углям

№	Типы и марки углей	Суммарная пористость, см ³ /г	Адсорбционная активность			Массовая доля золы, %
			по йоду, %	по метиленовому синему, см ³ /г	по мелассе, %	
1	Лигниновые: ОУЛ-А (ТУ59-11-10-77)	-	-	160.0	75.0	14.0
2	ЛА-1 (ТУОП-64-11-132-91)	1.2	70.0	200.0	-	15.0
3	Древесные:	1.6	60.0	-	-	6.0

	БАУ-А (ГОСТ 6217-74)					
4	ОУ-А (ГОСТ 4453-74)	-	-	225.0	100.0	10.0

Сопоставляя таблицы 1.3.6. и 1.3.7. можно сделать заключения о том, что гранулы ОГМ-1.5 и лигнин волкового пресса по йоду и метиленовому синему вполне устраивают требования стандартов [68, С.444-445].

Имеется патент на способ и установку получения лигноугля [69]. Высушенные при 80-120°C (353-393К) до влажности 12-15% лигнин пиролизуют при 400-500°C в контейнере в электропечи [70, С.113-119]. Полученные угли обладают высокой адсорбционной активностью по йоду и метиленовой сини.

В работе [71, С.1848-1852] вместо серной кислоты использовано сернокислое железо и получены адсорбенты различными свойствами на основе коры хвойных деревьев и их коры.

Получение активированных угольных адсорбентов проводили в следующей последовательности. Из ряда сырьевых ресурсов изучили химические составы и свойства, а также физические характеристики и подобрали угли подходящего для наших целей [72, С.5-7], после этого подвергали их карбонизации при температуре от 300 до 800°C. Для каждого термически активированных образцов углей определяли содержание золы, содержание воды в угле методом высушивания, также пористость по ацетону [73, С.16].

Большое значение для адсорбции имеет пористость адсорбента. Установлено что, чем меньше поры, тем больше удельная поверхность сорбента и больше его адсорбционная активность [74, С.208-222].

Существуют различные методы получения углеродсодержащих адсорбентов на основе местного сырья [75, С.67-70; 76, С.56-60; 42, С.53-57; 72, С.5-7; 77, С.8119-8128; 78, С.210-214; 79, С.2291-2312]. Адсорбенты активируются различными способами с помощью активаторов, т.к. водяным паром или углекислым газом, химическими реагентами, т.е. кислотными или щелочными, термическими и другими способами. Для получения

эффективных углеродсодержащих адсорбентов в качестве сырья используются различные виды веществ: пластмасса, резина или шины [80, С.10-14], а также различные марки угля бурые, каменные, антрациты и др. [81, С.74-79].

Результаты полученных исследований показывают, что среди оптимальным условием получения активированных углеродных адсорбентов, являются температура 800°С время термообработки 1-1.5 часа.

1.3. Методы активирования углеродных адсорбентов

В производстве адсорбентов применяются два метода активирования угля: физический и химический только увеличение объема пор.

В качестве химических реагентов используются окислы щелочных и щелочноземельных металлов, растворы минеральных кислот, соли и т.п.

Изучению влияния оксидов щелочных и щелочноземельных металлов на активирование углей известны работы [82, С.153-166; 83, С.29].

Влиянию кислоты и некоторых водоотнимающих средств посвящена работа, где использовались серная кислота и роданид калия [84, С.103].

Солянокислая соль цинка активирует углеводородные материалы при температуре 90-100°С. Это средство полностью удаляет кислород из состава углеводородсодержащего материала при получении АУ. В качестве углеводородного материала использовался кожура персиковых косточек [85, 554с], пальмовый жмых [86, С.413-418]. В исследованиях для получения АУ с помощью хлористого цинка ученые использовали отходы: рисовой лужги [87, С.77-82], кукурузную пачанку [88, С.211-217], кофейный сгустак [89, С.159-168], опилки и стружки деревьев [90, С.121-131], абрикосовые косточки [91, С.232-241], косточки вишни [92, С. 5967-5971], сгустак сахарной свеклы [93, С.138-143], косточки кокосовых орехов [94, С.3-13] и пиломатериал из дерева тамаринда [95, С.25-39] для получения АУ воздействуя на них раствора хлористого цинка.

Активные угли являются уникальными сорбционными материалами, позволяющими решать большой круг вопросов обеспечения химической,

биологической безопасности человека, охраны окружающей среды и инфраструктуры [96, С.352]. Процесс химического активирования исходного материала связан со спецификой ее обработки и получением углей с высокой активностью и большими размерами микропор.

В работе [97, С.176-177] приводится математическое моделирование стадии карбонизации производство активных углей из отходов древесины. Определены физико-химические константы реакции карбонизации и разработка математической модели реакции карбонизации и ароматизации. В России основной объем древесного угля производят из сосны, лиственницы и твердых лиственных пород деревьев, преимущественно из березы. Из плотных твердых пород деревьев таких как дуб, бук и т.п. активированные угли не готовятся. Ежегодные стихийные пожары на тысячах квадратных километрах лесных массивов России, уменьшают сырьевую базу древесных углей.

Полученные углеродные адсорбенты активируются парогазовой смесью и методами физической и химической активации [10, С.160; 100, С.251].

1.4. Адсорбция очистки этилового спирта, его водно-спиртовые растворы и их примесей

В настоящее время в Узбекистане из года в год растет потребность в этиловом спирте, который используется в ликероводочном, медицинском, химическом и других производствах. Для получения этилового спирта основным сырьем считаются зерно, картофель, свекла и др. культуры [101, С.87-88].

Этиловый спирт разведенный с водой не является водкой. Для получения из этилового спирта водку нужны в основном три компонента - спирт, вода и активированный уголь. Содержание примесей водно-спиртного раствора, т.е. сложных эфиров различных кислот, высших спиртов и альдегидов, влияющие на органолептические и медико-биологические показатели этилового спирта и водки достаточно исследованы в работах [101, С.87-88; 113, 536 с; 102].

Авторами работ [103, 11с; 104, С.1-11; 105; 106, 26с; 107, 29 с] исследованы примеси этилового спирта, которые относятся к летучим веществам, содержащим азот и серу, обладающие низким порогом ощущения, но существенно влияющие на формирование органолептических достоинств спирта и водок. Водно-спиртовой раствор имеет сложный состав примесей, который определяется веществами, поступившими с водой и спиртом.

Совмешались методы адсорбционного и биохимического окисления примесей сточных вод. [98, С.288; 99, С.800].

В процессе адсорбционной очистки водки, нашли широкое применение активированные угли [108, С.13]. На производстве смесь спирта и воды прогоняют через угольные колонны, где количество угля рассчитывается на определенный объем спиртового раствора. Исследование водно-спиртного раствора и очистки его от вредных примесей является очень сложным процессом. Он недостаточно изучен, хотя качество такого раствора зависит от состава исходного сырья и способов его очистки.

На сегодняшний день учеными продолжается поиск методов и способов получения высокоэффективных микропористых углеродных адсорбентов с оптимальным размером пор, подходящих для очистки водно-спиртовых растворов.

В работе [109, С.159; 110, 536 с] изучена очистка водно-спиртовых растворов на ионообменных смолах. Авторами изучен вопрос химической очистки спирта, полученного из дефектного сырья. Ими исследовано действие марганцовокислого калия, едкого натра и кислого сернистокислого натрия на альдегиды, содержащиеся в спирте, полученном при переработке дефектного сырья.

Известно, что активированные угли являются полифункциональными поглотителями примесей. В работе [С. 111, 190] изучена денатурация спирта. Автор [112, 18с] исследовал вопрос о применении активированного угля для очистки водно-спиртовых растворов от примесей и сделал вывод, что большие дозы активированного угля в условиях непрерывной фильтрации ее через его слой динамическим методом улучшает дегустационные качества

водки. М.С. Шульман и А.Н. Бабкова [С.113, 258] исследовали влияние адсорбции примесей этилового спирта активированным углем марки БАУ.

В настоящее время для очистки воды и алкогольной продукции от вредных примесей в республике используют импортный активированный уголь, например, марки БАУ-А, импортируемые из России [75, С.67-70; 76, С.56-60; 42, С.53-57]. Это приводит к росту себестоимости продукции и трудоемкости процесса регенерации.

Очистка углеродными адсорбентами водно-спиртовых растворов относится к физической сорбции, то в основном эффективность удаления разнополярных веществ осуществляется внутри пор, поэтому их накопление определяет необходимость регенерации угля паровой пропиткой и сушкой [81, С.74-79; 114, С.22-28; 115 С.6]. Паровая пропитка угля по сравнению с жидкостной протекает в 5.0-7.0 раз быстрее, что очень важно при заполнении его микро - и мезапор. С другой стороны, нагрев (сушка) влаги в-последних, путем подачи горячего воздуха, сложно из-за образования в порах пробок или твердых отложений. Все это создает определенные трудности при глубокой регенерации угля и обеспечении его первоначальной сорбционной активностью. В литературе широко освещено о возможности сушки угля с помощью микроволнового излучения [81, С.74-79; 116, С.114-118].

Известно, что время работы колонны без регенерации угля, т.е. межрегенерационный период зависит от сорбционного объема угля, дисперсности его зерен, высоты насыпного слоя, количества примесей в очищаемом растворе, скорости подачи жидкости и других условий и может колебаться в широких пределах, соответствующих обработанных одинаковым количеством угля сортировки от 15 тыс. до 100 тыс. дал и более. Угольную колонку отключают на регенерацию, когда разность во времени раскисления перманганата водкой и сортировкой будет меньше 2.5-2 мин для водки и разность в органолептической оценке не превысит соответственно 0.2 и 0.1 балла [117, С.10].

Перед регенерацией колонну с адсорбентом отключают, открывают воздушный клапан на крышке колонки и через кран спускают сортировку в

емкость-сборник для переработки. Затем закрывают воздушный и спускной краны, поднимают крышку колонны, извлекают обтянутую марлей решетку и вновь закрывают крышку колонки. Открывают кран на трубопроводе, присоединяющим колонку к холодильной установке охлаждаемой водой. В колонку по коммуникации через кран подаётся насыщенный пар. Паровая коммуникация снабжена редукционным клапаном и манометром. Крепость отгонки контролируют с помощью спиртомера, установленного внутри фонаря. Отгон, содержащий спирт, направляются в сборник, а не содержащий спирт - сливают в канализацию [118, С. 210]. При регенерации адсорбента из одной колонки получается от 50 до 60 дал спиртового отгона крепостью 55-60%, который направляют на денатурацию или ректификацию спирта. Средняя продолжительность времени регенерации угольного адсорбента составляет 3-4 ч, на регенерацию 1 кг угля расход пара составляет около 4 кг. После завершения регенерации уголь охлаждают в естественных условиях при открытом верхнем люке колонки или продуванием сжатым воздухом, поступающим от компрессора или воздуходувки по коммуникации. Второй метод более эффективен, т.к. кроме ускорения охлаждения и удаления лишней влаги уголь насыщается кислородом воздуха. После снижения температуры угля до 50°C, в колонку устанавливают обтянутую марлей решетку, закрывают люк и вновь включают в работу. Частота регенерации активного угля составляет 3-4 раза в год. При отвечающем требованиям прочности угля расход его, за счет механических разрушений и уноса, составляет около 1.2 кг на 1000 дал сортировки [118, С. 210].

Освоение в производстве динамического способа очистки позволило значительно упростить и интенсифицировать процесс обработки сортировок активным углем, повысить качество раствора, уменьшить расход угля и снизить потери спирта. По существу, он является непрерывным. Однако этот способ имеет следующие недостатки, главные из которых - низкая производительность угольных колонок и неравномерность обработки сортировок. Регенерация угля паром мало повышает его активность. Предложенное продувание угля кислородом вместо воздуха, промывание 8%-

ным раствором поваренной соли, подщелоченным едким натрием до pH 8.2-8.8, а затем пропаривание насыщенным водяным паром, в производственных условиях сложно и недостаточно эффективно. Поэтому необходимы дальнейшие поиски эффективных способов регенерации активного угля [117, С. 10].

На практике насыщенный угольный адсорбент регенерируют насыщенным водяным паром. Из него отгоняют спирт и сорбированные углем примеси сортировки. Температура сухого пара при давлении 0.07 МПа равна 114.6°C [119, С.492].

С увеличением промышленного производства и марок активированных углей, их применение из года в год неуклонно возрастает. В современных технологиях они используются во многих процессах в пищевой и химической промышленности, очистки сточных вод и других [80, С.10-14; 81, С.74-79; 114, С.22-28; 42, С.28-32. 53-57; 76, С.56-60; 72, С.5-7; 77, С.8119-8128]. Кроме того, очистка отходящих промышленных газов и их сточных вод основана главным образом на адсорбцию углеродными адсорбентами [72, С.5-7].

Так как очистка углеродными адсорбентами водно-спиртовых растворов относится к физической сорбции, то в основном эффективность удаления разно полярных веществ осуществляется во внутренних порах сорбентов и поэтому их накопление определяет необходимость регенерации угля паровой пропиткой и сушкой [80, С.10-14; 81, С.74-79; 114, С.22-28].

Тепло адсорбции может быть обнаружено с помощью микрокалориметрических приборов, которые встроены в высокочувствительный адиабатический процесс [120, С.283-302].

Дифференциальную молярную энтропию (ΔS_d) адсорбции можно определить с помощью уравнения Гиббса-Гельмгольца, используя точные значения изотерм адсорбции и дифференциальную теплоту адсорбции [121, С.39-59; 122, С.6; 123, С.395].

$$\Delta S_d = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-(Q_a - \Delta H_v) + A}{T}$$

Из адсорбентов изучена адсорбция паров бензола и толуола как адсорбция органических веществ на природные минеральные соединения, а именно бентониты, а также определены термодинамические параметры [124, С.143-152; 125, С.89; 126, С.1421-1437; 127, С.377; 128, С.1410-1421; 129, С.144]. Даже при синтетической адсорбции цеолитов были изучены полные термодинамические параметры адсорбции паров бензола, воды и газа SO_2 из адсорбатов и на их основе определен механизм адсорбции [130, С.175; 131, С.169-174; 132, С.1597-1603]. Но до сих пор в литературе нет точных данных об адсорбционных и термодинамических параметрах адсорбентов, механизме адсорбции, полученных на основе дерева Павловния.

Исследования, проведенные на адсорбентах, полученных в результате активации различных древесных пород, составляют очень небольшое количество [133, С.10-40; 134, С.2343-2350; 135, С.16; 136, С.980-986; 137, С.445-455; 138, С.171-178; 78, С.210-214; 139, С.104-109]. В результате определения адсорбции по термодинамическим параметрам адсорбентов с целью получения информации об их активных поверхностях и селективной адсорбционной способности, в условиях высокого вакуума. При определении термодинамических параметров адсорбции адсорбентов с высокой активностью исследование адсорбции проводили с использованием системы, состоящей из универсального высоковакуумного адсорбционного устройства, выполненного при температуре 303 К, и подключенного к нему дифференциального микрокалориметра типа Тиана-кальве ДАК-1-1А [140, С.1-3; 141, С.1-4; 142, С.01116 ; 143, С.01119; 144, С.41-46].

В научно-исследовательской работе автора [145; С.28] он работал над совершенствованием технологии очистки спиртового раствора от различных химически вредных добавок с использованием фильтрующего материала на основе модифицированных наночастиц серебра. Хотя и были проведены работы по совершенствованию технологии очистки этилового спирта с использованием наночастиц серебра, но с точки зрения экономической эффективности этот способ и технология имеет наименьшие затраты.

Авторами [146, С.389-400] проведены исследования по оценке возможности очистки спирта от существующих органических добавок и ректификационных полуфабрикатов сорбционным и ионообменным методами.

В разработках авторов [40, С.9] получен патент на технологию очистки этилового спирта адсорбцией для использования в пищевой промышленности. Последующая разработка рекомендуется для пищевой промышленности, особенно винодельческой, для удаления альдегидов из этилового спирта с токсичными органолептическими добавками до концентраций антиоксидантов, посвящается очистке до заданной концентрации [147, С.7].

Органолептические свойства водно-спиртовых растворов были улучшены с помощью активированного угля автором Ковальской Л. П. Уголь содержит адсорбированный кислород и оксиды некоторых металлов (добавки в уголь). Поэтому в процессе сортировки активированным углем, помимо физической сорбции дополнительных частиц спирта, помимо придания ему неприятного запаха и вкуса, происходит процесс окисления и этерификации (образование эфира). В результате смесь после адсорбции превращается в едкий без запаха водно-спиртовой раствор с мягким вкусом, приятным запахом. Периодический процесс с активированным угольным адсорбентом в процессе сортировки протекает динамически и статически [148, С.137].

В статье адсорбенты получены термической активацией пиролизом [149, С.7] для очистки водно-спиртовых растворов, а также методом парогазовой активации [51, С.5-8]. Адсорбционную пористость полученных адсорбентов изучали в ацетоне [150, С.1-10; 151, С.52-57].

Импортные промышленно активированные импортные адсорбенты (БАУ-А) широко применяются при очистке водно-спиртовых растворов. Древесные отходы Павлонии были выбраны в качестве сырья для разработки линейки высокоэффективных адсорбентов для замены импортного продукта. Исследованы физико-химические параметры, химический состав [114, С.22-28], режим и условия активации [152, С.179-281], пористость на ацетоне [153,

С.265-267.], параметры адсорбции [154, С.83-87; 155, С.48; 156, С.92-94.]. Рафинированный этиловый спирт как готовый продукт является важным сырьем в винодельческой и водочной промышленности. Однако контроль очистки этилового спирта от вредных и токсичных веществ до допустимых уровней метанола, ацетальдегида, этилацетата, изопропанола позволяет проводить исследование с помощью газовой хроматограммы с детектором в пламенно-ионном состоянии с точностью до 0.1 мг/л [157, С.299-400].

Технология очистки водно-спиртовых растворов при адсорбции от вредных веществ в этиловом спирте осуществляется в порядке, приведенном при анализе литературы [158, С.5; 159, С.27-34; 160, С.246-264; 161 С.25-28].

1.5. Выводы по I главе

1. Приведен критический обзор известной периодической литературы по источникам, сырью, получению активированных углей и областям их применения.

2. Приведены материалы по актуальности производства, получению углей и активированных углей на основе традиционных и нетрадиционных сырьевых источников.

3. Республика Узбекистан не обладает производством и необходимым сырьевым потенциалом для получения активированного угля, а по существующему растительному сырью и их источникам нет полной научной информации.

4. Анализ периодической научной литературы показывает, что все отрасли производства применяют активированный уголь и нуждаются в нем.

5. По получение активированного угля из древесины Павловния, изучению его физико-химических характеристик систематических исследований не обнаружено.

6. Сведения в научной литературе по применению активных адсорбентов на основе древесины Павловния для очистки водно-спиртовых растворов от примесей отсутствуют.

7. Обнаружено, что кроме общей удельной поверхности адсорбента немаловажен диаметр пор, так как адсорбируемые молекулы примесей должны влезать в эти поры.

8. Нет общепринятой технологии производства активированного угля из нетрадиционных сырьевых материалов.

9. Установлено, что технология получения активированного угля нуждается в доработке и разработке дешевых технологий.

10. Организация производства углеродных адсорбентов из местного древесного сырья в республике остается нерешенной проблемой.

В Республике Узбекистан крупных лесов и массивов по выращиванию больших деревьев нет. В последние годы в Республике большое внимание уделяется выращиванию хвойных (ели, можжевельника, сосны и т.п) и листовых деревьев (дуба, кедра, Павловнии и др).

Специальных производств по получению, которые могли бы обеспечить страну активированным углем отсутствуют.

Основываясь на выводы критического литературного обзора и учитывая состояние производства активированного угля для обеспечения производств пищевых и др. продуктов, в т.ч. спиртных напитков нами поставлена цель: «Разработать технологию получения адсорбентов для глубокой очистки водно-спиртовых растворов, на основе местных ресурсов».

Для достижения этой цели нами были поставлены и решены следующие задачи:

- Изучение состава и свойств древесины Павловния с целью использования ее в качестве сырья для получения адсорбента.

- Разработать способ получения адсорбентов методом пиролиза с участием водяного пара.

- Исследование полученных адсорбентов электронно-микроскопическим, хроматографическим, ИК-спектроскопическим и микроколориметрическим методами.

- Изучение изотерм адсорбции этанола, с целью установления сорбционно-структурных и термодинамических характеристик полученных адсорбентов.

- Разработка технологии получения угольных адсорбентов из местной древесины Павловнии методом пиролиза.

- Исследование процесса глубокой очистки водно-спиртовых растворов разработанным угольным адсорбентом.

ГЛАВА II. МЕТОДЫ АНАЛИЗОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ АДСОРБЕНТОВ

2.1. Состав и свойства сырья для получения углеродных адсорбентов

Для определения пригодности древесных материалов в качестве сырья и адсорбентов были выполнены следующие виды анализов:

- Элементный анализ неметаллов: углерода, водорода, кислорода, азота, металлов: калия, натрия, кальция, магния, кремния, алюминия и железа. Качественный анализ проводился по [162, С.13-16] и по [163, С.464; 164, С.308];

- Влажность, зольность, пористости, размеров пор и определения активности по бензолу [165, С.150-152];

- Гранулометрическому составу [166, С.1-2];

- Насыпной плотности [167, С.17-18];

Количественное определение производилось в Государственном предприятии «Центральная лаборатория» Государственного комитета Геологии Республики Узбекистан.

Определение углерода и водорода. Опыт выполняется на установке для определения углерода и водорода органических соединений, 2-3 г сахара-песка смешайте с 2-3 г окиси меди (II) и положите в сухую пробирку. Пробирку со смесью устанавливают в наклонном положении на металлический штатив. В верхнюю часть пробирки устанавливают кусок ваты, насыпанную на нее обезвоженный сульфат меди (II). Затем горло пробирки закрывают пробкой, установленной в нее газоотводную согнутую трубку. Другой конец трубки погружают в стакан с известковой воды.

Постепенно нагревают часть пробирки, где лежит смесь сахара с окисью меди (II) до горения. По количеству выделенного углекислого газа и воды судят о содержании углерода и водорода.

Определение азота, имеющихся в составе органических веществ

В сухую пробирку насыпают смесь, состоящую из мочевины ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$) и натронной извести ($\text{NaOH}+\text{CaO}$), а затем постепенно нагревают. Обращают внимание на запах выделяемого газа, а затем подерживают индикаторную бумагу над горлом пробирки.

Наблюдаемые изменения, можно описать уравнением реакции и $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2 + \text{NaOH} + \text{CaO} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{Na} + \text{Ca}(\text{OH})_2$

Определения **равновесной сорбции паровых веществ сорбентом** описан в работе [168, С.6].

Химический анализ примесей вредных веществ водно-спиртовых растворов проводился по методике [169, С.4-8] по методу градуировочных кривых с объемной долей веществ 0.001, 0.0005 и 0.0001%. Обработка результатов измерений производили, пользуясь программой персонального компьютера, входящего в комплект хроматографа.

Сивушное масло включает в свой состав следующие органические вещества: 2-пропанол, 2-бутанол, 1-пропанол, 1-бутанол, бензоальдегид, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, ацетон и 2-бутанон. Диапазон измерения составляет: массовые концентрации или объемные доли 0.5-12. Показатель повторяемости 5%, предель повторяемости 15% при $P=0.95$ $n=2$, показатель воспроизводимости (оско производимости) 7%, границы относительной погрешности (при $P=0.95$) 15%. [169, С.4-8]

Определение пористости по ацетону. [165, С.150-152]. Навеску испытуемого сорбента ~ 10 г (g_0) помещают в колбу и заливают 100 см^3 ацетона. Через 15 мин колбу закрывают бумажным диском и сливают остатки ацетона. Сорбент с поглощенным ацетоном взвешивают (g_0') и определяют пористость по ацетону по следующей формуле:

$$g_0' - g_0 = m_{\text{ацетон}} = p * V$$

где g_0 – масса сухого сорбента, г; g_0' – масса мокрого сорбента, г; p – плотность ацетона при температуре опыта; V – объем ацетона [165, С.150-151].

Определение влажности. [165, С.150-152]. В стаканчик (предварительно высушивают и взвешивают с крышкой, в граммах с

точностью до 0.0001 знака) берут 1 г образца. Стаканчик с навеской образца помещают в нагретый до 105-110⁰С сушильный шкаф и высушивают при этой температуре в течение одного часа. Затем вынимают стакан с образцом из шкафа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Продолжительность каждой сушки считают с момента, когда температура в шкафу после установки стаканчиков достигает 105-110⁰С.

Содержание воды (x) в % вычисляют по формуле:

$$x = (m_1 - m_2 / m_1 - m) * 100\%$$

где m – масса стакана с крышкой, г; m₁ – масса стакана с крышкой и навеской до высушивания, г; m₂ – масса стакана с крышкой и навеской после высушивания, г.

За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, округленных до 0.1 %.

Определение зольности. [165, С.150-152]. В предварительно взвешенном чугунном тигле (m₁) проводят озоление растертой навески испытуемого сорбента массой ~1 г в муфеле при температуре 800±25⁰С. После озоления вновь взвешивают тигель с сорбентом (m³) и определяют зольность сорбента по формуле:

$$m_2 - m_3 / m_2 - m_1 * 100 = W \text{ H}_2\text{O}$$

где m₁ – масса чугунного тигля, г; m₂ – масса тигля с сорбентом до озоления г; m₃ – масса тигля с сорбентом после озоления, г.

Определение активности по бензолу. [165, С.150-152]. Испытуемый сорбент высушивают при 105–110⁰С и помещают в динамическую трубку. Объем сорбента в динамической трубке составляет V. Сквозь динамическую трубку попускают паровоздушную смесь. Концентрация бензола в паровоздушной смеси составляет 30±3 мг/дм³.

Пропускание паровоздушной смеси заканчивают, когда концентрация бензола в воздухе над сорбентом будет 1–2 мг/м³. Затем трубку с сорбентом снимают и взвешивают:

$$GTP = g_o' - g_o,$$

где g_0 – исходная масса трубки с сорбентом, g_0' – масса трубки с сорбентом после поглощения бензола.

Далее трубку устанавливают на прежнее место и пропускают реакционную смесь до постоянного веса.

Концентрация бензола до слоя и после слоя равна:

$$x^1 = G_{mp}/V * 100$$

Скорость паровоздушной смеси – 0.5 л/мин на 1 см³, t=15°C.

Предварительно воздух высушивается и очищается системой фильтров, далее попадает в смеситель (карбюратор) и затем в динамические трубки, заполненные сорбентом. Очищенный от бензола воздух уходит в тягу. Во время работы контролируют содержание бензола в воздушной смеси до и после поглотительной трубки [165, С.150-152].

Определение гранулометрического состава [166, С.1-2].

Представительную пробу древесного угля объемом 100 мл помещают на верхнее сито стандартного набора сит диаметром 203 мм (8 in) с поддоном. Набор сит закрывают, устанавливают на просеивающей машине. Проводят рассев в течение 5 мин. Затем определяют количество оставшегося материала в процентах на каждом сите и в поддоне.

Отбирают 500 г пробы и используя рифельный делитель, получают 50-75 г представительной пробы для испытания. При помощи аналитического программного устройства задают параметры отсева. Параметрами отсева являются амплитуде отсева 1 мм, время отсева 5 мин, объем пробы 100 мл. Взвешивают поддон, массу поддона вводят в файл программы обработки данных испытания. Обнуляют весы, помещают сито с наименьшим размером на поддон и взвешивают его. Полученную массу вносят в файл программы обработки данных испытания. Операцию повторяют последовательно для каждого сита, которое будет использовано в испытании. Обнуляют весы и помещают навеску на верхнее сито стандартного набора сит. взвешивают. Полученную массу вносят в файл программы обработки данных испытания. Набор сит устанавливают на просеивающую машину и закрывают крышку, используя зажимное устройство. Включают просеивающую машину. По

завершении времени отсева ослабляют зажимное устройство, снимают крышку. Переносят верхнее сито на весы и взвешивают. Полученную массу вносят в файл программы обработки данных испытания. Последовательно операцию повторяют для каждого сита и поддона. Затем проводят обработку результатов испытания с использованием аналитического программного обеспечения.

Вычисления производят по формуле:

$$C=100\% * A/B$$

где: C - количество материала, оставшегося на каждом сите или в поддоне, %;
 m ;

A - масса материала, оставшегося на сите (поддоне), г;

B - общая масса материала, г. [166, С.1-2].

Определение насыпной плотности. [167, С.17-18]. Плотномер располагают на горизонтальной устойчивой поверхности. Берут среднюю пробу объемом 120-140 см³ и заполняют бункер 3 до краев.

С помощью электрического привода 6 или вручную вращают кулачок 5 со скоростью 100-200 об/мин (10.47- 20.94 рад/сек), пока сорбент высыплется из бункера. Извлекают в мерную емкость 1 из держателя 2. Взвешивают массу сорбента с точностью до 0.1 г. Очищают мерную емкость и основание от остатков сорбента. Мерную емкость вставляют в держатель. Определение насыпной плотности проводят 3 раза, используя пробы. Для определения влажности сорбента его сушат до постоянной массы. Режимы и условия сушки для конкретных сорбентов определяют по методике утвержденной технической документации, в установленном порядке.

Насыпная плотность есть отношение массы сорбента к занимаемому объему при нормированном уплотнении.

Вычисляют по нижеприведенной формуле насыпную плотность сорбента, высушенного до постоянной массы, в г/дмг:

$$\rho_1 = 10 \rho (100 - W)$$

где ρ - насыпная плотность воздушно-сухого сорбента, численно равная массе, определенной по п. 3.5.

За окончательный результат определения принимают среднее арифметическое трех определений.

Допускаемое расхождение между определениями не должно превышать 1.5 абс. % от среднего арифметического полученных результатов [167, С.17-18].

Метод определение прочности [170, С.3-5]. Снимают с крестовины аппарата цилиндры, отвинчивают пробку и извлекают стальные шарики. Половину одной навески образца засыпают через воронку в цилиндр, после чего в этот цилиндр, расположенный наклонно, осторожно загружают три шарика, засыпают вторую половину пробы, навинчивают пробку и ставят цилиндр в крестовину аппарата. Аналогично загружают второй цилиндр.

Запускают секундомер и одновременно включают аппарат. Через 10 мин аппарат выключают. Цилиндры снимают с крестовины аппарата, отвинчивают пробку на одном цилиндре, высыпают содержимое цилиндра на контрольное сито № 10 и удаляют шарики с сита.

Уголь просеивают на вибросите 3 мин. Отсеянный образец взвешивают (результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака).

Операции повторяют с содержимым второго цилиндра.

Прочность угля (%) в процентах вычисляют по формуле:

$$П = \frac{m_1}{m} * 100$$

где m - масса исходной навески угля, г;

- масса навески после испытания в аппарате и отсева мелочи на сите № К, г.

Прочность активного древесного дробленого угля определяют, как среднеарифметическое результатов двух измерений, полученных в течение одного испытания, расхождение между которыми не превышает 4 %.

Если расхождение больше 4 %, проводят испытание повторно и за результат принимают среднеарифметическое результатов четырех измерений [170, С.3-5].

Определение равновесной величины сорбции парообразных веществ сорбентом. [168, С.6]. Для определения равновесной величины сорбции паров какого-либо вещества при упругости насыщенного пара берут на аналитических весах в бюксы две параллельные навески высушенного угля по 0.5 г или минерального сорбента по 1.0 г. Бюксы с открытыми крышками помещают в эксикатор, залитый некоторым количеством жидкости и, следовательно, заполненный парами взятого вещества соответственно состоянию насыщения при данной температуре. Взвешивание бюксов производят через 3-4 дня до тех пор, пока не прекратится поглощение паров сорбентом. Состояние сорбционного равновесия считают достигнутым, если расхождение между последующими взвешиваниями не превышает 0.0005 г. Равновесную величину сорбции рассчитывают, как отношение привеса сорбента к его навеске, т.е.

$$a_s = A/m$$

где A - количество паров, поглощенных сорбентом, мг; m — навеска сорбента, г. [168, С.6].

Экспресс-метод исследования изотермы адсорбции бензола углеродными гидрофобными материалами

Изотерма адсорбции бензола перечисленными сорбентами экспериментально получена весовым методом. Как известно, адсорбционная емкость материала в эксикаторном методе определяется по балансу массы навески материала в бюксе до и после экспозиции при фиксированной концентрации адсорбата в воздухе [116, С.114-118]. Главным вопросом, требующим решения, является обеспечение или определение равновесного относительного давления. Однако результаты расчета представляли собой явно заниженные величины, поэтому предложен иной подход для экспериментальной оценки относительного давления бензола при равновесии.

Первоначально измерили количество (массу) бензола, испарившегося в пустом эксикаторе при экспозиции 18 часов. Данное количество в дальнейшем считали пропорциональным p_s . Затем в эксикатор помещали три образца УМ (углеродный материал) определенного вида (параллельные измерения) и бензол в открытой чаше, при этом масса бензола m_{0i} ($i=1\dots7$, где $I=7$ – количество опытов с варьированием массы бензола) изменялась для каждого опыта, но не превышала значение m_s . После экспозиции определяли абсолютное увеличение массы навески материала Δm_j ($j=1\dots3$, где $J=3$ – количество бюксов с навеской УМ, одновременно помещенных в эксикатор) Равновесную адсорбционную емкость a_i j рассчитывали по уравнению:

$$a_i = \frac{\Delta m_i}{m_{0, \text{УМ}}}$$

где $m_{0, \text{УМ}}$ – исходная масса навески регенерированного УМ перед экспозицией.

$$p/p_s = \frac{(m_{0i} - \sum_1^3 \Delta m_i) x^2}{m_s}$$

Для определения максимальной емкости УМ при $p/p_s=1$ в эксикатор помещали бензол в количестве, значительно превышающем m_s . Далее изотерму, $a=f(p/p_s)$ для каждого УМ строили графически и сравнивали с эталонной, полученной весовым методом. Расчет доверительного интервала для трех параллельных определений при достоверности 95% показал, что его значение находится в интервале 0.27 -1.92 % от среднего по выборке, а воспроизводимость результатов 0.41– 2.51 %. Для обеспечения температуры 293К эксикатор помещали в термостатирующий шкаф. Термическую регенерацию адсорбента проводили сушильном шкафу при температуре 378 К [116, С.115-116].

Для проведения химического анализа водно-спиртовых растворов готовятся градуировочные смеси: прибор градуируют по аттестованным градуировочным смесям методом абсолютной градуировки. При отсутствии готовых аттестованных градуировочных смесей определяемых веществ в водке или спирте их готовят из реактивов массовой долей основного

вещества не менее указанной для этих веществ в разделе 7 и этилового спирта или водно-спиртового раствора объемной долей этилового спирта 40%, используемых в качестве растворителей [169, С.4-8]. Градуировочная смесь должна содержать следующие вещества: этиловый эфир, уксусный альдегид, ацетон, метилацетат, этилацетат, метанол, 2-бутанон, 2-пропанол, изобутилацетат, 2-бутанол, 1-пропанол, этилбутират, кротоновый альдегид, изобутиловый спирт, 1-бутанол, изоамиловый спирт, 1-пентанол, этиллактат, 1-гексанол, бензальдегид, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол [169, С.4-8].

а) Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0.001%: Градуировочная смесь для анализа водно-спиртовых растворов готовят в мерной колбе со шлифованной пробкой, вместимостью 1000 см³, наливают 200-250 см³ водно-спиртового раствора с объемной долей этилового спирта 40%. Микродозатором вносят по 0.01 см³ 0.1 см³ метанола для каждого чистого вещества, меняя наконечники перед отбором каждой пробы вещества. Затем в эту же колбу пипеткой, вместимостью 10 см³, вносят 7.8 см³ раствора уксусного альдегида с массовой концентрацией 1 г/дм³, приготовленного по ГОСТ 4212 на водно-спиртовом растворе с объемной долей этилового спирта 40%. Содержимое колбы перемешивают, выдерживают при температуре (20±2)°С в течение 25 мин и доводят до метки водно-спиртовым раствором, с объемной долей этилового спирта 40%. Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа водки с объемной долей веществ 0.001% для метанола составляет ±5% и ±3% для остальных веществ при P=0.95 [169, С.4-8].

б) Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0.0005%: Градуировочная смесь для анализа водно-спиртовых растворов готовят в мерной колбе со шлифованной пробкой, вместимостью 1000 см³, вводят 200-250 см³ водно-спиртового раствора, с объемной долей этилового спирта 40%. В колбу, вместимостью 500 см³ количественно переносят 500 см³ градуировочной смеси, с точностью 0.001%. Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси для анализа водок с объемной долей

веществ 0.0005% для метанола составляет $\pm 5\%$ и $\pm 3\%$ для остальных веществ при $P=0.95$ [169, С.4-8].

в) Приготовление градуировочных смесей объемной долей веществ 0.0001%: Градуировочная смесь для анализа водно-спиртовых растворов в мерную колбу с шлифованной пробкой вместимостью 1000 см наливают 200-250 см водно-спиртового раствора с объемной долей этилового спирта 40% и пипеткой вместимостью 100 см вносят 100 см градуировочной смеси с объемной долей веществ 0.001%. Относительная погрешность приготовления градуировочной смеси, для анализа водок 0.0001% для каждого вещества, составляет $\pm 5\%$ при $P=0.95$ [169, С.4-8].

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах хроматографа:

- температура детектора, °С.	220-250;
- температура испарителя (инжектора), °С.	120-200;
- коэффициент деления потока.	30:1;
- начальная температура термостата колонок, °С.	75;
- выдержка, мин.	5.5;
- скорость нагрева термостата колонок до температуры 110°С, °С/мин.	15;
- скорость охлаждения термостата колонок до температуры 80°С, °С/мин.	10;
- выдержка, мин.	6;
- скорость нагрева термостата колонок до температуры 210°С, °С/мин.	15;
- выдержка, мин.	10;
- скорость потока газа-носителя, дм /ч.	0.048-0.18;
- скорость потока воздуха, дм /ч.	18;
- скорость потока водорода, дм /ч.	1.8;
- объем пробы, мм.	0.5-1.

Градуировку хроматографа выполняют, используя не менее трех градуировочных смесей, соответствующих началу, середине и концу

диапазона измеряемых концентраций. Записывают хроматограммы анализа каждой градуировочной смеси. Регистрируют время удерживания и площади пиков определяемых веществ. Измерения выполняют не менее двух раз [169, С.4-8].

Градуировочную характеристику получают, обрабатывая при помощи программного обеспечения, полученные экспериментальные данные методом наименьших квадратов. Для пересчета объемной доли X , %, определяемого вещества градуировочной смеси в массовую концентрацию, мг/дм, используют формулу

$$c=X \cdot 10000 \cdot \rho$$

где 10000 - множитель для пересчета объемной доли в массовую концентрацию;

ρ - плотность данного вещества, г/см.

Анализ образца проводят анализ без ввода образца в условиях, указанных в 9.1. При наличии пиков проводят кондиционирование колонки. В испаритель т.е.инжектор микрошприцем вместимостью 10, 5 или 1 мм вводят 1 мм образца водки или спирта и выполняют хроматографическое разделение смеси в условиях. Регистрируют пики в области времени удерживания, соответствующего каждому веществу градуировочной смеси. Считают, что вещество отсутствует в анализируемом образце водки или спирта, если отношение сигнала высоты пика к уровню шума не превышает значение 2:1 [169, С.4-8].

Образец анализируют два раза в условиях повторяемости в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО 5725-1-2003. Обработку результатов измерений выполняют, используя программное обеспечение входящего в комплект хроматографа персонального компьютера, в соответствии с инструкцией по его эксплуатации [169, С.4-8].

Диапазоны измеряемых массовых концентраций определяемых токсичных веществ и объемных долей метилового спирта, показатели

повторяемости и воспроизводимости, предел повторяемости, границы относительной погрешности метода приведены в таблице 2.1

Таблица 2.1

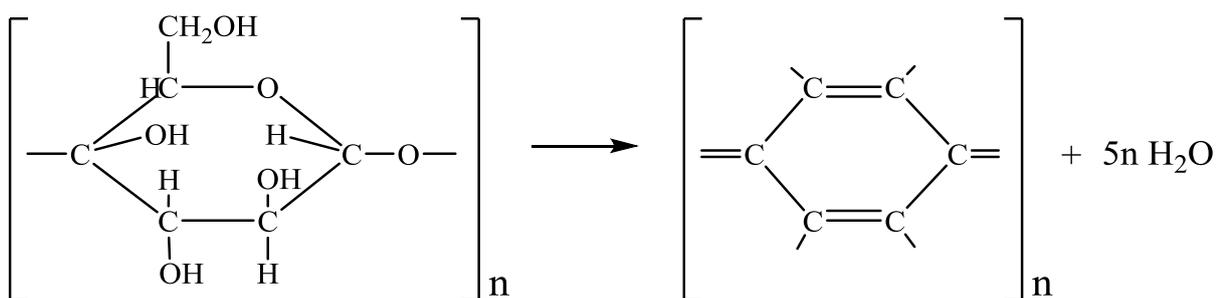
Диапазоны измеряемых массовых концентраций определяемых токсичных веществ и объемных долей

Определяемое токсичное вещество	Диапазон Измеряемых массовых концентраций или объемных долей	Показатель повторяемости (ОСКО* повторяемости) , %	Предел повторяемости, % (P=0,95, n=2)	Показатель воспроизводимости (ОСКО* воспроизводимости) , %	Границы Относительной Погрешности , % (P=0,95)
Сивушное масло: 2-пропанол, мг/дм ³ 1-пропанол, мг/дм ³ 2-бутанол, мг/дм ³ 1-бутанол, мг/дм ³ 1-гексанол, мг/дм ³ 1-пентанол, мг/дм ³ изобутиловый спирт, мг/дм ³ ; изоамиловый спирт, мг/дм ³ Сложные эфиры: метилацетат, мг/дм ³ этилацетат, мг/дм ³ изобутилацетат, мг/дм ³ этилбутират, мг/дм ³ этиллактат, мг/дм ³ Этиловый эфир, мг/дм ³ Уксусный альдегид, мг/д ³ ; Кротональдегид, мг/дм ³ ; Ароматический альдегид: бензальдегид, мг/дм ³ ; Ароматические спирты: Бензиловый спирт, мг/дм ³ 2-фенилэтанол, мг/дм ³ Кетоны: ацетон, мг/дм ³ 2-бутанон, мг/дм ³	От 0.5 до 12 включ.	5	15	7	15
Метиловый спирт, объемная доля, %	От 0.0001 до 0.001 включ.	7	20	10	20
	Св. 0.001 до 0.01 включ.	5	15	6	15
	Св. 0.01 до 0.05 включ.	4	10	5	10
* ОСКО - относительное среднеквадратическое отклонение.					

С увеличением проблем экологии спектр применения активированных углей во всех сферах производств становится актуальным. Активированные угли используются для очистки основных веществ от газообразных, жидких и твердых вредных или мешающих веществ. Активированные угли помимо доочистки сточных и питьевых вод применяются для подготовки специальных технических, пищевых вод и водно-спиртовых растворов. Поглощенные вредные органические и неорганические вещества остаются в адсорбированном состоянии в составе активированного угля.

В зависимости от условий пиролиза древесины образуются угли, содержащие микропоры различного размера и выхода, разной прочности, плотности, зольности и активности. Если обычная древесина-сырье имеет углеводородный состав и алифатическое строение полимерной природы, то после его пиролиза образовавшийся уголь состоит почти из углерода имеют строения конденсированных гетероциклических колец. Водород соединяя с гидроксильной группой соседней молекулы образует воду, а остатки азота белков при температуре выше 500⁰С либо окисляясь с кислородом воды образуют летучие окислы азота или молекулярный азот.

Химическое изменение можно описать в виде уравнений:



В составе древесных углей встречаются элементы органической и неорганической природы. Изучение содержания элементного состава стружки свежесрезанной древесины приведены соответственно в табл. 2.2.1. и 2.2.2.

Таблица 2.2.1

Результаты элементного анализа основных макро и микроэлементов стружки из свежесрезанных деревьев

№	Названия деревьев	Содержания элементов, %									
		макро			микро						
		С	Н	О	N	К	Na	Ca	Mg	Cu	Fe
1	Абрикосовая	35.14	7.11	55.42	0.20	0.57	0.14	0.21	0.11	0.01	0.83
2	Персиковая	35.04	7.04	55.21	0.21	0.25	0.01	0.02	0.16	0.05	0.18
3	Вишневая	35.12	7.08	55.49	0.18	0.28	0.02	0.04	0.05	0.09	0.09
4	Чинара	37.41	6.68	54.18	0.14	0.05	0.02	0.08	0.16	0.01	0.01
5	Береза	36.81	7.10	55.88	0.15	0.05	0.01	0.04	0.15	0.01	0.01
6	Павловния	38.90	6.10	55.99	0.15	0.03	0.01	0.02	0.13	0.01	0.00

Все растения термообработанные при высокой температуре без доступа кислорода и воздуха образуют угли. Их основной состав состоит из конденсированных ароматических и гетероциклических высокомолекулярных соединений.

В Республике запасы угля не так большие, и используются в основном для производства тепла и выработки электроэнергии в Ангренинских теплоэлектростанциях. Нужны альтернативные источники получения адсорбентов из многих отходов, растительного происхождения. К ним относятся отходы плодовых и декоративных деревьев, скорлупа косточек, пищевых продуктов, сора и т.п. Хотя они являются вторичным сырьем, однако, их для получения активированных углей практически не используют.

Для получения качественной продукции или его компонентов с заранее заданными свойствами необходимо переработать любое естественное и искусственное вещество. Растительное сырье из любого источника необходимо:

- переработать вывести из поровых каналов их наполнители, - термообработать активировать соответствующими химическими веществами т.е. реагентами,

- пиролизом раскрыть поры до максимальных размеров и обеспечить максимальную адсорбционную поверхность и емкость. Правильный выбор

активатора, промотора обеспечивает селективную очистку основного продукта от вредных примесей.

В Республике активированный угольный адсорбент используют в пищевой промышленности для очистки масла, для очистки вин и соков, для удаления от нерастворимых и растворимых в них веществ, придающих им нежелательные последствия т.к. отравления организмов, привкус, посторонний запах, сгущение и т.п. Активированные углеродные адсорбенты импортируют из- за границы, тогда как можно организовать производство в Республике.

Наша Республика является аграрно-индустриальной страной. По переработке древесины имеются много фабрик мебельной продукции и полуфабрикатов. По переработке сельхозпродуктов имеются консервные и кондитерские комбинаты, элеваторы по зерновым культурам, эфиромасличные производства. Их отходами являются скорлупа, лузга и кожура. После соответствующей их хим-водообработки и пиролиза можно получить адсорбенты. Результаты элементного анализа исходных отходов приведены в табл.2.2.2.

Таблица 2.2.2

Результаты элементного анализа основных макро и микроэлементов стружек древесин

№	Названия деревьев	Содержания элементов, %									
		макро			микро						
		С	Н	О	N	К	Na	Ca	Mg	Cu	Fe
1	Абрикосовая	43.51	5.93	49.08	0.24	0.71	0.17	0.26	0.14	0.012	1.03
2	Персиковая	43.32	5.82	49.22	0.25	0.30	0.01	0.03	0.20	0.06	0.22
3	Вишневая	43.80	6.03	48.68	0.20	0.35	0.02	0.05	0.06	0.11	0.11
4	Чинара	41.20	6.09	48.06	0.17	0.07	0.03	0.10	0.20	0.01	0.01
5	Береза	49.04	6.10	44.66	0.18	0.06	0.01	0.05	0.18	0.01	0.01
6	Павловния	50.15	5.40	44.44	0.18	0.04	0.01	0.03	0.16	0.01	0.00

Из таблиц 2.2.1 и 2.2.2 видно, что после просушивания опилок древесин при температуре 140-150°C их массы уменьшается в 1245-1250 раза или 24.5-25.0 %. Считая за 100% 100 г свежесрезанных и просушенных опилок древесин, они потеряли свободную влагу и некоторые легколетучие элементы, такие как хлор и йод. В составе древесины изученных полдовых деревьев кроме 10 изученных элементов, имеются еще 17-18 элементов, которые содержатся в макро и микроколичествах, т.е. бора, рубидия, кремния, свинца, молибдена, хрома, кобальта, никеля, калия и меди.

Среди изученных древесин Павлония состоит из (47.0-49.5% целлюлозы, 12-15% пентозанов, 21-23.5% лигнина и 11.8% экстрактивных веществ), 0.6-1.0% золы, 1.0% растворимых в горячей воде веществ, тогда как местная древесина чинара содержит 50.5% целлюлозу, 25.0% пентозанов, 23.0% лигнина, 0.6% золы и около 1.0% веществ, растворимых в горячей воде.

В составе древесины Березы и Павлонии содержатся неорганические соли. Если считать за 100% содержание таких солей 40% из них составляют карбонат кальция и 20% карбонат калия.

Все растения термообработанные при высокой температуре в безвоздушном пространстве образуют угли. Если эти древесины термообрабатываются после химической обработки, то образуются активированные угли.

В процессе подготовки опилок древесины к анализу образцы замачивались в дистиллированной или обессоленной воде. При этом удалили водорастворимые неорганические производные металлов (калия, натрия, кальция, магния и др.). Промытые и просушенные опилки подвергались пиролизу. При пиролизе опилок древесины с острым водяным паром часть выгорела, а основная часть в количестве около 25-30% остались, превратившись в уголь. Исследованные угли от разных деревьев имели нижеследующий выход состав углерода после их промывки водой и сушки при 140-150°C: абрикосовый 25.41%, персиковый 25.94%, вишневый 24.76%, чинаровый 26.08%, березовый 26.40% и павловневый 27.75%.

Изучено влияние температурной обработки в герметично закрытой объеме без доступа воздуха и кислорода в муфельной печи в интервале температур 300-800°C на физические свойства древесин плодовых и неплодовых лиственных деревьев. Обнаружено, что при нагревании в безвоздушном пространстве в этом интервале температур уменьшаются, влажность на 1.0-1.5%; выход адсорбентов на 1-4%; выход в среднем 3-5%; прочность на 4-6%. Результаты анализа физических величин приведено в табл. 2.2.3.

Из табл. 2.2.3. видно, что древесины плодовых деревьев обладают узким диапазоном изменения влажности и содержания золы, однако широким интервалом уменьшения выхода и возрастания прочности угольного адсорбента. Среди полученных углей наибольшей прочностью и одновременно выходом при температуре 800°C обладает адсорбент, полу-

Таблица 2.2.3
Результаты анализа физических величин получения адсорбентов

№	Названия образцов древесины	Температура активации t, °C	Влажность древесины W, %	Содержание золы, А, %	Выход адсорбентов, %	Прочность адсорбентов, %
1	Абрикос	300	2.75	2.98	29.11	7.43
		400	2.21	3.05	29.11	7.01
		500	1.92	3.28	27.96	8.24
		600	1.43	3.40	26.11	9.03
		700	1.18	3.76	25.01	9.67
		800	1.10	4.05	24.94	10.08
2	Персик	300	2.80	2.96	30.01	8.01
		400	2.32	3.01	29.4	7.63
		500	2.00	3.22	28.5	8.97
		600	1.56	3.37	27.1	10.04
		700	1.34	3.71	25.8	10.69
		800	1.05	4.00	25.02	11.38
3	Вишня	300	3.40	4.03	31.46	5.63
		400	2.99	4.15	30.17	6.32
		500	2.35	4.67	29.30	7.19
		600	1.87	5.41	28.10	8.00
		700	1.50	6.23	27.44	8.11
		800	1.10	8.06	27.09	8.20
4	Чинара	300	2.68	6.02	31.45	5.91

		400	2.56	6.12	30.8	6.49
		500	2.40	6.66	30.17	7.28
		600	2.29	7.11	29.06	8.59
		700	2.12	8.00	28.50	8.99
		800	1.95	9.21	28.01	9.86
5	Береза	300	2.58	5.98	31.8	9.00
		400	2.40	6.10	31.12	9.92
		500	2.25	6.56	30.67	10.79
		600	2.06	7.05	30.08	11.43
		700	1.98	8.02	29.10	11.97
		800	1.98	8.89	28.02	12.24
6	Павловния	300	2.65	5.92	32.30	9.08
		400	2.44	6.05	32.19	10.01
		500	2.28	6.50	31.32	10.86
		600	2.09	6.95	30.63	11.71
		700	2.00	7.86	30.13	12.43
		800	2.00	8.70	30.03	13.24

ченный из древесины Павловнии.

После чего адсорбент из персиковой древесины при высокой температуре выше 800⁰С теряет массу.

Из рис. 1. видно, что наименьшая потеря массы от температуры наблюдается у Павловнии, и составляет всего 3 %, а у других она составляет от 3.5 до 5.0%.

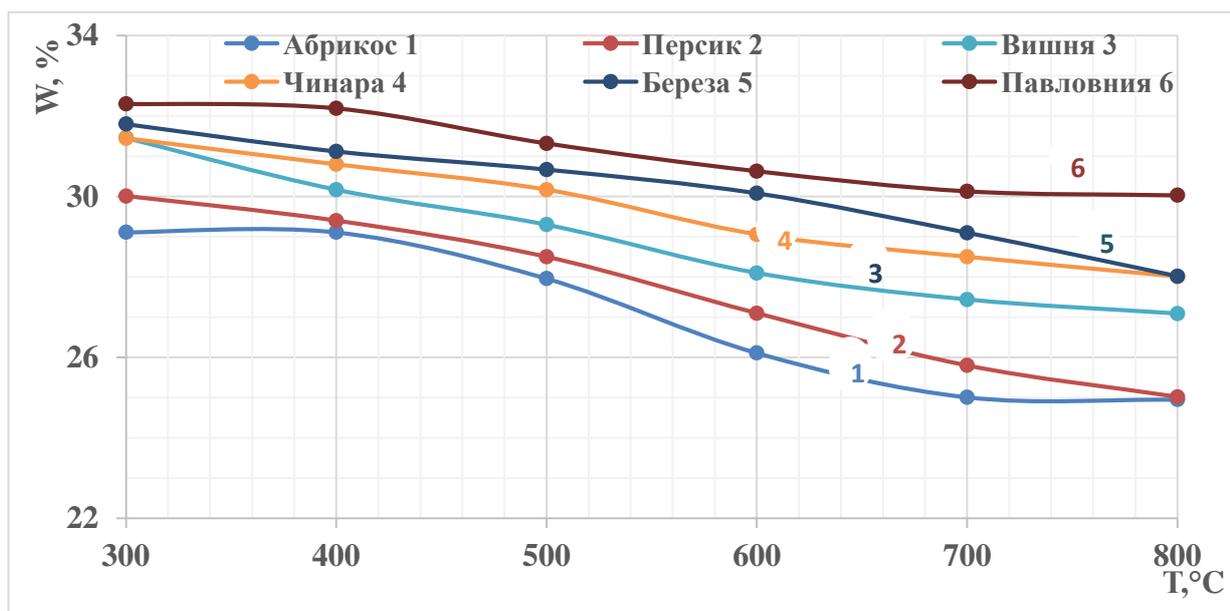


Рис.1. Динамика потери массы разных древесин при 300-800⁰С активированных углей

При температуре 850⁰С и выше большая часть активированного угля выгорает и поэтому выход и прочность резко уменьшаются. Возникла идея воспользоваться теплом, вырабатываемым микроволновой печью, так как древесина может и раскрыть поры путем удаления влаги микроволновым излучением. Для этого нами выбраны образцы адсорбентов, полученных из древесин термообработанных в температурном режиме 300⁰С.

Изучения влияния термомагнитной обработки на порообразование показало, что температура нагрева дерева материала недостаточна для раскрытия микропор, а мезопоры находящиеся на поверхностной части древесины недостаточно расширяются не могут выпустить влагу из каналов капилляров. Существенных изменений зольности не произошло, поэтому не включили в обсуждение. Диаметры капилляров мезопор малы по отношению к диаметру молекул воды и растворов, находящихся в каналах древесины. Из рис. 2 видно, что остаточная влага уменьшается на 1.5-2.0%.

Результаты опытов приведены на рис. 2 и табл. 2.2.3.

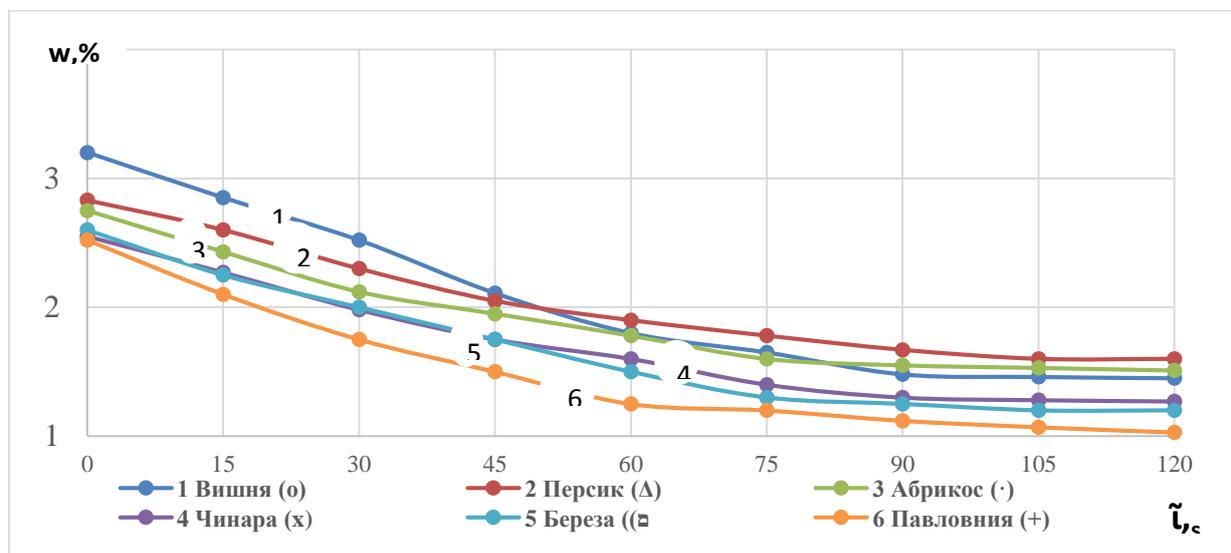


Рис.2. Зависимость влажности от времени микроволновой активации термообработанных стружек древесин при температуре 300⁰С

Температурный интервал микроволновой печи 20-120⁰С. Через 30 сек. Температура печи становится 100⁰С и выше. Для опытов использовали микроволновую печь южнокорейской фирмы Samsung модели MW73AR с выходной мощностью 800-1000 Вт с магнитотроном OM75S (31).

Заметно, что обратная зависимость между выходом активных углей и плотностью (удельным весом) лубов деревьев, т.е. абrikосовая 772 кг/м³, персиковая 760 кг/м³, ореховая 680 кг/м³, черешневая 600 кг/м³, вишневая 620 кг/м³, чинаровая 500 кг/м³, березовая 650 кг/м³ и павловневая 320 кг/м³. Все деревья кроме Чинара и Павловнии содержат сахаристые соки. Поэтому их стволы имеют высокие плотности.

Закономерность между плотностью и выходом активированных углей можно расположить в следующий ряд: по плотности: абrikос < персик < вишня < береза < чинара < Павловния. По выходу: абrikос < персик < вишня < береза < чинара < Павловния.

Состав и строение исходной древесины и активированного угля подтверждается ИК-спектрами.

Таблица 2.2.4

**ИК-спектры стружек березы, Павловнии
и адсорбенты на их основе**

№	Название исходных древесин и углей	Вид колебаний	Область поглощения, см ⁻¹
1	Исходные древесины из абrikоса, персика, вишни и березы	- валентные колебания Me -X связи; - валентные колебания C-H связей алициклических соединений; - деформационные колебания C-H связей; - валентные колебания C-O связей; - валентные колебания OH группы; - валентные колебания C=O группы; - валентные колебания ароматического кольца; - деформационные колебания C-H связей бензольного кольца; - валентные колебания CH ₃ и CH ₂ связей.	700-350 3050-3000 3072-2890 2950-2900 3600-3400 1742-1690 1600-1580 1245-1157 2950-2800
2	АУ из древесины абrikоса, персика и вишни при 800°С	- валентные колебания C=C связей хиноидного кольца; - деформационные связи C-H ароматических колец; Скелетные колебания C=C связей ароматических колец; - валентные колебания Me -C связи.	2000-1650 900-700 1650-1600 700-350
3	Чинаровая	- валентные колебания Me -X связи;	700-400

	древесина	- валентные колебания C=C связей хиноидного кольца; - Скелетные колебания C=C связей ароматических колец; - валентные колебания Me -C связи; - деформационные колебания C-H связей ароматических колец.	2000-1700 1650-1600 700-350 900-700
4	Павловная древесина	- валентные колебания Me -X связи; - валентные колебания C=C связей хиноидного кольца; - Скелетные колебания C=C связей ароматических колец; - валентные колебания Me -C связи; - деформационные колебания C-H связей ароматических колец.	700-400 2000-1700 1650-1600 700-350 900-700

В табл. 2.2.4 приведены полосы поглощения ИК-спектров исходных опилок березы и Павловнии, а также углей, полученных на их основе.

Из табл. 2.2.4, а также рис. 3,4, и 5 видно, что образцы древесин исходных плодовые деревьев содержат много органических веществ алифатического и ароматического строения, такие как моно и ди риды, пищевые красители, фенолы, альдегиды, целлюлозы и лигнины. Они поглощают спектры ИК выше 700 см^{-1} . Кроме них имеются минеральные вещества, такие как соли калия, натрия, кальция, магния и т.п. Они поглощают ИК-спектры в диапазоне ниже 700 см^{-1} . ИК-спектры снимались в приборе Shimadzu IRTrak-100 и ASAP 2020 V3.00 Н. В ИК-спектрах активированных углей, полученных при 800°C отсутствуют пики, касающиеся C=O, C-O-C и C-H. Существуют только C=C, C-C^F. Расшифровка кривых ИК-спектров поглощения осуществлялась на основе пособия [171, С. 328]. Наличие только хиноидных конденсированных ароматических углеводов направляет на изучение пористой структуры полученных адсорбентов.

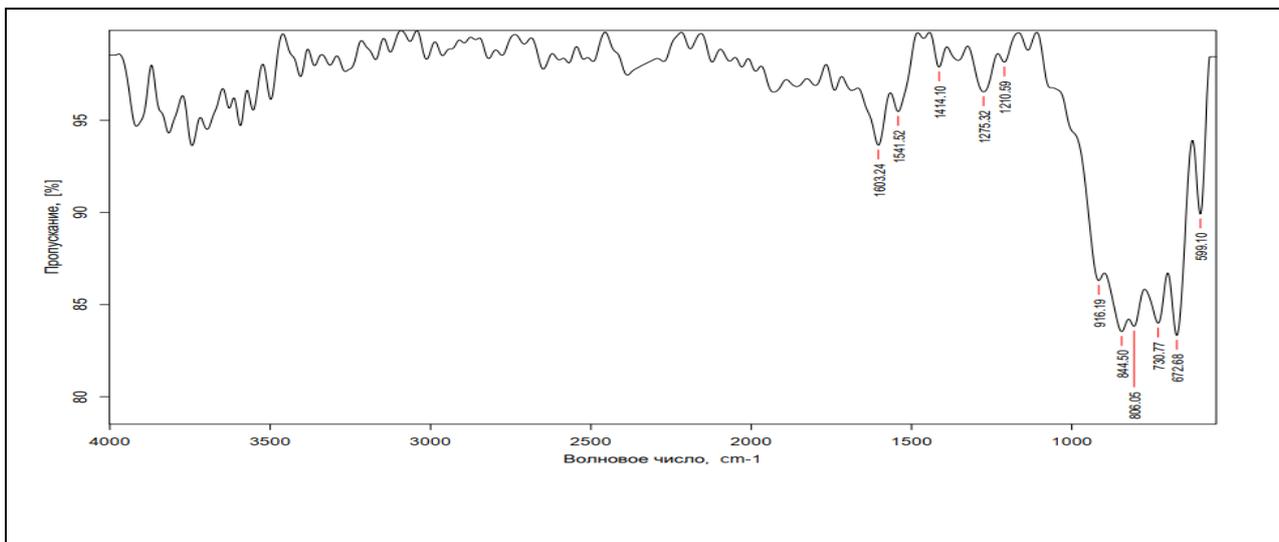


Рис.3. ИК-спектры исходного сырья (стружки дерева Павловнии)

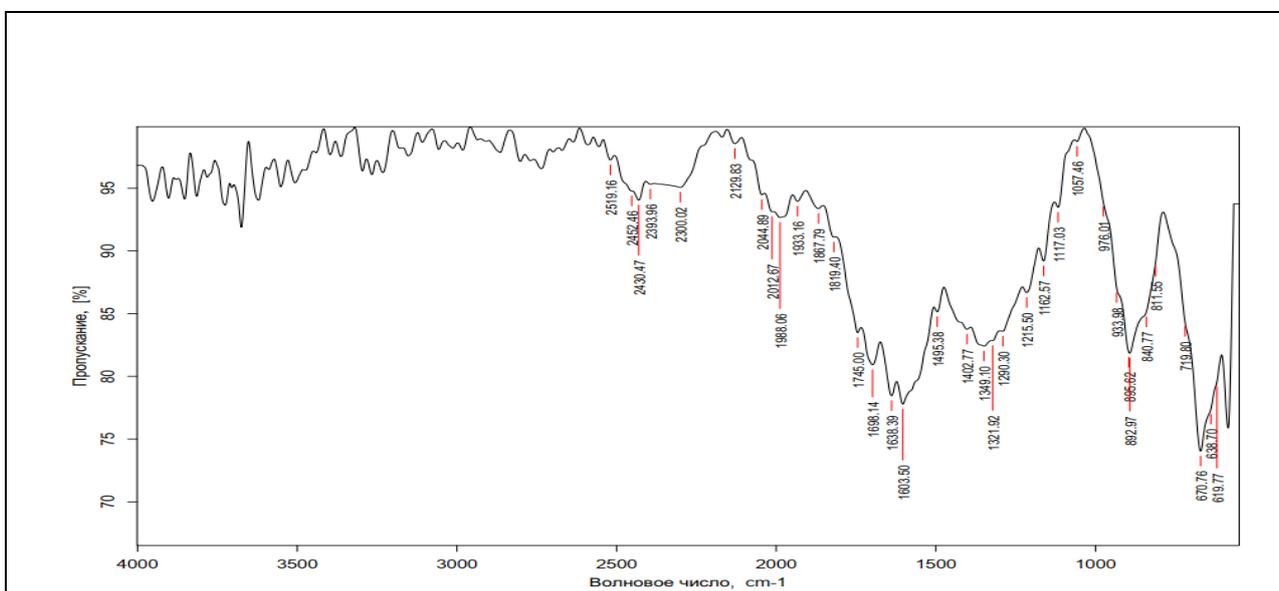


Рис.4. ИК-спектры парогазовой активированного адсорбента ПАУ (Павловнии) при 800°C

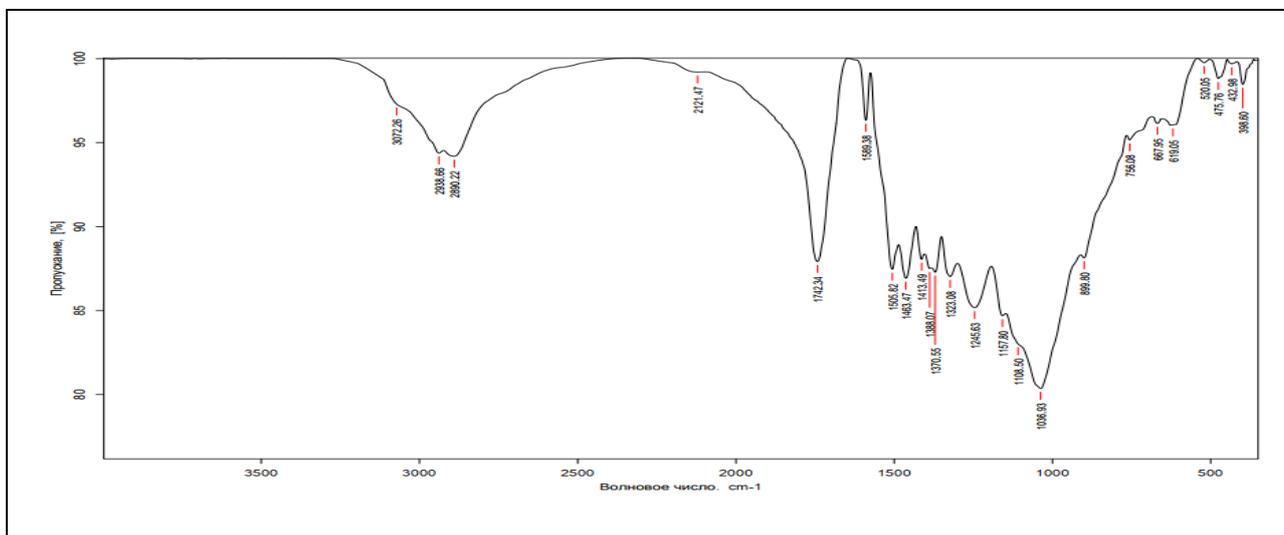
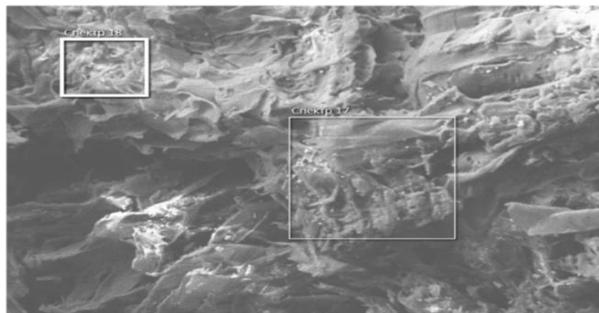
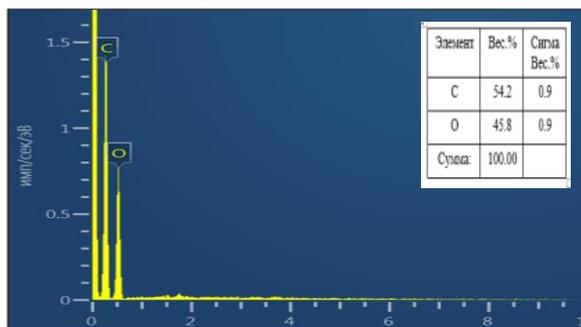


Рис 5. ИК-спектры импортного адсорбента марки БАУ-А (импорт адсорбент)

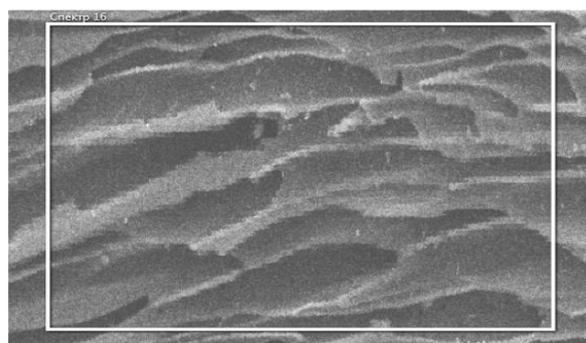
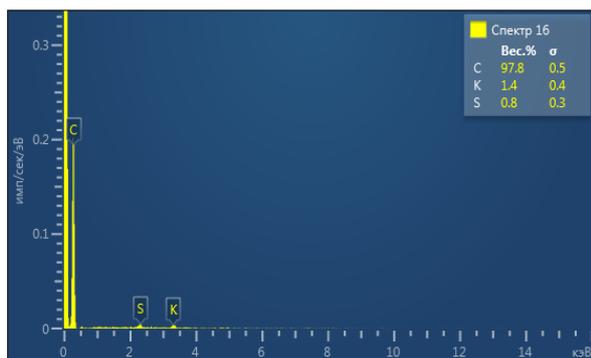
Метод сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). В настоящее время сканирующая электронная микроскопия стала передовым и современным устройством в материаловедении и исследованиях материалов. Благодаря этому устройству он стал наиболее важным и необходимым методом при выполнении крупных исследовательских проектов, в научных исследованиях и в изучении свойств материалов. При использовании этих микроскопических методов необходимо получать из него информацию о передаваемой точности и исследовать образцы в широком диапазоне областей, а также работу современного устройства и сложность процессов пробоподготовки.

Метод сканирующей электронной микроскопии имеет много достижений по сравнению с другими методами. В частности: по сравнению с обычным методом оптической микроскопии, сканирующая микроскопия характеризуется высокой точностью и размером области обзора, а также четкостью полученных изображений и простотой анализа. Кроме того, в результате установки дополнительного оборудования на устройстве появляется возможность выполнять элементный анализ образцов в микроволновой печи.

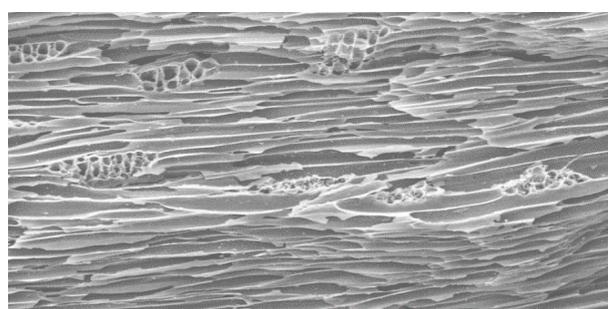
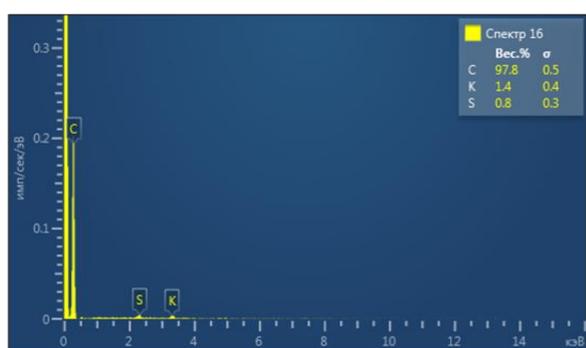
Преимущество сканирующих электронных микроскопов от сканирующих зонтовых микроскопов заключается в том, что они анализируют нужную площадь твердой поверхности образцов. В дополнение к вышесказанному существуют особые требования, которые предъявляются к подготовке образцов в сканирующем электронном микроскопе.



Сканирующий электронный микроскоп исходного сырья из стружки дерева Павловнии в размере 100 мкм



Сканирующий электронный микроскоп адсорбента после пароактивированный дерева Павлонии в размере 20 мкм



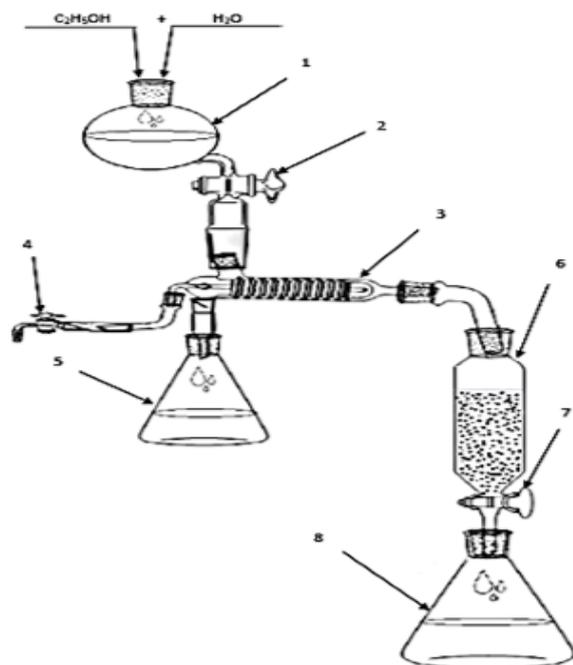
Сканирующий электронный микроскоп адсорбента после микроволновая активирование дерева Павлонии в размере 20 мкм

Рис.6. Анализы СЭМ образцы адсорбента на основе Павлонии до (исходном) и после (традиционным и нетрадиционным способы) активации адсорбента

Для определения концентрации вредных веществ в водно-спиртовых растворах, была разработана лабораторная установка, состоящая из стеклянной посуды, которая приведена на рис 7.

Технологический процесс: Очистка водно-спиртового раствора с углеводородным адсорбентом проводится в лабораторных условиях. Для получения водно-спиртового раствора нами использовался этиловый спирт (ректификат) 96% объемный., и очищенная, умягченная вода с постоянной жесткостью не более 0.036 мг-экв/л. В стеклянную колбу (1) наливаем этиловый спирт и умягченную воду в объемном соотношении 1:1.4. После смешивания этих двух компонентов открываем регулировочный кран (2) и пропускаем водно-спиртовой раствор с концентрацией 40 об. %, через в

змеевиковый стеклянный холодильник (3), который охлаждается холодной водопроводной водой. А использованная для охлаждения водопроводная вода через кран (4) обратно в стеклянную сливную емкость сточных вод (5).



- 1 – стеклянная емкость для водно-спиртовых растворов;
- 2 и 7 – стеклянные краны для регулирования водно-спиртовых растворов;
- 3 – змеевиковый стеклянный холодильник;
- 4 – водопроводный кран для холодной воды;
- 5 – стеклянная сливная емкость для сточной воды;
- 6 – стеклянно-фильтрующая емкость для углеводородного адсорбента;
- 8 – стеклянная емкость для готовой продукции.

Рис.7. Лабораторная установка для очистки водно-спиртового раствора

Охлажденный водно-спиртовой раствор остывает самотеком в стеклянную емкость (6), наполненную углеводородным адсорбентом. Водно-спиртовой раствор после очистки углеводородным адсорбентом от примесей, то есть, готовая очищенная продукция – водка направляется через стеклянный кран для слива водно-спиртового раствора (7) в сортировочную стеклянную емкость (8) из очищенной продукции – водки отбирается проба, которая направляется на химический анализ примесей.

2.2. Физико-химические показатели углеродных адсорбентов

Сегодня очистка водно-спиртовых растворов является одним из важнейших задач перед специалистами алкогольных промышленности.

Вкусовые качества и органолептические свойства водно-спиртовых напитков зависят от пористого адсорбента и высокой суммарной поверхности адсорбента. В настоящее время на предприятиях Узбекистана для очистки водно-спиртового раствора используют импортный активированный древесный уголь марки БАУ-А.

Для получения импортозамещающих адсорбентов из местных ресурсов, нами подобран ряд источников (стружки древесин абрикоса, вишни, персика, чинара, березы и Павловнии). Проведены серия опытов пиролиза для получения высокоактивированных адсорбентов из подо-бранных источников. Каждый образец стружек древесин подвергали карбо-низации в интервале температур 300-800⁰С, который приведен в табл. 2.3.1.

Таблица 2.3.1

**Физико-химические показатели адсорбентов, полученных
методом пиролиза**

Образцы адсорбента	Температура активации, ⁰ С	Влажность, W ^A , %	Зольность, A ^c , %, %	Формирование адсорбентов, (%)	Прочность, (МПа)	Пористость по ацетону, %
ААУ-А	300,	2,75-	8,06-	29,11-	7,23-7,01	50,13-
	400	2,21	6,23	29,11	8,24-9,03	40,44
	500,	1,92-	5,41-	27,96-	9,67-	38,35-
	600	1,43	4,67	26,11	10,00	35,76
	700,	1,18-	4,15-	25,01-		32,21-
	800	1,10	4,03	24,94		30,02
ВАУ-А	300,	3,40-	8,70-	31,46-	5,63-6,32	49,03-
	400	2,99	7,86	30,17	7,19-8,00	38,29
	500,	2,35-	6,95-	29,30-	8,11-8,20	35,61-
	600	1,87	6,50	28,10		33,82
	700,	1,50-	6,05-	27,44-		32,87-
	800	1,10	5,92	27,09		28,60
ПерАУ-А	300,	2,80-	9,21-	30,01-	8,01-7,63	48,17-
	400	2,32	8,00	29,4	8,97-	39,88
	500,	2,00-	7,11-	28,5-27,1	10,04	36,49-
	600	1,56	6,66	25,8-	10,69-	33,53
	700,	1,34-	6,12-	25,02	11,38	31,64-
	800	1,05	6,02			29,23
ПАУ-А	300,	2,65-	4,00-	32,30-	8,08-9,01	52,33-
	400	2,44	3,71	32,19	10,86-	41,85
	500,	2,28-	3,37-	31,32-	11,21	40,67-
	600	2,09	3,22	30,63	11,43-	36,34
	700,	2,00-	3,01-	30,13-	11,74	34,86-
	800	2,00	2,96	30,03		33,66
ЧАУ-А	300,	2,68-	4,05-	31,45-	5,91-6,49	51,33-
	400	2,56	3,76	30,8	7,28-8,59	40,64
	500,	2,40-	3,40-	30,17-	8,99-9,86	39,65-
	600	2,29	3,28-	29,06		36,43

	700, 800	2,12- 1,95	3,05- 2,98	28,50- 28,01		32,81- 30,72
БАУ-А	-	3,5	5,0	-	9,5	65,0

Из таблицы 2.3.1 видно, что, физико-химические показатели адсорбента ПАУ-А выше чем у адсорбентов ААУ-А, ВАУ-А, ПерАУ-А, ЧАУ-А и БАУ-А. Самым оптимальным среди этих образцов выявлено ПАУ-А при 800^oС. Также были изучены и физико-химические показатели адсорбентов, полученных путем парогазовой активации, который приведен в табл. 2.3.2.

Таблица 2.3.2

**Физико-химические показатели адсорбентов полученные
путем парогазовой активации**

Образцы адсорбента	Температура активации, ^o С	Влажность, W ^A , %	Зольность, А ^c , %	Выход адсорбента, (%)	Прочность, МПа	Пористость по ацетону, %
ААУ-А	300,	2,43-2,31	4,61-4,05	28,32-	7,43-7,01	45,14-40,23
	400	2,30-2,27	4,30-4,45	27,63	8,24-9,03	35,53-30,33
	500,	2,13-2,06	4,86-2,18	27,13-	9,67-10,08	25,77-22,93
	600			26,00		
	700, 800			25,56- 24,00		
ВАУ-А	300,	2,51-2,41	3,60-3,53	29,6-29,4	6,53-6,82	46,33-38,15
	400	2,30-2,21	3,31-3,18	28,5-27,1	7,19-8,00	36,53-31,03
	500,	2,10-2,02	3,05-2,47	25,8-24,02	8,11-8,30	25,46-23,16
	600					
	700, 800					
ПерАУ-А	300,	2,52-2,40	3,31-3,14	29,46-	8,12-8,63	47,33-39,15
	400	2,28-2,23	3,07-2,72	29,17	8,97-10,04	35,83-31,63
	500,	2,16-2,08	2,51-2,26	29,11-	10,69-11,88	26,76-23,28
	600			28,10		
	700, 800			27,44- 26,08		
ПАУ-А	300,	2,47-2,30	2,55-2,33	30,30-	9,08-10,01	49,43-37,10
	400	2,27-2,22	2,17-2,24	30,19	10,86-11,71	34,51-32,33
	500,	2,14-2,00	2,13-2,01	28,32-	12,43-13,24	25,42-25,18
	600			27,63		
	700, 800			27,13- 27,03		
ЧАУ-А	300,	2,57-2,36	2,84-2,65	28,11-	6,91-7,49	48,13-37,17
	400	2,27-2,20	2,40-2,25	28,01	8,28-8,59	35,61-32,03
	500,	2,12-2,00	2,19-2,09	27,96-	9,29-10,36	25,46-24,08
	600			26,11		
	700,			25,01-		

	800			23,94		
БАУ-А	-	3,0	2,5	-	10,6	47,0

Из таблицы 2.3.2 тоже видно, что, при парогазовой активации адсорбента ПАУ-А физико-химические показатели выше чем у адсорбентов ААУ-А, ВАУ-А, ПерАУ-А, ЧАУ-А и БАУ-А. Самым оптимальным среди этих образцов выявлено ПАУ-А при парогазовой активации 800°C.

Также после традиционным методом активации мы решили активировать пиролизный адсорбент при 800°C с нетрадиционным методом, то есть, с помощью микроволновыми излучениями (способом СВЧ). Полученные нетрадиционным методом результаты исследования физико-химических анализов с самой оптимальной температурой сравнили с традиционным указан в таблице 2.3.3.

Таблица 2.3.3

Физико-химические показатели адсорбентов полученные методом с традиционной и нетрадиционной активации.

Образцы адсорбента	Температура активации, °C	Влажность, W ^A , %	Зольность, A ^c , %	Выход адсорбента из сырья, (%)	Прочность, МПа	Пористость по ацетону, %
ПАУ-А	800	2,00	2,96	30,03	11,74	33,66
ППАУ-А	800	2,00	2,01	27,03	13,24	25,18
МВИПАУ-А	800	2,00	1,54	25,12	15,90	25,05

Из таблицы 2.3.3 видно, что, при традиционных и нетрадиционных методов активации адсорбента МВИПАУ-А физико-химические показатели лучше чем у остальных адсорбентов и самым хорошим образцом является МВИПАУ-А при 800°C.

Также изучена адсорбенты ПАУ-А при разной дисперсности (1÷5 мм). В подобранных образцах определили оптимальный размер (1÷2) измельчения,

режим пиролиза и его температурный диапазон (300⁰С и 500⁰С), далее эксперименты проводили при подобранных оптимальных условиях. На рис.9. приведена зависимость влияния размера измельчения опилки на пористость по ацетону углеводородных адсорбентов при термической активации в температурах от 300⁰С до 800⁰С.

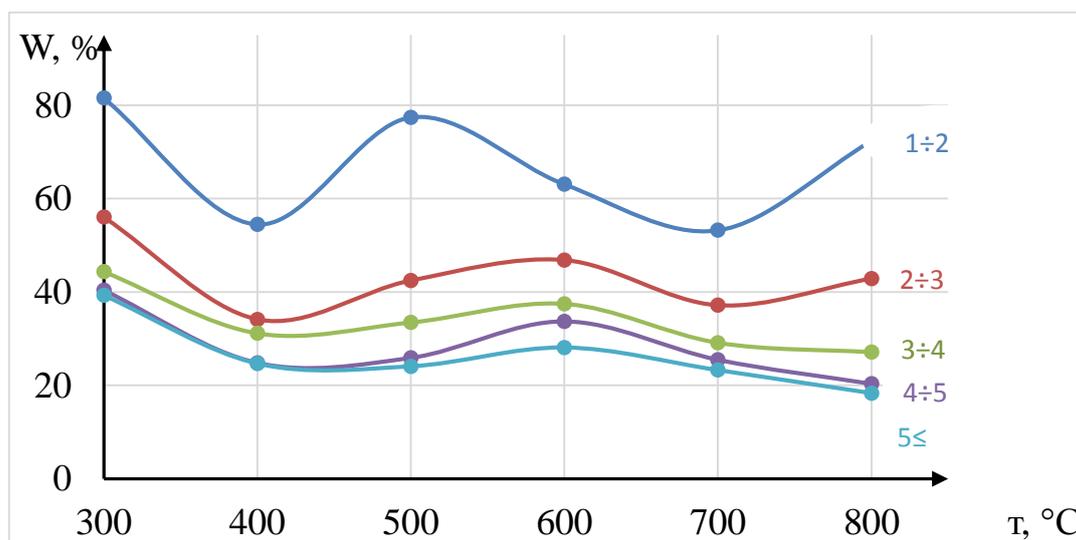


Рис. 8. Влияние дисперсности на пористости углеводородного адсорбента ПАУ-А

По результатам исследований видно, что наибольшей пористостью по ацетону обладают адсорбенты полученные из сырья с размером 1-2 мм.

Наиболее подходящим сырьём для получения угольных адсорбентов является древесина ДУП. Установлено, что чем меньше поры, тем больше удельная поверхность сорбента и больше его адсорбционная активность. Подобраны оптимальные условия проведения процесса пиролиза в пределах 300⁰С и 500⁰С и размерность сырья 1-2 мм для получения угольных адсорбентов с пористостью по ацетону 81.56 и 77.42 % соответственно. Разработанные образцы адсорбентов обладают повышенной сорбционной способностью и высокой суммарной поверхностью, что очень важно для их применения в ликёроводочном производстве [114, С.22-28].

Нами [114,С.22-28] исследована адсорбция паров бензола на углеродных адсорбентах, полученных из древесины Paulownia. Методом БЭТ проведены расчеты параметров изотерм адсорбции адсорбентов, полученных из древесной массы, подвергнутой термообработке в диапазоне 300⁰С÷800⁰С.

Рассчитаны объем монослоя a_m , объем насыщения V_s , объем микрополярного слоя W_0 , объем мезоцеллюлозных частиц W_{me} , средний радиус r_m n_m и удельная поверхность ($S_{уд}$). В настоящее время для очистки воды и алкогольной продукции от вредных веществ заводы Республики Узбекистан традиционно используют импортные активированные угли, например, марки БАУ-А, импортируемые из России [108, С.5,11,13; 172, 11]. Республика до сих пор не располагает предприятием по производству активированных углей из древесины. В связи с этим организация производства углеродных адсорбентов из местного древесного сырья в республике остается важной задачей.

Для получения активированного угля нами были использованы древесно-стружечные отходы деревьев *Paulownia*, которые подвергались активированию без доступа кислорода при различных температурах и продолжительности времени активации.

Предварительно исходное древесное сырье подвергали термоактивации в диапазоне температур 300–800⁰С в интервале времени 30-90 минут. Затем обуглившаяся масса обрабатывалась острым водяным паром [108, С.5,11,13; 172, 11].

2.3. Адсорбция паров бензола активированными углеродными адсорбентами ПАУ-А при 300-800⁰С

Сорбционную емкость образцов адсорбента определяли эксикаторным методом по поглощению паров бензола. Бензол, выбранный в качестве адсорбата, очищали в вакууме, до установления давления насыщенного пара над замороженным образцом бензола, соответствующего таковым табличным значениям [21, С.105-107].

Изотермы адсорбции паров бензола активированными угольными адсорбентами были изучены на приборе МАК-BEN-BAKRA с использованием чувствительного кварцевой спирали, который был предложен Макбеном [114, С.22-28].

Адсорбция паров бензола термоактивированным адсорбентом, полученном из древесины Павловнии представлена в таблице 2.4.1

Таблица 2.4.1

Адсорбция паров бензола в термически активированном адсорбенте

№	ПТАУ адсорбент, полученный при разных температур, °С	Вес контейнера с адсорбентом, г	Время, затраченное для насыщения адсорбента парами бензола, ч						
			0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	24	Полное поглощение, моль/кг
1	300	12.16	12.17	12.18	12.18	12.18	12.18	13.18	1.02
2	400	10.05	10.07	10.08	10.08	10.08	10.09	11.20	1.15
3	500	11.68	11.72	11.74	11.74	11.76	11.76	12.96	1.28
4	600	13.19	13.25	13.27	13.28	13.29	13.29	14.73	1.54
5	700	13.19	13.29	13.33	14.35	14.35	14.35	15.37	2.18
6	800	12.90	13.00	13.03	14.03	14.05	15.06	15.34	2.44

Как видно из табл. 2.4.1., адсорбция паров бензола увеличивается с вплоть до насыщения адсорбента, вместе с ростом температуры, при которой был термоактивирован сорбент и временем продолжительности сорбции. Так, для образца сорбента, термоактивированного при 800°С полное поглощение паров бензола соответствует значению 2.44 моль/кг. Эти условия были приняты нами за оптимальные [114, С.22-28].

Используя методику термоактивации древесины, нами получены изотермы адсорбции получаемых сорбентов по отношению к парам бензола.

На рис. 9 приведены изотермы адсорбции паров бензола термоактивированными древесными адсорбентами при температурах в диапазоне 300-800°С.

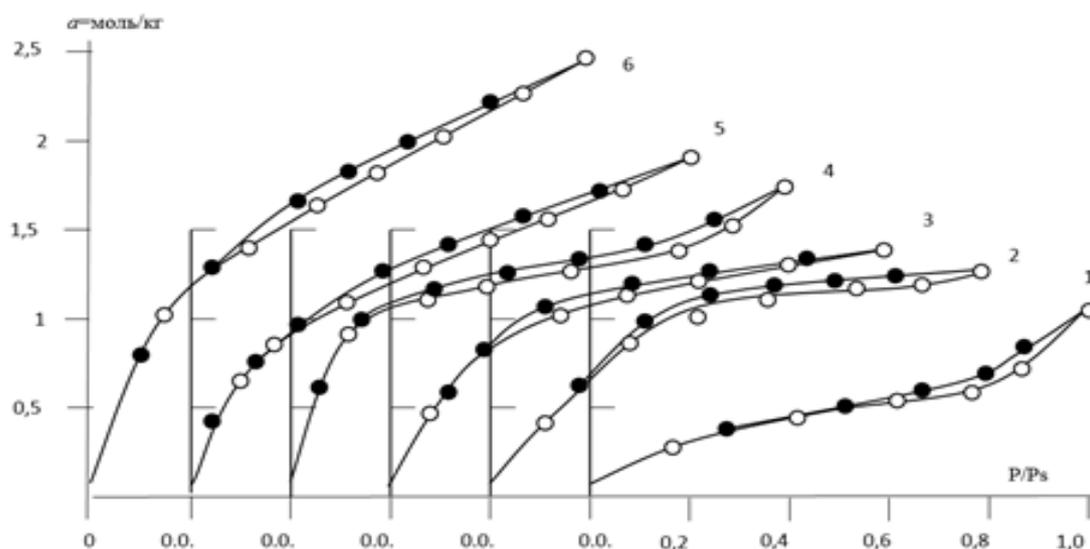


Рис.9. Изотермы адсорбции паров бензола на термоактивированных древесных адсорбентах при температурах (1)-300°; (2)-400°; (3)-500°; (4)-600°; (5)-700°; (6)-800°С.

Из изотерм адсорбции следует, что с повышением температуры термообработки древесины увеличивается значение сорбционной емкости по отношению к бензолу. При этом изотерма десорбции возвращается параллельно с адсорбцией, образуя гистерезис.

В работе, также изучался, процесс адсорбции паров бензола эксикаторном методом с использованием адсорбентов, полученных активацией водяным паром (ППАУ- Парогазовый Павловневый активированный уголь) при 300-800⁰С представлена в табл. 2.4.2.

Таблица 2.4.2

Адсорбция паров бензола в парогазовом адсорбенте

№	ППАУ адсорбент, полученный при разных температурах, °С	Исходный вес контейнера адсорбента, г	Время, затраченное на адсорбенты, насыщенные парами бензола, ч						Полное поглощение, моль/кг
			0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	24	
1	300	13.22	13.25	13.26	13.28	13.29	14.30	14.76	1.54
2	400	12.82	12.89	12.91	13.00	13.50	14.00	14.62	1.8
3	500	14.36	15.00	15.50	15.90	16.00	17.00	17.31	2.95
4	600	10.13	12.00	12.50	12.80	13.10	13.20	13.33	3.2
5	700	12.93	14.00	14.50	14.70	15.80	16.20	15.53	3.60
6	800	11.68	13.71	14.00	14.50	14.90	15.30	15.60	3.92

Здесь также наблюдается увеличение сорбционной емкости образцов

адсорбентов с увеличением температуры термоактивации. При этом максимальное поглощение паров бензола - 3.92 моль/кг наблюдается у сорбента, термоактивированного при 800°C с последующей обработкой водяным паром.

На рис. 10 приведены изотермы адсорбции паров бензола пароактивированными древесными адсорбентами при температурах в диапазоне 300-800°C.

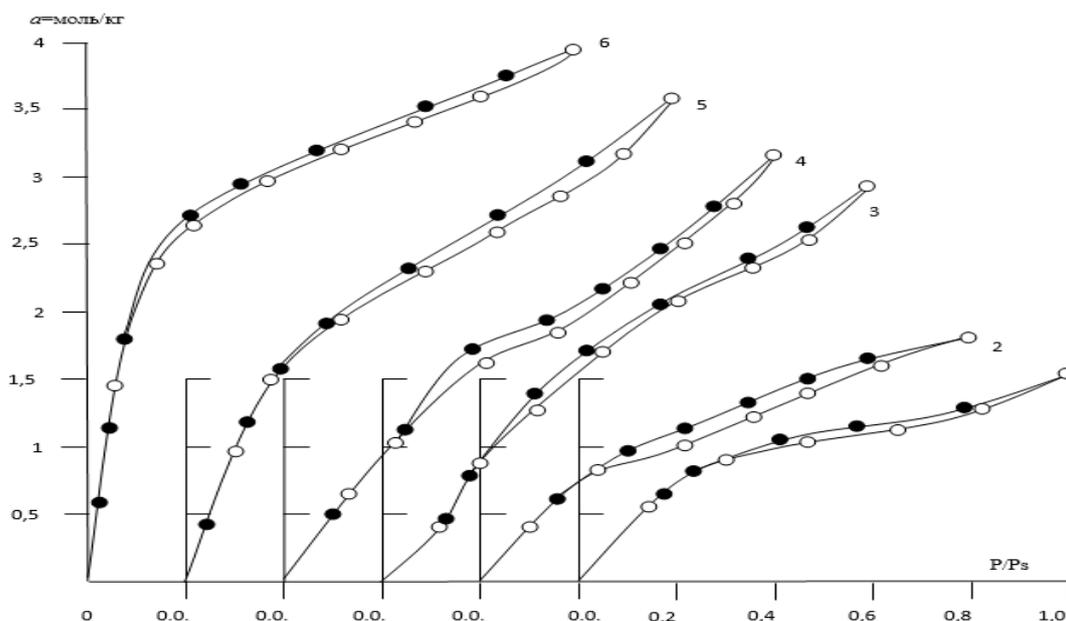


Рис. 10. Изотермы адсорбции паров бензола на пароактивированных древесных адсорбентах при температурах (1)-300°C; (2)-400°C; (3)-500°C; (4)-600°C; (5)-700°C; (6)-800°C.

Из изотерм адсорбции следует, что с повышением температуры парообработки древесины увеличивается значение сорбционной емкости по отношению к бензолу. При этом изотерма десорбции возвращается параллельно с адсорбцией, образуя гистерезисный цикл.

С использованием уравнения БЭТ основные адсорбционные характеристики полученных сорбентов рассчитывались, используя уравнения Брунауэром, Эмметом и Теллером.

Пиролиз древесных адсорбентов без доступа кислорода и их активация водяным паром рассматривались в работе [114, С.22-28]. Этим методом было получено импортозамещающий адсорбент [76, Р.56-60].

На основе изотерм адсорбции с использованием уравнения БЭТ были рассчитаны объем монослоя a_m , объем насыщения V_s , объем микро-полярного слоя W_0 , объем мезоцеллюлозных частиц W_{me} , средний радиус r_m нм и удельная поверхность ($S_{уд}$). Результаты представлены в табл. 2.4.3.

Таблица 2.4.3

Структурно-сорбционные параметры адсорбции паров бензола в термически активированных адсорбентах

№	Температура пиролиза, °С	Емкость монослоя, a , моль/кг	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Размер микропоры, $W_0 \cdot 10^3$, м ² /г	Размер мезопоры, $W_{me} \cdot 10^3$, м ² /г	Объем насыщения, $V_s \cdot 10^3$ м ² /г	Средний радиус, r_{cp} , нм
1	300	0.18	43	0.05	0.015	0.065	3.02
2	400	0.63	152	0.115	0.009	0.124	1.63
3	500	0.63	152	0.117	0.010	0.127	1.67
4	600	0.50	120	0.129	0.013	0.142	2.36
5	700	0.41	99	0.135	0.017	0.152	3.07
6	800	0.90	217	0.154	0.006	0.160	1.47

Из данных, представленных в табл. 2.4.3 следует, что при повышении температуры от 300⁰С до 500⁰С емкость монослоя (a_m) (0.18÷0.63) и удельная поверхность ($S_{уд}$) (43÷152 м²/г) увеличиваются соответственно. При достижении температуры 600-700⁰С, емкость монослоя (a_m) (0.50÷0.41) и удельная поверхность ($S_{уд}$) (120÷90 м²/г) - уменьшаются.

В процессе пиролиза сначала при повышении температуры органические вещества древесины вспучиваются, и в результате удельная поверхность увеличивается. Когда температура достигает определенного значения 600-700⁰С, удельная поверхность уменьшается из-за того, что некоторые смолообразующие вещества в древесном угле закрывают поры. Затем при повышении температуры плавление и удаление смолы приводит к увеличению удельной поверхности $S_{уд}=217$ м²/г, создавая дополнительные поры.

Из данных табл.3 также можно сделать заключение о структурно-адсорбционных параметрах адсорбции паров бензола. Основная часть молекул бензола в адсорбентах находится в монослое. Объём мезопор по отношению к адсорбционной емкости V_s составляет: 25.7 % для адсорбента, полученного при 300⁰С; 45% - для адсорбента 400⁰С; 44 % - для адсорбента 500⁰С; 31% - для адсорбента 600⁰С; 23.9% - для адсорбента 700⁰С, и 50% для адсорбента 800⁰С.

В результате проведенных исследований нами сделан вывод о том, что, для изученных адсорбентов, термоактивированных в диапазоне температур 300-800⁰С, характеристические величины $S_{уд}$, W_0 , $W_{ме}$, V_s составляют, соответственно: для 400⁰С - 3.5; 2.3; 1.0; 1.9; для 500⁰С -3.5; 2.3; 1.0; 2.0; для 600⁰С – 2.8; 2.6; 1.0; 2.2; для 700⁰С - 2.3; 2.7; 1.13; 2.3; для 800⁰С - 5.0; 3.0; 1.0; 2.4. При этом адсорбат - бензол образует на поверхности сорбента монослой, объем которого превышает объемы микро- и мезопор.

Результаты исследования позволяют интерполировать полученные данные для процессов в адсорбционных технологиях очистки пищевых продуктов (от токсичных веществ в водно-спиртовых растворах), а также при очистке сточных вод от различных экотоксикантов, с применением разработанных сорбентов на основе древесных отходов Paulownia.

2.4. Выводы по II главе

- Определено анализов растительного сырья и полученных на их основе адсорбентов.

- Для определения пригодности древесных материалов в качестве сырья и адсорбентов были выполнены элементный анализ неметаллов: углерода, водорода, кислорода, азота, металлов: калия, натрия, кальция, магния, кремния, алюминия и железа анализов;

- Элементный анализ неметаллов: углерода, водорода, кислорода, азота, металлов: калия, натрия, кальция, магния, кремния, алюминия и железа;

- Влажность, зольность, пористости, размеров пор и определения активности по бензолу, гранулометрического состава, насыпной плотности, прочности;

- Определено равновесной величины сорбции парообразных веществ сорбентом на экспериментальных установках;

- Изучена адсорбция паров бензола полученными сорбентами весовым методом;

- Определена закономерность между плотностью и выходом активированных углей можно расположить в следующий ряд: по плотности: абрикос < персик < вишня < береза < чинара < Павловния. По выходу: абрикос < персик < вишня < береза < чинара < Павловния;

- Изучено состав и строение исходной древесины и активированного угля, образцы подтверждено ИК-спектрами;

- Получены результаты площадь твердой поверхности образцов в размере от 100 мкм до 20 мкм с метод сканирующего электронного микроскопа;

- Разработана лабораторная установка, собранная из стеклянной посуды для очистки водно-спиртового раствора;

- Определены физико-химические показатели углеводородных адсорбентов который имеет следующие свойства: влажность 2.0%, зольность 1.54 %, пористость по ацетону 25.08%, прочность 15.9 Мпа, а также размером гранул 2.0 мм;

- Определены влияние температуры получение адсорбентов ДУП (древесный уголь Павловния) на пористость по ацетону. Анализ экспериментальных результатов показывает, что термическая активация без доступа кислорода (пиролиз) в пределах 300⁰С и 500⁰С способствует получению пористости адсорбента по ацетону 81.56 и 77.42, соответственно в пределах 1÷2 мм измельчения (дисперстности) угля;

- приведены изотермы адсорбции паров бензола термоактивированными а также пароактивированными древесными адсорбентами при температурах в диапазоне 300-800⁰С;

- С использованием уравнения БЭТ основные адсорбционные характеристики полученных сорбентов рассчитывались удельную поверхность адсорбента, используя уравнения Брунауэром, Эмметом и Теллером.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ МЕСТНЫХ ДРЕВЕСИН

3.1. Выбор местных пород деревьев для получения активированных углей

Нами было выбрано для получения новых видов адсорбентов Павловния - дерево будущего. Ценится павловния и как ароматическое сырье в парфюмерии и косметологии (изготовление духов, кремов).

Дерево Павловнии которое еще называют «дерево-феникс» или «алюминиевое дерево», славится своим чрезвычайно быстрым ростом. При оптимальных условиях выращивания, в течение пяти лет его высота может достичь 10-15 метров. Древесина Павловнии - ценное сырье, как для переработки, так и для использования в виде топлива. Это растение имеет эффективный тип фотосинтеза. Благодаря этому очищает воздух от пыли, поглощает много углекислого газа и солнечной энергии, противодействует глобальному потеплению. Кроме того, Павловнии – это еще и отличный медонос. Она имеет огромные цветы, в которых немало нектара. А листья этого дерева не имеют горечи, поэтому ими кормят домашних животных [173, С. 13].

Для выращивания массы сосне нужно 70 лет, а для такой же массы древесины павловния тратит лишь 7-8 лет. Обычные деревья после среза погибают, «дерево-феникс» может восстанавливать свой рост даже после полного седьмого среза. Перед закладкой плантации выбирают место рядом с источником воды с достаточным запасом на полив, т.е. 100 тонн для полива одного гектара в день. Могут подойти как южный склон, так и ровное поле. При покупке саженцев нужно обращать внимание на то, чтобы это были клонированные саженцы, чистые от любой болезни и вирусов. Корневая система должна быть беленькой, без коричневых отмерших корешков. Молодым деревьям нужно постоянно обрывать боковые веточки на стволе деревьев, раз в две недели. Данный вид древесины играет значительную роль

в деревообработке и одновременно может использоваться в качестве биомассы [173, С.13].

Павлония, одно из самых оригинальных видов деревьев, распространенное в западных странах, где процветает его выращивание, преимущественно для производства мебели, изготовления фанеры и создания биомассы. Эта древесина самостоятельно регенерирует от корня, благодаря чему и получила название дерево-феникс. Это означает, что минимально 3 и максимально 5 циклов прорастания можно использовать без необходимости повторной высадки. Листья Павлонии растут быстро и имеют очень большую емкость переработки CO₂. Благодаря глубокой корневой системе улучшает почву, насыщая азотом, а также предотвращает ее эрозию биомассы [173, С.13].

Первоначально изучен сложный состав сырья - пшеницы, которую используют для получения спирта. Исходя из этого подобрано несколько вариантов сырья [72, С.5-7], который отвечает требованиям адсорбента. Результаты исследования показаны в табл. 3.1.1.

Из табл. 3.1.1 видно, что по пористости изученные адсорбенты располагаются в следующий ряд: обр. 3 > обр. 4 > обр. 5 > и далее. Для продолжения исследования выбрали оптимальные показатели ДУП (древесина).

Одновременно с этиловым спиртом при брожении в результате распада белков, содержащихся в исходном сырье, образуются высококипящие спирты, такие как пропиловый, изобутиловый, изоамиловые. При ректификации их отделяют в виде остатка выделяют смесь, которого называют сивушным маслом. Неочищенный этиловый спирт, содержит такую примесь, который придает ему неприятный запах и вкус. Такой спирт считается непригодным для приготовления спиртных напитков [153, С.265-267]. Особенно опасен метиловый спирт, образующийся из пектинов. Этот спирт при приеме внутрь даже в небольших количествах вызывает тяжелые отравления,

Таблица 3.1.1

Физико-химические показатели адсорбентов полученных на основе растительного сырья

№	Наименование сырья	Размерность адсорбента, мм	Влажность, %	Зольность, %	Температура пиролиза, °С	Пористость по ацетону, (после пиролиза), %
1	Лузга подсолнуха	1÷2	5.0	26.0	450±50	20.15
2	Кожура арахиса	1÷2	2.2	6.72	450±50	34.12
3	Камыш	1÷2	5.1	5.3	450±50	67.92
4	Стебель урюка	1÷2	2.2	2.0	450±50	64.14
5	Стебель айвы	1÷2	1.5	3.0	450±50	42.02
6	Косточка винограда	1÷2	10.1	7.0	450±50	19.14
7	Выжимка косточки винограда (после отжима)	1÷2	0.6	8.0	450±50	36.31
8	Древесина ДУП	1÷2	2	2	450±50	77.42

результатом чего может быть потеря зрения и смертельный исход, и его запах напоминает запах этилового спирта, а близость их физических параметров затрудняет очистку последнего даже в условиях современного промышленного производства. Во многих случаях смерть наступает после приема внутрь 10-15 мл метилового спирта. К тому же он обладает способностью накапливаться в организме. Особенно много метилового спирта в бражке из сахарной свеклы, топинамбура, цикория, некоторых плодов и ягод [153, С.265-267].

Вода является вторым важнейшим компонентом при получении водки, от качества которой зависят её вкусовые и др. органолептические свойства. При изготовлении водки немаловажно использовать глубоко очищенную воду, очищенных от минеральных солей и примесей. Вода водопроводная не

может быть использована для приготовления водки. До смешивания со спиртом воду необходимо провести несколько стадий очистки: пропустить через колонку, заполненную активированным углем, отстаивание, аэрацию, фильтрацию через кварцевый песок и др. Она должна быть совершенно прозрачной, бесцветной, с минимальным содержанием минеральных солей. Не в коем случае её не кипятят и не дистиллируют.

О содержании вредных примесей свидетельствуют резкий запах водно-спиртового раствора. Очищенная водно-спиртовой раствор не содержит примеси кроме этанола и воды, а также приобретает сладковатый привкус. При этом большое значение имеет глубокая очистка водно-спиртового раствора адсорбционным методом с угольным адсорбентом.

Вкус водки объясняется различными примесями, оставшимися в ней по причине недостаточной очистки их от сивушных спиртов, сложных эфиров и альдегидов. Содержание примесей водно-спиртного раствора по Регламенту приведена в табл.3.1.2

Таблица 3.1.2

Содержание примесей водно-спиртного раствора

Наименование примесей	Доля примесей, %
Уксусный альдегид	0.003
Уксусноэтиловый эфир	0.003
Метанол	0.02
Н-Пропанол	0.02
Изобутанол	0.004
Изоамилол	0.008

В данный момент на производствах спиртных напитков для очистки водно-спиртового раствора используется импортный активированный древесный уголь марки БАУ-А.

О содержании примесей может свидетельствовать и возможный резкий запах. Водка высокой очистки, то есть не содержащая почти ничего, кроме

этанол и воды, приобретает характерный сладковатый привкус, свойственный разбавленным растворам спиртов.

Для этого сначала осуществляли подбор источников (сырья) (например, древесный стебель, камыш, лузгу подсолнуха, кожуру арахиса и др.) для получения активированных угольных адсорбентов. Для это в начале изучали химический состав и свойства, а также физические характеристики подобранного сырья, подходящего для получения пористых и высокоизбирательных адсорбентов попытались раскрыть дополнительные поры методом химической активации.

Известно, что в зависимости от процесса разложения сорбированных веществ пиролиз адсорбента идет при различных температурах. Разложение при низкой температуре, считается термической активацией её при температуре до 500⁰С и этот процесс считается карбонизацией адсорбента. Высокотемпературный пиролиз, протекает при повышенной температуре в интервале 900-950⁰С.

Процесс пиролиза в лабораторной установке проведен нами при высокой температуре в пределах 400-450⁰С без доступа кислорода, и этот процесс представляет собой изменение структуры древесины и ее разложение низкомолекулярных веществ. Пиролиз начинается при температуре 200⁰С с выделением оксидов углерода. При повышении температуры до 300⁰С выделяется дым, а при увеличении до 350⁰С происходит удаление газообразных веществ и образование пор. Процесс пиролиза длится один час при температуре 400⁰С без доступа кислорода.

Для получения высокопористых адсорбентов на основе растительных отходов необходимо оптимизировать условия пиролиза, чтобы обеспечить получение адсорбента стабильного качества из разных растительных источников. Для этого необходимо изучать физико-химические характеристики активированных адсорбентов, которые включают: изучение влажности, зольности, пористости и адсорбционной активности полученных адсорбентов.

3.2. Методы анализов активированных углеродных адсорбентов, полученных из местных целлюлозных материалов

Проведено исследование физико-химических и адсорбционных свойств углеродных адсорбентов для очистки водно-спиртовых растворов от микропримесей (сивушного масла, альдегидов, эфиров и др). Вкус водки связан присутствием различных примесей выше ПДК, присутствующие по причине недостаточной очистки или несоблюдении технологических режимов. Активированный уголь адсорбирует в себя примеси спирта, которые придают водно-спиртовому раствору неприятный запах и привкус, а также делает раствор мягче. В последние годы ликероводочная промышленность для очистки водно-спиртовых растворов от вредных примесей применяются импортные адсорбенты. Для этих целей БАУ-А или порошковой ОУ-А приобретают из-за рубежа за валюту.

Целью нашей работы является подбор и исследование местного сырья для получения углеродных адсорбентов для очистки водно-спиртовых растворов от примесей.

С использованием микроволнового излучения появилась возможность снижения зольности угля для получения качественного активированного углеродного адсорбента на основе древесины. Нами проведены эксперименты по определению и снижению зольности угля, т.е. по удалению примесей, а также по снижению влажности угля.

Активация адсорбента методом микроволнового излучения проводилась следующим образом: исходный измельченный (1÷2 мм) уголь и термически-активированный адсорбент подержали в воде в течение суток. Остаточную воду слили, а угольную массу перенесли на тарелку. Время активации в микроволновой печи продолжалась от 0.5 до 1.5 минуты. Суть активации микроволновым излучением в том, что во время микроволнового излучения влажного угля происходит бомбардировка влаги под действием магнитного излучения. В этом случае, внешняя и внутренняя поверхности смоченного угля поверхность подвергаются воздействию микроволнового излучения с

высокой скоростью, что приводит к открытию поверхностных и внутренних пор угля. Открытие пор происходит в результате выделения энергии, генерируемой столкновением микроволновых лучей с водой, находящихся в порах угля. Адсорбент становится микроволново-активным адсорбентом в результате образования дополнительных пор в первичных углях 300-500⁰С и термически активированных углях при температурах 600-800⁰С. Изучены зольность и влажность активированных микроволновым излучением адсорбентов и обычных (термически активируемых) адсорбентов, а также их пористость по ацетону.

Определены зависимости потери влаги, зольности угля от времени активации адсорбента методом микроволнового излучения. На рис. 11 изображено сопоставление зольности и влажности углей при традиционном и микроволновом методах активации угля.

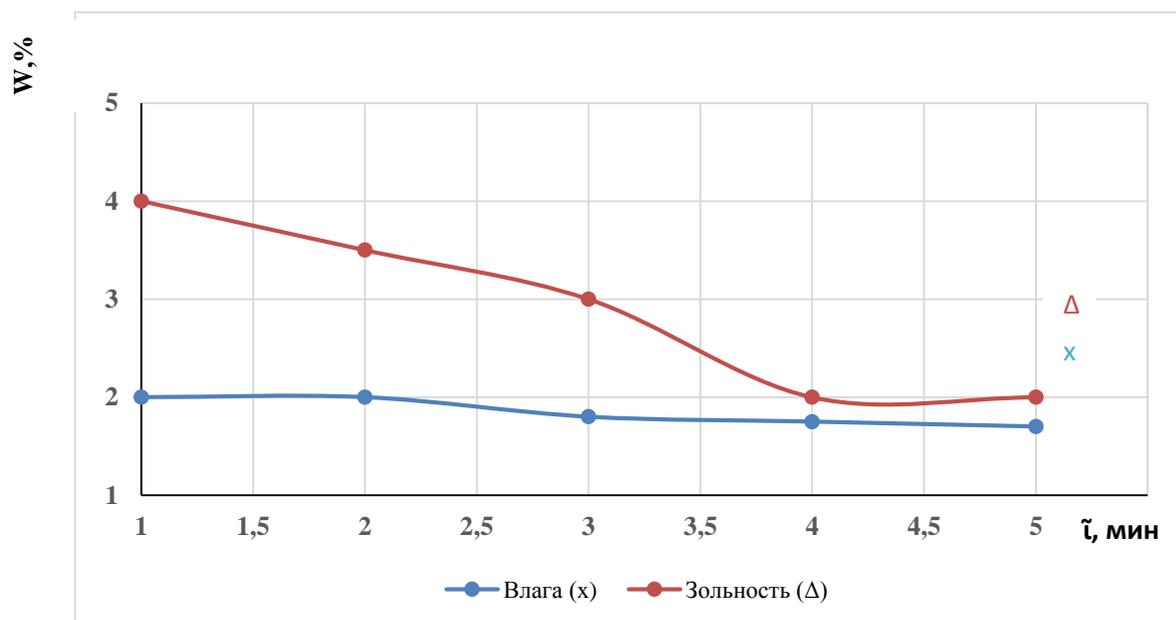


Рисунок 11. Зависимость потери влаги и зольности адсорбента от времени активирования

Проведенные экспериментальные исследования показывают, что использование активации микроволновым излучением позволило за короткий промежуток времени снизить количество влаги угля более 10%. Полученные данные показывают то, что время активации углей методом микроволнового излучения уменьшается в 4-8 раз, чем при общепринятом методе.

На рис. 12 показано сопоставление методов получения адсорбентов традиционным и микроволновым излучением на активированных адсорбентов при температуре зависимости температуры активации от 300⁰С до 800⁰С по пористости.

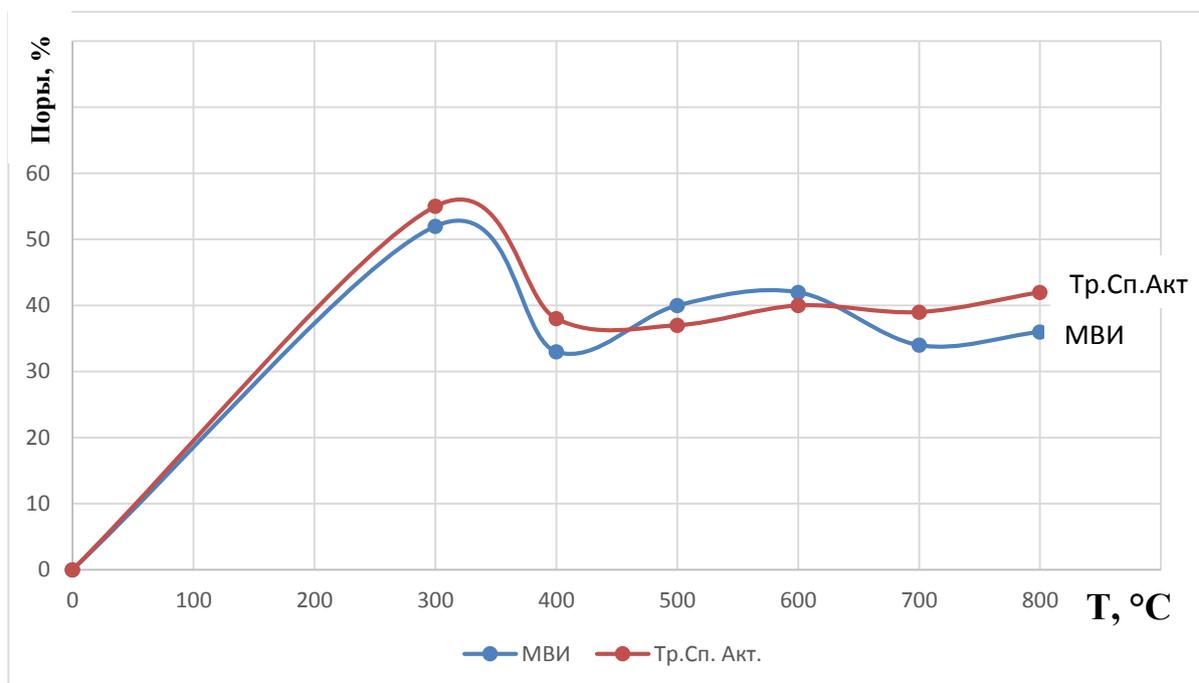


Рисунок 12. Сопоставление методов активации активированных адсорбентов зависимости температуры

Полученные экспериментальные данные, приведенные на рис. 12, показывают, что активация при 300⁰С традиционным и микровольновым излучением пористость адсорбента увеличилась, но адсорбционная способность и сорбционные параметры по бензолу показывает что, активация адсорбента при 800⁰С дает высокоадсорбционные показатели чем активации при 300⁰С.

Для изучения кинетики адсорбции бензола адсорбентами активированными при различных температурах был выбран эксикаторный метод [114, С.22-28; 116, С.114-118]. Точно взвешенную массу бензола наливали в эксикатор. Исследуемые образцы активированных адсорбентов весом 1 г. Разместили на фарфоровую сетку эксикатора над бензолом. Закрыли крышку эксикатора и наблюдали адсорбцию паров бензола на поверхности полученных адсорбентов. Промежуток времени, изучения кинетики адсорбции составил от 5.5 до 3.5ч, а последние измерения

проведены через 24 ч. Результаты исследований зависимости кинетики адсорбции бензола от температуры активации адсорбента приведены на рис.13.

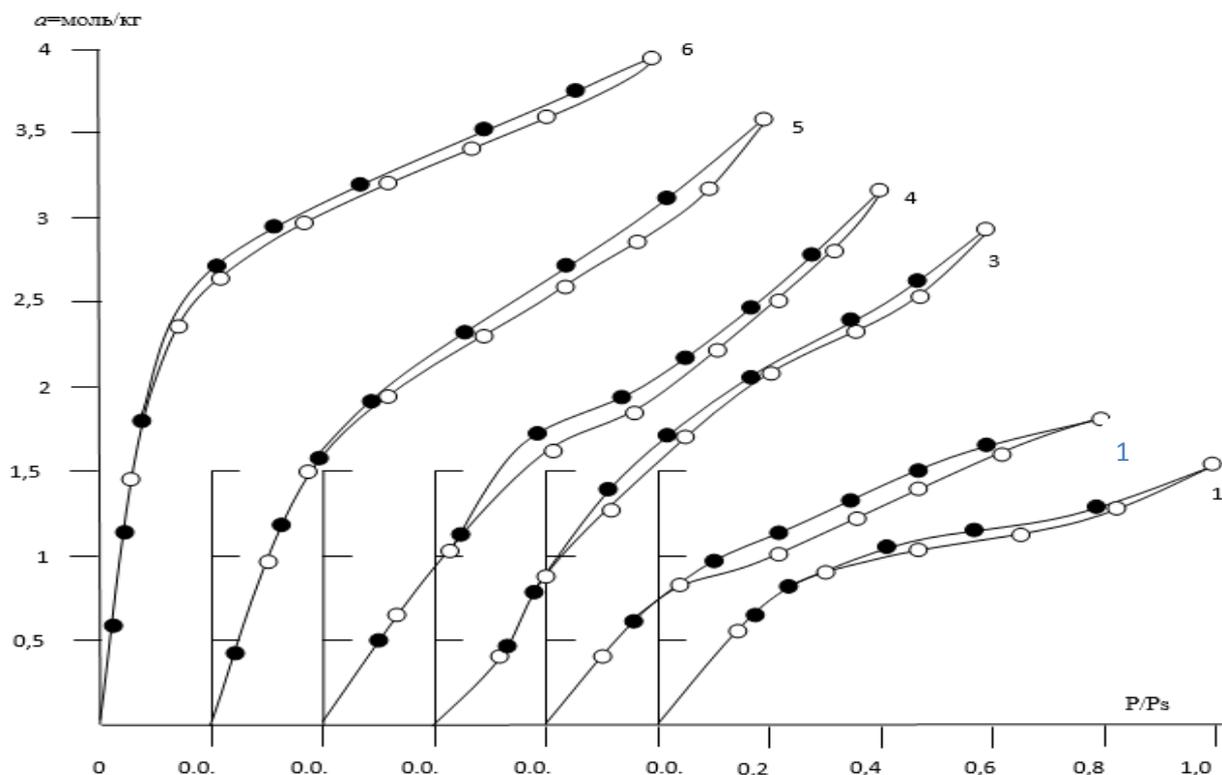


Рисунок 13. Изотерма адсорбции паров бензола на парогасоактивированных при температурах 300÷800°С адсорбентов

Как видно из рис. 13, адсорбция паров бензола на всех образцах протекает с большой скоростью в течение первых 1.5 часов за исключением 1-х и 2-х образцов, затем замедляется и с 3-3.5 ч в течение суток значение адсорбции не меняется. Образцы активированные при 700-800°С показали наибольшие значения, по количеству адсорбированного бензола. Активированный уголь, полученный при 800°С превзошел по своим адсорбционным свойствам с самого начала до конца, процесса адсорбции всех предшественников и БАУ-А.

При температурах 300°С и 400°С активированная водяным паром древесина содержала гидрофильные (гидроксильные) группы в разном соотношении с водородом. Эти гидрофильные ОН группы препятствовали адсорбции бензола в поры адсорбента, полученного из древесины Павловнии. Поэтому эти адсорбенты имеют самые низкие значения адсорбции бензола.

По мере увеличения температуры от 500⁰С адсорбция бензола адсорбентом в первые 1.5 часа стала значительно увеличиваться, т.к. в структуре макромолекул произошли существенные изменения.

Вместо гидроксилсодержащих циклических углеводородов образовались поликонденсированные ароматические углеродные соединения - угли. Это подтвердилось ИК-и рентгеноскопическими исследованиями. Эти углеродные соединения имели гидрофобную природу. Кстати, бензол только является гидрофобной жидкостью, а его поры обладают такой способностью. Поэтому в первые 1-2 часа большая часть паров бензола адсорбировалась адсорбентами - углями.

Реальные изотермы адсорбции могут иметь различный характер кривых благодаря разным причинам: природа адсорбционных сил, величины удельной поверхности адсорбента, строения поверхности, объема пор, их распределения по размерам, характера связи пор друг с другом, а также химического и физического свойств адсорбента.

На рис. 14 приведены изотермы адсорбции паров бензола на микроволновым активированным адсорбентах в диапазоне 300-800⁰С температур образцы активированных углей из древесины Павловнии показали наивысшие значения адсорбции при 600-800⁰С, которые превосходят показатели известного активированного угля марки БАУ-А.

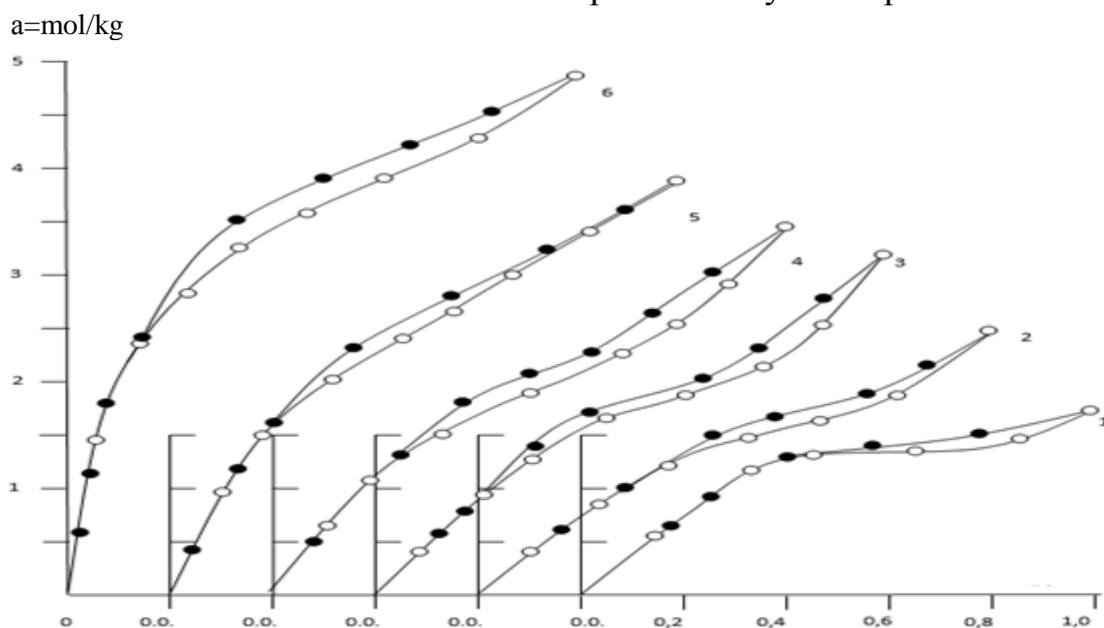


Рисунок 14. Изотерма адсорбции паров бензола на полученных адсорбентах микровольновом излучением

Из рис. 13 и 14 видно, что пароактивированные и микроволновым активированные адсорбенты адсорбируют пары бензола под различными давлениями относительно атмосферного. Адсорбция паров бензола больше чем его давления и больше степень гидрофобности адсорбента, т.к. при 600°C, 700°C и 800°C полностью адсорбент состоит только из углерода. Согласно правилу подобные растворяются в подобных, в данном случае подобный гидрофобный углеродный адсорбент легко поглощает пары бензола до насыщения.

В таблице 3.2.1. приведены сорбционные параметры активированных при различных температурах адсорбентов, полученные при исследованиях эксикаторном методом над бензолом.

Таблица 3.2.1

Структурно- сорбционные параметры активированных адсорбентов ПАУ и БАУ-А по адсорбции паров бензола

№	Температура активация адсорбента, °С	Ёмкость монослоя, α_m , моль/кг	Удельная поверхность, S, м ² /Г	Предельная адсорбция, α_s , моль/кг
1	300°C	0.85	204.9	2.18
2	400° С	0.93	225.0	2.43
3	500° С	1.0	240.8	2.8
4	600° С	1.19	286.6	3.1
5	700°C	1.28	308.7	3.3
6	800°C	1.39	334.7	3.46
7	БАУ-А	1.33	320.3	3.0

В процессе получения угля из древесины Павловния с повышением температуры объем мономолекулярного слоя (α_m), удельная поверхность(S) и предельная адсорбция (α_s) адсорбента соответственно увеличиваются.

Если емкость монослоя адсорбента активированного при 300°C составляет 0.85 моль/кг, а для образца активированного при 800°C -1.39

моль/кг. В процессе активирования адсорбента при температуры на каждый 100°С, начиная от 300°С до 800°С, удельная поверхность возрастает от 204.9 м²/г, до 334.7 м²/г. Следовательно, возрастает их адсорбция почти в 1.5 раза. ПАУ по сравнению с активированным углем БАУ-А на 1.2 раза больше поглощает.

Изучение объемных показателей пористости полученных при различных температурах активации адсорбентов, такие как объёмы микро-, мезапор и насыщения. Результаты исследований приведены в таблице 3.2.2.

Таблица 3.2.2

Объемные показатели пористости активированных углей при различных температурах

№	Температура активации адсорбента, °С	Объём микропор, $W_0 \cdot 10^3$, м ³ /кг	Объём мезапор, $W_{me} \cdot 10^3$, м ³ /кг	Объём насыщения, $V_s \cdot 10^3$, м ³ /кг
1	300°С	0.173	0.02	0.193
2	400°С	0.187	0.03	0.217
3	500°С	0.207	0.041	0.248
4	600°С	0.233	0.04	0.273
5	700°С	0.274	0.02	0.294
6	800°С	0.281	0.026	0.307
7	БАУ-А	0.255	0.11	0.266

Результаты, приведенные, в таблице 3.2.1. показывают, что с увеличением объема микропор увеличивается и объем насыщения адсорбента парами бензола. Образцы, полученные активацией при температурах 600°С, 700°С и 800°С по объему насыщения превосходят показатели активированного угля марки БАУ-А.

Дальнейшие исследования нами продолжены на образцах, активированных при 800°С, который был выбран как оптимальный температурный режим для термоактивации.

Как показывают результаты исследований при активации углей методом микроволнового излучения по сравнению с традиционным методом:

- времени активации требуется в 4-8 раз меньше;

- образцы, активированные при 700⁰С по количеству адсорбированного бензола, превосходят промышленный активированный уголь марки БАУ-А, что достигается за счет увеличения объёма микропор у опытных адсорбентов.

Таким образом, проведенные исследования позволяют рекомендовать разработанный способ для активации угля, без особых крупных капитальных затрат при производстве водно-спиртовых изделий.

3.3. Исследование адсорбции воды и этилового спирта на активированного адсорбента

Исследование энергии и термодинамических параметров адсорбции которые являются необходимыми для безопасности жизнедеятельности обслуживающих и потребителей и решения задач экологии, охраны окружающей среды.

Анализ литературы показывает, что молекулярный механизм адсорбции этилового спирта и воды на адсорбента МВИПАУ-А еще не раскрыт до конца.

На основании полученных результатов изучен механизм адсорбции этилового спирта на парогазой активированной углеродсодержащей адсорбента полученного на основе стеблей древесины Павловнии. В этом разделе проведены результаты экспериментальных исследований дифференциального теплосодержания, изотермы адсорбции, энтропии и кинетики МВИПАУ-А.

Процесс адсорбции этилового спирта углем сопровождается с выделением тепла.

Мы поставили целью раскрыть детальный механизм адсорбции этилового спирта и воды на адсорбенте МВИПАУ-А с помощью микрокалориметрического метода.

Адсорбент в адсорбционно-микрокалориметрическом методе образце адсорбента размером зерен 2-5 мм, помещают в стеклянную ампулу. Готовую ампулу подключают к микрокалориметру. Первоначально, исходя из режима, вакуум подключают к вакуумному насосу в течение 4 часов до тех пор, пока

не образуется остаточное давление 10^{-6} Па при температуре 423 Па. Молекулу этилового спирта, выбранную в качестве адсорбата, сначала замораживали, а затем с помощью вакуумного насоса при комнатной температуре выделяли содержащиеся в ней растворенные газы. Процесс адсорбции проводят при температуре 303 К.

Известно [175, 127с], что адсорбция на макро и микропористых цеолитах протекает по механизму объемного заполнения. Используя положения теории Поляны и обобщив большой экспериментальный материал, Дубинин М.М. с сотрудниками пришли к выводу о возможности применения функции распределения Вейбула в качестве функции распределения адсорбционного объема по значению потенциала для описания адсорбции на микропористых адсорбентах.

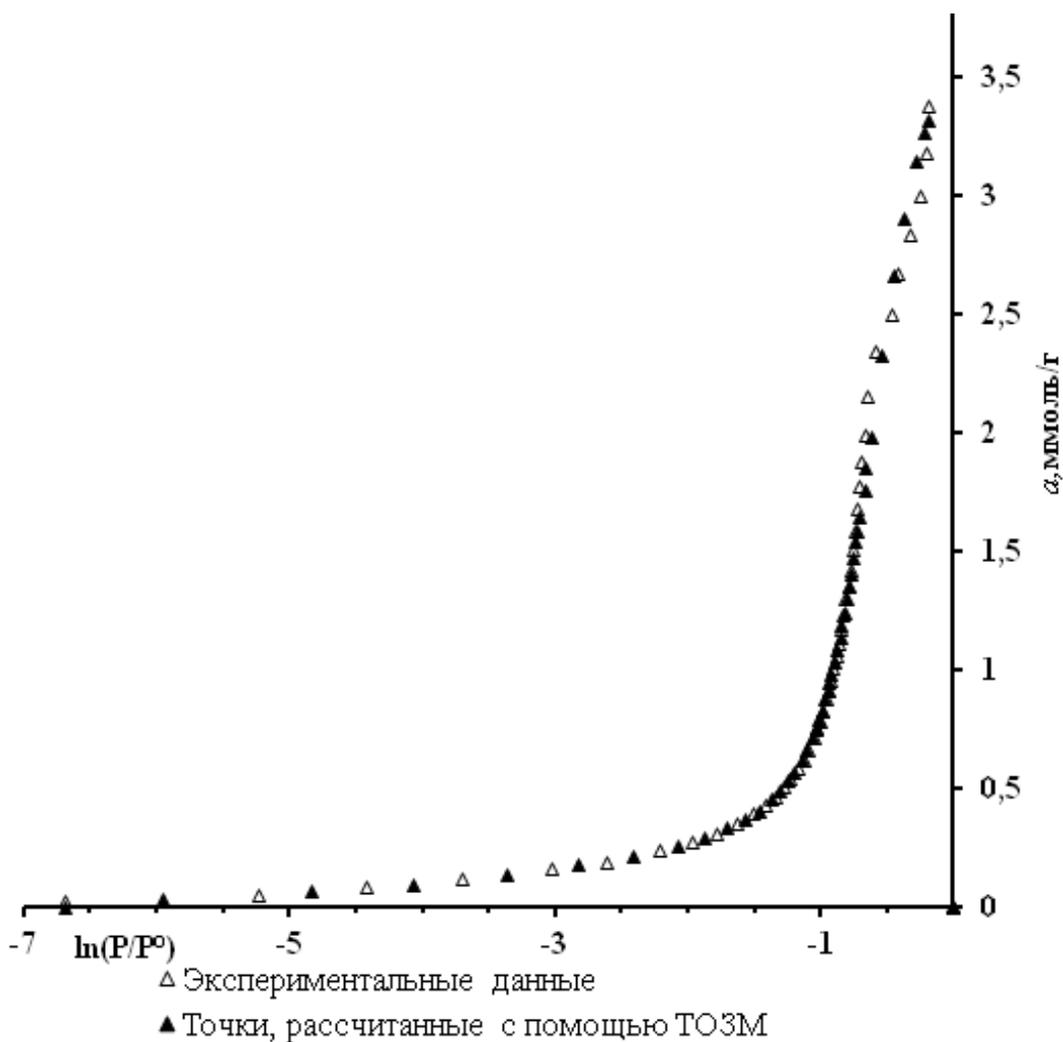


Рисунок 15. Изотермы адсорбции молекулы воды на адсорбенте БАУ-А

Применительно к распределению степени заполнения по адсорбционному потенциалу, функцию распределения Вейбула представляют соотношением:

$$\Theta = \exp[-(A/E)^n] \quad (4.1)$$

где E и n – параметры, не зависящие от температуры. Величина E называется характеристической энергией адсорбции. Показатель степени n выражается целыми числами от 1 до 6 в зависимости от структуры адсорбента. A – работа адсорбции, т.е. работа переноса 1 моль газа с поверхности жидкого адсорбата (давление P°) в равновесную газовую фазу (давление P):

$$A = RT \ln(P/P^\circ) \quad (4.2)$$

Степень заполнения адсорбента можно представить как отношение величины адсорбции a к максимальной адсорбции a_0 . Тогда из уравнения (1) получим:

$$a = a_0 \exp[-(A/E_0)^n] \quad (4.3)$$

где: a – адсорбция в микропорах в $\text{NH}_3/(1/8)$ э.я., $A = RT \ln(P^\circ/P)$ – адсорбционная энергия в кДж/моль

В [176, С. 2644-2645] показана возможность полного описания изотермы, используя многочленное уравнение ТОЗМ (до 3^x) (рис.16).

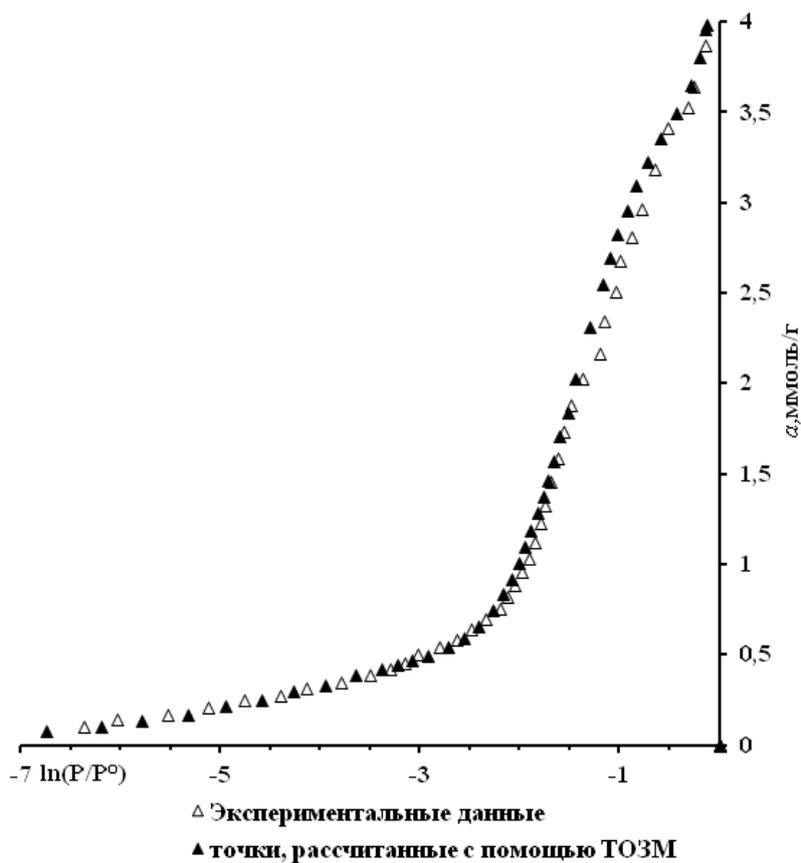


Рисунок 16. Изотермы адсорбции молекулы этилового спирта на адсорбенте БАУ-А

Нам удалось полностью описать изотерму адсорбции воды на адсорбента БАУ-А и МВИПАУ-А, а также изотерму адсорбции этилового спирта на адсорбента МВИПАУ-А и БАУ-А трехчленным уравнением:.

$$a = 0,5\exp[-(A/4,79)^1] + 14,02\exp[-(A/2,03)^2] + 1,3\exp[-(A/1,72)^3] \quad (1)$$

$$a = 0,76\exp[-(A/10,9)^2] + 26,74\exp[-(A/4,05)^3] + 1,06\exp[-(A/0,45)^1] \quad (2)$$

$$a = 1,033\exp[-(A/9,07)^2] + 1,73\exp[-(A/1,84)^2] + 1,90\exp[-(A/0,48)^1] \quad (3)$$

$$a = 1,97\exp[-(A/8,65)^1] + 6,41\exp[-(A/3,61)^3] + 1,34\exp[-(A/0,43)^1] \quad (4)$$

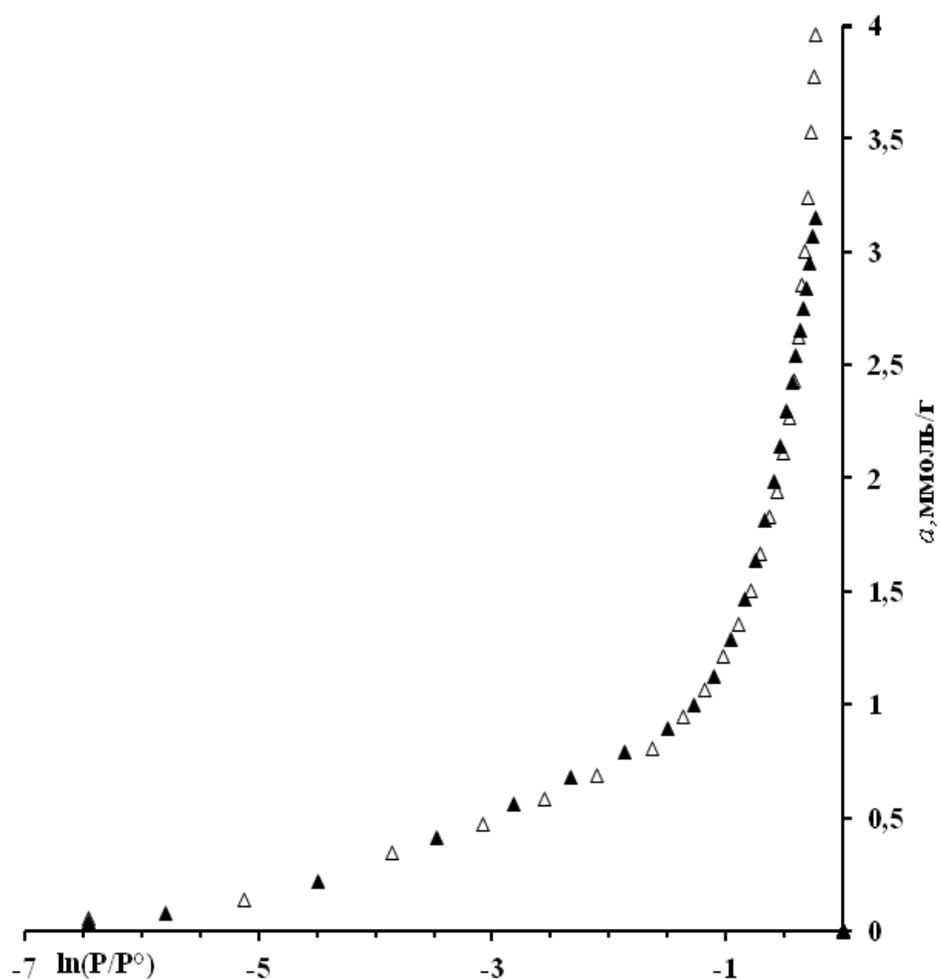


Рисунок 17. Изотерма адсорбции паров воды на адсорбенте МВИПАУ-А

Приведенные данные изотермы адсорбции воды и этилового спирта на адсорбентах БАУ-А. рассчитанны уравнением ТОЗМ БАУ-А+H₂O (1), БАУ-А+C₂H₅ОН (2), а также МВИПАУ-А+H₂O (3) и МВИПАУ-А+ C₂H₅ОН (4) (Рис, 17 и 18).

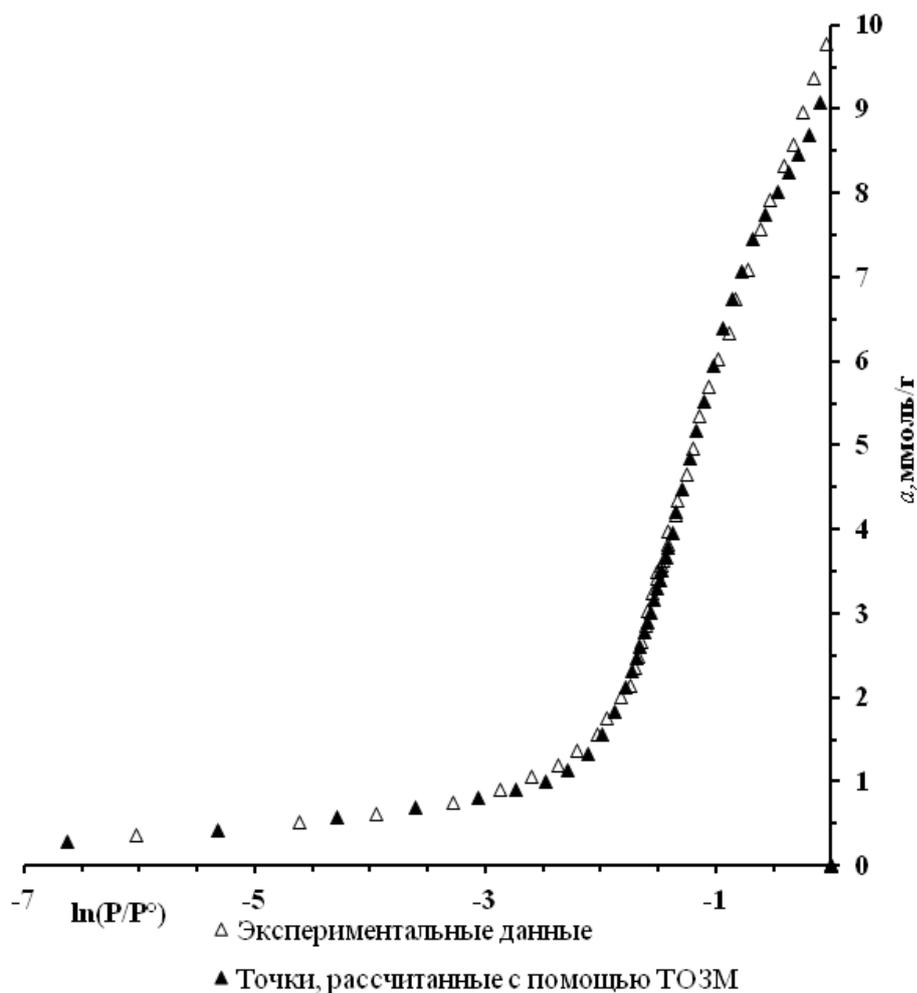


Рисунок 18. Изотермы адсорбции молекулы этилового спирта на адсорбенте МВИПАУ-А

Наиболее тонкую информацию об ион-молекулярных взаимодействиях дают дифференциальные теплоты адсорбции (Q_d) воды в адсорбенте МВИПАУ-А (рис.19). Кривая имеет ярко выраженный ступенчатый характер.

Адсорбцию воды и этилового спирта при температуре 303 К изучили на микрокалориметрическом приборе с целью определения сорбционных свойств активированного адсорбента с углеродом микроволновым излучением.

Как известно, активированный уголь является гидрофобным адсорбентом, то есть в нем вода адсорбируется в малых количествах. Здесь приведен в 19 рисунке график адсорбции адсорбента МВИПАУ-А с водой. При этом наш адсорбент адсорбировал всего 3.5 ммоль/г воды.

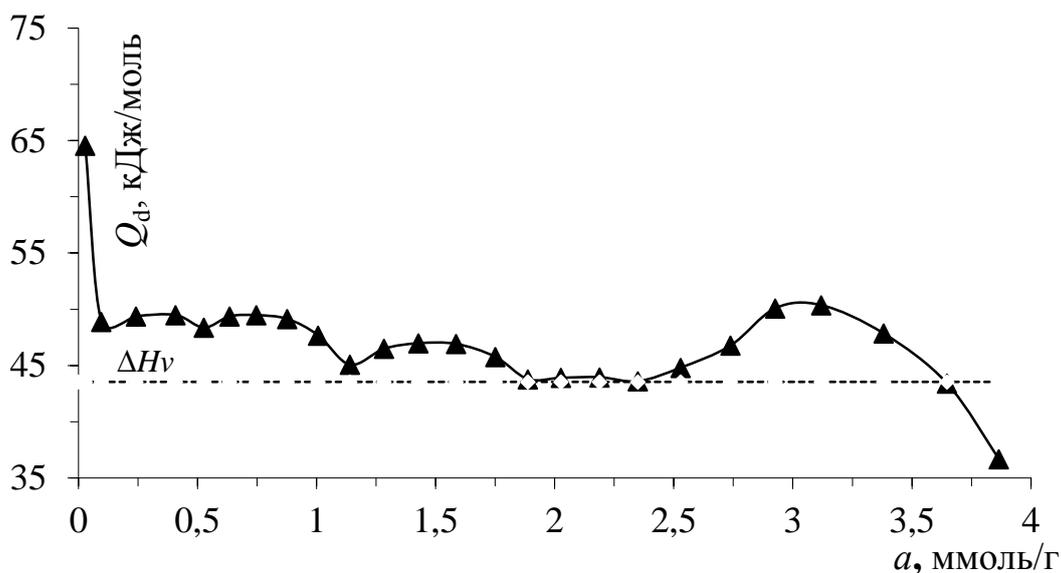


Рисунок 19. Дифференциальные теплоты адсорбции паров воды на адсорбенте МВИПАУ-А. Горизонтальная штриховая линия ΔH_v – теплота конденсации этанола пара при 303 К.

Наблюдается, что каждые 0.5 ммоль/г адсорбции воды из графика дифференциальной теплоты (пальпации) претерпевают закономерные изменения. Это указывает, что количество активного центра в микропорах адсорбента с активированным углеродом равно 500 мкмоль/г. Таким образом, это в общей сложности 7 единиц ($3.5 \text{ ммоль}/0.5 \text{ ммоль/г}=7$) в активных центрах, что объясняет адсорбцию молекул воды в микропорах. При изучении физико-коллоидных свойств и сорбентно-термодинамических параметров мезо- и макропор адсорбентов, полученных на основе отходов дерева Павловния, наблюдалось закономерное изменение процесса сорбции молекул водяного пара на адсорбент МВИПАУ-А. Что касается адсорбента БАУ-А (рис.21), было обнаружено, что молекула воды адсорбировалась в 1.2 раза больше. В микропорах адсорбента МВИПАУ-А было определено, что в общей сложности 7 молекул воды закономерно адсорбировано при кратности от 0.5 ммоль/г.

Как известно из литературы, органические вещества сорбируются в мезо- и макропорах адсорбентов с активированным углем. В процессе экспериментальных исследований наблюдалась адсорбция этилового спирта в количестве 3.5 ммоль/г в сорбенте БАУ-А российского производства,

который изучался в качестве эталона. Результаты дифференциальные теплоты адсорбции на активированном адсорбенте МВИПАУ-А полученного на основе Павловния представлены на рис. 20.

В результате исследования термодинамических параметров этилового спирта в адсорбенте, полученном из дерева Павловния микроволновой активацией нетрадиционным способом, наблюдалась адсорбция адсорбентом этилового спирта в количестве 9.5 ммоль/г, то есть можно наблюдать адсорбцию в 2.53 раза больше, чем у адсорбента БАУ-А (рис.22).

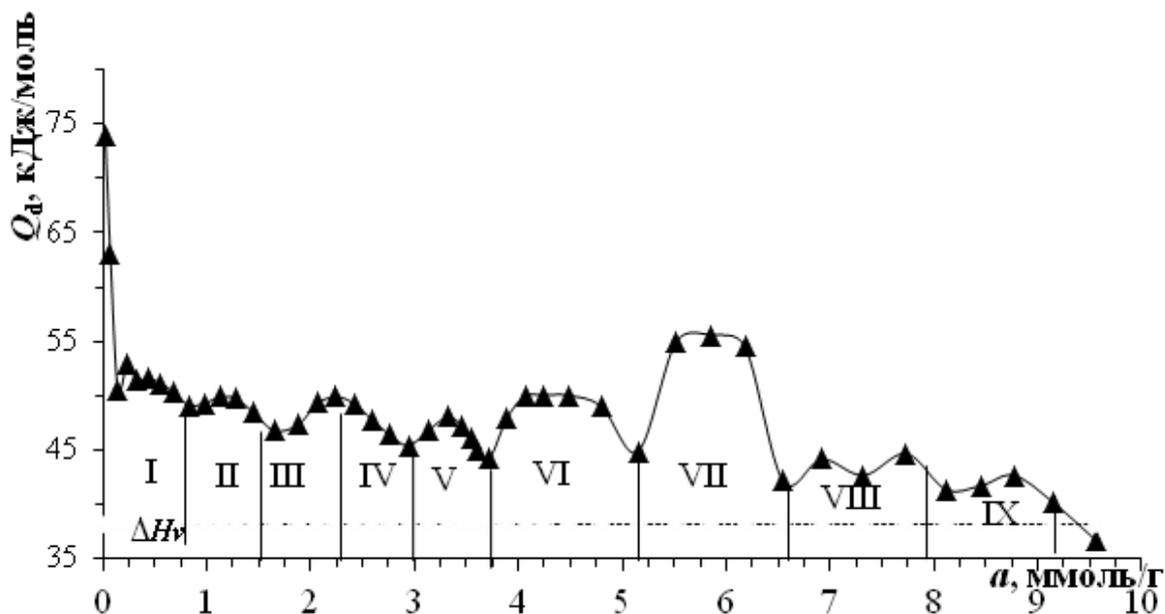


Рисунок 20. Дифференциальные теплоты адсорбции этилового спирта на адсорбенте МВИПАУ-А. Горизонтальная штриховая линия ΔH_v – теплота конденсации этанола пара при 303 К.

Дифференциальную теплоту можно разделить на 2 области: процесс адсорбции этилового спирта полностью адсорбируется в 1 области до 3.75 ммоль/г, а из 2 области до части насыщения, то есть до 9.5 ммоль/г. В этих областях закономерные изменения процесса адсорбции объясняется адсорбцией этилового спирта в мезопорах и макропорах. Адсорбция этилового спирта в адсорбенте наблюдалась с кратностью 0.75 ммоль/г до 3.75 ммоль/г, а также адсорбция с кратностью 1.4 ммоль/г до области насыщения. Заключая, мы можем сказать, что в порах активированного адсорбента наблюдалась адсорбция $3.75/0.75= 5$ молекул этилового спирта, а

также $5.72/1.43=4$ молекулы этилового спирта, общая адсорбция 9 молекул этилового спирта.

Таким образом, в мезо и макропорах адсорбента полученного нетрадиционным методом МВИПАУ-А было определено, что в общей сложности 9 единиц, в том числе: от 0.75 ммоль/г при кратности до 5 единиц и от 1.43 ммоль/г при кратности до 4 единиц молекул этилового спирта, адсорбированы законно. Установлено, что активный центр микропор активированного углеродного адсорбента, сплавленным на основе дерева Павлонии, равен 0.5 ммоль/г, активный центр мезопор равен 0.75 ммоль/г, а активный центр макропор равен 1.43 ммоль/г.

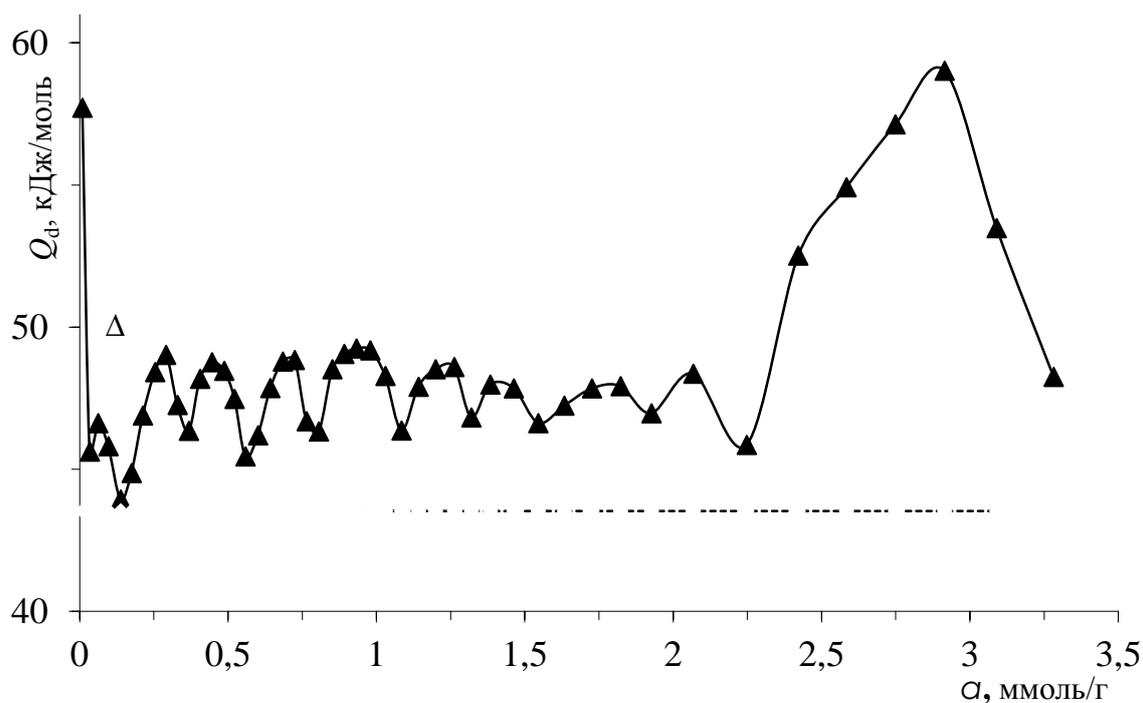


Рисунок 21. Дифференциальные теплоты адсорбции воды на импорт адсорбенте БАУ-А. Горизонтальная штриховая линия ΔH_v – теплота конденсации паров воды при 303 К.

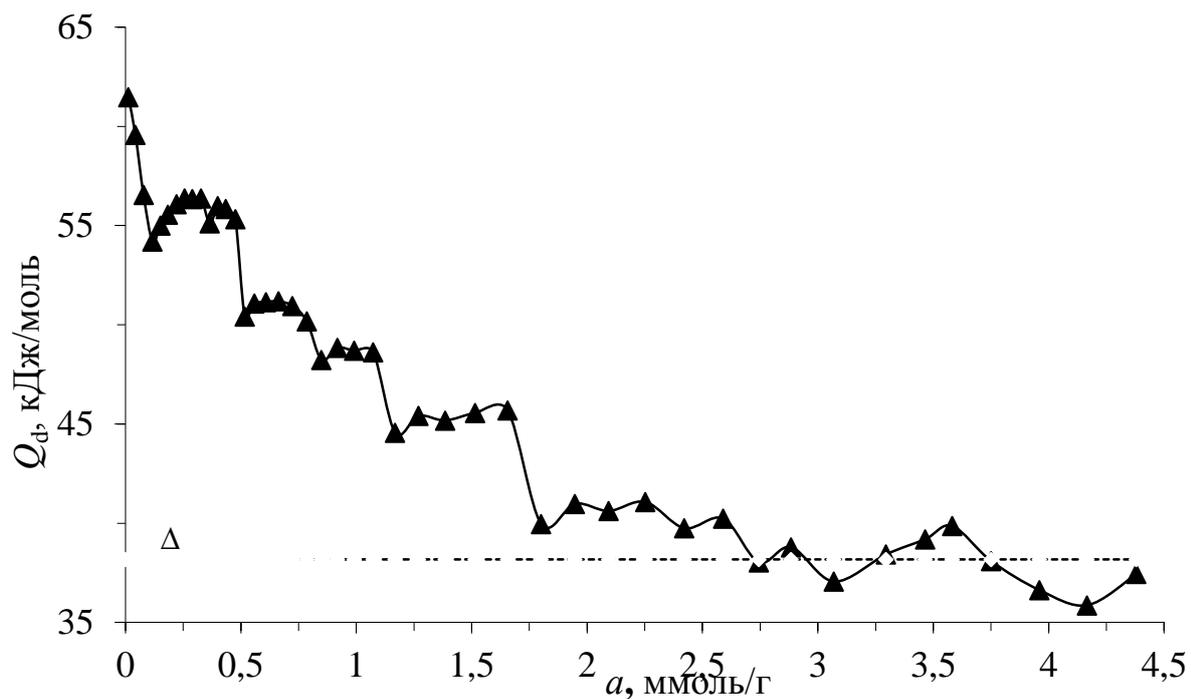


Рисунок 22. Дифференциальные теплоты адсорбции этилового спирта на импорт адсорбенте БАУ-А. Горизонтальная штриховая линия ΔH_v – теплота конденсации этилового спирта при 303 К

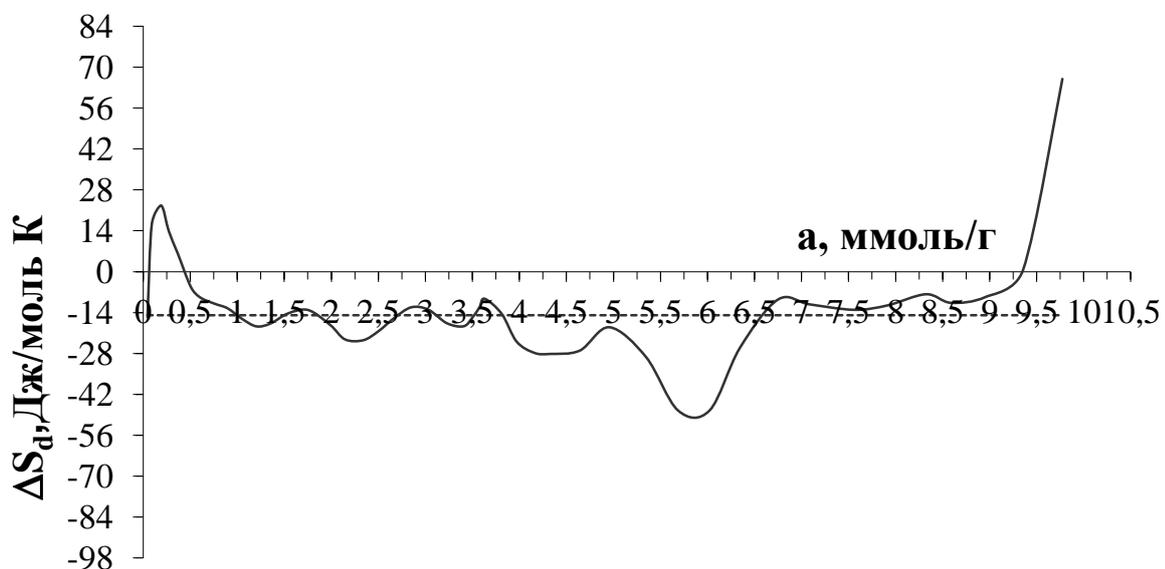


Рисунок 23. Дифференциальная энтропия адсорбции молекулы этилового спирта в адсорбенте МВИПАУ-А

На рис. 23 энтропия этилового спирта принята за нуль, а горизонтальная заштрихованная линия представляет среднемолярную интегральную энтропию.

Максимальный уровень величины дифференциальной энтропии, выраженной в молярных значениях адсорбции в адсорбенте, находилась в диапазоне, равном положительному значению $\Delta S=22.6$ Дж/моль·К энтропии адсорбции. Затем в системе МВИПАУ-А – этилового спирта наблюдалось, что количество адсорбции при отрицательных значениях энтропии адсорбции проходит от 0.5 до 4.96 ммоль/г от малых минимальных колец до $\Delta S=-19.02$ Дж/моль·К. Это состояние энтропии приводит к выводу, что молекулы воды, попадающие в адсорбент, неактивны, то есть находятся в твердом состоянии. Значения величины адсорбции энтропии при 6.02 ммоль/г значение энтропии при $\Delta S=-47.52$ Дж/моль·К наблюдалось снижение молей до более высокого минимума. При последующем рассмотрении энтропии было замечено, что количество адсорбции почти не изменилось с 6.75 ммоль/г до 9.35 ммоль/г при отрицательном значении энтропии между $\Delta S=-7.0$ Дж/моль ·К.

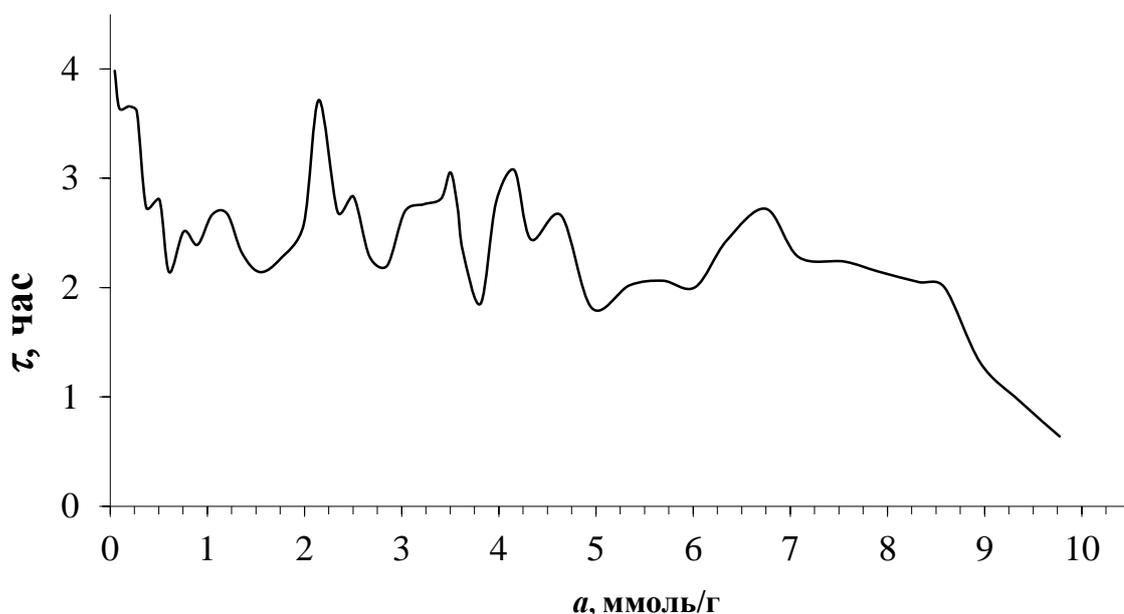


Рисунок 24. Изменение кинетики адсорбции этилового спирта в адсорбенте МВИПАУ-А

В конечном участке кривой энтропии адсорбции наблюдается резкий максимум, количество адсорбции соответствует значению 9.77 ммоль/г.

Результаты зависимости времени формирования адсорбционного равновесия в адсорбенте МВИПАУ-А представлены на рис.23.

Время установления адсорбционного равновесия проверялась в течении 4 часов. С увеличением адсорбции наблюдалось уменьшение времени адсорбции в волнистой форме до 2 часов.

На основе анализа и обобщения полученных результатов для угольных адсорбентов импортного аналога и угольных адсорбентов Павловского дерева в соответствии с адсорбционными $a=9.77$ ммоль/г, а адсорбция наблюдалась в случае конечных количествами молекул этилового спирта в угольных адсорбентах:

МВИПАУ-А > ППАУ > БАУ-А

В МВИПАУ-А количество адсорбции этилового спирта было определено в 1.4 раза большее, чем в БАУ-А. По результатам адсорбции активированными адсорбентами микровольнового излучением показано, что вместо импортных аналогичных угольных адсорбентов в качестве адсорбента для производства водно-спиртовой продукции и для очистки водно-спиртовой раствор от вредных примесей использовать адсорбент полученным нетрадиционным способом из отходов ствола дерева Павловния, произрастающего на территории Узбекистана.

3.4. Выбор путей вторичного использования углеродного адсорбента после микроволновым излучением

Активация измельченных углей для получения высоко адсорбирующей способностью адсорбентов для очистки водно-спиртовых растворов от примесей методом микроволнового излучения является не менее важной проблемой.

Активация отработавших угольных адсорбентов из местного сырья вовремя проведена в пространстве электрического высокочастотного тока термической обработки микроволновым излучением в лабораторных условиях. При термической обработке адсорбента определены зависимости потери влаги от времени.

Выявлено, что степень регенераций (S) при активации адсорбента микроволновым излучением прямо пропорциональна времени (τ) проведения процесса и величине мощности (W) излучения.

Экспериментальные исследования термической регенерации углеродных адсорбентов проводилась в микроволновой печи при режиме мощности $W=600$ Вт в течение $\tau=5-10$ минут, при этом частота микроволнового излучения была равной 2450 Гц. При этой частоте микроволновое излучение позволяет сначала ослабить, а затем разрушить межмолекулярные силы между молекулами этилового спирта и конденсированными ароматическими макромолекулами угля -C-C-и C=C- и легко отойти друг от друга. Очистка углеродными адсорбентами водно-спиртовых растворов относится к физической сорбции, при которой эффективное удаление разно полярных веществ осуществляется во внутренних порах сорбента, где они накапливаются. Их накопление приводит к пассивированию адсорбента и определяет необходимость регенерации угля паровой пропиткой и сушкой.

Исследовано микроволновое излучение, по сравнению с традиционными способами регенерации отработанных углей позволяет в несколько десятков раз ускорить восстановление сорбционных свойств отработанных адсорбентов указан в таблице 3.3.1.

Из табл. 3.3.1 видно, что на активирование отработавшего угля затрачиваются: при термообработке острым перегретым паром с температурой 180-200°C 30 минут, водной обработкой 1440 минут, а при микроволновой обработке при частоте МВИ 2450 Гц. всего 7 ± 1 минут. Оптимальное время для микроволновой обработки 7 ± 1 минут, в 4 раза. По сравнению с временем регенерации острым паром, однако в 48-50 раз быстрее, чем солянокислотный метод.

Таблица 3.3.1

Влияние методов регенерации на время восстановления адсорбента ПАУ

Адсор-	Темпера-	Температура	Частота	Активность, %	Время
--------	----------	-------------	---------	---------------	-------

бент	тура активации в муфельной печи, °С	регенерации в микроволновой печи, °С	микроволн испускаемых и печи, Гц.	До регенер.	После регенер.	регенерации, мин.
Обработка с острым паром						
ПАУ	600	180	50	70.0	74.5	30±1
	700	190	50	70.4	76.7	30±1
	800	200	50	70.4	79.8	30±1
Набуханием 20%-ным раствором HCL в течении 24 часов с последующей фильтрацией, промывкой и сушкой угля.						
ПАУ	600	100	-	70.0	74.4	1440
	700	110	-	70.4	76.8	1440
	800	120	-	70.4	80.0	1440
Микроволновой обработкой						
ПАУ	600	100	2450	70.0	76.0	7±1
	700	110	2450	70.4	79.9	7±1
	800	120	2450	70.4	84.7	7±1

Кроме того, с увеличением температуры получения адсорбента при одинаковой частоте микроволнового лучеиспускания их активность возрастает лучше, относительно предыдущих двух методов и имеет высокий показатель 84.7% на 4.7% выше чем солянокислый метод и на 5.0% выше чем с острым паром.

- полученные результаты исследований позволяют рекомендовать разработанный способ к практическому применению в водно-спиртовом производстве для регенерации отработанного угля.

В настоящее время интенсификация химико-технологических процессов в частности термической регенерации углеродных адсорбентов с использованием энергосберегающих способов считается актуальной задачей. Нетрадиционный способ микроволнового излучения относится к таким технологиям, где снижаются затраты на энергию и повышаются их целевые свойства.

В процессах очистки и отбелики многокомпонентных жидкостей в т.ч. водно-спиртовых растворов, содержащих вредных примесей, влияющих на их качество, расходы материалов и цену. Наличие макро- и микропор в углеродных адсорбентах позволяет использовать их для тонкой очистки от

вредных примесей жидкостей, улучшения вкуса, спроса и удешевления получаемых продуктов.

В последнее время большое внимание мировых ученых нацелено на применение новых технологических процессов, которые расходуют меньше энергии, времени и т.п. В настоящее время в ликероводочной промышленности широко используют импортный адсорбент марки БАУ (активированный адсорбент, полученный на основе березовой древесины) при очистке водно-спиртовых растворов от вредных органических соединений. Регенерация этих адсорбентов не достаточно эффективна, т.к. в растворе при их применении остаётся большой процент вредных примесей.

Поэтому разработка нетрадиционного способа регенерации углеродного адсорбента с использованием микроволнового излучения считается актуальной задачей.

Традиционная технология адсорбционной очистки водно-спиртовых растворов углеродными адсорбентами включает процесс регенерации, который осуществляет восстановление активности адсорбентов путем обработки их острым паром и сушкой горячим воздухом. Недостатки этого способа низкий КПД и сохранение трудноудаляемых веществ на адсорбенте, неполное раскрытие мелких пор и др.

Паровая пропитка угля проходит в 5.0-7.0 раза быстрее по сравнению с жидкостной, что имеет большое значение при заполнении его микро - и мезапор. С другой стороны нагрев (сушка) влаги в последних путем подачи горячего воздуха осложняется из-за образования в порах пробок или твердых отложений. Все это создает определенные трудности при глубокой регенерации угля и обеспечении его первоначальной сорбционной активности.

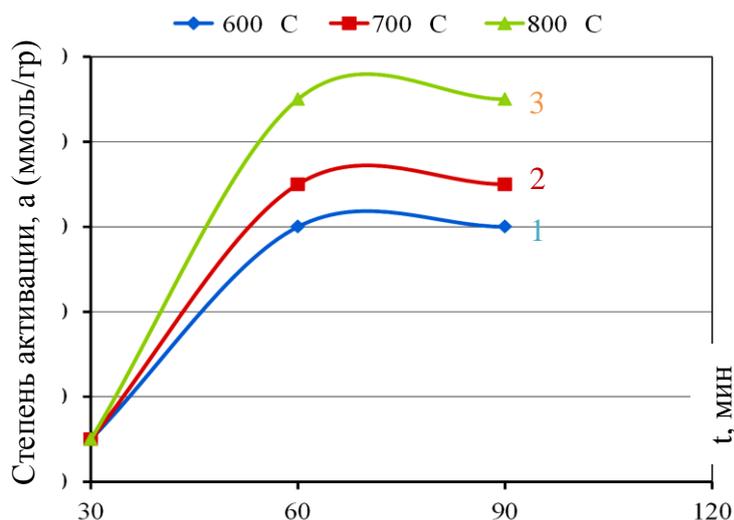


Рисунок 25. Изменение степени активации углеродного адсорбента в зависимости от времени и температуры активации

Нами термическая регенерация углеродных адсорбентов осуществлялась в микроволновой печи при мощности 600 Вт в течение 5-10 минут. При этом частота микроволнового излучения равнялись 2450 Гц.

Результаты полученных исследований показывают, что среди углеродных адсорбентов, активированных в диапазоне 600-800°C, наиболее активные получаются при температуре 800°C в течение 1-1.5 часа (рис.25).

В литературе широко освещено возможности способов технологии сушки угля с помощью микроволнового излучения [81, С.74-79; 174, С.1-5].

С использованием микроволнового излучения можно снижать зольность угля для получения качественного углеродного адсорбента. Нами проводились эксперименты по определению и снижению зольной части угля, т.е. очистки от примесей, а также по снижению влаги угля. При термической активации адсорбента определены зависимости потери влаги от времени.

На практике для количественной оценки степени регенерации ($S_{\text{рег}}$) отработанного угля часто используют следующую зависимость:

$$S_{\text{рег}} = \frac{A_{\text{исх}} - A_{\text{рег}}}{A_{\text{исх}}} * 100, (\%) \quad (1)$$

где: $A_{\text{исх}}$ и $A_{\text{рег}}$ сорбционная активность исходного и регенерированного угольного адсорбента, соответственно, %:

Есть и другой способ оценки степени регенерации ($S_{\text{рег}}^I$) угля по следующей зависимости:

$$S_{\text{рег}}^I = \frac{A_{\text{рег}}^{\text{после}} - A_{\text{рег}}^{\text{до}}}{A_{\text{рег}}^{\text{после}}} * 100, (\%) \quad (2)$$

где: $A_{\text{рег}}^{\text{до}}$ и $A_{\text{рег}}^{\text{после}}$ - сорбционная активность до и после регенерации угольного адсорбента, соответственно, %:

Безусловно, $S_{\text{рег}}^I > S_{\text{рег}}$ т.к. восстановление первоначальной сорбционной активности $A_{\text{исх}}$ сложнее, чем обработанного угля, подвергаемого регенерации.

Анализ параметров, влияющих на сорбционную активность угля, подвергаемого регенерации показывает, что

$$A = f(T, \tau, P).$$

Здесь температура (Т) и давление (Р) регенерации отработанного угля во много раз уступает времени обработки (τ), что без особой сложности видно при исследовании данного процесса. Поэтому для более объективной оценки степени регенерации ($S_{\text{рег}}^{\text{II}}$) отработанного угля целесообразно использовать следующую формулу:

$$S_{\text{рег}}^{\text{II}} = \frac{S_{\text{рег}}^{\text{I}} - S_{\text{рег}}}{S_{\text{рег}}^{\text{I}}} * 100, (\%) \quad (3)$$

Известно, что конвективный теплообмен по сравнению с микроволновым менее эффективен т.к. для передачи тепла в глубину объема материала требуется определенное время для повышения температуры материала. Напротив, при микроволновом излучении нагрев материала протекает по всему объему при одинаковой температуре, что важно при сушке микропор адсорбента. Специфической особенностью нагрева углеродного адсорбента микроволновым излучением является наличие в нем влаги.

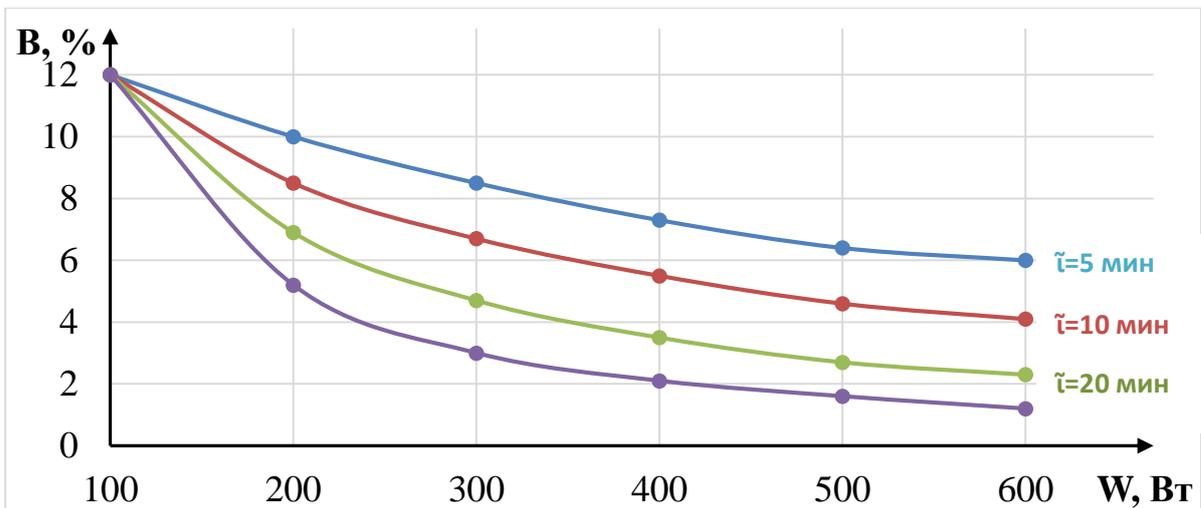


Рисунок 26. Зависимость влажности адсорбента от мощности и времени микроволнового излучения углеродного адсорбента ПАУ

Поэтому математически температура (Т) считается функцией мощности микроволнового излучения (W), влажности (W) и времени (τ) отработки материала:

$$T=f(W, B, \tau) \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (4)$$

где: W-мощность СВЧ-излучения, Вт;

B-влажность материала, %;

τ - время СВЧ-обработка материала, мин.

Данную функцию можно представить в виде следующих зависимостей (рис.26):

На рис.27. видно, что с повышением мощности микроволновой печи уменьшается влажность адсорбента до 0.8% при длительности процесса 15, 20, 25 и 30 мин.

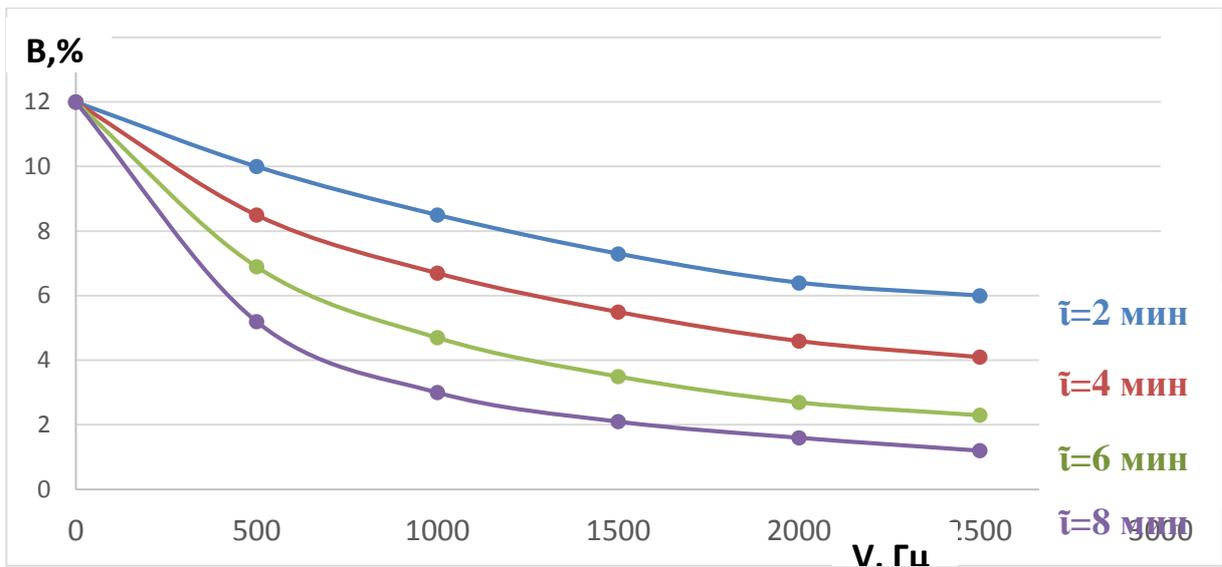


Рисунок 27. Зависимость влажности адсорбента от времени и частоты микроволнового излучения углеродного адсорбента в диапазоне 500-2450 Гц

Согласно рис.27 изучение удаления влажности от частоты МВИ показывает, что процесс с большим эффектом снижения влажности осуществляется при 6-8 минутной выдержки в печи.

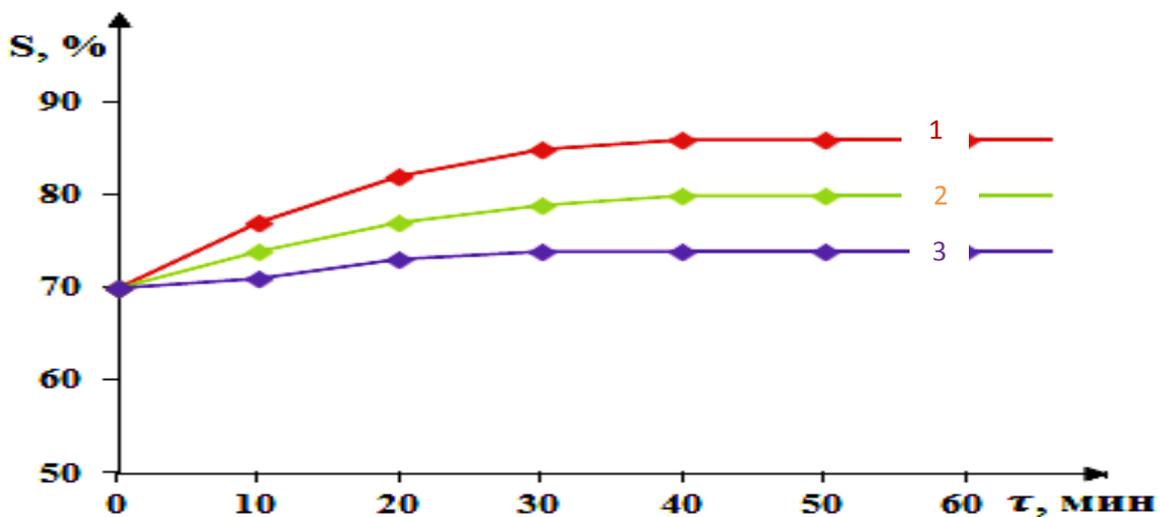


Рисунок 28. Зависимость степени регенерации угля (S) от времени контакта

Рис.28. Зависимость степени регенерации угля (S) от времени контакта: 1- с микроволновым излучением мощностью 2450 Вт; 2- с микроволновым излучением мощностью 1500 Вт; 3- с традиционным способом.

Время регенерации во всех кривых резко изменяется до 30 мин. Изучение микроволновой печи мощностью 2450 Вт оказывает существенному увеличению степени регенерации в первые 30 минут.

Увеличение мощности МВИ способствует пропорциональному увеличению степени регенерации адсорбента благодаря эффективной бомбардировке микроволновыми лучами. Это показана на рис.29.

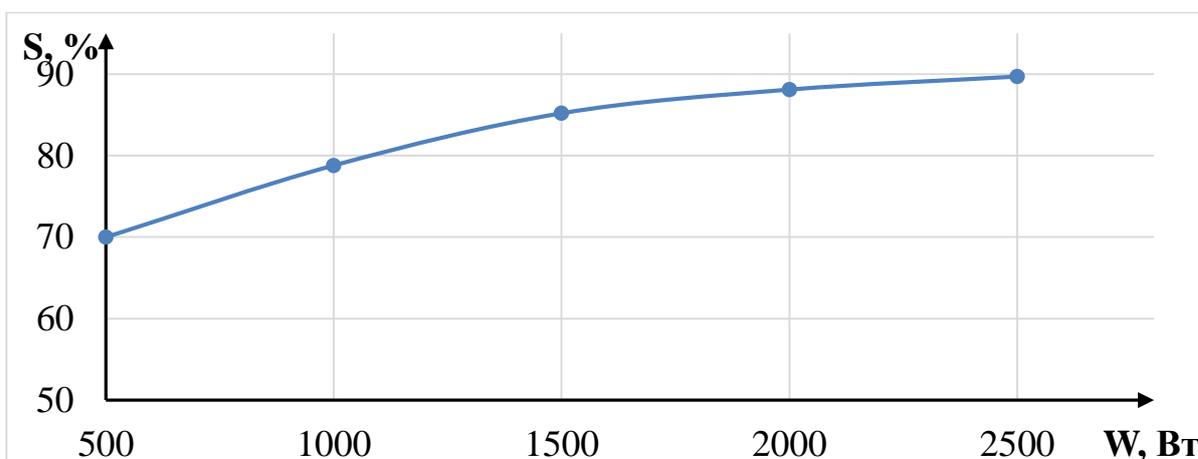


Рисунок 29. Зависимость степени регенерации угля (S) от мощности МВИ

На рис.29 видно, что максимальная степень регенерации (S), отработанного угля для всех трех вариантов достигается в течение 30-40 мин. и при более длительной обработке изменяется незначительно. Следовательно, степень регенерации угля (S) прямо пропорционально мощности (W) микроволнового излучения. Чем больше мощность микроволнового излучения, тем больше степень регенерации отработанного адсорбента. Причем наибольшее значение (S) достигается при W равном 600 Вт. и частоте 2450 Гц и температуре 100-120°C всего за 6-8 мин. МВИ.

В лабораторных условиях изучена регенерация отработанных активированных адсорбентов под названием МВИПАУ-А. Установлено, что в процессе регенерации происходят значительное увеличение прочности адсорбента, а также адсорбционной способности. Регенерированный адсорбент МВИПАУ-А не теряет свою активность и можно использовать еще 6-8 месяцев что видно из табл. 3.3.1. анализы угольных адсорбентов, до и после регенерации показали положительные результаты для очистки водно-спиртовых растворов. Степень очистки водно-спиртовых растворов при использовании МВИПАУ-А не падала 60% в течении указанных сроков использования.

Результаты анализа состава и содержания примесей водно-спиртового раствора до и после адсорбционной очистки с МВИПАУ-А

№	Наименование примесей	Время выхода пиков ГХ анализа, (мин)	Конц-я примесей в/с р-ра до очистки, мг/л	Конц-я примесей в/с р-ра после очистки с регенерированным углем (МВИПАУ-А), мг/л
1	Ацетальдегид	3.71	0.7973	0.1819
2	Метилацетат	4.45	0.0920	0.0357
3	Этилацетат	5.04	0.0576	-
4	Метанол	5.19	0.0006	0.0003
5	Изопропанол	5.54	2.6250	0.8999

Кроме ПАУ-А были получены и изучены некоторые показатели углеводородных адсорбентов из различных отходов плодов и стеблей растений.

На основании результатов исследований, микроволновое излучение по сравнению с традиционными способами регенерации отработанных углей является более эффективным, которое позволяет ускорить процесс восстановления сорбционных свойств адсорбентов по очистке от сивушных масел и альдегидов водно-спиртовых растворов в несколько раз.

Оптимальными техническими параметрами процесса регенерации отработанных углеродных адсорбентов методом микроволнового излучения являются время обработки 30-40 мин., при мощности МВИ 600 Вт. и частоте 600 Гц, температуре 100-120°C. Если увеличить частоту до 2450 Гц то время МВИ сократится в 5 раз.

Полученные результаты рекомендовать в водно-спиртовое производство для регенерации отработанного угля.

3.5. Выводы по III главе

- Изучено и исследовано процесса получения активированного угля из местных древесин;

- Определено физико-химические показатели адсорбентов полученных на основе растительного сырья, т.е. размерность адсорбента, влажность, зольность, температура активации, а также пористости по ацетону. По пористости изученные адсорбенты располагаются в следующий ряд: обр. 3 > обр. 4 > обр. 5 > и далее;

- Проведены исследования физико-химических и адсорбционных свойств углеродных адсорбентов для очистки водно-спиртовых растворов от микропримесей (сивушного масла, альдегидов, эфиров и др);

- Проведенные экспериментальные исследования с использованием активации микроволновым излучением позволило за короткий промежуток времени снизить количество влаги угля более 10%.

- Из полученных данных можно сделать вывод о том, что время для активации углей методом микроволнового излучения требуется в 4-8 раз меньше, чем при традиционном методе;

- Изучено зависимости адсорбции бензола от времени температуры для адсорбентов на основе древесины Павловнии активированных при температурах от 300 до 800°C, также импортный адсорбент БАУ-А как контрол;

- Получены структурно - сорбционные параметры активированных адсорбентов МВИПАУ-А, ППАУ-А и БАУ-А по адсорбции паров бензола. Можно сказать что, в процессе получения угля из древесины Павловния с повышением температуры объем мономолекулярного слоя (a_m), удельная поверхность (S) и предельная адсорбция (a_s) адсорбента соответственно увеличиваются. Следовательно, возрастает их адсорбция почти в 1.5 раза. МВИПАУ-А по сравнению с активированным углем БАУ-А на 1.2 раза больше поглощает.

- Изучены с увеличением температуры получения адсорбента при одинаковой частоте микроволнового лучеиспускания их активность возрастает лучше, относительно предыдущих двух методов и имеет высокий

показатель 84.7% на 4.7% выше чем солянокислый метод и на 5.0% выше чем с острым паром;

- Установлены коллоидно-химические свойства, а также сорбционные структуры и термодинамические показатели термически активированного адсорбента ПАУ-А, активированного с помощью водяного пара адсорбента ППАУ-А, активированного в режиме соответствующей активации с помощью микроволнового излучения адсорбента МВИПАУ-А и импортного адсорбента БАУ-А.

- В адсорбентах ПАУ-А, ППАУ-А, МВИПАУ-А а также в импортном БАУ-А адсорбенте в приборе Мак-Бен Бакра были определены изотерма адсорбции молекулы бензола и показатели сорбционной структуры, в высоковакуумном микрокалориметровом приборе ДАК-1-1 определены полные термодинамические параметры молекулы воды и этилового спирта.

- При адсорбции адсорбента МВИПАУ-А водяным паром было обнаружено, что 7 молекул воды ($3.5 \text{ ммоль}/0.5 \text{ ммоль/г}=7$) находятся в микропорах, в то время как первоначально молекула этилового спирта адсорбируется в макропорах с кратностью 0.75 ммоль/г до 3.75 ммоль/г, затем в мезапорах с кратностью 1.4 ммоль/г до 9.5 ммоль/г.

- Изучены регенерации адсорбента оптимальными техническими параметрами процесса регенерации для отработанных углеродных адсорбентов методом микроволнового излучения являются время обработки 30-40 мин., при мощности МВИ 600 Вт. и частоте 600 Гц, температуре 100-120⁰С. Если увеличить частоту до 2450 Гц то время МВИ сократится в 5 раз;

- Выявлены энергия адсорбции на активированного адсорбента в полярных и неполярных молекул. определены полные термодинамические параметры адсорбента адсорбции этилового спирта. Исследование энергии и термодинамических параметров адсорбции которые служат необходимы для безопасности жизнедеятельности обслуживающих и портебителей, и решения задач экологии, охраны окружающей среды.

ГЛАВА IV. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ РЕСУРСОВ

4.1. Описание технологической схемы получения углеродных адсорбентов на основе древесных отходов Павловнии

Из литературы известно, что 95% массы дерева Павловнии составляют органические вещества. Содержание элементов для всех деревьев бывает одинаковым и в среднем составляет: углерод - $48\pm 2\%$, кислород - $44\pm 2\%$, водород - $6\pm 1\%$ и азот – 0.1-0.3%. Эти элементы образуют такие органические вещества как: целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозу, таниды, пектин, смолы и др. Неорганический состав древесины состоит из элементов кальция, калия, натрия, магния, железа и др. металлов. Такие металлы в виде окислов образуются в пеплах в виде золы.

С увеличением содержания высокомолекулярных органических веществ и некоторых поливалентных металлов и уменьшением золы прочность возрастает. Павловния обладает такой способностью. Солевой состав древесного угля Павловнии имеет состав: CaCO_3 -18.2; CaSiO_3 -17.2; CaSO_4 -16.6; K_3PO_4 -15.3; Na_3PO_4 -15.8; MgCO_3 -4.4; MgSiO_3 -4.4; FeCO_3 -3.4; FeSiO_3 -4.7.

Если в составе древесины больше органических веществ и меньше золы, то уголь, образовавшийся от этого углеродного материала будет прочным.

Следовательно, высокогидрофобные будут обладать высокой адсорбционной способностью. Поэтому получение активированного угля методом парогазовой активации местных древесин является валюто- и ресурсосберегающими. Если наблюдать производство в республике многие отрасли будут снабжаться местным активированным адсорбентом. Лабораторная установка пиролиза усовершенствована нами.

По традиционному способу пиролиз и активирование углеродного адсорбента из древесины Павловнии проводили в двух этапах:

Первый этап: в установку пиролиза загружаем сырьё из измельчённой древесины размером 3-5 мм, герметично закрываем ее крышку. Затем включаем электрическое питание напряжением от 60 до 65 вольт и задаем температуру пиролиза. Температура поднявшись до заданной кондиции засекаем время и удерживаем в течение 1.5-2 часов для получения адсорбента термоактивации.

Во втором этапе после удержания 1.5-2 часов включаем парогенератор с температурой от 120⁰С до 200⁰С. Затем в при нагревшему парогенератору из емкости для воды с помощью водяного крана капельно даем воду для получения водяного пара. Образовавшийся пар в парогенераторе подаем в установку пиролиза с помощью парового крана и удерживаем в течение 1.5-2 часов для получения адсорбента с паро-газовой активации. В итоге двух этапной активации древесного угля получаем адсорбент с высокой удельной поверхностью и пористостью.

Производители ликёроводочных изделий Республики используют активированный (на основе древесины берёза) угольный адсорбент марки БАУ-А импортируемого из Российской Федерации.

В целях сокращения импортных адсорбентов в Республике нами разработана лабораторно-пилотная установка для получения и активации древесных углей на основе местного дерева Paulownia.

Получение активированного угольного адсорбента из древесины осуществляется в следующем порядке:

В процессе пиролиза загружается сырьё из измельчённой древесины Павлонии в виде стружки размером 50-100 мм в установку пиролиза. Затем герметично закрываем крышку, чтобы не проник внутрь кислород воздуха пиролизной установки. Затем включаем электрическое питание с напряжением 60-65 вольт, а затем задаем расчетную температуру пиролиза от 300 до 800⁰С. По достижении заданной температуры ее засекаем время и поддерживаем в течение 1.5-2 часов для получения термоактивированного

адсорбента. В процессе термической активации адсорбентов в пределах 250-400⁰С выходит смола и 4-углеродных газов – CO, CO₂, CH₄ и др. (рис. 25).

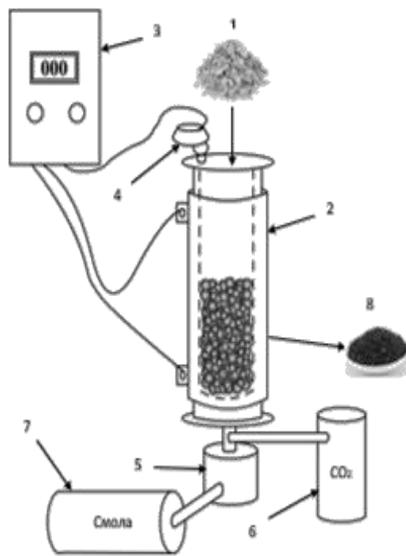


Рис.30. Лабораторно-пилотная установка для пиролиза на основе древесины Павловнии.

- 1-сырьё; 2-пиролизная установка;
- 3- электротрансформаторный щит;
- 4- терморегулятор;
- 5- отстойник смолы;
- 6- емкость для углеродистых газов;
- 7-емкость для смолы;
- 8-готовый термоадсорбент.

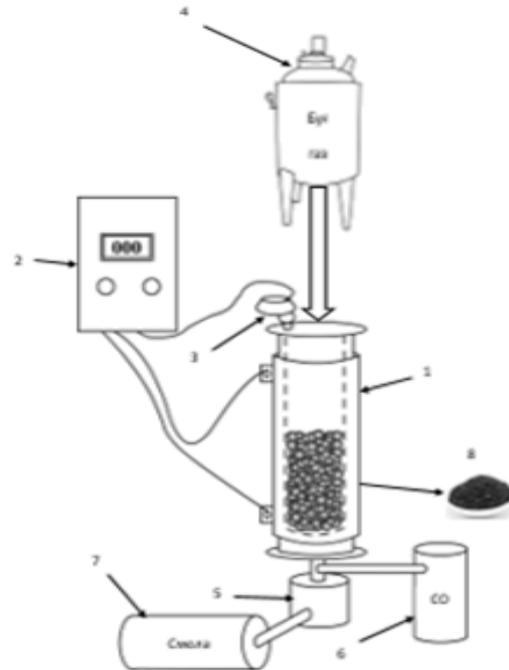


Рис.31. Лабораторно-пилотная установка для получения пароактивированного адсорбента на основе древесины Павловнии.

- 1-пиролизная установка;
- 2- электротрансформаторный щит;
- 3- терморегулятор;
- 4- парогенератор;
- 5- отстойник смолы;
- 6- емкость для углеродистых газов;
- 7-емкость для смолы;
- 8-готовый пароактивированный адсорбент.

В процессе парогазовой активации углеродного адсорбента после 1.5-2 часовой термоактивации угля при температуре 800⁰С включается парогенератор с температурой 120⁰С÷200⁰С. Затем в нагревшемся парогенератору из емкости для воды с помощью водяного крана каплями

вводим воду для получения сухого водяного пара. Образовавшийся острый сухой водяной пар из парогенератора поступает в пиролизер и в течении 1.5-2.0 часов законтрактурирует с адсорбентом. При этом пар с помощью парового крана подключается и этот же процесс тоже под давлением около 50-100 Па удаляется смолистые вещества, расчищает поры и активирует углеродный адсорбент в течение 1.5-2 часов (рис.26). Физико-химические показатели парогазовых активированных адсорбентов приведены в таблице 4.1.1.

Таблица 4.1.1

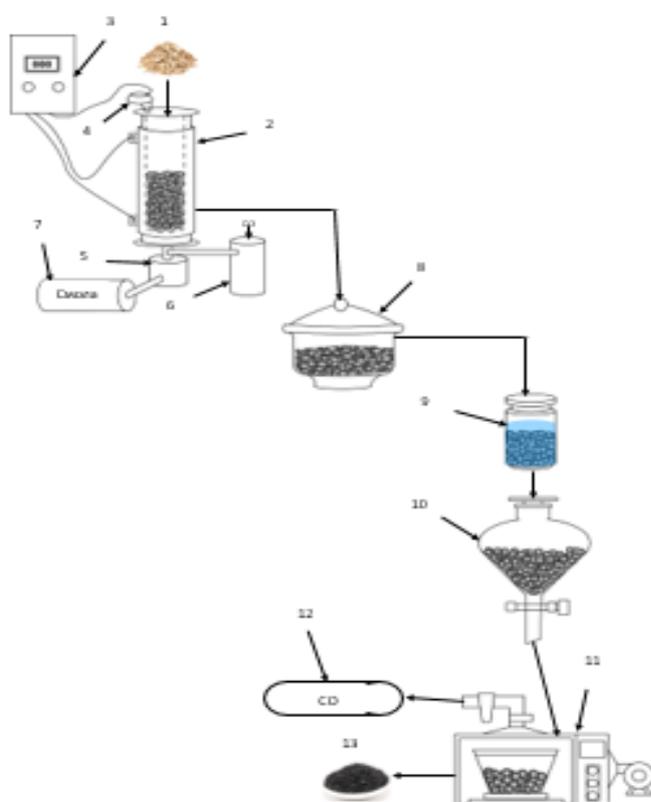
Физико-химические показатели активированных адсорбентов на основе древесин

№	Марки углей при температуре 800°C	Насыпная плотность, g/dm ³	Прочность, %	Влажность, %	Зольность, %	Пористость, %	Фракционный состав, %	
							№36	№10
1	ПАУ-А	238	10.4	10.0	6.0	42.1	4.5	95.5
2	ППАУ-А	246	10.9	9.5	4.7	44.3	3.3	96.7
3	ЧАУ-А	230	9.8	2.0	9.2	41.5	4.6	95.4
4	БАУ-А	220	8.4	10.0	7.0	42.7	5.7	94.3

Согласно результатам исследования физико-химические свойства активированных углей при активации 800°C был высокоэффективен чем в других температурах. Исходя из этого, активированный уголь марки ППАУ-А по всем показателям превосходит от сравниваемых адсорбентов ПАУ-А, ЧАУ-А и БАУ-А, т.е. насыпная плотность на 8 г/дм³, прочность на 0.5 %, и пористость по ацетону на 1.6 % и фракционный состав крупных зерен активированного угля на 1.2 % выше, влажность на 0.5 % и зольность в 1.25-1.9 % ниже. Сравнительный анализ адсорбентов, приведенных в табл 4.1.1 показывает что, адсорбент марки ППАУ-А был наиболее оптимальным.

А также, для сравнения с традиционным способом нами было исследовано и предлагается нетрадиционный способ, то есть, пиролизный адсорбент активировать в микроволновыми излучениями.

На рис. 32 изложен технология которм мы предлагаем активизировать углеродных адсорбентов.



- 1- Сырье (отходы древесин);
- 2- Пиролизный реактор;
- 3- Электротрансформатор;
- 4- Термопара;
- 5- Отстойник;
- 6- Углеродистый газ;
- 7- Емкость для смолы;
- 8- Готовый пиролизный адсорбент в эксикаторе;
- 9- Адсорбент в набухании;
- 10- Фильтр;
- 11- Микроволновая печь;
- 12- угарный газ - CO.
- 13- Активированный адсорбент с МВИ.

Рисунок 32. Лабораторно-пилотная установка для получения адсорбента на основе древесины Павловнии с активацией микроволновыми излучениями.

Этим способом мы получили адсорбент с высокой удельной поверхности и сэкономили большое количество времени для активации. Кроме того, в микроволновой печи происходит диэлектрический нагрев веществ, содержащих полярные молекулы. Электрическая составляющая электромагнитных волн ускоряет движение молекул с помощью дипольного момента, а межмолекулярные взаимодействия приводят к поглощению электромагнитного излучения и резонансному увеличению внутренней температуры веществ. В результате открываются поры адсорбента, насыщенные молекулой воды.

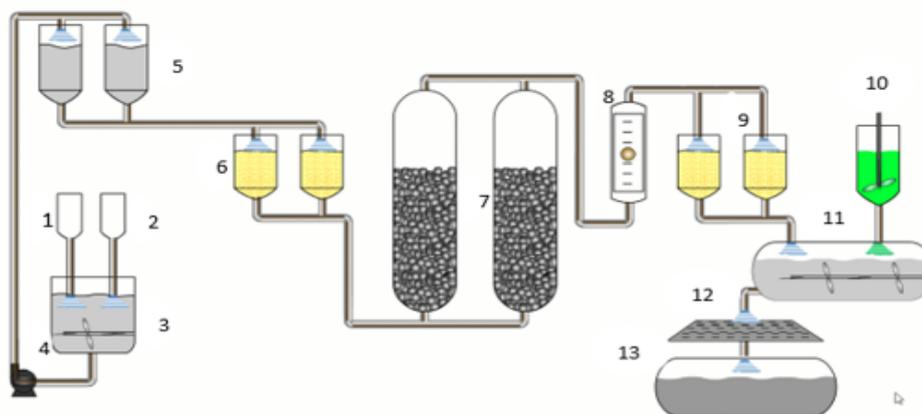
В парогазовом методе пар подается сверху вниз и выходит наружу, а в этом способе пар выходит вверх наружу. Также, преимущество данного

метода в том, что при активации традиционным способом мы теряли много времени, то есть 1,5 часа. Предложенный способ активации адсорбента менее энергоемкий, сокращает время процесса в 13 раз, а также наблюдается увеличение пор за счет выхода паров воды из внутренней к наружной поверхности термоактивированного адсорбента.

4.2. Технология очистки водно-спиртовых растворов с местными адсорбентами

Изучены адсорбционные способности при получении активированных адсорбентов традиционным термическим методом активации с последующей парогазовой активацией и нетрадиционным способом т.е. активации микровольновым излучением термоактивированных адсорбентов. В итоге активированный адсорбент марки МВИПАУ-А имеет высокую удельную поверхность и пористость. Для очистки водно спиртовой растворов применяли полученных адсорбентов в технологической установке.

При очистке водно-спиртовых растворов адсорбентами необходимо соблюдение его технологию. Смешивать смягченную воду (1) с 96%-ным пищевым этиловым спиртом (2) в ёмкость для смешивания водно-спиртового раствора (3) в соотношении 1: 1,48 дал. Затем тщательно смешивают смесь и подают с помощью центробежного насоса (4) в сортировочные ёмкости (5). Потом с самотёком поступает в емкость с кварцевым песком (6) затем заполняет угольные колонки (7) входя снизу и выходя сверху со скоростью 30-40 дал/час (1 дал =10 литров) проходя через ротаметр (8). После адсорбции водно-спиртового раствора угольным адсорбентом проходят



адсорбентами

Рисунок 33. Технология очистки водно-спиртовых растворов адсорбентами МВИПАУ-А

через емкость кварцевым песком (9). Затем, подав сироп через сиропник (10) водно-спиртовые растворы направляется в ёмкость для смешивания водно-спиртового раствора (11) и тщательно перемешивается смесь через обратный осмосовый фильтр (12) в ёмкости готовой продукции (13).

Задачей исследования в технологическом разделе являлось правильно подобрать адсорбент, загрузить им активированный уголь с высокой удельной активности и пористости угольные колонки.

На сегодняшний день в Республике производящие ликёроводочные изделия используют активированный то есть древесный уголь марки БАУ-А. Этот адсорбент производится в Российской Федерации. Основы БАУ-А является дерево из берёза, то есть берёзовый активированный уголь (БАУ-А). Производители ликёроводочной изделий Узбекистана импортируют этот активированный уголь марки БАУ-А.

Надо отметить, что производители ликёроводочные изделия в среднем за одну заправку угольном колонки расходуют около 3000 кг (3 тонны) активированного угля.

Активированный уголь марки БАУ-А должен иметь от 67 до 70% активность. Заправленный адсорбент работает в течение одного года и производительность угля заключается что за период своего использования активированного угля фильтрует около 40 дал/час, 960 дал/сутки, 28800 дал/месяц и 345600 дал/год.

После первичного использования активированного угля марки БАУ-А, то есть при ниже 60% активности заменяет его на новую партию активированного угля. Надо отметить что, активность угля после второй регенерации не повышает свою активность до 60%. после вторичной регенерации на третьем этапе можно рекомендовать для использования этого адсорбента для других производств.

В технологии очистки этилового спирта изучен анализ физико-химических свойств, пористости, а также адсорбции этанолом твердых и жидкофазных смесей активного адсорбента в процессе адсорбции.

Для очистки этилового спирта от токсичных веществ, таких как ацетальдегидные смазочные масла, изопропанол и изобутил, использовался полученный нами адсорбенты ПАУ-А, ППАУ-А и МВИПАУ-А из древесины Павловнии с высокими адсорбционными свойствами, методами пиролиза, паро-газовой смесью и микроволновым активированием. Изучены адсорбционные и термодинамические параметры адсорбентов после очистки этилового спирта, приведены результаты, полученные методом хроматограмм (табл. 4.3.1 и рис. 34.). После адсорбции водно-спиртовых растворов адсорбентов концентрация альдегида, этилацетата, метанола, изопропанола в этиловом спирте на кривых хроматограммы наблюдалась равной 0.1301: 0.0193: 0.0002: 0.0223 мг/л (ниже допустимого уровня) соответственно. Технология применения адсорбента в технологии очистки этилового спирта путем отделения вредных добавок от содержания этанола была рекомендована для винодельческой промышленности в качестве эффективного адсорбента для замещения импорта.

Адсорбенты с высокими адсорбционными свойствами разработаны для замены импортных адсорбентов, используемых для приготовления водно-спиртовых растворов на основе этилового спирта. Он был использован в производстве для проверки эффективности адсорбции адсорбента, и результаты хроматограммы подтвердили, что этиловый спирт не содержит вредных веществ.

Целью нашего исследования является разработка технологии получения импортозамещающего адсорбента из местного сырья для очистки водно-спиртового раствора от вредных веществ.

Нашей задачей в исследовании является решение задачи правильного подбора адсорбентов с высокой удельной поверхностью и пористостью при фильтрации водно-спиртовых растворов, а также их размещения в адсорбционной колонне. Сегодня ликеро-водочные предприятия республики используют БАУ-адсорбент, активированный на основе березовой древесины. В лесах России в больших количествах выращивают березы, на основе которых активируют адсорбенты термическим или пергаментным методами. Разработанные адсорбенты БАУ-А поставляются в виде импортной продукции в различные страны мира, в том числе и для наших промышленных предприятий.

Согласно требованиям, предъявляемым к активированным угольным адсорбентам, адсорбционная активность адсорбента должна быть не менее 67%-70%. При круглогодичной адсорбции заполненной колонной адсорбента вода удаляется из спиртового раствора в среднем на 40 дал/с в час, 960 дал/с в день, 28800 дал/мес в месяц и 345600 дал/год в год. не теряет своих свойств. Если записать эти значения в виде расширения, то объем 1 дал равен 10 литрам, то есть 400 литрам в час, 9600 литрам в день, 288000 литрам в месяц, а также 3456000 литрам в год водно-спиртового раствора, адсорбирующего дополнительные вредные вещества. После адсорбции вредных веществ из первого водно-спиртового раствора адсорбента марки БАУ-А, используемого в ликеро-водочной промышленности, проводят фазу восстановления пористости, а этанол очищают до тех пор, пока он не будет обладать адсорбционной активностью более 60%.

После первоначальной регенерации адсорбент должен быть очищен максимум на 57 600 дал или 576 000 литров раствора в течение 2 месяцев для использования в адсорбции ликерных продуктов. Следует отметить, что адсорбент с адсорбционной активностью менее 60% непригоден для использования при адсорбции водно-спиртовых растворов на третьей стадии

после регенерации, поэтому другие отрасли промышленности (регенерация промышленных стоков, приготовление угольных брикетов и извлечение жидкого топлива и др.) рекомендуются к применению.

Если посмотреть на пример ликеро-водочного завода с производственной мощностью 800 000 дал от заводов-изготовителей, то этот адсорбент используется при однократном размещении в колонне около 3000 кг (3 тонны). Промышленные предприятия республики (пищевая промышленность, фармацевтика, металлургия, нефтегазовая промышленность и др.) закупают этот вид адсорбентов примерно по 7000-8000 долларов США за тонну. Если колонна заправляется два раза в год, то в общей сложности используется 6 тонн адсорбента. Итак, если мы посмотрим на пример небольшого завода со средним объемом 6 тонн адсорбента, то наша национальная сумма в 42 тысячи долларов США уйдет за границу. Для решения таких научно-экономических задач необходимо применять адсорбенты типа ПАУ-А с термической, парагазовой и микроволновой активацией, адсорбционными свойствами и термодинамическими параметрами, изученными на основе отходов ветвей дерева Павлония, которые в настоящее время выращиваются на крупных плантациях.

В заключение были разработаны адсорбенты с высокими адсорбционными свойствами для замены импортных адсорбентов, используемых для приготовления водно-спиртовых растворов на основе этилового спирта. Он был использован в производстве для проверки эффективности адсорбции адсорбента, и результаты хроматограммы подтвердили, что этиловый спирт не содержит вредных веществ. Подтверждено, что адсорбция активированного адсорбента этиловым спиртом была очищена в соответствии с требованиями допустимого стандарта и показала высокие адсорбционные свойства по сравнению с импортным адсорбентом БАУ-А.

4.3. Результаты опытно-производственных испытаний очистки водно-спиртовых растворов на разработанных активированных углях

Из табл. 4.3.1 а также, с рис. 34 показаны количества ацетальдегида, метилацетата, этилацетата, метанола, изопренолов, присутствующих в концентрированном этиловом спирте. Содержание ацетальдегида составляет 0.7973 мг/л, метилацетата 0.0920 мг/л, этилацетата 0.0576 мг/л, метанола 0.0006 мг/л и изопренолов 2.6250 мг/л, в целом эти вредные канцерогены составляют 3.5726 мг/л. Эти значения не соответствуют требованиям допустимого стандарта по уровню чистоты этилового спирта.

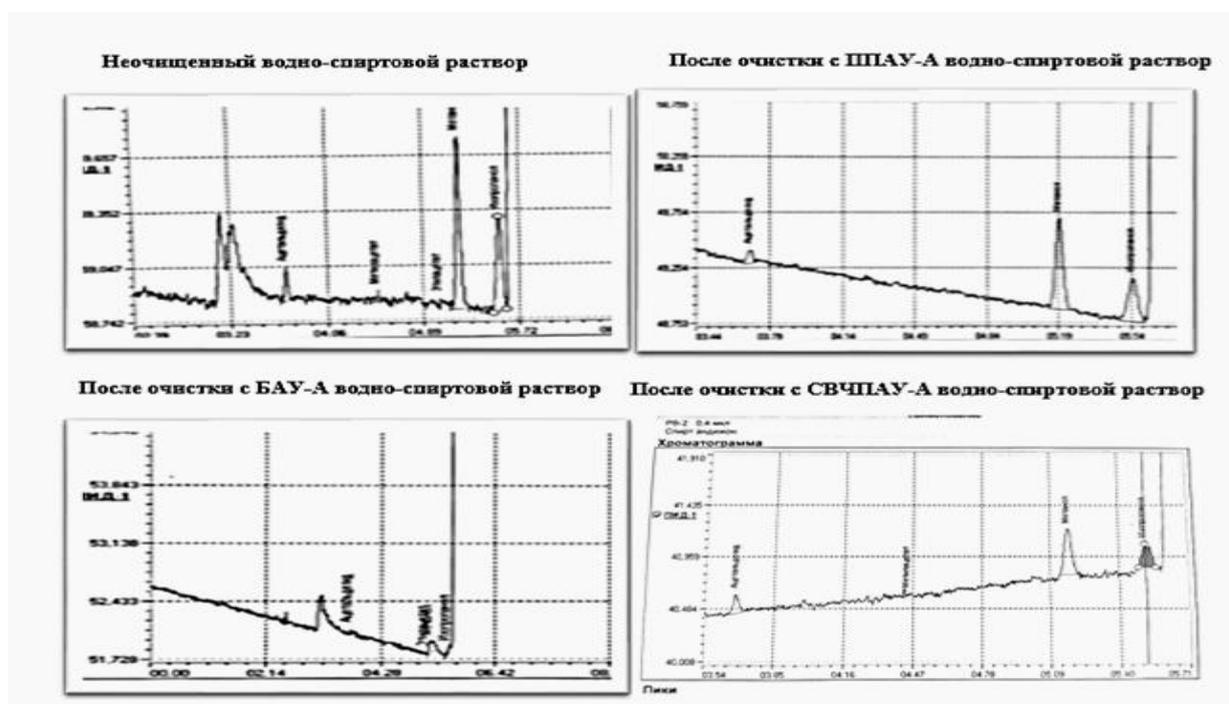


Рисунок 34. Хроматограмма одно-спиртовых растворов до и после адсорбции активированных адсорбентов

После адсорбции этих вредных веществ в адсорбенте результаты хроматограммы показывают снижение значений ацетальдегида, этилацетата, метилацетата и изопренолов в этиловом спирте. На рис. 34 приведены результаты хроматограммы концентрации этилового спирта до и после адсорбции с местными адсорбентами ПАУ-А методом пиролиза, ППАУ-А паро-газовым и МВИПАУ-А с микроволновым активированием, а также, импортного продукта БАУ-А адсорбентом.

Результаты хроматограммы показывают, что после адсорбции водно-спиртового раствора адсорбентом БАУ-А состав концентрированного раствора был снижен до 1.5580 мг/л, ацетальдегида-0.5580 мг/л, метанола-0.0005 мг/л, изопроронола-1.9374 мг/л в 1.5 раза ниже исходного количества. метанол снизился в 0.1 раза, а изопроронолов 1.4 раза.

Ещё, результаты хроматограммы, полученные на основе проведенного исследования, показывают, что после адсорбции этилового спирта адсорбентом ППАУ-А состав концентрированного раствора следующий: ацетальдегид-0.1308 мг/л, метилацетат – 0.0323 мг, метанол-0.0002 мг/л, изопроролон-0.0226 мг/л., количество ацетальдегида уменьшилось в 6.0 раза по сравнению с исходным адсорбентом, в 2.0 раза по сравнению с адсорбентом БАУ-А, метанол-в 2.5 раза. по сравнению с импортным адсорбентом количество изопроронола уменьшилось почти в 90 раз.

Следовательно, количество добавок после адсорбции этилового спирта в адсорбенте МИВПАУ-А: ацетальдегид - 0,1301 мг/л, метилацетат - 0,0193 мг, метанол - 0,0002 мг/л, изопроролон - 0,0223 мг/л, то есть количество ацетальдегида в 6,12 раза, по сравнению с исходным адсорбентом в 2,1 раза, по сравнению с адсорбентом БАУ-А он показал снижение количества метанола в 2,6 раза и количества изопроронола почти в 100 раз.

Наш активированный высокоэффективный адсорбент показал сильные адсорбционные свойства, и этот адсорбент был рекомендован для использования на винодельнях в качестве замены иностранного адсорбента для поглощения токсинов, содержащих вредные частицы из этилового спирта. Водно-спиртовые смеси, пропущенные через угольные адсорбционные колонны, периодически попадают в емкость (сосуд) и вода проходит между адсорбентами в зависимости от навигации спиртового раствора, степени использования адсорбента и исходного состава сортировщика.

При использовании чистых адсорбентов скорость обработки сортировки не должна превышать $0.4 \text{ м}^3/\text{с}$ – $0.6 \text{ м}^3/\text{с}$ при пропускании объема высокоэффективных водно-спиртовых растворов через исходные адсорбенты.

В адсорбентах с пористой регенерацией и активацией скорость обработки ниже-0.3-0.4 м³/с. Смесь направляется вверх от резервуара (сосуда) к песчаному фильтру, который является конечной стадией фильтрации. При использовании адсорбентов в резервуаре его адсорбционная активность периодически снижается, но следует следить за тем, чтобы она не опускалась ниже 0.05 м³/с.

В качестве адсорбционной эффективности адсорбентов рассматриваются органолептическая ценность и окисление различных размеров, разделение выбранных водно-спиртовых растворов в угольные адсорбционные колонки на входе и выходе марок. Прежде всего, качественная вода с различными характеристиками не должна превышать 0.2 балла для спиртовых растворов и не менее 0.1 балла для обычных качественных растворов. Соответственно, разница между сортировкой и водно-спиртовыми растворами не должна превышать 2.5 и 2.0 минуты, иначе поры адсорбента могут регенерироваться. Эффективность уровня адсорбционной активности адсорбентов в угольных адсорбционных колонках может варьироваться от одного до пяти месяцев в зависимости от ряда факторов, таких как качество адсорбента, содержание этилового спирта, уровень чистоты воды, характер добавок и скорость фильтрации. При этом период восстановления в адсорбентах колеблется от 15 до 100 тысяч волн.

Разработанным адсорбентом заполняли, ёмкость из нержавеющей стали и через него самотёком пропускали водно-спиртовой раствор в течение двух суток. Анализ состава и содержание примесей водно-спиртового (в/с) раствора сделаны в ГХ (газовой хроматограф) до и после адсорбционной очистки имели состав примесей, приведенных в табл.4.3.1.

Таблица 4.3.1

Результаты анализа состава и содержания примесей водно-спиртового раствора до и после адсорбционной очистки разработанным адсорбентом МВИПАУ-А в сравнении с БАУ-А

№	Наименование примесей	Время выхода пиков	Конц-я примесей в/с р-ра после			

		ГХ анализа, (мин)	до очистки, мг/л	после очистки с углем (БАУ-А), мг/л	после очистки с углем (ПАУ-А), мг/л	очистки с углем (МВИПАУ- А), мг/л
1	Ацетальдегид	3.71	0.7973	0.2611	0.1308	0.1301
2	Метилацетат	4.45	0.0920	0.0397	0.0323	0.0193
3	Этилацетат	5.04	0.0576	-	-	-
4	Метанол	5.19	0.0006	0.0004	0.0002	0.0002
5	Изопропанол	5.54	2.6250	1.3760	0.0226	0.0223

Из таблицы 4.3.1. видно, что очистка водно-спиртового раствора с адсорбентом БАУ-А по сравнению до очистки углем как альдегид 3 раз, метилацетат 2.33 раз, метанол 1.5 раз и изопропанол 1.9 раза показатели снижены. А очистка водно-спиртового раствора с адсорбентом МВИПАУ-А показатели как альдегид 6.12 раз, метилацетат 4.8 раз, метанол 3.0 раз и изопропанол 100.0 раза снижены.

Результаты испытаний адсорбентов показали, стог очистки от каждое органическое соединение водно спиртовой раствор очищены от 3.01 раза до 6.12 раз высокоэффективную адсорбционную способность обладает адсорбент марки МВИПАУ-А по сравнению с БАУ-А.

4.4. Экономическая эффективность получения и применения разработанных местных углей при очистке водно-спиртовых растворов

В результате испытания для получения и применения разработанными нами местным углем, после очистки водно-спиртовых растворов с представителями ООО «FAROVON» и составили акт опытно-промышленные испытания об экономической эффективности который указан в таблице 4.4.1

Таблица 4.4.1

Экономическая эффективность по получению и применению разработанных местных и импортных адсорбентов при очистке водно-спиртовых растворов

Наименование мероприятия	Единица измерения	БАУ-А	МВИПАУ-А
--------------------------	-------------------	-------	----------

Годовая потребность к адсорбенту	тонна	0.540	0.540
Цена за одну тонну адсорбента	млн. сум	131.560.0	82.637
Расходы для приобретения адсорбента	млн. сум	71.042	-
Расходы для рабочей силы	млн. сум	1.272	32.727
Налоги	млн. сум	0.154	-
Потребность сырья за 540 кг адсорбента	тонна	-	2.0
Расходы на приобретения сырья	млн. сум	-	4.000
Расходы за электро энергию для производства адсорбента	млн. сум	-	7.897
Общие расходы	млн. сум	203.874	127.261
Годовая экономическая эффективность предприятия	млн. сум	203.874 – 127.261 = 76.613	

4.5. Выводы по IV главе

- Разработано технологии получения адсорбентов для глубокой очистки водно-спиртовых растворов на основе местных ресурсов;

-Разработано технологической схемы получения углеродных адсорбентов на основе древесных отходов Павловнии;

- В целях сокращения импортных адсорбентов в Республике разработана лабораторно-пилотная установка для получения и активации древесных углей на основе местного дерева Paulownia;

- Разработаны адсорбенты с высокими адсорбционными свойствами для замены импортных адсорбентов, используемых для приготовления водно-спиртовых растворов на основе этилового спирта. Они были использованы в производстве для проверки эффективности адсорбции адсорбента, а также результаты хроматограммы подтвердили, что этиловый спирт не содержит вредных веществ. Полученными результатами подтверждено, что адсорбция активированного адсорбента этиловым спиртом была очищена в соответствии с требованиями допустимого стандарта и показала высокие адсорбционные свойства по сравнению с импортным адсорбентом БАУ-А;

- Получены результаты опытно-производственных испытаний очистки водно-спиртовых растворов на разработанных активированных углях. Определены результаты хроматограммы после адсорбции этих вредных веществ в адсорбенте. Результаты очистки показывают снижение значений ацетальдегида, этилацетата, метилацетата и изопропонолов в этиловом

спирте. Результаты хроматограммы показывают, что после адсорбции этилового спирта адсорбентом БАУ-А состав концентрированного раствора был снижен до 1.5580 мг/л, ацетальдегида-0.5580 мг/л, метанола-0.0005 мг/л, изопренола-1.9374 мг/л в 1.5 раза ниже исходного количества. метанол снизился в 0.1 раза, а изопренолов 1.4 раза.

- Выявлено что, после адсорбции этилового спирта адсорбентом МВИПАУ-А состав концентрированного раствора следующий: ацетальдегид-0.1301 мг/л, этилацетат – 0.0193 мг, метанол-0.0002 мг/л, изопренолон-0.0223 мг/л., количество ацетальдегида уменьшилось в 6.12 раза по сравнению с доочистке с адсорбентом, в 2.1 раза по сравнению с адсорбентом БАУ-А, метанол-в 2.5 раза. по сравнению с импортным адсорбентом количество изопренола уменьшилось почти в 100.0 раз.

- Результаты испытаний адсорбентов показали, стог очистки от каждое органическое соединение водно спиртовой раствор очищены от 3.01 раза до 6.12 раз высокоэффективную адсорбционную способности обладает адсорбент марки МВИПАУ-А по сравнению с БАУ-А.

- Рассчитаны экономическая эффективность получения и применения разработанных местных углей при очистке водно-спиртовых растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное в рамках диссертации исследование по разработке технологии традиционным и нетрадиционным способом активации с последующим их испытанием в процессах очистки водно-спиртовых растворов от вредных органических примесей, позволяет сделать следующие заключения:

1. В результате исследования сырьевой базы пригодной для получения адсорбента в Узбекистане, а также в соответствии с Постановлением №520 Кабинета Министров Республики Узбекистан, изучены исходный химический состав отходов дерева Павловнии (ветки, прут, стружка) и его физико-химические свойства после активации.

2. На основе выбранного сырья были определены оптимальные режимы получения пористых адсорбентов ($T_{\text{пир.}} - 800 \pm 50^\circ\text{C}$, $R - 600 \pm 50$ Вт, $\tau - 7$ мин, $\nu - 2450$ МГц) высокой адсорбционной эффективности, путем первоначальной активации пиролиза обычным методом, а затем с использованием водяного пара при температурах $300 \div 800^\circ\text{C}$, а также путем активации его с помощью микроволнового излучения после пиролиза нетрадиционным методом.

3. При адсорбции адсорбента МВИПАУ-А водяным паром было обнаружено, что 7 молекул воды (3.5 ммоль/ 0.5 ммоль/г= 7) находятся в микропорах, в то время как первоначально молекула этанола адсорбируется в макропорах с кратностью 0.75 ммоль/г до 3.75 ммоль/г, затем в мезапорах с кратностью 1.4 ммоль/г до 9.5 ммоль/г.

4. Разработана принципиальная технологическая схема и технологическая линия получения адсорбента ПАУ-А и ППАУ-А традиционным методом, и МВИПАУ-А нетрадиционным методом.

5. При очистке водно-спиртовых растворов (ацетальдегид, метилацетат, этилацетат и изопропонол) от вредных примесей с участием адсорбентов активированного МВИПАУ-А и импортного аналога БАУ-А, адсорбция ацетальдегида была больше в 6.12 раза, метанола в 2.6 раза, а также изопропанола в 100 раз.

6. Согласно результатам, экономическая эффективность очистки водно-спиртовых растворов с помощью активированного адсорбента МВИПАУ-А, оценивается в 76.613 миллионов сумов в год и разработаны технические условия на получение адсорбентов Ts.

7. Достигнута экономия активированного адсорбента МИПАУ-А полученного нетрадиционным методом по сравнению с адсорбентом активированным с использованием водяного пара в 13 раз по времени, и в 160 раз по потреблению энергии.

Использованная литература

1. Будницкий Г.А. Углеродные волокна и материалы на основе вискозных волокон /Г.А.Будницкий, В.С.Матвеев, М.Е.Казаков// Химические волокна. -1993. - №5. - С.19- 22.
2. Bansal R.C. Activated carbon adsorption / R.C.Bansal, M.Goyal. – USA: Taylor & Francis Group. - 2005. – 520 p.
3. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях // Химия растительного сырья. – 2000. - №2. - С. 5–15.
4. Белецкая М.Г. Синтез углеродных адсорбентов методом термохимической активации гидролизного лигнина с использованием гидроксида натрия / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук // Архангельск 2014. – С.153.
5. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / Перевод с немецкого Т.Б. Сергеевой / Под редакцией засл. деятеля науки и техники РСФСР докт. техн. наук, проф. Т.Г. Плаченова и канд. хим. наук С.Д. Колосенцева. Л.: «Химия», 1984. С. 12, 118, 187, 216.
6. Kumar M., Gupta R.C. // Energy Sources. 1998. V. 20, № 7. P.575-589.
7. Саврасова Ю.А. Углеродные адсорбенты на основе лигноцеллюлозных материалов / Ю.А.Саврасова, Н.И.Богданович, Н.А.Макаревич, М.Г.Белецкая // Лесной журнал. - 2012. - №1. - С.107-112.
8. Masakatsu M. Rapid microwave pyrolysis of wood / M.Masakatsu, K.Narumi, T.Shikenobu, T.Kenji, A.Koji // J.Chem. Eng. Jap. – 2000. – vol. 33, iss. 2. – PP. 299-302.
9. Uraki Y. Preparation of activated carbon from peat / Y.Uraki, Y.Tomai, M.Ogawa, S.Gaman, S.Tokura // BioResources. – 2009. - №4 (1) – PP. 205-213.
10. Viswanathan, B. Methods of activation and specific applications of carbon materials / B.Viswanathan, P.Indra Neel, T.K.Varadarajan // Indian Institute of Technology Madras. - 2009. - p. 160.
11. Mingbo Wu. Preparation of porous carbons from petroleum coke by different activation methods / Wu Mingbo, Qingfang Zha, Jieshan Qiu, Xia Han,

Yansheng Guo, Zhaofeng Li, Aijun Yuan, Xin Sun // Fuel. – 2005. – 84, 14-15. – p. 1992 – 1997.

12. Juma M. Pyrolysis and combustion of scrap tire / M.Juma, Z.Koreňová, J.Markoš, J.Annus, Ľ.Jelemenský // Petroleum & Coal. – 2006. - 48(1). – p. 15-26.

13. Чесноков Н.В. Углеродные адсорбенты из гидролизного лигнина для очистки сточных вод от органических примесей / А.О.Еремина, В.В.Головина, Н.В.Чесноков, Б.Н.Кузнецов // Journal of Siberian Federal University; Chemistry. – 2011. – № 1 (4) – с. 100-107.

14. Гордон Л.В. Технология и оборудование лесохимических производств Учебник для техникумов. 5-е изд., перераб. / Л.В. Гордон, С.О.Скворцов, В.И Лисов. — М.: Лесн. пром-сть. - М., 1998, 360с.

15. Кузьмина Р.И. Пирогенетическая переработка некоторых древесных отходов и отходов лущения семян / Р.И.Кузьмина, С.Н.Штыков, К.Е.Панкин, Ю.В.Иванова, Т.Г.Панина // Химия растительного сырья. – 2010. - №3. – С. 61-65.

16. Кузнецов Б.Н. Актуальные направления химической переработки возобновляемой растительной биомассы / Б.Н.Кузнецов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. - №19. – С.77-85.

17. Патент №2352349 (РФ) А61К 36/185 Способ переработки коры березы / Левданский В.А., Левданский А.В., Кузнецов Б.Н. - 2008102252/15; заявлено 21.02.2008, опубл. 20.04.2009.

18. Патент №:2051096 С01В031/08 Способ получения активированного угля / Щипко М.Л., Янголов О.В., Кузнецов Б.Н. - 93034069/26; опубл. 27.12.1995 Б.И. №36.

19. Кононов Г.Н. Термолиз лигносодержащего сырья / Г.Н.Кононов, Л.А.Мазитов, В.О.Климов // Научные труды Московского государственного университета леса. - 1994. - № 273. - С. 61-65.

20. Петров В.С. Технология сорбентов и других угольных материалов из отходов растительного происхождения / В.С.Петров, Ю.Я.Симкин, О.К.Крылова // Химия в интересах устойчивого развития, 1996. Т. 4. № 4-5. С. 389-394.

21. 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.

22. Богданович Н.И. Синтез углеродных адсорбентов из лигноцеллюлозных материалов термохимической активации с NaOH / Н.И.Богданович, Г.В.Добеле, Ю.А.Саврасова // Акт. проблемы теории адсорбции, пор-ти и адс. селек-ти: материалы XIV Всерос. симпозиума с участием иностранных ученых. 26 – 30 апреля 2010 г. – Москва – Клязьма. 2010. С.68.

23. Hu S. Study on course of pyrolysis with phosphoric acid method by thermal analysis / S.Hu, B.Huang, Q.Lin // Chemistry and industry of forest products. 1998. V. 18, №2. P. 53-58.

24. Patent №5538932 (US) B01D53/02 Preparation of high activity, high density activated carbon with activatable binder / Zhiquan Q. Yan, John C. McCue (US). - US 08/449,811; filed 24.05.1995; issued 27.07.96, 14p.

25. Олонцев В.Ф. Современные технологии высококачественных углеродных адсорбентов. Сообщ. 2. Технологии на основе растительного сырья // Химическая промышленность. - 1998. - № 1. - С. 8 - 12.

26. Патент №2111923 (РФ) B01J20/20 Способ получения активного угля из косточек плодов и скорлупы орехов / В.П.Голубев, В.М.Мухин, А.М.Тамамьян, И.Д.Зубова и др (РФ). - 97110295/25; заявлено 24.06.1997; опубл. 27.05.98 г1998 бюлл. №15.

27. Габрук Н.Г. Сорбенты на основе природного сырья / Н.Г.Габрук, О.Н.Чуркина // Материалы II Всерос. науч. конф. «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья», Белгород. - 2006 г. – с.52-55.

28. Rahman M.A. Preparation and characterization of activated charcoal as an adsorbent / M.A.Rahman, M.Assadullah, M.M.Haque, M.A.Motin, M.B.Sultan // J.Surface Sci. Technol. – 2006. - Vol 22, No. 3-4. - pp. 133-140.

29. Rodriguez-Reiniso F. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview / F. Rodriguez-Reiniso, M. Molina Sabio // Carbon. - 1992. – vol. 30, № 7. – P. 1111-1118.

30. Петров В.С. Оптимизация процесса получения активных углей из скорлупы кедрового ореха / Т.Н.Поборончук, В.С.Петров, Г.И.Сорокина // Химия растительного сырья. – 2000. – № 4. – С. 55-63.

31. Богданович Н.И. Адсорбенты из отходов лесопромышленных предприятий для решения экологических проблем (статья) / Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал. - 1997. - № 4. С. 92-96.

32. Osadchaya T., Dobele G., Dogdanovich et. al. // Power Production from biomass with Special Emphasis on Gasification and Pyrolysis-Finland ESPOO. – 1996, P. 295-299.

33. Zhou S., Yang R. // Acta sci. circumstantial. 1993. 13. N2. p. 250-254.

34. Меламед Ц.Э., Ахмина Е.И., Васильев Н.И., Грицай М.В., Рябов Н.Б. //Химическая переработка древесины. Спб. 1992. С.7-9.

35. Емец Л.В. Сорбционно-активные углеродные материалы на основе льняных костры Текст. / Емец Л.В., Левит Р.М., Струкова И.М., Данилова Е.Я., Кынин А.Т. //Химические волокна. 1996. №6. С.20-31.

36. Toles C.A., Marshall W.E., Johns M.M. // J. Chem. Technol and Biotechnol. 1998. 72, 3. p.255-263.

37. Gu Ruisheng, Gu Kelong, Zhang Tianjian // Chem. andInd. Forest Prod 18, 2. P. 11.

38. М. А. Передерий, М. В. Цодиков, В. И. Уваров очистка водно-спиртовых растворов в двухслойных фильтрах-адсорберах //Химия твердого топлива. 2011 г., № 1, С. 36.

39. Бурачевская Вероника Юзефовна, Завьялов Юрий Федорович, Тарасов Александр Валентинович, Тарасова Светлана Александровна способ обработки водки платиновой фильтрации. Предварительный патент №22454 опубликовано: 15.04.2010 г. 10с.

40. Агафонов Г.В. и Харин В.М способ очистки водно-спиртовых растворов и устройство для его осуществления. Патент №2261898, 9с.

41. Технологии серебрянной фильтрации воды и спирта для водно-спиртовых смесей (сортировок) с целью улучшения органолептических свойств. Патент №2222586, 2020 г. 8с.

42. Пайгамов Р.А. Салиханова Д.С., Эшметов И.Д., Жумаева Д.Ж. Получение угольных адсорбентов из древесины местных сортов // Узбекский химический журнал. 2018, №2. С. 28-32. 53-57.

43. Каменщиков Ф.А., Боголомова Е.И. Нефтяные сорбенты. Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003 г. С. 268.

44. Постановление Кабинет Министров о мерах по восстановлению в республике насаждений быстрорастущего и промышленно развитого павловского дерева. 27.08.2020 г. №520.

45. Оффан К.Б. Закономерности пиролиза скорлупы кедровых орехов с образованием древесного угля в интервале температур 200-500°C / К.Б.Оффан, В.С.Петров, А.А.Ефремов // Химия растительного сырья. - 1999. - № 2. - С. 61–64.

46. Петров В.С. Разработка оптимального режима получения активных углей из скорлупы ореха сосны сибирской / В.С.Петров, Т.Н.Поборончук // 3-й Междунар. симп. "Каталитические превращения угля". Сборник трудов. – Новосибирск, 1997. – ч. 2. – С. 325-326.

47. Савельева Ю.Р. Получение активного угля из скорлупы кедрового ореха / Ю.Р.Савельева, А.Н.Кряжов, М.С.Богомоллов, В.Л.Ивасенко, В.Т.Новиков // Химия растительного сырья. – 2003. – № 4. – С. 61– 64.

48. А.А. Курбонов и др. Новые образцы активированных углей для улавливания пенообразующих компонентов из этаноламиновых растворов. // Узбекский журнал нефти и газа. 2005, № 1, с. 37-38.

49. Ю.В. Поконова. Активация поверхности углеродных сорбентов излучением. // Химическая промышленность, т. 84. № 6. 2007. с. 291-295.

50. УзТУ 6461-99-98. Активированные угли, Т. 1998. С.12-32.

51. ГОСТ-6217. Уголь активный древесный дробленый. Москва. 2003.- С. 5-8.

52. Ван-Кравелен Д.В., Шуер Ж. Наука об угле. М.: 1960, 75с.

53. С.А. Ефремов, А.Т. Кабулов, С.В. //Нечипуренко получение и исследование новых углеродных материалов из растительных отходов и их применение в очистке газовоздушных смесей. С.527-531.

54. Богданович Н.И., Цаплина С.А., Кузнецова Л.Н. // 2-е совещание лесохимия и органический синтез. Сыктывкар. 1996. С. 115.

55. Мухин В.М. Производство и применение углеродных адсорбентов: учеб. пособие /В.М.Мухин, В.Н. Клушин// М.: Российский химико-технологический университет им. М.В.Менделеева, 2012. – 308 с.

56. Юрьев Ю.Л., Ничков Н.А. // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1991. № 8. С. 10.

57. Евгения В. Веприкова, Светлана А. Кузнецова, Галина П. Скворцова, Максим Л. Щипко свойства и применение сорбционных материалов из луба коры березы. //Институт химии и химической технологии СО РАН; Сибирский федеральный университет, Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3 (2008) p. 286-292.

58. А.А. Ефремов., К.Б. Оффан., В.П. Киселев исследование состава жидких и газообразных продуктов пиролиза скорлупы кедровых орехов. //Химия растительного сырья. 2002 г. №3. С.43-47.

59. Пат. 1440875 (РФ). Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Яновский Д.В. Способ получения порошкообразного углеродного адсорбента. Оpubл. 30.11.88. БИ № 44.

60. Пат. 1663009 (РФ). Иванченко А.В., Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л. Способ получения угля из гидролизного лигнина. Оpubл. 15.07.91. БИ № 26.

61. Пат. 2051096 Способ получения активированного угля. / Щипко М.Л., Янголов О.В., Кузнецов Б.Н. - Оpubл. 27.12.1995 Б.И. №36.

62. 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.

63. Щекотова И.А., Ивахнюк Г.К. // ЖПХ 1996. 69, № 6. С. 1050-1052.

64. Пат. 2042704 Россия. Лебедев Е.А., Сенников Л.К., Лисов В.И. Способ получения древесного угля из свежесрубленной древесины в совмещенном процессе. Оpubл. 27.08.95. БИ № 24.

65. Богданович Н.И. Пиролиз технических лигнинов Текст. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал 1998. № 2-3. С. 120-132.

66. Цыганов Е.А., Рык В.А., Глушанков С.Л. и др. Освоение производства активированного угля из гидролизного лигнина на бирюсинском гидролизном заводе. // Термическая переработка древесины и ее компонентов: Тез. докл. конф. 1-3 июня 1988. Красноярск, 1988. С. 65-66.

67. Петров Е.В., Григорьев Л.Н., Черкашин А.Г., Буренина Т.И. Получение и применение окисленных активных углей на основе технических лигнинов // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал. 1996. № 1-2. С. 86-93.

68. Rodriguez-Mirasol J., Cordero T. // Carbon 94, Granada, 3-8, July, 1994: Extend. Abstr. and Programme. Granada, 1994. P. 444-445.

69. Пат. 2044028 Россия. Андреев Ю.В. Способ получения лигноугля и установка для получения лигноугля. Оpubл. 20.09.95. БИ № 26.

70. Сталюгие В.В., Кондратенко Б.М., Дудкин Б.Н., Любитова С.Г., Мордованюк С.А. // Тр. Коми науч. Центра УрО РАН. 1993. №129. С.113-119.

71. Dobeles, G. Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry/ G. Dobeles, N. Bogdanovich, T. Dizhbite et al // Pergamon Oxford. – 1994, - N3. P. 1848-1852.

72. Абдурахимов А.Х., Жумаева Д.Ж., Пайгамов Р., Эшметов И.Д., Салиханова Д.С. Подбор местного сырья для получения углеродных адсорбентов очистки водно-спиртовых растворов Материалы конф., 2019, йил II-том, С.5-7.

73. Гиндулин И.К., Юрьев Ю.Л. Технический анализ нанопористых материалов. Методические указания. 2011 г. 16 с.

74. Васильченко Ю.М., Кодолов В.И., Волкова Е.Г. Исследование процесса адсорбции ацетона на поверхности углеродных металлосодержащих наноструктур. Журнал химическая физика и мезоскопия. Том 11, №2. С.208-222.

75. Jumaeva Dilnoza Jurayevna, Toirov Olimjon Zuvurovich. The obtainment of carbon adsorbents and their compositions for cleaning industrial

wastewater // Austrian journal of technical and natural sciences. 2016. №3-4. P.67-70.

76. Paygamov R.A., Jumaeva D.J., Kuldasheva Sh.A., Eshmetov I.D. Obtaining import-substituting adsorbents based on charcoal //Journal Chemical technology monitoring and control. - 2018. № 1-2 - P. 56-60.

77. Jumaeva D.J., Aymurzaeva L.G., Eshmetov I.D., Salikhanova D.S., Jumabaev B.A. Reagent Method For Wastewater Treatment In Textile Industries // International Journal of Psychosocial Rehabilitation. 2020. Volume 24, Issue 7, P. 8119-8128.

78. Jumaeva Dilnoza J, Eshmetov I.D., Jumabaev B.A, Agzamkhodjayev A.A. Carbon adsorbents on the basis of brown coal of Angren for cleaning industrial wastewater. Jurnal «Of chemical technology and metallurgy». – Bulgaria, 2016. Vol. 51, N2. P. 210-214.

79. Geoffrey S'. Simatea, Nthabiseng Maledia, Aoyi Ochienge, Sehliselo Ndlovua, Jun Zhangd, Lubinola F. Walubitae. Coal based adsorbents for water and wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016. V.4. Ussue 2.P.2291-2312.

80. James Graham, Senior Process Engineer. Microwaves for coal quality improvement: the DRYCOL Project. Sacps / International Pittsbrugh Coal Conference 2007 Johannesburg, South Africa, September 10-14, 2007.

81. Коновалов Н. П., Коновалов П. Н., Хайдурова А. А. Микроволновое излучение в технологии сушки угля // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. № 1(12). С. 74-79.

82. Богданович Н.И. Формирование пористой и надмолекулярной структуры активных углей в совмещенном процессе пиролиза-активации технических лигносульфонатов на натриевом основании. / Богданович Н.И., Добеле Г.В., Кузнецова Л.Н., Цаплина С.А. // Изв. высших учеб. завед. Лесной журнал. - 1998. - № 2-3. С. 153- 166.

83. Федоров Н.Ф. Реагентная интенсификация процесса парогазовой активации в технологии активных углей / Н.Ф.Федоров, М.А.Андреев, И.В.Андреева // Акт. проблемы теории адс-ции, пор-ти и адс. селек-ти:

материалы XIV Всерос. симпозиума с участием иностранных ученых. 26 – 30 апреля 2010 г. – Москва – Клязьма. - 2010. - С. 29.

84. Филоненко Ю.Я. Адсорбция: теоретические основы, адсорбенты, адсорбционные технологии / Ю.Я.Филоненко, И.В.Глазунова, А.В.Бондаренко; под общ. ред. Ю.Я.Филоненко. – Липецк: ЛЭГИ. - 2004. – 103 с.

85. Marsh H. Activated carbon / M.Harry F.Rodriguez-Reinoso / GB.: Elsevier Science. - 2006. – 554 p.

86. Lopez-Gonzalez J.D. Preparation and characterization of active carbons from olive stones // J.D.Lopez-Gonzalez, F.Martinez-Vilchez, F.Rodriguez-Reinoso // Carbon. – 1980. – 18. – PP. 413-418.

87. Tanzil H.U. Preparation and characterization of activated carbon from a low rank coal / H.U.Tanzil, W.A.Tamoor, S.Z.Ahmed, A.H.K.Yousufzai // Carbon. – 1996. – Vol. 34 (1). – PP. 77 – 82.

88. Tsai W.T. A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation / W.T.Tsai, C.Y.Chang, S.L.Lee // Bioresource Technology. – 1998. – 64. – PP. 211 – 217.

89. Boonamnuayvitaya V. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde / V.Boonamnuayvitaya, S.Sae-ung, W.Tanthapanichokoon // Separation and Purification Technology. – 2005. – 42. – PP. 159 – 168.

90. Mohanty K. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl₂ activation / K.Mohanty, D.Das, M.N.Biswas // Chemical Engineering Journal. – 2005. – Vol.115, iss.1-2. – PP. 121-131.

91. Basar C.A. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot / C.A.Basar // Journal of Hazardous Materials. – 2006. - vol. 135, no. 1. - PP. 232-241.

92. Olivares – Marin M. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂/M. Olivares – Marin, C. Fernandez – Gonzalez,

A. Macias – Garcia, V. Gomez – Serrano // Applied Surface Science. – 2006. - vol. 252, iss.17. – PP. 5967–5971

93. Önal, Y. Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl₂ / Journal of Hazardous Materials // Y.Onal, C.Akmlil-Basar, C.Sarici-Ozdemir, S.Erdogan. – 2007. – 142. - PP. 138-143.

94. Namasivayam C. Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water / C.Namasivayam, D.Sangeetha // Desalination. – 2008. - vol.219, iss. 1–3. – PP. 3-13.

95. Acharya J. Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride / Jyotikusum Acharya, J.N. Sahu, B.K. Sahoo, C.R. Mohanty, B.C. Meikap // Chemical Engineering Journal. – vol.150, iss. 1. – 2009. – PP. 25-39.

96. Мухин В.М. Активные угли России / В.М.Мухин, А.В.Тарасов, В.Н.Клушин. – М.:Металлургия, 2000. - 352 с.

97. Самойлова Н.А. // 3-я Респ. конф. по интенсиф. нефтехим. процессов “Нефтехимия-94”: Тез. докл. Нижнекамск, 1994. С. 176-177.

98. Когановский А.М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении/А.М.Когановский, Н.А.Клименко, Т.М.Левченко, Р.М.Марутовский, И.Г.Рода. – М.: Химия, 1983. – 288 с.

99. Родионов А.И. Технологические процессы экологической безопасности. Основы энвайронменталистики / А.И.Родионов, В.Н.Клушин, В.Г.Систер. - Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000. – 800 с.

100. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1996. – с. 251.

101. Качаева Н.Ю. Физико-химические процессы, протекающие при проведении водочной сортировки. Известия вузов. Пищевая технология, №1, 2003 г. С.87-88.

102. Суходол В. Ф., Куц А. М., Бачурин П. Я., Славущкая Н. И. Динамика летучих азотистых веществ в процессе приготовления водки. Ферментная и спиртовая промышленность, 1980, № 8.

103. Hardwicke J. Janacek G. Volatile amines isolated from beet molasses. Sbornik Chemicko technologic. Prague. Potraviny, 1966, E9. 11 с.;

104. Вишневская Г., Сокольская Е. В., Егоров А. С. Балансы азотистых соединений при ректификации спирта, выработанного из мелассы. Труды Укр-НИИСП, 1973, вып. Газохроматографический анализ качественного состава аминов в летучих компонентах пшеничного хлеба. С. 1-11.

105. Газохроматографический анализ качественного состава аминов в летучих компонентах пшеничного хлеба/ А. С. Зюзько, Н. Г. Еникеева, И. Л. Журавлева, Р. В. Головня. — Известия вузов СССР. Пищевая технология. 1973, № 3.

106. Положенцева Н. Г. Исследование процесса ректификации при получении спирта из мелассы. Автореф. канд. дисс. Киев, КТИПП. 1969 г. Киев, 26 с.

107. Славуцкая Н. И. Исследование и совершенствование способа обработки водно-этанольных растворов активным углем. Автореф. канд. дис. М.: ВЗИПП. 1974 г. 29 с.

108. Технология водки и ликёроводочных изделий. «Обработка водочных сортировок активным углем» Физико-химические основы обработки активным углем. П.Я.Бачурин, В.А.Смирнов. НПП «Технофильтр» 2020 г. С.5,11,13.

109. Грязнов В.П., Ржечицкая Г.В. Идентификация альдегидов в этиловом спирте. Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 1959 г. №3. С.159.

110. Цыганков П. С., Слива Ю. Д. Сб. «Пищевая промышленность», № 6. изд-во «Техника», Киев, 1967. №6. 536с.

111. Серпинова Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров М: 1956. 190 с.

112. Комаров В.Ф. Динамический метод очистки водно-спиртовых растворов активированным углем и регенерация отработанного угля в фильтрах паром и воздухом. Автореферат диссертации. –М.1949. 18 с.

113. Щульман М.С., Бабкова А.Н. Труды конференции Вып. IX, 1960 г. 258 с.

114. А.Х. Абдурахимов, Д.Ж. Жумаева «Исследование физико-химических и адсорбционных свойств углеродных адсорбентов для очистки водно-спиртовых растворов от примесей», Узбекский химический журнал АН РУз. ISSN 0042-1707, 2019 г. №4. С-22-28.

115. Баннова Е.А., Китаева Н.К., Мерков С.М., Мучкина М.В., Залозная Е.П., Мартынов П.Н. Изучение способа получения гидрофобного сорбента на основе модифицированного торфа // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып. 1. 6с.

116. Андриянцева С.А., Бондаренко А.В., Петухова Г.А. Экспресс-метод исследования изотермы адсорбции бензола углеродными гидрофобными материалами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 1. С-114-118.

117. П.Я.Бачурин, В.А.Смирнов «Обработка водочной сортировки активным углем. Физико-химические основы обработки водочной сортировки активным углем» Технофильтр. 2020 г. 10с.

118. Зайнуллин Р.А., Бурачевский И.И. Расчет продуктов, расходных материалов и оборудования для производства водок, и ликероводочных изделий. - М.: ДеЛипринт, 2009. 210 с.

119. Ильина Е.В., Макаров С.Ю., Славская И.Л. Технология и оборудование для производства водок и ликероводочных изделий. – М.: Де Липлюс, 2013. – 492 с.

120. Philip L. Llewellyn, Guillaume Maurin Gas adsorption microcalorimetry and modelling to characterise zeolites and related materials. Comptes Rendus Chimie 8, 3–4, P.283-302 (2005) <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.11.004>.

121. Michael H Chiu, Elmar J Prenner. Differential scanning calorimetry: An invaluable tool for a detailed thermodynamic characterization of macromolecules and their interactions. 3, 1, P.39-59 (2011).

122. Mujib, L. Palashab, Tahmid Hasan Rupamab, Animesh Palc, Anutosh Chakrabortyd, Bidyut Baran Saha, Ruzhu Wange, Design principles for synthesizing high grade activated carbons for adsorption heat pumps. P.6, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100086>.

123. H. Xu, L. Prasetyo, D.D. Do, D. Nicholson. The Henry constant and isosteric heat at zero loading for adsorption on energetically heterogeneous solids absolute versus excess. Chem. Eng. J., P.395 (2020).

124. L. Prasetyo, D.D. Do, D. Nicholson. A coherent definition of Henry constant and isosteric heat at zero loading for adsorption in solids – an absolute accessible volume. Chem. Eng. J., 334, P.143-152, (2018).

125. A. Chakraborty, B.B. Saha, S. Koyama, K.C. Ng. On the thermodynamic modeling of the isosteric heat of adsorption and comparison with experiments. Appl. Phys. Lett., P.89 (2006).

126. C. Otero Areán, D. Nachtigallova, P. Nachtigall, E. Garrone, M. Rodríguez Delgado. Thermodynamics of reversible gas adsorption on alkali-metal exchanged zeolites-the interplay of infrared spectroscopy and theoretical calculations Phys. Chem. Chem. Phys., 9, P.1421-1437 (2007).

127. S. Cloete, A. Giuffrida, M.C. Romano, A. Zaabout. The effect of sorbent regeneration enthalpy on the performance of the novel swing adsorption reactor cluster (SARC) for post-combustion CO₂ capture. Chem. Eng. J., P.377 (2019).

128. S. Johnathan Tan, D. Nicholson. An efficient kinetic Monte Carlo scheme for computing Helmholtz free energy and entropy in bulk fluids and adsorption systems. Chem. Eng. J., 334, P.1410-1421 (2018).

129. T.H. Rupam, M.A. Islam, A. Pal, A. Chakraborty, B.B. Saha. Thermodynamic property surfaces for various adsorbent/adsorbate pairs for cooling applications. Int. J. Heat Mass Transf., P.144 (2019).

130. T.H. Rupam, M.A. Islam, A. Pal, B.B. Saha. Adsorption thermodynamics and performance indicators of selective adsorbent/refrigerant pairs. Appl. Therm. Eng., P.175 (2020).

131. R.K. Agarwal, K.A.G. Amankwah, J.A. Schwarz Analysis of adsorption entropies of high pressure gas adsorption data on activated carbon. Carbon N. Y., 28. P.169-174 (1990).

132. L. Yu, L. Hu, B. Anasori, Y.-T. Liu, Q. Zhu, P. Zhang, Y. Gogotsi, B. Xu. MXene-bonded activated carbon as a flexible electrode for high-performance supercapacitors. ACS Energy Lett, 3, P.1597-1603, (2018).

133. Sabino De Gisia Giusy Lofranoab Mariangela Grassib Michele Notarnicola. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. Sustainable Materials and Technologies, P.10-40, (2016).

134. C. Kim, Y.-K. Choe, D.H. Won, U. Lee, H.-S. Oh, D.K. Lee, C.H. Choi, S. Yoon, W. Kim, Y.J. Hwang, B.K. Min. Turning harmful deposition of metal impurities into activation of nitrogen-doped carbon catalyst toward durable electrochemical CO₂ reduction ACS Energy Lett, 4, P.2343-2350 (2019).

135. Z. Yin, C. Cui, H. Chen, X. Yu Duoni, W. Qian The application of carbon nanotube/graphene-based nanomaterials in wastewater treatment Small, P.16 (2020).

136. A. Pal, M.S.R. Shahrom, M. Moniruzzaman, C.D. Wilfred, S. Mitra, K. Thu, B.B. Saha, Ionic liquid as a new binder for activated carbon based consolidated composite adsorbents, Chem. Eng. J., 326, P.980-986 (2017).

137. El-Sharkawy, K. Uddin, T. Miyazaki, B.B. Saha, S. Koyama, J. Miyawaki, S.-H. Yoon. Adsorption of ethanol onto parent and surface treated activated carbon powders. Int. J. Heat Mass Transf., 73, P.445-455 (2014).

138. El-Sharkawy, K. Uddin, T. Miyazaki, B.B. Saha, S. Koyama, H.-S. Kil, S.-H. Yoon, J. Miyawaki. Adsorption of ethanol onto phenol resin based adsorbents for developing next generation cooling systems. Int. J. Heat Mass Transf., 81, P.171-178 (2015).

139. Jumaeva D., Eshmetov I., Jumabaev B., Agzamkhodjaev A. Coal adsorbents for sewage treatment, European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences, Austria, Vena, P.104-109 (2015).

140. Dmitriy Bystrov, Toirov Olimjon, Mustafakulova Gulzoda, Yakubova Dilfuza NISS2020: Proceedings of the 3rd International Conference on Networking, Information Systems & Security, 54, P.1-3 (2020), <https://doi.org/10.1145/3386723.3387873>.

141. Dmitriy Bystrov, Toirov Olimjon, Giyasov Sanjar, Taniev Mirzokhid, Urokov Sardor NISS2020: Proceedings of the 3rd International Conference on Networking, Information Systems & Security, 49, P. 1–4 (2020), <https://doi.org/10.1145/3386723.3387868>.

142. Olimjon Toirov, Allabergan Bekishev, Sardor Urakov and Utkir Mirkhonov E3S Web of Conferences 216, 01116 (2020), <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202021601116>.

143. Olimjon Toirov, Kamoliddin Alimkhodjaev, Nurali Pirmatov and Aziza Kholbutaeva E3S Web of Conferences 216, 01119 (2020), <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202021601119>.

144. Hadha Afrisal, Budi Setiyono, Muhammad Fahmi Yusuf, Rose Mutiara Suin, Olimjon Toirov 2020 7th International Conference on Information Technology, Computer, and Electrical Engineering (ICITACEE), pp. 41-46 (2020), <https://doi.org/10.1109/ICITACEE50144.2020.9239228>.

145. Жабкина Т. Н. Совершенствование технологии спиртных напитков на основе использования фильтрующих материалов, модифицированных наночастицами серебра // Автореферат дис., Москва 2005 год, 28с.

146. Никитина С. Ю., Рудаков О. Б., Кудухова И. Г. Сорбционные и ионообменные методы очистки вареного этилового спирта и полуфабрикатов брагоректификации микропримесями // Сорбционные и хромато-графические процессы. 2010. Т. 10. Вып. С. 389-400.

147. Халдаров Н. К., Рустамбекова Р. А., Киргизбаева К. Ж., Аргинбаев Д. К., Аргинбаев К. Д., Айтжанова З. Д., Абдиева А. К. Патент на изобретение "Способ очистки водно-спиртовой смеси" №232479, опубликован 15.12.2010 г. 7с.

148. Ковальская Л. П. "Технология кулинарных производств" 1997, получение водки часть 3, С.137.

149. ГОСТ 7657-84 “Уголь древесный. Технические условия. 7с.

150. ГОСТ 10969-91 " Лигниты угольные бурые. Методы для детерминирования высвобождение толуола экстракт в раствор ацетона (смолистые субстанции) С. 1-10.

151. Зайцев Д.С., Твардовский А.В., Шкулин А.В, Фомкин А.А. Адсорбция пара в бензоле, ацетоне и тетрахлорметане на микропористый карбоновый адсорбент ФАС-3 // Изв. вузов. Химия. технологии. 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 52-57.

152. Абдурахимов А.Х. Джумаева Д. Ж., Салихова Д.С. Исследования водно-спиртового раствора для очистки от примесей // на VI Международной научно-практической конференции «GLOBAL SCIENCE AND INNOVATIONS 2019: Централ Азия» Нур-Султан 2019 г. Май 9-13. С.179-281

153. Абдурахимов А.Х. Рахматуллаева Н.Т. Джумаева Д. Ж., Абдурахимов С.А. Получение висмуристого углеродного адсорбента на основе местных древностей // Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы внедрения инновационных технологий и технологий на предприятиях по производству строительных материалов, химических смесей». Май 24-25. С.265-267.

154. Абдурахимов А.Х. Рахматуллаева Н.Т. Джумаева Д. Ж., Эшметов И.Д. Адсорбция паров бензола на углеродных адсорбентах, полученных из древесины Paulovnia // UNIVERSUM: Chemistry and Biology №9 2020 г. (75) С. 83-87.

155. Абдурахимов А.Х. Джумаева Д. Ж., Эшметов И.Д. Рахматуллаева Н.Т. Адсорбент на бензоле и карбон-основе адсорбентов // материалы Республиканской научно-практической конференции «Наука и инновации в современных условиях Узбекистана». И. г.Нукус, 20 мая 2020 г. С.48.

156. Абдурахимов А. Х., Джумаева Д. Ж., Салиханова Д. С. Нетрадиционный способ регенерации углеродного адсорбента паровой пропиткой и его микровольным нагревом // III Международная научно-техническая конференция. Инновационные разработки в сфере химии и

технологии топлив и смазывающих материалов. Ташкент. 2019 19-20 сентября. С. 92-94.

157. Никитина С. Ю., Рудаков О. Б., Кудухова И. Г. Сорбционные и ионообменные методы очистки кулинарного этилового спирта и полуфабрикатов брагоректификации микропримесями // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 3. С. 299-400.

158. Крылов В. А., Митин А. В., Чернова О. Ю., Пылова Е. В. Газохроматографический анализ этилового спирта с концентрацией методом релеевской перегонки // Анализ и контроль. 2006. Т. 10. №1. 5с.

159. Муратшин А. М., Галкин Е. Г., Нигматуллин А. Т. Определение происхождения спирт методом хромато-масс-спектрометрии // Партнеры и конкуренты. 2001. №2. С. 27-34.

160. Савчук С. А., Власов В. Н., Апполонова А. П. Применение хроматографии и спектрометрии для идентификации алкогольной зависимости // Журн. аналит. хімії. 2001. Т. 56, №3. С. 246-264.

161. Помазанов В. В., Петров А. П. Перспективы использования метода газовой хроматографии // Партнеры и конкуренты. 2000. №8. С. 25-28.

162. Павлов Б.А., Перекалин Б.А. «Органическая химия для техникумов» Москва-Ленинград, 1931. С.13-16.

163. Цитович И.К. Курс аналитической химии. М. Высшая школа, 1977. 464 С.

164. Абдурахимов Х.А., Абдурахимов А.А. Аналитик кимё дарслик. Т. 2020. 308С.

165. Евсина Е. М. «Использование сорбента св-да для кондиционирования атмосферного воздуха в помещениях промышленных предприятий и территорий буровых». Научный потенциал регионов на службу модернизации. Астрахань. АИСИ, 2012. № 2 (3). С-150-152.

166. ГОСТ 33624-2015 «Уголь древесный. Метод определения гранулометрического состава». Москва. С-1-2.

167. ГОСТ 16190-70 «Сорбенты. Метод определения насыпной плотности». Москва. С-17-18.

168. Пулеревич М. Я., Бойкова Г. И. «Измерение изотерм сорбции паров органических веществ на различных адсорбентах в динамических условиях» Методические указания к лабораторным работам. Санкт-Петербург, 2001. С. 6.

169. ГОСТ 32039-2013 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический метод определения подлинности. Москва. С-4-8.

170. ГОСТ 6217-74 «Активированные угли древесные дроблённые. Технические условия». М. С. 3-5.

171. А.Л. Смит «Прикладная ИК-спектроскопия», Изд. МИР, Москва, 1982 г. 328 с.

172. Патент №2031932 «Способа очистки напитков адсорбентом и установка для его осуществления» авторами Карушев В.И., Ямников В.А., Бурачевский И.И., Зайканова Г.И., Зубакова Л.Б., Листова З.А., Никифорова Л.Я., Воробьева Е.В., Чернов Л.М., Кузин В.С. и Конкин А.В. 11с.

173. Очерк: Китайское дерево павлония пустило корни на узбекской земле 2020-07-01 12:50:55 | Russian. News.Cn Ташкент, 1 июля /Синьхуа/. 13с.

174. Абдурахимов А.Х., Жумаева Д.Ж. Угольные адсорбенты для очистки сточных и их вторичное использование//UNIVERSUM: Химия и биология: Электронный научный журнал, 2020 г. выпуск №4 (70) URL: <http://7universum>. С.1-5.

175. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость / М.1972, 127с.

176. Рахматкариев Г.У., Исирикян А.А. Полное описание изотермы адсорбции уравнениями теории объемного заполнения микропор. //Изв. АН СССР, сер. хим.-1988 г. -№11. С. 2644-2645.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

А- Адсорбенты, используемые для очистки пищевых продуктов

ФМ- Адсорбенты, используемые в фильтровальных установках для адсорбции из водных сред

АУ- Активированный уголь

ОУ-А-Адсорбент, предназначенный для очистки сиропов и сахарорафинадной промышленности

ДрУ- Древесный уголь

БУ-Бурый уголь

СУ- Сульфоуголь

АГ-2- Адсорбент предназначенный для адсорбции из газообразных и жидких сред, в том числе для очистки питьевой воды

ЭБК- Эмульсия битумный катионный

АПК- Адсорбент с высокой долей селективности к ионам тяжелых металлов

БАУ-А- Берёзовый активированный уголь

ЧАУ-А- Чинаровый активированный уголь

ПерАУ-А- Персиковый активированный уголь

ВАУ-А- Вишневый активированный уголь

ААУ-А- Абрикосовый активированный уголь

ПАУ-А Павловниевый активированный уголь

ППАУ-А- Парогазовый Павловниевый активированный уголь

ДУП- Древесный уголь Павловния

КПД- Коэффициент полезного действия

СВЧ- Сверхвысокочастотная активация

МВИ- Микроволновое излучение

БЭТ- Брунауэр-Эммет-Теллер

ОБУВ- Ориентировочно безопасные уровни вредных веществ

УМ- Углеродный материал

ПДК- Предельно-допустимый кондиция

СВЧПАУ-А- Сверхвысокочастотный Павловниевый активированный уголь

ГХ- Газохроматограмма

СОДЕРЖАНИЕ

1.2. Обзор получения углеродных адсорбентов на основе растительных ресурсов и их классификации	16
1.3. Методы активирования углеродных адсорбентов	28
1.4. Адсорбция очистки этилового спирта, его водно-спиртовые растворы и их примесей.....	29
1.5. Выводы по I главе.....	36
ГЛАВА II. МЕТОДЫ АНАЛИЗОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ АДСОРБЕНТОВ	39
2.1. Состав и свойства сырья для получения углеродных адсорбентов	39
2.2. Физико-химические показатели углеродных адсорбентов.....	63
2.3. Адсорбция паров бензола активированными углеродными адсорбентами ПАУ-А при 300-800 ⁰ С	68
2.4. Выводы по II главе	73
ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ МЕСТНЫХ ДРЕВЕСИН	75
3.1. Выбор местных пород деревьев для получения активированных углей.....	75
3.2. Методы анализов активированных углеродных адсорбентов, полученных из местных целлюлозных материалов.....	80
3.4. Выбор путей вторичного использования углеродного адсорбента после микроволновым излучением.....	98
3.5. Выводы по III главе	108
ГЛАВА IV. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ РЕСУРСОВ.....	110
4.1. Описание технологической схемы получения углеродных адсорбентов на основе древесных отходов Павловнии.....	110
4.2. Технология очистки водно-спиртовых растворов с местными адсорбентами.....	115

4.3. Результаты опытно-производственных испытаний очистки водно-спиртовых растворов на разработанных активированных углях	120
4.4. Экономическая эффективность получения и применения разработанных местных углей при очистке водно-спиртовых растворов	123
4.5. Выводы по IV главе	124
Использованная литература.....	128
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	146

UO`K: 154.(40+5)

КВК: 55.09(Узб)4

A-55

**АБДУРАХИМОВ Х. А., АБДУРАХИМОВ А. Х.,
ЖУМАЕВА Д.Ж.**

**ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ
ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ
НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ РЕСУРСОВ**

Редактор

Проф. Х.Х.Кушиев

Компьютерная вёрстка

Ш. Мипкасимова

Разрешено в печать 30.03.2022. Формат 60x84 ¹/₁₆

Гарнитура «Times New Roman».

Офсетная печать. Усл. печ. л. 9,85.

Тираж 40. Заказ № 00817

Адрес: г.Гулистан, 4-маве . Издательство «Университет »

