

Лыгина Е.С. (ДонНУЭТ), Любчик С.Б. (ИнФОУ НАНУ), Третьяков В.Ф. (МГАТХТ им. Ломоносова),), Галушко О.Л., Галушко Л.Я. (ИнФОУ НАНУ), Дмитрук А.Ф. (ДонГУЭТ)

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОПИРОЛИЗА УГЛЯ С УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ

Проведен термогравиметрический анализ (ТГА) для угля марки Д, подсолнечной шелухи, углеродсодержащих отходов и их смесей. Проведено теоретическое моделирование и анализ кривых ДТГ. Установлено, что при повышении температуры происходит взаимодействие компонентов между собой, что приводит к смещению пиков ДТГ в сторону более низких температур и неаддитивной потере массы.

Одной из самых злободневных проблем современности является интенсивное загрязнение окружающей среды. Наиболее острые экологические проблемы возникают в промышленно развитых странах мира, в том числе и в Украине. В Донецком регионе накоплено огромное количество отходов, которые занимают несколько тысяч гектаров земельных угодий и составляют четверть общего количества отходов Украины. Проблема утилизации промышленных углеродсодержащих отходов — нарастающая по экологической остроте проблема Украины. Основную часть таких отходов составляют сливы нефтяных отходов. Разработка эффективных способов утилизации ориентирована на возможность превращения вредных для окружающей среды соединений в ценные и безопасные продукты. Одним из перспективных подходов к утилизации жидких и твердых углеродсодержащих отходов является их переработка в углеродные материалы различного функционального назначения.

Для получения активированного углерода в данной работе использовались три составляющие: отходы биомассы (подсолнечная шелуха переработки подсолнечника завода «Каргил»), углеродсодержащие отходы (жидкая фракция ароматических смол завода Авдеевки и жидкая фракция алифатических линейных разветвленных углеводородов нефтеперерабатывающих станций порта г. Одессы) и длиннопламенный уголь.

Содержание водорода, выход летучих веществ и влажность в использованном угле и подсолнечной шелухе содержатся примерно одинаковы. Содержание других элементов (углерод, азот, сера, кислород) в упомянутых компонентах смеси резко отличаются. Элементный состав и технический анализ исходного сырья представлены в таблице 1.

Таблица 1. Паспортные элементный и технический составы исходного сырья

Образец	Элементный состав, %					Технический анализ, %		
	C ^{daf}	O ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S ^{daf}	Зольность, %	Влажность, %	Выход летучих, %
Уголь	80,0	11,8	5,3	2,0	3,8	2,3	11,2	43,8
Подсолнечная шелуха	47,0	34,8	5,8	0,7	0,1	4,4	9,4	41,0

Углеродсодержащие отходы ароматических смол завода Авдеевки представляет собой черную, сильно обводненную массу, состоящую

преимущественно из высокомолекулярных продуктов коксохимии. Отходы, состоящие из алифатических линейных разветвленных углеводородов нефтеразливочных станций порта г. Одессы, представляют собой эмульсию тяжелых фракций нефти с 50%-ным содержанием воды молекулярной массой 750–1100 ед.

Процесс получения активированного углерода состоит из 3 стадий:

- приготовление смеси;
- карбонизация;
- активация.

Так как процессы карбонизации и активации проходят при высоких температурах, для определения оптимальных условий получения активированного углерода был использован метод термогравиметрии. Анализ проводили с помощью дериватографа Q-1500D. Образец ($0,3 \pm 0,03$ г) помещали в керамический тигель высотой 15 мм диаметром 5 мм; нагревание производили до 900°C со скоростью подъема температуры 5 или 10 град/мин. Изучение процесса термогравиметрии показало, что процессы, происходящие при нагревании, для данных систем различны. Экспериментально получили дифференциальные термогравиметрические кривые скорости потери массы для исходных веществ (угля, подсолнечной шелухи, нефтяных отходов) и их смесей. С помощью программы "Scientist" [1] полученные кривые ДТГ были разложены на отдельные пики и проанализированы. Полученные термограммы представлены на рисунках 1-4.

С помощью программы "Scientist" [1] полученные термогравиметрические кривые DTG были разложены на отдельные пики и проанализированы.

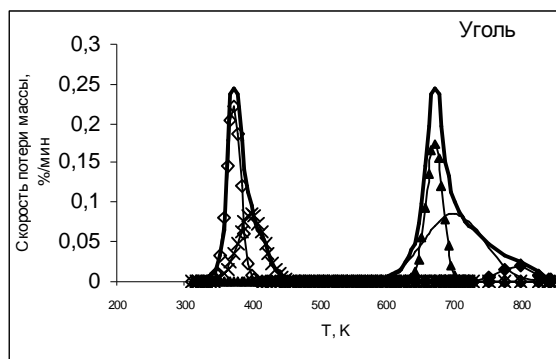


Рис.1. Термогравиметрическая кривая скорости потери массы угля марки Д.

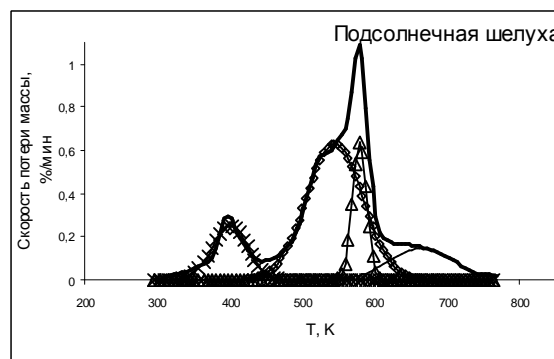


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая скорости потери массы подсолнечной шелухи.

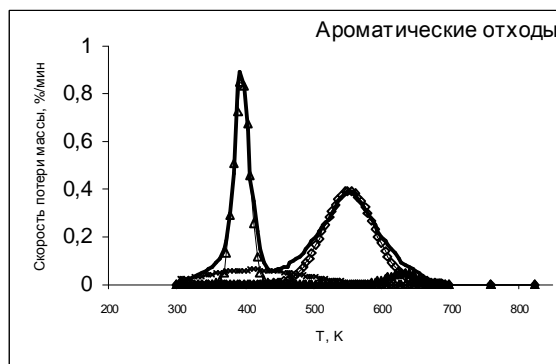


Рис. 3. Термогравиметрическая кривая скорости потери массы ароматических отходов.

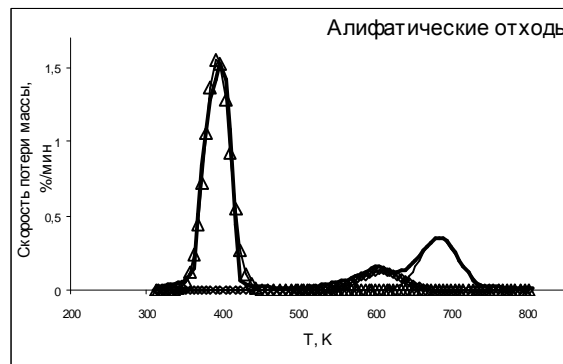


Рис. 4. Термогравиметрическая кривая скорости потери массы алифатических отходов.

При нагревании угля выделяются три области потери массы (рис.1):

1. при 310–405 К с максимальной потерей массы в точке ~374К и 348–455 К точка максимума ~405 К характеризуется потерей влаги [2];

2. при 630–717 К с максимумом ~670 К и 590–825 с максимумом ~700 К — это стадия разложения органической массы с выделением летучих продуктов, смолы и газов [2, 3];

3. при 725–840 К с максимумом ~800 К — в этой области происходит формирование твердых продуктов полукокса, кокса при удалении преимущественно метана и водорода [2].

При анализе ДТГ подсолнечной шелухи выделяются четыре области (рис.2):

1. при 330–470 К с максимумом ~400 К — область потери влаги [3, 4];

2. при 430–670 К с максимумом ~550 К — процесс распада гемицеллюлозы [4];

3. при 550–620 К с максимумом ~580 К — стадия деструкции целлюлозы [4];

4. при 555–770 К с максимумом ~670 К — термодеструкция лигнина [4].

Анализируя термогравиметрическую кривую ароматических отходов можно обозначить три области (рис.3):

1. при 360–430 К с максимумом ~398 К и при 300–570 К с максимумом ~408 К — область потери влаги [5];

2. при 430–670 К с максимумом ~550 К — разложение тяжелых углеводородов [5];

3. при 575–675 К с максимумом ~630 К — разложение асфальтенов и фусов [5].

При термодеструкции алифатических отходов на ДТГ можно выделить три области потери массы (рис.4):

1. при 330–450 К с максимумом ~390 К — область потери влаги [5].

2. при 540–670 К с максимумом ~610 К — пиролиз парафинов с образованием низкомолекулярных продуктов [5].

3. при 610–760 К с максимумом ~685 К — полимеризация ароматической составляющей [5].

При наложении термогравиметрических кривых одинарных систем на термогравиметрические кривые тройных систем наблюдается смещение и деформация пиков кривых ДТГ одинарных систем относительно кривых ДТГ смесей (рис.5 и 6).

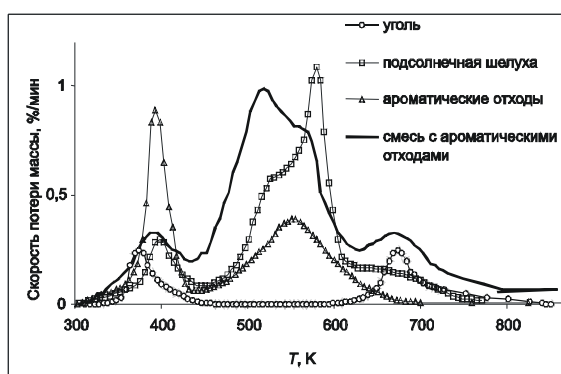


Рис. 5. Термогравиметрические кривые скорости потери массы для одинарных и тройной систем с ароматическими отходами.

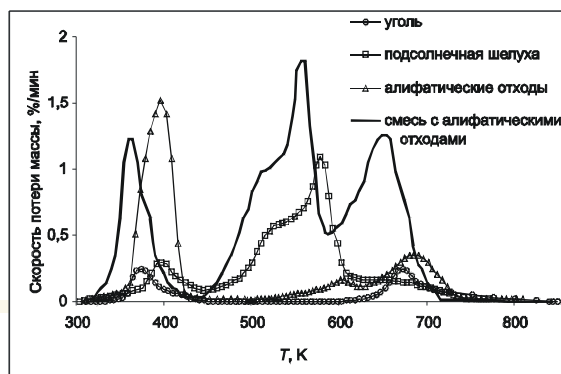


Рис. 6. Термогравиметрические кривые скорости потери массы для одинарных и тройной систем с алифатическими отходами.

Для тройных систем методом суммирования были получены теоретические кривые, которые представлены на рисунках 7 и 8. Из этих графиков видно, что расчетные и экспериментальные кривые ДТГ не совпадают. Для обеих систем

наблюдается смещение пиков экспериментальных кривых тройных систем в низкотемпературную область. Значительно уменьшается количество влаги.

В области потери массы подсолнечной шелухи и ароматических отходов уменьшается количество летучих веществ, но во всех системах сохраняется форма и положение пиков потери массы угля.

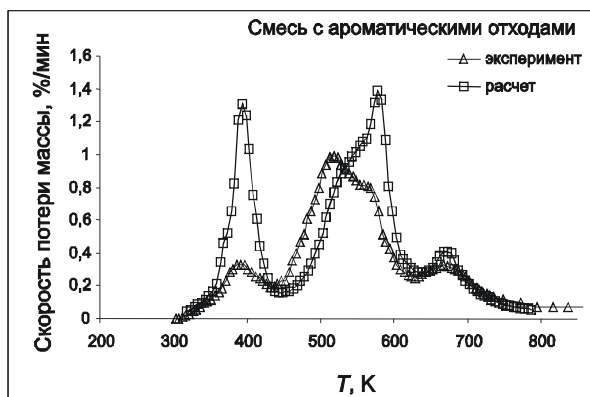


Рис. 7. Экспериментальные и расчетные кривые ДТГ для смеси с ароматическими отходами.

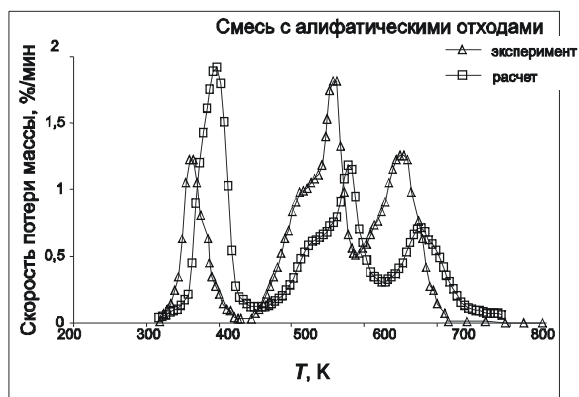


Рис.8. Экспериментальные и расчетные кривые ДТГ для смеси с алифатическими отходами.

Численно потери массы в одинарных и в тройных системах были посчитаны по площадям под пиками, которые получены при деконволюции с помощью программы «Scientist» и представлены в таблице 2. Как следует из полученных результатов, экспериментальная потеря массы для тройной системы с ароматическими отходами меньше теоретической, а для системы с алифатическими отходами — наоборот. Это указывает на то, что компоненты смеси при нагревании, видимо, взаимодействуют между собой.

Таблица 2. Теоретическая и экспериментальная потеря массы в одинарных и тройных системах

Потеря массы подсолнечной шелухи, %						
2,83	12,57	3,25	3,16	30	Общая потеря массы 65,40	
8,49	37,70	9,74	9,47	100		
Потеря массы угля, %						
1,81	2,87	0,25		30	Общая потеря массы 15,07	
5,71	8,6	0,74		100		
Потеря массы алифатических отходов, %						
10,31	2,68	4,23		30	Общая потеря массы 51,65	
30,92	8,04	12,68		100		
Потеря массы ароматических отходов, %						
7,18	7,54	0,55		30	Общая потеря массы 44,73	
21,55	22,62	0,55		100		
Потеря массы смеси отходов с ароматическими отходами, %						
4,69	18,03	2,48	8,14	1,46	100	Общая потеря массы: Экспериментальная — 34,81 Теоретическая — 41,7
Потеря массы смеси отходов с алифатическими отходами, %						
						Общая потеря массы: Экспериментальная — 51,58 Теоретическая — 44,04
9,67	21,33	3,83	15,74	100		

Исходя из данных ТГА, карбонизацию тройных смесей проводили при температуре 300°C в течение 3 ч в атмосфере собственных газов. Полученный

карбонизат активировали при температуре 800°C с водяным паром в течение 1,5 часов. Удельную поверхность активированных углей определяли методом низкотемпературной десорбции аргона по БЭТ [3]. Установлено, что активированный уголь, полученный сопирилизом с ароматическими отходами имеет удельную поверхность $473 \pm 16 \text{ м}^2/\text{г}$, а с алифатическими — $852 \pm 37 \text{ м}^2/\text{г}$.

Выводы

В результате деконвалюции пиков разложения выделены индивидуальные составляющие каждого из компонентов смесей и установлено взаимодействие компонентов в составе тройных смесей при их термоллизе. Смещение пиков ДТГ в низкотемпературную область позволяет проводить стадию карбонизации смесей при более низкой температуре. Сопирилиз угля и углеродсодержащих отходов разной природы позволяет получить активированные угли с достаточно высокой удельной поверхностью.

Литература

1. **MicroMath Scientific Software**, USA.
2. **Русьянова Н.Д.** Углекимия. — М: Мир, 2003. — С. 210–222.
3. **Окисление и самовозгорание твердого топлива.** Под ред. Сапунова В.А. — К.: Наукова думка, 1994. — С. 264.
4. **Чесноков Н.В., Микова Н.М., Наймушина Л.В., Кузнецов Б.Н.** Свойства модифицированных медью пористых углеродных материалов полученных пиролизом металлзамещенной целлюлозы и древесины осины // Химия растительного сырья, 2001. — № 4. — С. 59–64.
5. **Свойства органических соединений.** Справочник / Под ред. А.А. Потехина. — Л: Химия, 1984. — 520 с.

*О Лыгина Е.С., Любчик С.Б., Третьяков В.Ф., Галушко О.Л.,
Галушко Л.Я., Дмитрук А.Ф., 2007*

УДК 630.283:630.866

Дмитрук А.Ф., Лесишина Ю.О. (ДонГУЭТ), **Симонова В.В.** (ИнФОРУ НАНУ),
Каменев В.И. (ДонФТИ НАНУ)

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ ЛИСТОВОГО ОПАДА

Методом рентгенофазового анализа активированных углей, полученных на основе листового опада, оценены их структурные параметры. Предложена функциональная зависимость, связывающая рентгеноструктурные и зарядовые характеристики поверхности активированных углей с их сорбционными свойствами.

Введение

Получение углеродных сорбентов из отходов растительного происхождения является важной и актуальной задачей эффективного использования возобновляемых природных ресурсов. К таким отходам относится и листовой опад, который ежегодно накапливается на территории городов. В данной работе показана возможность получения активированных углей на основе листового опада в ходе его термохимической активации,