

Технология получения активных углей на основе уплотнённого растительного сырья

© 2015. В. М. Мухин¹, д.т.н., профессор, Ю. Ф. Таранченко², к.х.н., с.н.с.,
Т. В. Гиматдинов³, аспирант,

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

²Научно-исследовательский центр Федерального управления
по безопасному хранению и уничтожению химического оружия,

³Открытое акционерное общество «Электростальское научно-
производственное объединение «Неорганика»,
e-mail: fubhuho@mail.ru

В статье представлены материалы исследований по разработке высокоактивного угля с применением отечественной сырьевой базы, предназначенного, в том числе для восстановления почв.

Показано, что исходное сырье является одним из определяющих факторов при формировании основных качественных показателей углеродных адсорбентов: насыпной плотности, параметров пористой структуры, адсорбционных свойств и механической прочности. В качестве сырья для изготовления активных углей (АУ), отвечающих современным требованиям, были исследованы уплотнённое растительное сырье в виде скорлупы орехов и оболочки ядер плодов фруктовых деревьев – персика и абрикоса. Установлено, что угли на основе оболочек ядер плодов абрикоса и персика по своим свойствам находятся на одном уровне с АУ на основе скорлупы кокосовых орехов, а по многим показателям значительно превосходят серийно выпускаемые на данный момент отечественные угли.

Предложен эффективный приём восстановления почв, загрязнённых пестицидами, на основе углеадсорбционной детоксикации. Способ включает в себя внесение в почву активного угля (АУ) в виде зёрен, порошка или водной суспензии, которые обеспечивают поглощение пестицидов из почвы. Экспериментально установлено, что применение активированного угля УРС-ПА в дозе 100 г/га способствует полному снятию эффекта токсичности и данная марка активированного угля может быть использована для восстановления почв.

The article presents the research on the development of highly active coal using domestic raw material base for soil restoration.

It is shown that the feedstock is one of the main factors in forming quality indicators of carbon adsorbents, such as bulk density, parameters of porous structure, adsorption properties and mechanical strength. Compact vegetable raw material, such as nut shell and fruit stone shells of peach and apricot, was used for manufacturing activated carbons (AC) meeting modern requirements. It was found that coal based on fruit stone shells of apricot and peach are on the same level with the AC based on coconut shell, and in many ways they are far superior to the contemporary commercially available domestic coal. An effective technique of restoring soil contaminated with pesticides through carbon-adsorption detoxification is suggested. The method comprises incorporating active carbon (AC) in the form of grains, powder, or aqueous suspension, into the soil, which provides absorption of soil pesticides. It is experimentally established that the use of activated carbon SRU-PA at a dose of 100 g/ha contributes to the overall effect of toxicity elimination, and this brand of activated carbon can be used to restore soil.

The article presents the research on the development of highly active coal using domestic raw material base for soil restoration.

It is shown that the feedstock is one of the main factors in forming quality indicators of carbon adsorbents, such as bulk density, parameters of porous structure, adsorption properties and mechanical strength. Compact vegetable raw material, such as nut shell and fruit stone shells of peach and apricot, was used for manufacturing activated carbons (AC) meeting modern requirements. It was found that coal based on fruit stone shells of apricot and peach are on the same level with the AC based on coconut shell, and in many ways they are far superior to the contemporary commercially available domestic coal. An effective technique of restoring soil contaminated with pesticides through carbon-adsorption detoxification is suggested. The method comprises incorporating active carbon (AC) in the form of grains, powder, or aqueous suspension, into the soil, which provides absorption of soil pesticides. It is experimentally established that the use of activated carbon SRU-PA at a dose of 100 g/ha contributes to the overall effect of toxicity elimination, and this brand of activated carbon can be used to restore soil.

Ключевые слова: углеадсорбционная детоксикация, реабилитация почв, уплотнённое растительное сырье, скорлупа орехов, оболочки ядер плодов фруктовых деревьев, активированные угли.

Keywords: carbon-absorption detoxification, soil rehabilitation, compact vegetable raw, nut shells, fruit stone shells, activated carbons.

Впервые с масштабным применением химического оружия (ХО) человечество столкнулось 22 апреля 1915 года в годы первой мировой войны, когда неподалёку от Бельгийского города Ипр в результате рассеяния хлора из 6000 баллонов в страшных мучениях погибло более 5000 человек. На мировой арене появилось новое страшное оружие, ужасающее своей убойной силой и непредсказуемыми последствиями. В этом году исполнилось ровно 100 лет событиям, предопределившим целую эпоху разработки, производства и утилизации отравляющих веществ (ОВ), составляющих основу химического оружия [1-5].

По предварительным итогам реализации целевой программы «Уничтожение запасов химического оружия в Российской Федерации», утверждённой постановлением Правительства Российской Федерации 21 марта 1996 г. № 305, к апрелю 2015 г. Российской Федерацией уничтожено более 34,6 тыс. тонн ОВ, или свыше 86 % от имевшихся порядка 40 тыс. тонн запасов. Данный факт свидетельствует о том, что Российская Федерация верна принятым на себя международным обязательствам, а также тому, что процесс уничтожения запасов ХО находится на завершающей стадии.

Для реализации программных обязательств было построено 7 специализированных объектов по уничтожению химического оружия (непосредственно в местах его хранения): «Горный» – Саратовская область, «Камбарка» и «Кизнер» – Удмуртская Республика, «Марадыковский» – Кировская область, «Леонидовка» – Пензенская область, «Щучье» – Курганская область, «Почеп» – Брянская область. В 2005 и 2009 гг. полностью завершили работу по предназначению объекты в пос. Горный и г. Камбарке. В 2015 г. к ним присоединятся объекты в пос. Леонидовка, пгт. Мирный, г. Почеп и г. Щучье.

По словам полномочного представителя Президента РФ в Приволжском федеральном округе М. Бабича, все объекты, принимавшие участие в уничтожении ХО, планируется вовлечь в хозяйственную деятельность в интересах государства или бизнеса. С целью выполнения данной задачи из совокупности мероприятий, необходимых для вовлечения данных объектов в хозяйственный оборот, одной из основных является реабилитация и рекультивация почв. Экологический аспект таких работ очевидный. При уничтожении ОВ на том или ином объекте достигались показатели их деструкции, делающие их безопасными для человека.

С другой стороны, происходящие в течение многих десятилетий процессы хранения и уничтожения ХО, могли обуславливать загрязнение почв сверхтоксичными ксенобиотиками. При передаче таких земель под строительство объектов жилья и промышленности необходимо проводить мероприятия по реабилитации таких территорий, и введения их в хозяйственную деятельность. Для безопасного пребывания людей на таких территориях земельный покров должен быть обезврежен.

Пестициды, как и ОВ, относятся к классу стойких органических загрязнителей (СОЗ), поэтому технологии реабилитации почв загрязнённых пестицидами полностью могут быть применены и к решению задач реабилитации почв, загрязнённых продуктами уничтожения, а также отходами производства химического оружия.

Наиболее эффективным приёмом восстановления почв, загрязнённых остатками пестицидов, является их углеадсорбционная детоксикация. Способ включает в себя внесение в почву активного угля (АУ) в виде зёрен, порошка или водной суспензии, который обеспечивает достаточно быстрое поглощение пестицидов из почвенных растворов в фиксированное пористым материалом с развитой адсорбирующей поверхностью состояние, что резко ограничивает интенсивность и саму возможность контакта корневой системы растений с этими токсикантами. Последующее высвобождение (десорбция) пестицидов из АУ может иметь место как растянутый во времени процесс, не создающий в упомянутых растворах сколько-нибудь высоких концентраций десорбированных ядохимикатов, подавляющих способность почв к самоочищению. Таким образом, углеадсорбционная обработка загрязнённых почв создаёт условия, снижающие или исключаящие опасность экологического ущерба [6–7].

В литературе имеется большое число работ по реабилитации почв, загрязнённых пестицидами, которые также относятся к классу токсичных химикатов [8–10].

Задача нашего исследования заключалась в разработке высокоактивного угля с применением отечественной сырьевой базы, предназначенного, в том числе, для восстановления почв.

Исходное сырьё является одним из определяющих факторов при формировании основных качественных показателей углеродных адсорбентов: насыпная плотность, параметры

Таблица 1

Физико-химические характеристики и параметры пористой структуры АУ из различных видов сырья [11]

Марка АУ	Δ , г/дм ³	П, %	Массовая доля золы	Объём пор, см ³ /г		Доля микропор в суммарном объёме пор, %	Адсорбционная активность, мг/г	
				V_{Σ}	$V_{\text{мн}}$		по йоду	по метиленовому голубому
АГ-3	470	75	12,0	0,80	0,25	31	700	200
АР-В	600	60	13,1	0,58	0,24	41	600	150
СКТ-3	550	70	14,7	0,75	0,40	53	950	210
АРТ-1	500	70	6,0	0,80	0,44	43	800	200
БАУ-А	240	40	10,0	1,70	0,32	20	650	200
ОУ-А	-	-	-	0,75	0,28	37	550	225
Требования современных углеадсорбционных процессов	400-500	>85	<5,0	0,7-1,4	>0,5	>70	>900	>250

Примечание: Δ – насыпная плотность АУ; П – прочность АУ.

Таблица 2

Характеристики АУ из скорлупы кокосовых орехов

Марка АУ	Производитель	Δ , г/дм ³	П, %	Массовая доля золы, %	Объём пор, см ³ /г		Доля микропор в суммарном объёме пор, %	Адсорбционная активность, мг/г по	
					V_{Σ}	$V_{\text{мн}}$		йоду	метил. голубому
PHO 8x30	Еврокарб, Великобритания	580	91	3,7	0,45	0,35	78	940	150
YAO 18x40	Еврокарб, Великобритания	473	91	0,8	0,70	0,40	57	940	234
WSC-207GR	СатклифСпикмен, Великобритания	497	90	5,0	0,62	0,36	58	920	110
Norit RO 3515	Норит, Нидерланды	545	90	4,9	0,62	0,36	58	770	90
JX-102	Китай	622	93	4,6	0,51	0,31	60	400	100
8X16	Индия	525	91	3,0	0,51	0,32	62	690	100

Примечание: Δ – насыпная плотность АУ; П – прочность АУ.

пористой структуры, адсорбционные свойства и механическая прочность.

Традиционно в нашей стране основными видами сырья для производства АУ являлись каменные угли (АУ марок АГ и АР), торф (АУ марок СКТ и АРТ) и древесина (АУ марок БАУ и ОУ) (табл. 1). Эти АУ хотя и удовлетворяют основным требованиям потребителей, в то же время имеют ряд существенных недостатков, ограничивающих их применение.

Как следует из данных, приведённых в таблице 1, серийно выпускаемые отечественные АУ имеют низкую прочность, высокое содержание золы, недостаточное развитие объёма микропор и большую долю «балластных» транспортных макропор.

Поиск прорыва в области высококачественного сырья для изготовления АУ, отвечающих современным требованиям, закономерно привёл к уплотнённому растительному сырью (УРС), в частности, к скорлупе орехов и оболочкам ядер плодов абрикоса и персика.

Безусловно, лучшими АУ являются угли на основе скорлупы кокосового ореха. Особенность основы из скорлупы кокосовых орехов, являющейся идеальным сырьём для получения АУ, как раз и заключается в их высокой плотности, поэтому пористая структура карбонизованной скорлупы при медленном проведении низкотемпературной стадии термического разложения характеризуется весьма малым развитием мезо- и макропористости с большим числом относительно равномерно распределённых центров или зародышей образования микропор. В результате, при деликатном активировании карбонизованной скорлупы до обгаров 50-60% преимущественно развиваются микропоры, объём которых может достигать 0,5-0,6 см³/г с характеристической энергией адсорбции $E_0 = 18,82-20,92$ кДж/моль при сумме объёмов мезо- и макропор, не превышающей 0,2 см³/г. Отсутствие в структуре АУ излишних объёмов мезо- и макропор обуславливает высокую

Таблица 3

Физико-химические показатели АУ из УРС

№ п/п	Основа	Δ , г/дм ³	Массовая доля золы, %		Массовая доля железа, %	
			общей	водорастворимой	общего	водорастворимого
1	Оболочка ядер плодов персика	545	4,00	1,30	0,14	91,3
2	Оболочка ядер плодов абрикоса	570	3,70	1,25	0,09	92,0
3	Скорлупа грецкого ореха	410	3,4	1,20	0,12	88,8
4	Скорлупа кедрового ореха	165	3,6	1,80	0,08	87,0

Примечание: Δ – насыпная плотность АУ.

механическую прочность угля [12–15]. В таблице 2 приведены характеристики широко применяемого в мире АУ из скорлупы коксового ореха ряда производителей.

Анализ физико-химических свойств АУ из скорлупы коксовых орехов показывает, что они отвечают всем современным требованиям, предъявляемым к АУ по прочности, зольности и развитию микропор. Это, главным образом, предопределило их широкое применение в самых различных угледсорбционных процессах, особенно в западных странах [16–18].

Однако важно отметить, что данный тип уплотнённого растительного сырья на территории РФ отсутствует. Поэтому проведён широкий поиск альтернативной основы данного растительного сырья.

Нами были исследованы следующие типы отечественного УРС: оболочки ядер плодов абрикоса и персика (Краснодарский край), грецкого ореха (Ростовская область), кедрового ореха (Иркутская область) с целью получения АУ. В таблице 3 приведены физико-химические показатели АУ из данных типов УРС.

Получение АУ из отечественного УРС проводилось в две стадии. На первой стадии исходную оболочку ядер плодов (скорлупу) дробили и высеивали фракцию 1–3 мм, которую подвергали карбонизации в ретортной печи со скоростью подъёма температуры 5–7°С/мин до конечной температуры 450–500°С, и выдерживали при конечной температуре карбонизата в течение 40 мин. Затем на второй стадии реторту переводили в режим активации, которую осуществляли при температуре 850–870°С, при расходе водяного пара 6 кг на 1 кг выгружаемого продукта.

В данном случае скорость подъёма температуры при проведении процесса карбонизации имеет определяющее значение, особенно в зоне основного выделения летучих веществ. Это связано с тем, что при пиролизе (карбонизации) органической массы протекают сложные процессы, которые сопровождаются одновременно протекающими реакциями разложения и конденсации (уплотнения).

Основная стадия термической деструкции заключается, главным образом, в разрушении высокомолекулярных веществ на низкомолекулярные, вследствие отрыва периферийных радикалов и отщепления отдельных групп (карбокисильных и гидрокисильных). В результате удаления боковых цепей образуются свободные валентности у периферийных атомов углерода, которые, соединяясь между собой, образуют высококонденсированное вещество (полукокс или кокс). При быстром проведении данного процесса следует ожидать разрыв органических молекул исходного сырья на значительное число крупных «осколков», в то же время при медленном нагреве отрываются наиболее слабоудерживаемые группы атомов [15].

Основными преимуществами медленного подъёма температуры являются: высокая насыпная плотность и механическая прочность; образование большого количества кристаллитов (зародышей микропор), позволяющих получить в процессе активации высокий объём микропор и супермикропор.

Активирование (активация) также является одной из основных ответственных стадий технологического процесса получения углеродных адсорбентов. При этом важно отметить, что в предложенном способе получения АУ оболочек ядер плодов абрикоса и персика, при обгарах 40–50%, начинает формироваться полимодальная микропористая структура, размер микропор находится в широком диапазоне 0,3–1,5 нм, что позволяет сорбировать вещества с различной молекулярной массой. Этот фактор является важным критерием для выполнения задач настоящего исследования.

В таблице 4 приведены параметры пористой структуры и адсорбционные свойства АУ из различных типов УРС.

Анализ данных о параметрах пористой структуры, представленных в таблице 4, в совокупности с данными о физико-химических и адсорбционных свойствах, полученных АУ показал, что угли на основе оболочек ядер плодов абрикоса и персика по своим

Таблица 4

Характеристика важных технических показателей АУ из УРС

Основа	Обгар, %	Δ, г/дм ³	П, %	Параметры пористой структуры по ТОМЗ					Адсорбционная активность по йоду
				V _Σ , см ³ /г	V _{ми} , см ³ /г	W ₀ , см ³ /г	E ₀ , кДж/моль	X ₀ , нм	
Оболочка ядер плодов персика	40-50	390	94	0,90	0,50	W ₀₁ =0,40 W ₀₂ =0,20	E ₀₁ =19,1 E ₀₂ =10,3	X ₀₁ =0,52 X ₀₂ =0,97	1150
Оболочка ядер плодов абрикоса	40-50	370	85	0,75	0,34	W ₀₁ =0,38 W ₀₂ =0,20	E ₀₁ =19,7 E ₀₂ =11,2	X ₀₁ =0,71 X ₀₂ =1,04	1000
Скорлупа грецкого ореха	40-50	410	88,8	0,83	0,30	0,31	26,6	1,52	670
Скорлупа кедрового ореха	40-50	165	87,0	1,80	0,35	0,36	25,4	1,34	780

Примечание: Δ – насыпная плотность АУ; П – прочность АУ.

Таблица 5

Нейтрализация отрицательного действия остатков гербицидов АУ в вегетационном сосуде

Доза хлорсульфурана, г/га	Доза АУ, кг/га	Масса надземных органов опытных растений, % к контролю			
		Огурцы	Томаты	Свекла	Редис
0,4	0	81	60	2	70
0	25	99	99	93	106
0,4	25	76	76	15	97
0	50	104	104	99	107
0,4	50	82	82	25	101
0	100	109	109	98	113
0,4	100	97	97	58	106

свойствам находятся на одном уровне с АУ на основе скорлупы кокосовых орехов, а по некоторым показателям значительно превосходят серийно выпускаемые на данный момент отечественные угли.

Нами также были проведены экспериментальные исследования по изучению сорбционных свойств АУ из УРС по отношению к одному из типичных гербицидов. Для эксперимента были отобраны АУ из оболочки ядер плодов абрикоса и персика (для целей настоящей работы, именуемые в дальнейшем УРС-ПА). В эксперименте использовались образцы дерново-подзолистой почвы (наиболее характерной для Подмосковья) с опытного поля Всероссийского научно-исследовательского института фитопатологии (ВНИИФ). В качестве тест-растений использовали огурцы, томаты, столовую свёклу и редис.

Образцы почв, просеянные через 5 мм сито, обрабатывали загрязнителем, которым в нашем случае был гербицид хлорсульфуран (ХСФ) в дозе 0,4 г/га. Выбор такого загрязнителя почвы был обусловлен тем, что это типичный представитель гербицидов последнего поколения, обладающий уникальной физиологической активностью, долго сохраняющийся в почве. Контролем служили образцы почвы, не обработанные ХСФ. Перед посевом тест-растений различные дозы АУ УРС-ПА вносили в почву в виде мелкодисперсного по-

рошка с размером частиц <90 мкм. Почвенную смесь тщательно перемешивали и помещали в вегетационные сосуды (парафированные бумажные стаканы), вместимостью 600 г почвы, после чего высевали семена испытуемых тест-растений.

Результаты экспериментальных исследований приведены в таблице 5.

Данные, приведённые в таблице 5, свидетельствуют, что внесение в почву АУ УРС-ПА в дозах до 100 кг/га (если бы его вносили на реальную почву) оказывает благоприятное влияние на рост и развитие тест-растений, выращенных на почве, загрязнённой остатками ХСФ, токсическое действие которого сильнее всего проявилось на столовой свёкле и томатах.

Применение АУ в дозе 100 кг/га полностью снимает эффект токсичности ХСФ для огурцов, томатов и редиса, и особенно ярко это наблюдается на свёкле.

В соответствии с принятой системой тестирования новых гербицидов, а также методами реабилитации почв, загрязнённых их остатками (разработаны ВНИИФ), было установлено, что результаты вегетационных опытов (в сосудах), проведённых по стандартной методике, полностью воспроизводятся в полевых испытаниях [19].

В результате проведённого исследования получены образцы АУ из уплотнённого расти-

тельного сырья и пригодного для проведения мероприятий по реабилитации почв. Установлено, что оптимальной основой для получения АУ с целью применения при восстановлении почв является оболочка ядер плодов персика и абрикоса, ввиду образования при обгарах до 50% полимодальной микропористой структуры, имеющей принципиальное значения для целей настоящей работы. Полученный опытный образец АУ УРС-ПА в дозе 100 кг/га позволяет полностью снять эффект токсичности, что в целом способствует использованию восстановленных почв в хозяйственном обороте.

В настоящее время ведётся разработка технической документации на изготовление опытно-промышленной партии АУ с перспективой организации промышленного производства.

Литература

1. Де-Лазари А.Н. Химическое оружие на фронтах мировой войны 1914-1918 гг. М.: Вузовская книга, 2008. 268 с.
2. Франке З. Химия отравляющих веществ. Т.2. М.: Химия, 1973. –405 с.
3. Александров В.Н., Емельянов В.И. Отравляющие вещества. М.: Воениздат, 1990. 271с.
4. Франке З. Химия отравляющих веществ. Т.1. М.: Химия, 1973. 440 с.
5. Антонов Н.С. Химическое оружие на рубеже двух столетий. М.: Прогресс, 1994. 174 с.
6. Мухин В.М., Дубоносов В.Т., Шмелев С.И., Белоусов В.С. «Адсорбционные процессы в решении проблем защиты окружающей среды». Рига: Институт химии древесины Латвийской АН, 1991. С. 32–36.
7. Мухин В.М., Дубоносов В.Т., Шмелев С.И., Белоусов В.С. Применение активных углей для детоксикации почв, загрязненных остатками пестицидов // Российский химический журнал. 1995. Т. 39. № 6. С. 135–138.
8. Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я. Рекультивация почв с помощью активных углей // Вестник татарского отделения Российской экологической академии. Казань: Изд-во «Экоцентр», 2006. №3 (29). С. 12–13.
9. Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я. Применение углеродных адсорбентов для повышения эффективности сельскохозяйственного производства и получения экологически чистой пищи // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы III международной конференции, 22-24 сентября 2008 г. Белгород: Изд-во «Бел ГУ», 2008. С. 178–179.
10. Мухин В.М., Спиридонов Ю.Я. Защита почв с использованием активных углей // Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии: Материалы 7-ой международной научно-практической конференции. М.: ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2011. С. 23–28.
11. Мухин В.М., Чебыкин В.В., Галкин Е.А. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Номенклатурный каталог. М.: Руда и металлы, 2003. 280 с.
12. Дубинин М.М. Научные основы путей развития производства активных углей (газов, рекуперационных, обесцвечивающих). М. 1976. 46 с.
13. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
14. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592с.
15. Плаченев Т.Г. Технология сорбентов. Ч.1. Активированные угли. Изд.: Ленингр. хим-технолог. ин-та Ленвоенсовета, 1941. 195 с.
16. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989. 512 с.
17. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности // Основы энвайроменталистики. Калуга: Изд. Н. Бочкаревой, 2000. 800 с.
18. Кинле Х, Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. М.: Химия, 1984. 215 с.
19. Спиридонов Ю.Я., Шестаков В.Г., Спиридонова Г.С., Мухин В.М. Эффективный и экологически безопасный способ восстановления плодородия почв, загрязнённых остатками пестицидов и другими поллютантами // Материалы второго всероссийского научно-производственного совещания. Российская Академия сельскохозяйственных наук. Изд.: ВНИИ фитопатологии, 2000. С. 266–273.