

На правах рукописи



КУАССИ БРУ ГИЙОМ

**ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ
ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ ОТХОДОВ ОРЕХА
АНАКАРД ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД
(на примере республики Кот д'Ивуар)**

**Специальность: 05.20.01 – Технологии и средства механизации сельского
хозяйства**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ростов-на-Дону - 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Донской государственный технический университет» (ФГБОУ ВО ДГТУ)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Серпокрылов Николай Сергеевич

Официальные оппоненты: **Ким Аркадий Николаевич**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный архитектурно-
строительный университет», профессор
кафедры «Водопользование и экология»

Юрьев Юрий Юрьевич,
кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Волгоградский
государственный технический
университет», доцент кафедры
«Водоснабжение и водоотведение»

Ведущая организация: ФГБУН «Федеральный
исследовательский центр Южный
научный центр Российской академии
наук»

Защита состоится «29» октября 2019 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 220.057.03, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Рязанский государственный агротехнологический университет имени П. А. Костычева» по адресу: 390044, г. Рязань, ул. Костычева, д.1, зал заседаний диссертационного совета.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО РГАТУ, на сайте: www.rgatu.ru, с авторефератом – на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации www.vak.minobrnauki.gov.ru

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук, доцент



И.А. Юхин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время в Африке около 400 млн. человек не имеют доступа к пригодной для питья воды. Африканская Водная Ассоциация проводит каждые два года Съезд, главная цель которого – разработка методов удаления загрязнений из поверхностных и сточных вод, а также улучшение систем водоснабжения и водоотведения африканских стран с использованием новых технологий для обработки воды.

Большинство населения республики Кот д' Ивуар живет в деревнях и занимается земледелием. Централизованное водоснабжение имеет не более 40 % населения, а водоотведение - менее 10%. Большинство сточных вод в стране в настоящее время сбрасывается непосредственно в окружающую среду, в реки и лагуны, вызывая эвтрофикацию этих водоемов и загрязняя источники водоснабжения. В аграрном секторе преобладают мелкие крестьянские хозяйства с низким уровнем использования агротехники и механизации. В республике выращивается большое количество ореха анакарда (24% всего производства в мире). При переработке в виде отходов производства образуется более миллиона тонн скорлупы ореха анакард (СОА), которая является загрязнителем окружающей среды. Около 4000-5000 тонн ореха анакарда обрабатывается в год на одном из крупнейших заводов по переработке ореха анакарда в городе Димбокро. До настоящего времени СОА применяется только для производства энергии. Однако, как мы знаем из литературных источников, СОА еще не была исследована для приготовления из неё активированного угля (АУ) в качестве адсорбента для очистки воды.

Во многих регионах республики физико-химические показатели поверхностных и подземных вод имеют высокие уровни железа (2,5 мг/л) и марганца (0,9 мг/л) и представляют серьезную опасность для потребления человеком, животными и растениями. Железо приводит к угнетению растений и снижению урожая, не должно превышать 1 мг/дм³, марганец вызывает морфологические изменения у растений (отмирание листьев и стеблей), содержание его не более 0,1 мг/дм³. Требуется их выделение из вод, в т. ч. - с применением АУ из местного сырья, каким могут быть отходы СОА.

Степень разработанности темы. Исследованиям способов очистки вод сорбентами, полученными из растительности, посвящено достаточно много работ российских (Баженов В.И., Бузаева М.В., Вильсон Е.В., Губий И.Г., Долина Л.Ф., Ким А.Н, Клушин В.Н., Мухин В.М., Пономарева Е.Н., Серпокрылов Н.С., Смирнов А.Д., Смоляниченко А.С., Тарасов А.В, Юрьев Ю.Ю. и др.) и зарубежных ученых (Alemayehu A.M., Athéba G.P., Bini Dongui, Drissa Bamba, Didier Robert, Guessan Elogne Zoro, A.V. Prasada Rao, Siva Rao T., Trokourey A., Jean Victor Wéber и др.). В то же время в литературе не

обнаружено публикаций, за исключением автора, по получению и исследованию АУ из СОА для очистки вод.

Цель исследования. Производство АУ из СОА и его использование для удаления ионов $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} из поверхностных, подземных и сточных вод.

Объект исследования: технология и технические решения удаления ионов $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} из вод.

Предмет исследования: процесс удаления ионов $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} из воды с использованием АУ, полученного из СОА.

Методология и методы исследования. В качестве методологической и научной основы для определения свойств и состава материалов использовались электронная микроскопия, рентгеновская инфракрасная спектроскопия и термогравиметрия со статистической обработкой результатов исследований на ПЭВМ по стандартным программам. В качестве теоретической базы приняты фундаментальные законы адсорбции и гидродинамики, а также - научные работы российских и зарубежных специалистов получения активных углей из отходов.

Задачи исследования:

1. Исследование получения АУ из СОА по методу физической активации при различных температурах.
2. Исследование рабочих характеристик полученного АУ для удаления ионов $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} в модельном растворе.
3. Исследование применения порошкообразного и зернистого АУ для очистки хозяйственно - питьевых вод.
4. Исследование получения фильтрующего материала (ФМ) из СОА и его применение в сорбционном фильтре для удаления ионов $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} из воды.
5. Разработка рекомендаций по получению АУ из отходов СОА и применению в водоохраных технологиях.
6. Эколого-экономическая оценка применения полученного нового сорбента в водоохраных технологиях.

Научная новизна результатов исследований заключается в следующем:

1. Установлено, что кипячение СОА, измельченной до фракции 3-6 мм, и ее дальнейшая карбонизация при $800^{\circ}C$, позволяет удалить фенольные и карбоксильные группы из скорлупы.
2. Показано, что при получении АУ из СОА физической активацией, увеличивается удельная поверхность АУ в 4 -6 раз.

3. Показано, что полученный АУ из СОА (фракция $\leq 0,16$ мм) позволяет удалить ионы $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} из воды на 98% в (полученный АУ может служить для удаления ионов $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} из воды по методу "Акти - фло").

4. Установлено, что кинетика адсорбции $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} соответствует модели псевдо-второго порядка.

5. Показано, что полученный АУ из СОА (фракция 0,5-2,5 мм) может служить эффективным фильтрующим материалом (ФМ) в сорбционном фильтре для удаления ионов $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} из воды.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработка операционных технологий получения АУ из СОА методом физической активации при различных температурах.

2. Результаты исследования свойств и рабочих характеристик полученных АУ для удаления ионов $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} из вод.

3. Результаты исследования применения порошкообразного и зернистого АУ для очистки химического стока.

4. Разработка технологий и технических средств для получения зернистого и порошкообразного фильтрующих материалов (ФМ) из СОА и его применения в сорбционном фильтре.

5. Экономика производства АУ из СОА в сравнении с сорбентами из других видов растительности.

Теоретическая значимость работы:

1. Прогнозирование технического прогресса и экологической безопасности при производстве и применении сорбентов из отходов СОА.

2. Разработана методика для проведения численного эксперимента, позволяющего удалить $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} на АУ из СОА.

3. Математически адсорбция $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} из вод на полученных АУ описывается моделью кинетики псевдо-второго порядка (модель Хо и Маккея).

Практическая значимость работы:

1. Впервые обоснованы использование отходов СОА для получения АУ и технологическая последовательность обработки СОА физико-химическими и термическими методами.

2. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) степень графитации, межплоскостное расстояние и размеры кристаллитов полученного АУ изменяются незначительно и характерны для неграфитированного аморфного материала.

3. Получен вид АУ из СОА для извлечения $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} из водных растворов и сточных вод. Разработан способ и создана опытно-промышленная установка для получения нового типа АУ.

4. Разработаны рекомендации и предложена методика расчета по применению СОА в водоохраных технологиях.

Реализация результатов исследований. Экспериментальная часть работы выполнена в лаборатории кафедры «Водоснабжение и водоотведение» ДГТУ, в испытательном центре АО «НИИГрафит» (г. Москва), в аккредитованной лаборатории очистных сооружений машиностроительного завода ОАО «Ростсельмаш». Разработана и принята ко внедрению схема реконструкции системы очистки питьевой воды г. Димбокро компанией по водоснабжению: «Société de Distribution d'Eau de la Côte d'Ivoire (SODECI)» (Республика Кот д'Ивуар).

Достоверность результатов исследования. Экспериментальные данные получены с применением современных сертифицированных приборов по аттестованным методикам выполнения измерений. Исследование проводилось в аккредитованных лабораториях: испытательный центр АО «НИИГрафит» (г. Москва), завод ОАО «Ростсельмаш» (г. Ростов-на-Дону) и лаборатория ДГТУ.

Апробация результатов работы: Основные результаты работы докладывались на научно-технических конференциях ДГТУ 2015 - 2019 гг.; IX Международной научно-практической конференции «Техновод-2016» (г. Ростов-на - Дону, 2016 г.).

Личное участие соискателя в получении результатов. Личный вклад автора состоит в изучении и анализе литературных данных, в формулировке и постановке задач исследований, в проведении лабораторных и опытно-промышленных исследований, в получении, обработке и анализе результатов, в формировании выводов, в разработке предложений и технических решений по повышению эффективности удаления $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} и внедрении в практику разработанных технологий и технических решений, в написании научных статей.

Публикации: По теме диссертационной работы опубликовано 5 научных статей, из них 3 ВАК, 1 SCOPUS, 1 РИНЦ.

Структура и объем диссертации: Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, библиографического списка и приложений. Работа имеет общий объем 164 страницы основного текста, содержит 29 таблиц, 37 рисунков, 189 источников литературы и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрывается актуальность проблемы, обосновывается необходимость использовать региональные отходы для очистки вод, сформулированы цель и задачи исследований, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены особенности системы водоснабжения и водоотведения населенных мест и аграрных территорий республики Кот-д'Ивуар, имеющих преимущественно сельскохозяйственную производственную деятельность, на примере коммуны Димбокро. В г. Димбокро находится один из крупнейших заводов по переработке ореха анакарда в республике. Отработанная скорлупа ореха, является важной проблемой загрязнения окружающей природной среды. Физико-химические показатели вод реки Н'Зи и подземных вод коммуны не представляют опасности для потребления человеком в сухой период года. Однако, в дождливый период относительно высокие уровни $Fe_{\text{общ}}$ (2,5 мг/л) и Mn^{2+} (0,9 мг/л) зарегистрированы во многих населенных пунктах республики и являются серьезной проблемой, что требует ее решения для безопасного употребления воды в быту и сельском хозяйстве, в т. ч. с применением АУ из местного сырья в виде СОА.

Во второй главе дан обзор литературы и изложены теоретические основы получения АУ из отходов растительности. Показаны области применения АУ, особенно в водообработке для удаления ионов $Fe_{\text{общ}}$ и Mn^{2+} . Проанализированы типы растительного сырья для получения АУ, их технологические параметры, а также механизмы адсорбции. Рассмотрены физические факторы и химические свойства, которые влияют на рабочие характеристики АУ в процессе их получения и применения.

В третьей главе изложены методики проведения и контроля экспериментальных исследований. Приведены взаимообуславливающие этапы получения АУ (рис. 1): **1 этап** - подготовка СОА: промывка 3 - 4 раза в воде для удаления примесей и пыли, далее - сушка при комнатной температуре в течение 24 часов и дробление до фракции 3-6мм. Поскольку СОА содержит маслянистые вещества (фенольные, карбоксильные, карбонильные), то для их извлечения применяли метод термообработки скорлупы в воде (85 - 95 °С); сухая масса СОА после первого этапа составила 54 %. **2 этап** - карбонизация: термическая обработка без доступа воздуха при температуре 800 °С в электропечи СНОЛ10/11 в течение 10-20 минут, скорость нагрева составляла около 20 °С/мин; полученный карбонизат СОА измельчали и рассеивали на фракции 1-2,5 мм (далее обозначим У800). **3 этап** - физическая активация: выполняли на экспериментальной лабораторной установке, состоящей из печи и котла для выработки пара (водяной пар H_2O); температуру активации варьировали от 400 до 700°С, время активации было принято 30 мин.; использовали карбонизат СОА (1-2,5 мм), из которого получили АУ при температуре активации 400, 600 и 700 °С (обозначены, соответственно, АУ400, АУ600 и АУ700); полученный материал АУ фракции 1-2,5мм, измельчали и

рассеивали до фракции $\leq 0,16$ мм. Технологическая схема получения АУ из СОА представлена на рисунке 1.

Контроль процесса: в АО «НИИГрафит» (г. Москва) проведены: исследования функциональных групп (фенольные, карбоксильные, карбонильные) для У800 при температуре 22 °С, с использованием электронных весов ViBra (Япония), иономера АНИОН 7010; содержание углерода, азота и водорода определяли при температуре 19 °С на анализаторе EUROEA 3000 (Италия), электронные весы Sartorius CP-2P (Германия), ViBra; содержание элементов определяли на анализаторе - спектрографе ДФС-8, сопряженным с фотоэлектронной кассетой ФЭК-6/3648/БМЗ и ПК, использовали программу SM2008, весы торсионные типа ВТ, удельную поверхность ($S_{БЭТ}$), изотермы адсорбции-десорбции и пористости образцов определяли по низкотемпературной Advanced System Care, фирмы Bruker (Германия). Насыпную плотность, прочность адсорбции азота определяли на приборе ASAP 2020 фирмы «Micromeritics» (США), РФА характеристики углеродных материалов - на порошковом дифрактометре D8 и химическую стойкость определяли по ГОСТу 16190-70 в лаборатории ДГТУ.

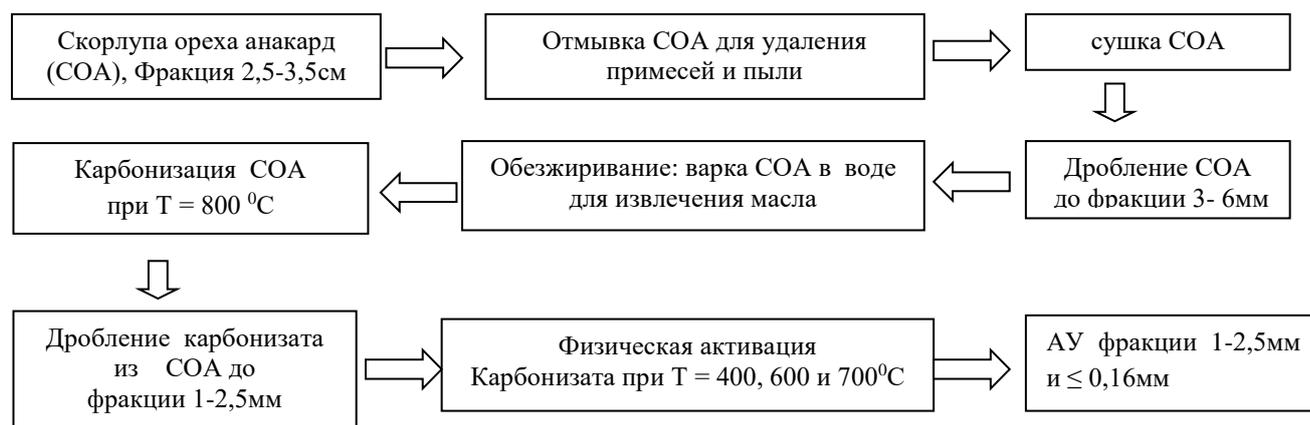


Рисунок 1 - Технологическая схема получения АУ из СОА

Исследование применения полученных АУ (АУ400, АУ600 и АУ700) для удаления ионов $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} осуществляли в модельном растворе и химическом стоке в лабораторных и опытно-промышленных условиях. Обработку результатов исследований вели по формулам (1 - 5). Эффективность (\mathcal{E} , %) удаления $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} и адсорбцию (Q_t , мг/г) вычисляли по (1) и (2) соответственно:

$$\mathcal{E} = (C_0 - C_{очистка}) / C_0 * 100\% \quad (1); \quad Q_t = (C_0 - C_t) * V / M \quad (2),$$
 где C_0 - исходная концентрация $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} до очистки в воде, мг/дм³, и $C_{очистка}$ - после; Q_t - адсорбция в момент времени t , мг/г; V - объем приливаемой к сорбенту воды, л; C_0 и C_t - начальная и конечная концентрация вещества в момент времени t , мг/л; M - масса АУ, г.

Описание процесса адсорбции вели по уравнениям псевдо-первого порядка (модель Лагергрена), псевдо-второго порядка (модель Хо и Маккея) и модели Морриса-Вебера, (3), (4) и (5), соответственно:

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - \frac{K_1}{2,303} * t \quad (3), \quad \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} * t \quad (4), \quad Q_t = K_d * t^{1/2} + C_d \quad (5),$$

где: Q_e -адсорбция при достижении адсорбционного равновесия, мг/г; K_1 -константа скорости псевдо-первого порядка, мин⁻¹; $\text{Log}(Q_e - Q_t) = f(t)$ позволяет определить кинетические параметры адсорбции для формулы (3); K_2 - константа скорости адсорбции псевдо-второго порядка, г/мг.мин и график $t/Q = f(t)$ позволяют определить кинетические параметры для формулы (4); K_d - константа скорости диффузии, мг/г.мин^{-1/2}; C_d -параметр, связанный с толщиной пограничного слоя, мг/г, и график $Q_t = f(t^{1/2})$ позволяют определить кинетические параметры процесса для формулы (5).

В модельном растворе, имитирующем поверхностные воды и подземные воды коммуны Димбокро, исходная концентрация равна $Fe_{\text{общ}} = 2,5$ мг/л и $Mn^{2+} = 1$ мг/ дм³. Модельный раствор готовили на дистиллированной воде с введением расчетной массы сульфата железа(II) - $FeSO_4 * 7H_2O$ и марганца(II) - $MnSO_4 * H_2O$. рН полученного раствора устанавливали между 7-8 с использованием гидроксида калия. В колбу, содержащую модельный раствор объемом 0,5 л, добавили 0,25 г АУ400 (фракция $\leq 0,16$ мм) и перемешивали на магнитной мешалке (150 мин⁻¹). Каждые 30 минут осветленную жидкость отфильтровывали и в фильтрате определяли концентрации $Fe_{\text{общ}}$ и Mn^{2+} . Аналогично, проводили эксперимент для АУ600 и АУ700.

В химическом стоке в ходе работы было исследовано применение АУ700 (фракция $\leq 0,16$ мм) для удаления $Fe_{\text{общ}}$ (табл. 1).

Таблица 1. Состав химического стока завода ОАО «Ростсельмаш»

Показатели	Ед. измерения	Концентрации сточных вод	
		средние	максимальные
Температура	°С	20	22
Взвешенные вещества	мг/дм ³	530	939
рН	-	8,52	11,4
Fe^{2+}	мг/ дм ³	5,88	19,3
Cl^-	мг/ дм ³	300	460
SO_4^{2-}	мг/ дм ³	492	730

Исследование удаления $Fe_{\text{общ}}$ из химстока проводили в трехкратной повторности по следующей методике: **1**- отбор 10 л проб химстока из приемной камеры очистных сооружений машиностроительного завода, разлив пробы по 1 л в 10 лабораторных стаканов; **2** - добавление 0,5 г АУ700 в каждый стакан; **3** - перемешивание проб с помощью флокулятора с

установленной скоростью 45 мин⁻¹ в течение 20 мин.; **4** - отстаивание жидкости в стаканах в течение 30-300 мин.; **5** – фильтрование отстоянной жидкости через бумажный фильтр; **6** - определение в фильтрате концентрации Fe_{общ}.

Получение фильтрующего материала (ФМ) для определения возможности использования его в качестве зернистой загрузки сорбционных фильтров очистки вод, в соответствии с ГОСТ Р 51641-2000, и испытания ФМ фракцией 1,0-2,5 мм на механическую прочность и химическую стойкость.

Эквивалентный диаметр зёрен ($d_{э}$, мм) и коэффициент неоднородности (K_H) определены с помощью ситового анализа по (6) и (7), соответственно:

$$d_{э} = 100 / \sum_{i=1}^n P_i / d_k \quad (6), \quad K_H = d_{80} / d_{10} \quad (7),$$

где: P_i – массовая доля АУ из СОА,

оставшаяся на сите диаметром d_k мм; n – число сит = 6; d_{80} и d_{10} диаметры зерен, мм, соответствующие калибрам сит, через которые просеивается 80% и 10%; K_H по нормам РФ не более 2.

Изучение сорбции в динамических условиях проводились по методике Трусовой В. В. Использование полученного АУ: в колонку помещали 10 г АУ из СОА (фракция 1-2,5 мм); высота слоя 0,13 м, сорбционный объем – 26 см³; удельная нагрузка (УН) = 20–25 ч⁻¹. Скорость фильтрования 1,3–1,6 м/ч. Динамическая сорбционная емкость (ДОЕ) определяется по формуле (8):

$$ДОЕ = (V_r * C) / M \quad (8),$$

где: V_r – объем чистого раствора, вышедшего из колонки от начала опыта до появления растворенного вещества, л; C – равновесная концентрация раствора, мг/дм³; M – масса АУ из СОА, г.

Четвертая глава посвящена обсуждению и интерпретации полученных АУ из СОА и результатам их применения для удаления Fe_{общ} и Mn²⁺ из модельного раствора и химстока.

Показатели функциональных групп (фенольные, карбоксильные, карбонильные) карбонизата (У800) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики функциональных групп при обработке У800

Характеристика материала	Сумма карбоксильных и фенольных групп, мг-экв/г	Карбоксильные группы, мг-экв/г	Карбонильные группы, мг-экв/г
У800	0,00	0	0,8

Карбонизат (табл. 2) У800 не содержит фенольные и карбоксильные группы, но малое количество карбонильных групп (0,8 мг-экв/г) придает исследуемому материалу слабые основные свойства. Следовательно, метод варки СОА, затем карбонизации СОА при 800 °С позволяют почти полностью удалять фенольные, карбоксильные и карбонильные соединения (кислоты), изменяя первоначальную структуру материала.

Результаты химического состава карбонизата (У800) и АУ400, АУ600 и АУ700 показали: массовая доля С находится от 79,7 до 82,40%; N₂ и H₂ - от 1,2 до 1,9 %. Содержание остальных элементов (Al, B, Fe, Si, Mg, Ca, Co, Cr, Mo, Ti, Mn, Cu, Cd, Ni, Pd, V) находится на уровне примесей от 1·10⁻⁵ до 3,3·10⁻² %, что дает основание рекомендовать полученный АУ к применению в качестве АУ для очистки вод.

Показатели рН, зольности и удельной поверхности (S_{БЭТ}) приведены в табл. 3.

Содержание золы в У800 и в АУ400, АУ600 и АУ700 находится в интервале от 5,66 до 7,31% (табл. 3), что соответствует ГОСТ 4453-74 (<10%) на сорбенты для очистки воды. S_{БЭТ} соответствует по ГОСТ 6217-74 для адсорбции из водных сред в фильтровальных установках. рН карбонизата (У800) и полученных АУ (АУ400, АУ600, АУ700) изменяется незначительно (10,5-11,01).

Таблица 3. Характеристики рН, зольности и S_{БЭТ} У800, АУ400, АУ600, АУ700

Характеристика материала	рН	Зольность, %	Удельная поверхность, S _{БЭТ} , м ² /г
У800	10, 5	6, 60	3,56±0,18
АУ400	10,52	5,66	45,3±1,3
АУ600	11,01	6,29	165,7±4,6
АУ700	10,99	7,31	316,6±11,0

Результаты исследования адсорбции-десорбции, пористости и насыпной плотности показали, что исходный карбонизат У800 - малопористое вещество. Его изотерма адсорбции-десорбции азота (рис. 2 (а)) относится к 4 типу изотерм по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДДТ). На адсорбционной ветви наблюдается медленный рост значений удельной сорбции (V_{адс}) с увеличением относительного показателя р/р₀, а в области давлений азота, близких к давлению насыщения, адсорбция резко возрастает. Петля гистерезиса указывает на наличие мезопор (поры размером 2 - 50 нм), в которых происходит необратимая капиллярная конденсация. В рассматриваемой изотерме петля гистерезиса соответствует типу В и характерна для материалов со щелевидной формой пор. Изотермы адсорбции азота на карбонизате СОА после активации имеют вид (рис. 2(б)), характерный для физической адсорбции микропористыми телами (1 тип изотермы: изотерма Ленгмюра) по вышеуказанной классификации и отличаются друг от друга количеством адсорбированного вещества. На изотермах наблюдается крутой подъем при низких относительных давлениях (менее 0,03) и наличие почти

горизонтального плато, свидетельствующего о заполнении микропор адсорбентом (азотом).

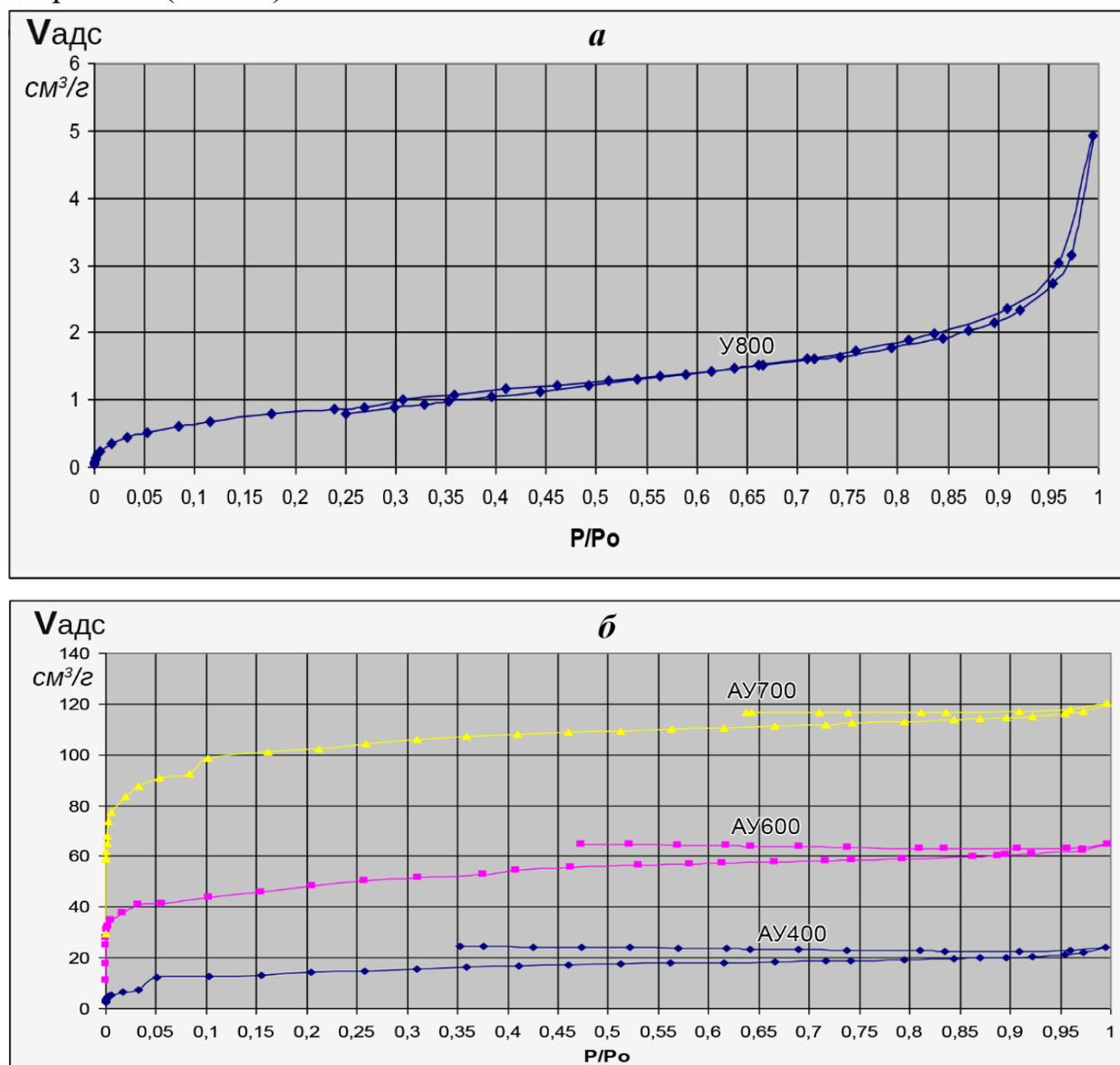


Рисунок 2 - Изотермы адсорбции–десорбции азота карбонизата У800 (а) и углей АУ400, АУ600 и АУ700 (б)

Наличие небольшого гистерезиса может говорить о частичном разрушении структуры материала в процессе адсорбции. Увеличение температуры активации исходного У800 способствует развитию микропористой структуры.

Характеристики пористой структуры АУ показывают (табл. 4), что заметно возрастает общий объем пор, при этом доля микропор при увеличении температуры активации возрастает с 34% для АУ400 до 73-76% для АУ600 и АУ700. Вероятнее всего, это соотношение является предельным. Микропоры имеют высокое соотношение $S_{БЭТ}$ к объему и, следовательно, вносят наибольший вклад в значение измеряемой $S_{БЭТ}$ рассматриваемых АУ.

Преобладающий размер микропор АУ остается практически одинаковым, однако объем их существенно возрастает с увеличением температуры активации. Таким образом, варьируя режимы активации для одного и того же исходного карбонизата, можно получать материал с контролируемым соотношением пор с разным размером. Насыпная плотность находится в интервале: 268-271г/дм³, изменяется незначительно (0,73%).

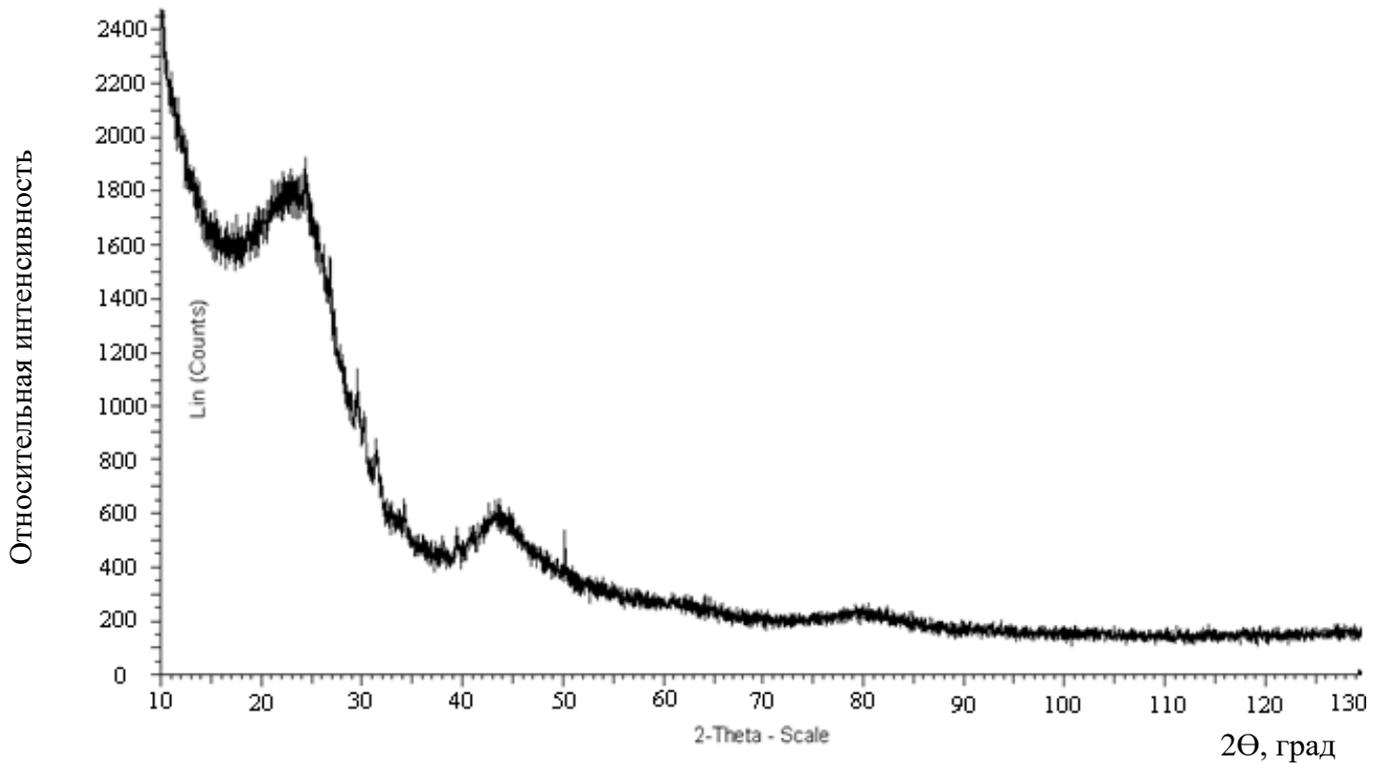
Таблица 4. Характеристики пористой структуры и насыпной плотности У800, АУ400, АУ600 и АУ700

Характеристика материала	Суммарный объем мезо- и микропор менее 480 Å, см ³ /г	Средний диаметр мезопор, Å	Общий объем пор микропор менее 20Å, см ³ /г	Средний диаметр микропор, Å	Насыпная плотность, г/дм ³
У800	0,0047	94	0,0008	5,01	271
АУ400	0,035	42	0,012	3,9	271
АУ600	0,098	35	0,072	3,5	265
АУ700	0,183	39	0,140	3,4	268

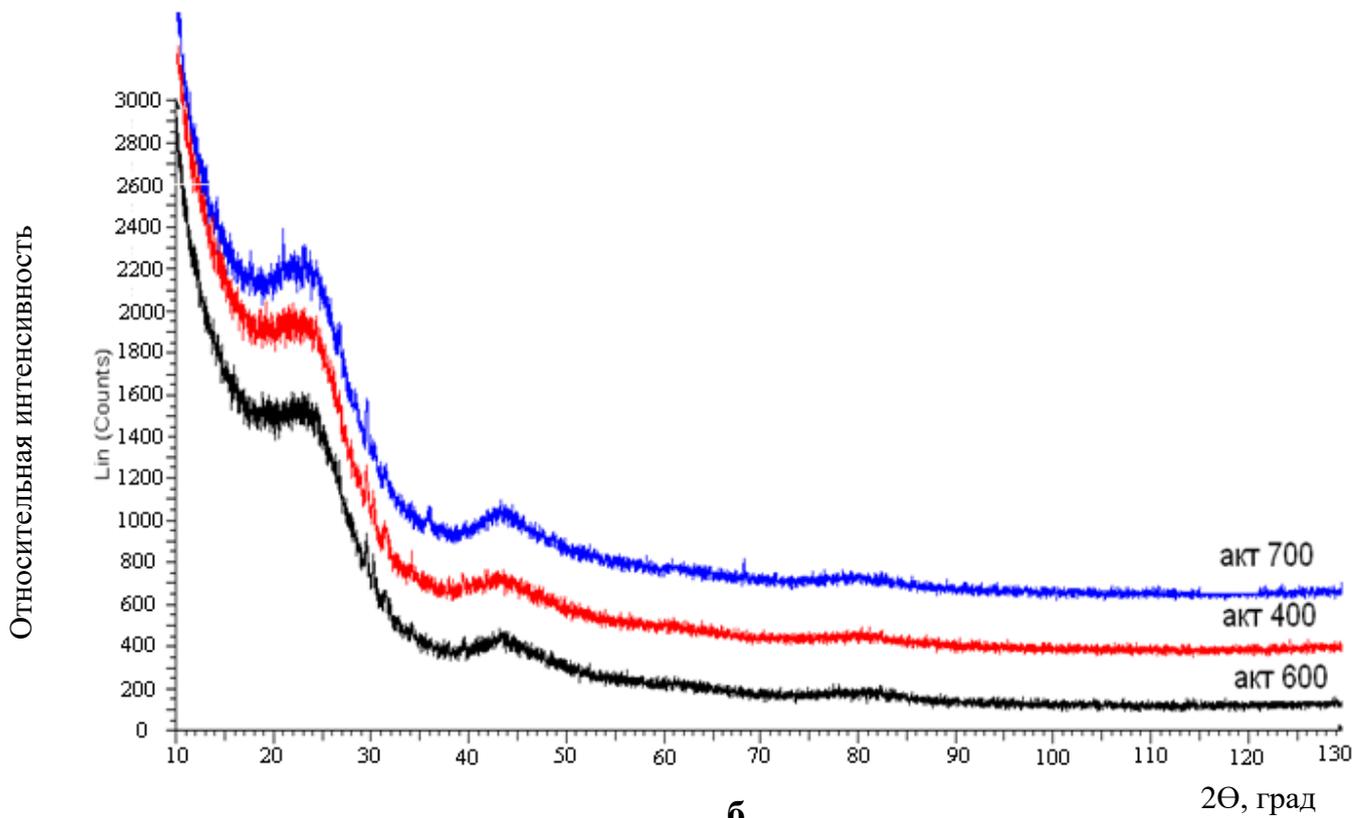
Результаты РФА (рис. 3) показывают на дифрактограммах размытый рефлекс ($2\theta \approx 24^\circ$) фазы аморфного углерода и рефлексы малой интенсивности неизвестных кристаллических фаз. Как исходный карбонизат У800, так и активированные угли АУ400, АУ600 и АУ700 представляют собой неграфитированный аморфный углеродный материал с очень большими межплоскостными расстояниями - $d_{002} = 3,951-3,965 \text{ Å}$; степень графитации - $g < 0\%$; размер кристаллитов $L=0,8-0,9\text{нм}$.

Результаты применения полученных АУ для удаления $\text{Fe}_{\text{общ}}$ и Mn^{2+} из модельного раствора показывают, что для АУ400 эффективность удаления $\text{Fe}_{\text{общ}}$ больше 96,60% после 240 мин.; остаточная $\text{Fe}_{\text{общ}} = 0,28 \text{ мг/л}$ соответствует нормам питьевой воды (0,3 мг/дм³), но не соответствует ПДК сброса в городскую сеть (0,1мг/л). Аналогичные выводы могут быть сделаны и для АУ600. В то же время для АУ700, Э,% удаления $\text{Fe}_{\text{общ}}$ больше 98,80 % после 90 мин. отстаивания; после 90 мин. $\text{Fe}_{\text{общ}} = 0,03 \text{ мг/дм}^3$ соответствует нормам питьевой воды и ПДК сброса в городскую сеть водоотведения.

800



а



б

Рисунок 3 - Рентгенофазовый анализ карбонизата -У800 (**а**) и АУ- АУ400, АУ600 и АУ700

При удалении Mn^{2+} из воды - АУ400, АУ600 и АУ700 обеспечивают Э,% удаления Mn^{2+} , соответствующее нормам питьевой воды. Таким образом, для

одновременного удаления $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} до нормы питьевой воды и ПДК сброса в городскую сеть рекомендуется применять АУ700 (210 мин.; $\Xi = 98,80\%$).

Проанализированы данные (рис.4) адсорбции (Q_t , мг/г) $Fe_{общ}$: для АУ400 с увеличением времени адсорбция возрастает (0 - 4,44 мг/г) до 240 мин., после 240 мин, $Q_t = 4,48$ мг/г достигается равновесие; для АУ600 и АУ700, получены аналогичные показатели.

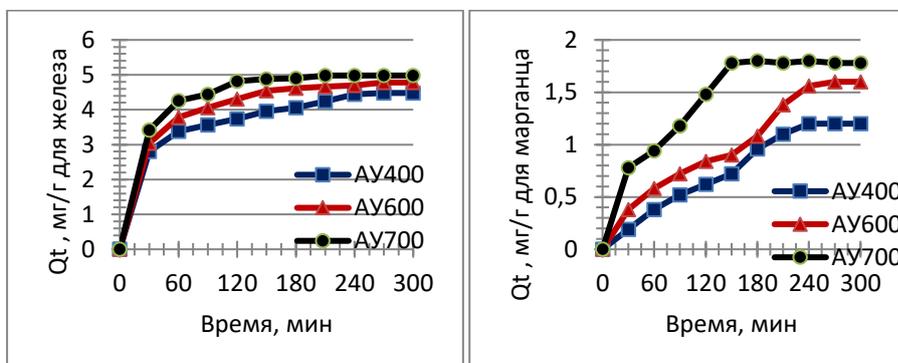


Рисунок 4 - Адсорбция (Q_t , мг/г) $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} во времени в модельном растворе

Проанализированы данные (рис. 4) адсорбции Mn^{2+} : для АУ400, с увеличением времени адсорбция Mn^{2+} возрастает (0 - 1,1 мг/г) до 210 мин., после 210 мин, $Q_t = 1,2$ мг/г достигается равновесие; для АУ600 - $Q_t = 1,6$ мг/г; для АУ700 - $Q_t = 1,78$ мг/г

Результаты кинетики адсорбции ионов $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} в модельном растворе, проанализировали на 3-х теоретических моделях: 1) псевдо-первого порядка, недостаточно строго описывает кинетику адсорбции $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} , о чем свидетельствуют сравнительно невысокие коэффициенты корреляции (R^2) полученные при обработке кинетических кривых в координатах $\text{Log}(Q_e - Q_t) = f(t)$: $R^2 = 0,82 - 0,88$ для АУ400; $R^2 = 0,73 - 0,97$ для АУ600 и $R^2 = 0,91 - 0,96$ для АУ700. 2) псевдо-второго порядка достаточно строго описывает кинетику сорбции $Fe_{общ}$ ($R^2 = 0,99$ для АУ400, АУ600 и АУ700). Однако, эта модель недостаточно строго описывает кинетику сорбции Mn^{2+} , имея невысокие показатели $R^2 = 0,720 - 0,84$ для АУ400, АУ600 и АУ700. 3) Модель внутрипористой диффузии представляет двойную линейность, первая из которой представляет стадию мгновенной адсорбции или адсорбции на наружной поверхности, а вторая - стадию прогрессивной адсорбции или внутривещичной диффузии, т. е. характеризует стадию ограничения механизма адсорбции. Для адсорбции железа константа скорости диффузии ($K_d = 0,15$ для АУ400; $K_d = 0,169$ для АУ600; $K_d = 0,183$ для АУ700) на первом этапе выше, чем на втором - ($K_d = 0,022$ для АУ400; $K_d = 0,066$ для АУ600; $K_d = 0,016$ для АУ700).

Железо сначала поглощается внешней поверхностью, так что скорость адсорбции очень высока. Как только внешняя поверхность полностью

насыщена, железо диффундирует во внутренние поры внутри частиц и, наконец, адсорбируется внутренней поверхностью адсорбента; аналогичная закономерность наблюдается и при сорбции марганца.

Результаты применения полученного АУ700 (фракция $\leq 0,16\text{мм}$) для удаления $\text{Fe}_{\text{общ}}$ из химического стока (исходная концентрация $\text{Fe}_{\text{общ}} = 5,15\text{мг/л}$; $\text{pH}=8-9$) на заводе ОАО «Ростсельмаш» показывают достаточно высокую эффективность нового сорбента (рис. 5): после 120 мин. эффективность удаления $\text{Fe}_{\text{общ}}$ более 94 %, остаточное содержание $\text{Fe}_{\text{общ}} = 0,29\text{ мг/дм}^3$ соответствует норме питьевой воды ($0,3\text{мг/л}$) при времени обработки до 180 мин. После 180 мин. $\text{Fe}_{\text{общ}} = 0,08\text{ мг/дм}^3$ соответствует ПДК сброса в городскую сеть водоотведения ($0,1\text{мг/ дм}^3$), $\text{Э} = 98,44\%$. Анализ адсорбции (Q_t , мг/г) $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в химическом стоке показывает: с увеличением времени контакта (30-240 мин), Q_t (от 8,20 до 10,14 мг/г) возрастает до 240 мин., после 240 мин Q_t (10,16 мг/г) достигается равновесие.

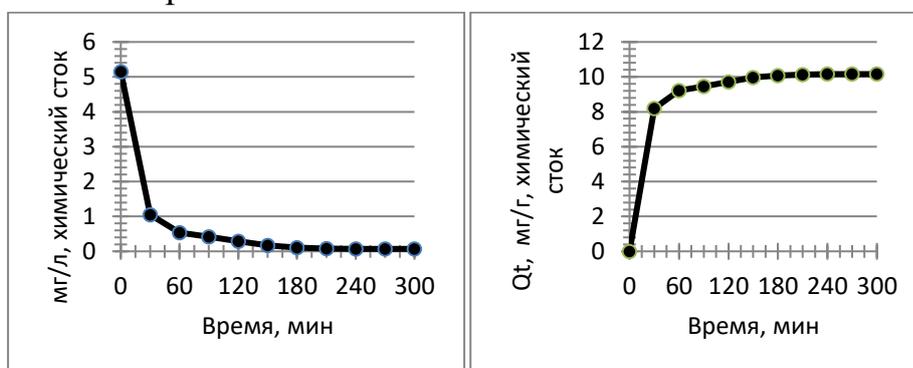


Рисунок 5. Удаление и адсорбция (Q_t , мг/г) $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в зависимости от времени в химическом стоке ($5,15\text{мг/л}$) на заводе ОАО «Ростсельмаш».

Результаты исследования адсорбции $\text{Fe}_{\text{общ}}$ в химическом стоке показывали, что кинетика псевдо-первого порядка недостаточно строго описывает кинетику адсорбции $\text{Fe}_{\text{общ}}$, о чем свидетельствуют сравнительно невысокие R^2 , полученные при обработке кривых в координатах $R^2 = 0,756$ для $\text{Log}(Q_e - Q_t)$. Однако модель кинетики псевдо-второго порядка достаточно строго описывает кинетику адсорбции $\text{Fe}_{\text{общ}}$, на что указывают сравнительно высокие R^2 , полученные при обработке кинетических кривых в координатах $Q_e = f(t/Q)$: $R^2 = 0,999$. Модель внутрипористой диффузии представляет двойную линейность, константы скорости диффузии, полученные при обработке кинетических кривых в координатах $Q_t = f(t^{1/2})$ на первом этапе ($K_d = 0,246$) выше, чем на втором этапе ($K_d = 0,018$).

Значения кинетических параметров адсорбции $\text{Fe}_{\text{общ}}$ на АУ700 в химическом стоке $Q_{\text{th}} = 10,52\text{ мг/г}$ - теоретическая величина и $Q_e = 10,16\text{ мг/г}$ - экспериментальная величина. Таким образом, можно сделать вывод, что

кинетика адсорбции $Fe_{общ}$ на АУ400, АУ600 и АУ700 описывается моделью кинетики псевдо-второго порядка.

Результаты исследования получения ФМ. В работе использован полученный АУ700, так как он имеет большую эффективность. Измельчаемость - 2,6% (норма - не более 4%), истираемость - 0,32% (норма - не более 0,5%) соответствуют ГОСТ Р51641-2000. Химическая стойкость АУ700 составила, мг/дм³: прирост окисляемости - 2,9 (норма - не более 10); прирост массовой концентрации кремниевой кислоты - 2,8 (норма - не более 10); прирост сухого остатка - 5,1 (норма - не более 20); прирост суммарной массовой концентрации алюминия и железа в пересчете на оксиды - 0,09 (норма - не более 2); по химической стойкости АУ700 соответствует ГОСТР51641-2000. Результаты ситового анализа гранулометрического состава АУ700 позволили установить $d_{90}=1.2$ мм, $K_H=1,5$ Таким образом, АУ700 из СОА соответствует требованиям ГОСТу РФ, предъявляемым к ФМ, и рекомендуется к практическому использованию в очистке вод в качестве загрузки сорбционных фильтров.

Результаты исследований применения АУ700 (фракция 1.0-2,5 мм) в качестве ФМ для удаления $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} сорбцией в режиме фильтрования через АУ700 позволили определить ДОЕ (табл. 5).

Таблица 5. Показатели ДОЕ АУ700 (фракция 1,0-2,5 мм) для удаления $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} из воды (модельный раствор, содержащий $Fe_{общ}$ и Mn^{2+})

АУ	Исходная концентрация $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} в воде, мг/дм ³		Объем воды, л	УН	ДОЕ, мг/г
АУ700	$Fe_{общ}$	2,5	63	2423	15,75
	Mn	1	56	2154	5,6

Полученные параметры ДОЕ рекомендуется использовать в расчетах установок по очистке вод сорбцией в режиме фильтрования (8 – 11):

$$V_{АУ700} = h_{АУ700} * S_{\phi} \quad (8);$$

$$M_{АУ700} = V_{АУ700} * \rho_H \quad (9);$$

$$T_{АУ700} = (ДОЕ * M_{АУ700} * n) / (C_0 * Q) \quad (10)$$

$$P = M_{АУ} * n * (t / T_{АУ700}) \quad (11),$$

где: $V_{АУ700}$ - объем АУ700 в сорбционном фильтре, м³; $h_{АУ700}$ - высота загрузки АУ700, м; S_{ϕ} - площадь фильтра, м²; $M_{АУ700}$ - масса АУ700 для загрузки в фильтр, кг; ρ_H - насыпная плотность АУ700, кг/м³; $T_{АУ700}$ - время действия АУ700 для удаления $Fe_{общ}$ или Mn^{2+} , ч; n - число рабочих фильтров; C_0 - исходная концентрация $Fe_{общ}$ или Mn^{2+} в воде, г/м³; Q - расход воды, м³ /час; P - расход АУ700 на год; t - годовой период рабочего времени, час, при работе фильтра 24 час/сут.

На основе установленных экспериментальных результатов и расчетных зависимостей предложены технология и устройства для очистки вод из

скважины с использованием АУ700, которые в настоящее время внедряются в коммуне Димбокро республики Кот д' Ивуар.

Технические параметры установки очистки вод: расход воды 107 м³/сут (4,5 м³/час). Из скважины вода насосом подается в резервуар - усреднитель объемом 15 м³ (*h x b x l*: 2,2 x 2 x 3,5 м), откуда насосом с датчиком давления подается в сорбционный фильтр внутренним диаметром -1 м, высотой-2,5м, высота слоя загрузки - 1,6 м, размер фракций 0,8 - 2,5 мм, объем – 1,3 м³; поддерживающий слой: щебень фракцией 15 - 25 мм, высотой 0,3 м. Фильтрация ведется сверху вниз через неподвижный слой загрузки со скоростью -5,7 м/ч. Предусмотрена обратная промывка загрузки очищенной водой в течение 6- 8 минут, при повышении давления на входе в фильтр на 0,1 - 0,12 МПа. Очищенная вода поступает в резервуар чистой воды объемом 12 м³ (2,2 x 2 x 2,7 м), куда для обеззараживания также вводится гипохлорит натрия дозой 3,0 мг/дм³. Далее насосом с реле уровня вода подается в водонапорную башню объемом 10 м³, высотой 14 м, откуда поступает потребителям.

Масса АУ700 в год при одновременном удалении Fe_{общ} и Mn²⁺ составляет 6973 кг в год, при круглосуточном режиме работы установки, замена сорбента производится через 10 сут. Отработанный сорбент утилизируется в качестве удобрения в сельском хозяйстве.

В пятой главе приведена эколого-экономическая оценка применения АУ из СОА в водоохраных технологиях, разработаны рекомендации и изложена методика расчета. Показана экономичность нового АУ: себестоимость производства АУ из СОА равна 39 руб/кг, что в 8 раз меньше, чем АУ, продаваемый на рынке (315 руб/кг). Использование отходов СОА для производства АУ (918 т в год) снижает количество сельскохозяйственных отходов на 1 632 т в год.

Заключение

В результате получения и изучения свойств нового типа АУ из отходов СОА обоснована перспективность его применения для очистки вод от Fe_{общ} и Mn²⁺, и при этом установлено.

1. Выявлена возможность использования отходов СОА для производства АУ и обоснованы технологическая последовательность и конструкции устройств обработки СОА физико-химическими и термическими методами.

2. Установлен физико-химический состав и технологические характеристики полученных АУ из СОА, значения которых находятся в рамках ГОСТ РФ на активированные угли.

3. Процесс адсорбции ионов Fe_{общ} и Mn²⁺ полученными АУ описывается моделью кинетики псевдо-второго порядка (модель Хо и Маккея).

4. Экспериментально установлено, что АУ из СОА (фракция 1,0-2,5 мм) является эффективным фильтрующим материалом в сорбционном фильтре для удаления ионов $Fe_{общ}$ и Mn^{2+} при очистке хозяйственно - питьевых вод, вод для полива сельскохозяйственных угодий и химстока промпредприятий.

Отработанный АУ рекомендуется к применению в качестве удобрения

5. Разработаны рекомендации и предложена методика расчета по применению АУ из СОА в водоохраных технологиях, принятых к внедрению в республике Кот д' Ивуар.

6. Показано, что себестоимость производства АУ из СОА меньше в 8 раз, чем стоимость на мировом рынке АУ из других видов растительности.

Рекомендации производству

На основании полученных результатов можно рекомендовать организовать промышленное производство АУ из СОА, что экономически целесообразно и повышает экологическую безопасность за счет утилизации сельскохозяйственных отходов.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В перспективе необходимо проведение дополнительной серии экспериментов с увеличением температуры активации (до 1000 °С) для установления соответствующих характеристик пористой структуры АУ из СОА.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ:

- в изданиях перечня ВАК:

1. Куасси Б. Г., Серпокровлов Н. С., Яковлева. Анализ процессов флокуляции при очистке природных вод в сухой и мокрый периоды год в странах западной Африки; Вода: Химия и Экология № 2, февраль 2015. С. 77–81.

2. Куасси Б. Г., Серпокровлов Н. С., Смоляниченко А. С., Куадио Ф-Э.; Удаление тяжелых металлов из промышленных сточных вод путем применения сорбента из скорлупы ореха анакард; Инженерный вестник Дона, №1 (2018); ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2018/4759.

3. Куасси Б. Г., Серпокровлов Н. С., Смоляниченко А. С., Чеблакова Е. Г., Горина В. А. Получение активированного угля из скорлупы ореха анакард для очистки воды. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2019;(2):15-22; <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-15-22>.

- публикации в международной реферативной базе SCOPUS

4. Kouassi B. G., Serpokrylov N. S., Yakovleva Y. V., Serpokrolov E. N.; Analysis of the flocculation Process in purification of environmental waters During

Dry and Wet Seasons in The West African Countries; Biosciences Biotechnology Research Asia, December 2014. Vol. 11(3), 1825-1829; doi: <http://dx.doi.org/10.13005/bbra/1590>

- статьи в материалах конференций и других изданиях:

5. Куасси Б. Г.; Получение адсорбентов из ореховой скорлупы анакарда для очистки воды. Технологии очистки воды; IX международной научно- практической конференции; г. Ростов на Дону, 5-7 октября 2016г.

КУАССИ Бру Гийом

**ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ
ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ ИЗ ОТХОДОВ ОРЕХА
АНАКАРД ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД
(на примере республики Кот д' Ивуар)**

Специальность: 05.20.01 – Технологии и средства механизации сельского хозяйства
Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

АВТОРЕФЕРАТ

Подписано в печать 27.08.2019

Объем 1,2 усл. П.л. Офсет. Формат 60x84x16.

Бумага тип №3. Заказ № 27 / 08. Тираж 100 шт.

ООО «ДГТУ-ПРИНТ»

Адрес полиграфического предприятия:

344000, г.Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1.
