Анурова Татьяна Валерьевна. Разработка технологии активных углей из растительных отходов и их использования для защиты воздушного бассейна от паров углеводородов : Дис. ... канд. техн. наук : 03.00.16 : Москва, 2003 173 c. РГБ ОД, 61:04-5/564-8

Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева

На правах рукописи

АНУРОВА ТАТЬЯНА ВАЛЕРЬЕВНА

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВОЗДУШНОГО БАССЕЙНА ОТ ПАРОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

Специальность: 03.00.16 - Экология

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., профессор Клушин В.Н. Научный консультант: д.т.н. Мухин В.М.

Москва - 2003

СОДЕРЖАНИЕ

• Стр.

СОДЕРЖАНИЕ ■ 1

ВВЕДЕНИЕ 3

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 6

1.1 Современные проблемы состояния воздушного бассейна Российской

федерации ■ g

1.1.1 Загрязнение атмосферы отходящими газами промышленных предприятий 6

1.1.2 Особенности загрязнения атмосферы летучими углеводородами 9

1.2 Углеадсорбционный метод разделения и очистки газовых смесей.

Современное состояние перспективы -jg

1.3 Строение и свойства углеродных адсорбентов 22

1.3.1 Кристаллографическая и электронная структура 22

1.3.2 Пористая структура 24

1.3.3 Химический состав и природа поверхности активных углей 25

1.3.4 Состав золы 29

1.4 Формирование пористой структуры адсорбентов при карбонизации и

активации углерод содержащего сырья 30

1.4.1 Сырье 30

1.4.2 Карбонизация 35

1.4.3 Активация 38

1.5 Особенности адсорбция паров углеводородов углеродными адсорбентами 44

1.6 Постановка задачи исследования 47

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И СВОЙСТВА СЫРЬЯ 50

2.1 Экспериментальные установки и методики реализации экспериментов 50

2.1.1 Пиролиз и активация сырья 50

2.1.2 Методы изучения свойств синтезированных адсорбентов 52

2.1.3 Методы исследования адсорбции летучих углеводородов 63

2.2 Свойства и состав сырья 66

2.3 Характеристика углеводородов 68

3 КАРБОНИЗАЦИЯ СЫРЬЯ 71

3.1 Дифференциально-термический анализ сырья 71

3.2 Исследование влияния технологических параметров пиролиза на выход

и свойства карбонизатов 74

3.2.1 Влияние продолжительности пиролиза 75

3.2.2 Влияние температуры 77

4 АКТИВАЦИЯ КАРБОНИЗАТОВ 87

4.1 Исследование влияния технологических параметров активации карбонизатов

на свойства адсорбентов gg

4.1.1 Влияние продолжительности процесса 88

4.1.2 Влияние температуры 91

4.2 Влияние степени обгара на параметры пористой структуры адсорбентов 93

4.3 Химия поверхности адсорбентов 99

Анурова Т.В. «Разработка технология активных углей из растительных отходов и их использование для защиты воздушного бассейна от паров углеводородов»

5 АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АДСОРБЕНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К

ПАРАМ УГЛЕВОДОРОДОВ 102

5.1 Характеристика используемых активных углей 102

5.2 Статика адсорбции ароматических углеводородов активными углями 104 на основе СГО и КС

5.2.1 Сравнительная оценка адсорбционной емкости активных углей 106

5.2.2 Влияние температуры на адсорбционную емкость активных углей 108

5.3 Динамики адсорбции ларов углеводородов активными углями 114

5.3.1 Влияние высоты слоя шихты адсорбентов 117

5.3.2 Влияние концентрации адсорбтивов 119

5.3.3 Влияние температуры 121

5.3.4 Коэффициенты массопередачи 122

5.4 Регенерация насыщенных адсорбентов . 123

5.4.1 Кинетика десорбции паров углеводородов 124

5.4.2 Устойчивость работы адсорбентов в циклическом режиме «адсорбция-регенерация»

$ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ 131

6.1 Разработка технологической схемы получения углеродных адсорбентов 131

6.1.1 Основное оборудование агрегата получения активного угля 134

6.1.2 Печь карбонизации 136

6.1.3 Печь активации 141

6.1.4 Технико-экономический анализ получения активных углей 142

6.2 Разработка технологии рекуперации паров углеводородов 144

6.2.1 Условия взрывоопасности и режимы очистки 145

6.2.2 Разработка технологической схемы рекуперации паров бензина и

ароматических углеводородов 147

6.2.3 Режим работы и оборудование модуля очистки 150

6.2.4 Степень очистки газа, составы и использование жидких продуктов 151

6.2.5 Расчет капитальных затрат на строительство модуля рекуперации

паров углеводородов -(53

6.2.5 Расчет эколого-экономической эффективности от внедрения 155 углеадсорбционого метода рекуперации паров углеводородов

ВЫВОДЫ 158

ЛИТЕРАТУРА 161

**ВЫВОДЫ**

1. Изучены физико-химические свойства сельскохозяйственных углерод содержащих отходов - скорлупы грецкого ореха и косточек сливы. Показано, что в их состав входит 54-57 % углерода, до 0,5 % золы в виде соединений серы и азота, примерно 76 % летучих и 6-7 % влаги. Плотность составляет 1,39-1,42 г/см3.
2. Исследована карбонизация названного сырья в атмосфере азота при 150­900 °С в течение 15-90 мин и установлено влияние технологических параметров на выход и свойства карбонизатов. Определены оптимальные условия процесса (температура 800 °С, продолжительность изотермической выдержки 1 ч), позволяющие получать микропористые углеродные матрицы с низким содержанием транспортных пор.
3. Показано, что объемная усадка сырья в ходе его карбонизации различна в определенных температурных интервалах и является одним из наиболее важных параметров, способных характеризовать механизм пиролиза. В скорости усадки отражается смена процессов, протекающих в органических веществах, образующих растительное сырье, при его пиролизе.
4. В диапазоне 600-900 °С при продолжительности 10-120 мин изучена физическая активация полученных карбонизатов водяным паром. Установлено влияние технологических параметров на выход и свойства акгиватов. Определены оптимальные условия процесса (температура 800 °С, продолжительность изотермической выдержки 1,0-1,5 ч), позволяющие получать высокопрочные активные угли с удельной поверхностью до 800 м2/г и объемом микропор до 0,4 см3/г,
5. Исследованиями влияния степени обгара карбонизатов в диапазоне 5­80 % на параметры пористой структуры адсорбентов установлена линейная пропорциональность формирующегося объема мезо- и макропор доле удаляемого углеродсодержащего вещества и практическая одинаковость этого вида пор в активатах различной природы. Зависимости объемов микропор от обгара углеродных матриц экстремальны, их максимумы соответствуют 40­50 % удаления углерода. Эффективная полуширина микропор монотонно увеличивается с повышением степени активации карбониэатов до 0,73­0,78 нм.
6. С привлечением методов молекулярных щупов и ртутной порометрии установлено, что в ходе прогрессирующей активации карбониэатов происходит укрупнение всех видов пор с переходом части ультрамикропор в микропоры, некоторой доли микропор - в супермикропоры и мезопоры, крупных мезопор - в макропоры.
7. Изучением влияния степени обгара карбонизатоэ на химию поверхности получаемых акгиватов показано, что концентрации кислых и основных функциональных группировок у адсорбентов со степенями обгаров -50% одинаковы и составляют 0,7-0,9 мг-экв/г.
8. В диапазоне концентраций 0,01-1,8 % об. исследована статика адсорбции паров бензола, толуола, о-ксилола и бензина полученными адсорбентами. Показано, что наибольшей активностью во всех изученных системах обладает адсорбент, полученный из скорлупы грецкого ореха. Адсорбционная емкость угля на базе косточек сливы составляет 75-80 % активности поглотителя из СГО. Увеличение температуры газового потока в диапазоне 25-100 °С сокращает адсорбцию паров углеводородов. Однако при их концентрациях до 0,5 % об. величина адсорбции мало зависит от температуры, что указывает на целесообразность использования полученных активных углей для очистки слабоконцентрированных парогазовых смесей при повышенных температурах без их предварительного охлаждения.
9. Выполнены исследования стационарной динамики адсорбции паров указанных углеводородов полученными адсорбентами. Показано, что повышение температуры от 25 до 100 °С и начальной концентрации адсорбтивов от 0,5 до 2,0 % об. приводит к незначительному увеличению динамических характеристик процесса (высоты работающего слоя, коэффициентов массопередачи и др.), что позволяет его реализацию с высокой эффективностью в обычной адсорбционной аппаратуры при относительно небольших слоях зерен полученных адсорбентов.
10. В потоках азота и водяного пара изучена термическая регенерация насыщенных адсорбентов. Установлены температурные барьеры

безостаточного удаления углеводородов (195, 220, 230 и 275 йС для бензина, бензола, толуола и о-ксилола соответственно) и показано, что энергетически эффективней является десорбция в среде азота.

1. Экспериментальная эксплуатация активных углей в цикличном режиме «адсорбция - терморегенерация» свидетельствует об отсутствии заметной потери их адсорбционной емкости по исследуемым углеводородам в течение 100 циклов непрерывной работы. Природа сырья для получения активных углей практически не оказывает влияние на характер их цикличной работы.
2. Разработана безотходная энерго- и ресурсосберегающая технология получения порошкообразных и дробленых углеродных адсорбентов из отходного сырья в виде скорлупы грецких орехов и косточек сливы. Выполнен ее технико-экономический анализ и определены затраты на производство средневзвешенной единицы продукции. Показано, что себестоимость 1 тонны адсорбента составляет 2,1 тыс. €, в связи с чем разработанная технология является экономически эффективной и целесообразной для реализации в промышленном масштабе.

Разработана углеадсорбционная технология очистки от паров бензина и ароматических углеводородов воздуха, вытесняемого при заполнении железнодорожных, судовых и автомобильных цистерн и танков полученными активными углями. Проведен технико-экономический анализ процесса. Показано, что капитальные затраты на строительство производственного модуля рекуперации углеводородов производительностью 10000 м3/ч очищаемой паровоздушной смеси составляют 165 тыс. €. Предотвращенный эколого-экономический ущерб от внедрения углеадсорбционого метода рекуперации паров углеводородов, выделяющихся при заливе одной цистерны емкостью 60 м3, достигает 5,62 €.