

ЦУКАНОВА АНЖЕЛИКА НИКОЛАЕВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА
УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО
ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА И СЕРОВОДОРОДА**

2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пермь 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Научный руководитель:

Ходяшев Николай Борисович
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Фомкин Анатолий Алексеевич
доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий Лабораторией сорбционных
процессов ФГБУН «Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»

Самонин Вячеслав Викторович

доктор технических наук, профессор, заведующий
кафедрой химии и технологии материалов и
изделий сорбционной техники ФГБОУ ВО «Санкт-
Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет
инженерных технологий» (г. Воронеж)

Защита диссертации состоится «15» июня 2023 года в 12 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.12, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, ауд. 423.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (<https://pstu.ru/>).

Автореферат диссертации разослан «27» апреля 2023 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д ПНИПУ.05.12,
кандидат технических наук, доцент

Е.В. Калинина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Углеродные сорбенты в течение многих десятилетий используются для обеспечения химической и биологической защиты человека и окружающей среды. Применение высокоэффективных сорбентов является неоспоримо важным, поэтому технологии их получения непрерывно совершенствуются с целью повышения качества.

На сегодняшний день приоритетным направлением в сорбционной технике является очистка воздуха от аммиака и сероводорода в различных промышленных отраслях – химической промышленности (синтез аммиака, его производных и других химических веществ), в сельскохозяйственной промышленности (животноводческие комплексы), а также на сооружениях очистки сточных вод. Для очистки воздуха от указанных загрязняющих веществ широко распространено применение метода хемосорбции. В качестве хемосорбента используют химический поглотитель аммиака и сероводорода марки Купрамит, который изготавливают путем нанесения сульфата меди (II) на гранулированный активированный уголь (ГАУ).

Высокие требования к качеству сорбента обуславливаются применением химического поглотителя в средствах индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания. Однако объективные изменения сырьевой базы и технологических приемов в производстве поглотителя приводят к дестабилизации его свойств.

Основной причиной дестабилизации качества поглотителя является вынужденная смена сырьевых компонентов в производстве основы хемосорбента – ГАУ. На протяжении многих лет одним из основных компонентов, используемых в качестве связующего вещества в производстве ГАУ, являлась лесохимическая смола. В настоящее время объемы производства и поставок смолы значительно сократились, производители активированных углей вынуждены вести подбор альтернативных вариантов связующих веществ. Данный аспект оказывает непосредственное влияние на свойства ГАУ, и, следовательно, на свойства химического поглотителя, получаемого на его основе.

Другой причиной нестабильного качества Купрамита следует отметить недостатки существующей технологии промышленного получения поглотителя, которые в совокупности с изменением сырьевой базы оказывают отрицательное влияние на получение хемосорбента стабильного качества, удовлетворяющего требованиям потребителя.

Актуальность настоящей работы заключается в необходимости разработки комплекса рекомендаций по усовершенствованию существующей технологии промышленного получения поглотителя аммиака и сероводорода, которые основываются на анализе, исследовании факторов и параметров, определяющих конечные характеристики химического поглотителя, а также стабильность технологического процесса в целом.

Степень разработанности темы исследования. В российских и зарубежных литературных источниках описаны способы получения химического поглотителя аммиака и сероводорода типа Купрамит. Так, в ряде патентов и авторских свидетельств Фарберовой Е.А., Алифановой Н.Н., Великого Е.М. и др. предлагается использовать в качестве основы поглотителя ГАУ с суммарным объемом пор $1,0\text{--}1,2\text{ см}^3/\text{г}$, или вести двукратный процесс пропитки угольной основы с промежуточной термообработкой. Предлагаются и другие варианты получения химического поглотителя, где в качестве активной добавки рассматривается возможность применения различных солей d-элементов. Аналогичные исследования описаны в работе зарубежных авторов Бандош Т.Дж. (Bandosz T.J.) и Петит К. (Petit C.). Однако, как показывает практика, с течением времени происходят изменения в составе сырьевой базы, используемой для получения ГАУ (каменноугольной пыли, связующего вещества), что оказывает влияние на характеристики пористой структуры ГАУ и приводит к изменению свойств самого химического поглотителя.

Указанное в существующих литературных источниках практически не рассмотрено. Кроме того, отсутствуют систематизированные сведения о влиянии сырьевых компонентов на формирование пористой структуры ГАУ и, соответственно, на характеристики химического поглотителя аммиака и сероводорода, а также о способах усовершенствования технологии его промышленного производства.

Целью диссертационной работы является физико-химическое обоснование и разработка усовершенствованной технологии получения углеродного химического поглотителя аммиака и сероводорода с улучшенными сорбционными характеристиками.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Провести всесторонний анализ существующей технологии получения химического поглотителя и выявить ее недостатки;
2. Установить влияние сырьевых компонентов, используемых при получении активированных углей, на свойства химического поглотителя;
3. Рассмотреть влияние пористой структуры и отдельных свойств активированного угля на характеристики химического поглотителя;
4. Исследовать влияние условий получения пропиточного раствора сульфата меди на свойства химического поглотителя;
5. Установить характеристики кристаллитов активной добавки на поверхности поглотителя в зависимости от условий его получения;
6. Сформулировать предложения по усовершенствованию основных стадий технологического процесса промышленного производства химического поглотителя аммиака и сероводорода.

Научная новизна. Впервые установлено влияние сырьевых компонентов производства гранулированных активированных углей на формирование их пористой структуры и свойства химических поглотителей, полученных на их основе. Показано, что использование каменноугольной смолы в качестве связующего или увеличение ее доли в составе композиционного связующего при получении ГАУ изменяет его пористую структуру, снижает смачиваемость поверхности гранулы активированного угля пропиточным раствором и приводит к уменьшению поглощающей способности химического поглотителя, полученного на его основе.

Установлена взаимосвязь параметров пористой структуры активированного угля со свойствами химического поглотителя. Показано, что повышение доли микропор, уменьшение доли мезо- и макропор в ГАУ приводит к получению химического поглотителя с меньшими размерами частиц активной фазы сульфата меди (II) и с более высокими защитными характеристиками. Рекомендуемой пористой структурой ГАУ – основы поглотителя является: объем микропор – $0,47 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$, мезопор – $0,05 \pm 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$, макропор – $0,30 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$.

Впервые показано влияние ультразвуковой обработки пропиточного раствора на форму и размер кристаллитов активной добавки, нанесенной на поверхность активированного угля и на динамическую активность поглотителя по аммиаку и сероводороду. Установлен оптимальный интервал содержания активной формы сернистой меди, обеспечивающий наиболее высокий уровень динамической активности поглотителя по аммиаку и сероводороду, который составляет 13-16 % масс.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в установлении взаимосвязи между свойствами химического поглотителя аммиака и сероводорода, свойствами активированного угля-основы и параметрами технологического процесса получения поглотителя.

Практическая значимость работы заключается в определении и обосновании основных факторов, влияющих на стабильность качества поглотителя, с применением метода

корреляционного анализа технологических параметров промышленного получения химического поглотителя аммиака и сероводорода; в подготовке исходных данных для проектирования усовершенствованной технологической линии производства поглотителя на АО «Сорбент» (г. Пермь) с учетом результатов проведенных исследований, внедрение которой позволит получить экономический эффект в размере порядка 4 млн.руб./год за счет снижения потерь сырья по стадиями, сокращения расхода сырьевых компонентов и энергоресурсов. Практическая значимость работы подтверждается актом внедрения ее результатов на АО «Сорбент» и актом внедрения в учебный процесс ПНИПУ.

Методология и методы исследования. Методология исследования заключалась в системном изучении зависимостей свойств химического поглотителя аммиака и сероводорода от характеристик активированного угля-основы и от параметров изготовления самого поглотителя, в том числе с использованием статистического метода анализа.

В работе использованы стандартные методы анализа физико-механических и адсорбционных свойств сорбентов – активированных углей и химических поглотителей. Также использованы современное оборудование и методы исследования НОЦ «Технологии сорбентов и катализаторов» и Центра «Наукоемких химических технологий и физико-химических исследований» ПНИПУ для определения параметров пористой структуры сорбентов и исследования их поверхности, а также для исследования кинетики кристаллизации раствора сульфата меди (II), его поверхностного натяжения при различных условиях и краевого угла смачивания зерен ГАУ раствором.

Положения, выносимые на защиту:

1. Анализ существующей технологии получения химического поглотителя аммиака и сероводорода и установление степени влияния сырьевых компонентов и производственных факторов на его динамическую активность.

2. Закономерности влияния способов получения пропиточного раствора сульфата меди (II) на свойства химического поглотителя аммиака и сероводорода.

3. Закономерности влияния свойств активированного угля-основы на характеристики химического поглотителя аммиака и сероводорода.

4. Предложения по усовершенствованию технологического процесса промышленного получения химического поглотителя аммиака и сероводорода.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность научных результатов обеспечивается использованием апробированных методов, применением в экспериментальных исследованиях аттестованного оборудования и поверенных средств измерений. Обоснованность и достоверность результатов научных положений подтверждается полнотой теоретических и практических исследований, их положительной оценкой на научных конференциях и публикацией результатов в ведущих научных журналах.

Результаты научно-исследовательской работы докладывались на следующих конференциях: Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика», г. Пермь (18-19 апреля 2019 г., 22-23 апреля 2021 г.); Международной научной конференции «Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии», г. Сумгаит, Азербайджан, 28-29 ноября 2019 г.; Всероссийском конкурсе-акселераторе инновационных проектов «Большая разведка 2020», г. Пермь, 2020 г.; Всероссийском интернет-симпозиуме с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции и технологии нанопористых материалов», г. Москва, 19 октября – 15 ноября 2020 г.; X Международном российско-казахстанском симпозиуме «Углекислотная химия и экология Кузбасса», г. Кемерово, 6-9 июля 2021 г.; V Всероссийской научной конференции с международным участием «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов»,

Костромская обл., 30 июня – 2 июля 2021 г.; Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции, структуры и химии поверхности нанопористых материалов», к 120-летию со дня рождения М.М. Дубинина, г. Москва, 18-22 октября 2021 г.

Публикации. Материал диссертационной работы опубликован в 6 научных трудах, в том числе 2 – в изданиях, индексированных в международных базах цитирования Web of Science, Scopus и Chemical Abstracts Service, 3 – в ведущих рецензируемых изданиях, 1 – в монографии.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 146 страницах машинописного текста, состоит из введения, шести разделов, обсуждения результатов, выводов, библиографического списка, содержит 41 рисунок, 21 таблицу, 68 источников литературы и 5 приложений.

Благодарности. Автор выражает признательность и глубокую благодарность доценту кафедры «Химия и биотехнология», к.х.н. Фарберовой Елене Абрамовне за неоценимый вклад в выполнение настоящей работы и передачу многолетнего профессионального опыта в области сорбционной промышленности, за участие в проведении экспериментов; заведующему кафедрой «Химия и биотехнология», д.т.н. Ходяшеву Николаю Борисовичу за руководство научно-исследовательской работой. Автор благодарит коллективы кафедр «Химия и биотехнология» и «Химическая технология» ПНИПУ и специалистов АО «Сорбент» за содействие в выполнении диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, степень разработанности, цели и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов, публикации.

В первом разделе рассмотрены общие сведения о химических поглотителях, о свойствах углеродных носителей, используемых в качестве основы химического поглотителя, описаны кинетика и динамика сорбции на углеродных сорбентах. Приведены описания химического поглотителя аммиака и сероводорода, способов приготовления пропиточного раствора для его изготовления и существующей технологии промышленного производства хемосорбента.

Во втором разделе представлены используемые в работе методы исследования свойств раствора сульфата меди (II), методы оценки физико-механических свойств активированных углей и химических поглотителей, методы оценки динамической активности активированных углей и химических поглотителей, метод исследования поверхности хемосорбентов с применением сканирующего электронного микроскопа, метод рентгенофазового анализа состава кристаллической фазы активной добавки, методы оценки поверхностного натяжения пропиточного раствора и краевого угла смачивания гранул носителя раствором, методы определения характеристик пористой структуры, истинной и кажущейся плотности активированных углей и поглотителей.

В третьем разделе представлен анализ действующей на сегодняшний день технологии получения химического поглотителя аммиака и сероводорода (на основе данных серийного производства на АО «Сорбент» за период с 2018 г. по 2020 г.). Методом корреляционного анализа определена степень влияния различных производственных факторов на свойства поглотителя. В качестве влияющих факторов рассмотрены следующие: сырьевые компоненты связующего, используемого при изготовлении ГАУ – основы поглотителя, пористая структура ГАУ, технологические параметры промышленного изготовления поглотителя, такие как концентрация пропиточного раствора и температурные режимы термообработки пропитанной основы. В

качестве зависимых параметров выделены массовая доля активной сернокислой меди в поглотителе и уровень его динамической активности по аммиаку и сероводороду.

Установлена связь между параметрами пористой структуры ГАУ и количеством каменноугольной смолы (КУС) в составе композиционного связующего. Увеличение доли КУС в связующем приводит к увеличению суммарного объема пор и доли макропор в АУ; к уменьшению объема адсорбционного пространства, в частности к существенному уменьшению объема микропор, причем значения коэффициентов корреляции характеризуют степень связи для указанных параметров как заметную и высокую.

Определена степень влияния параметров пористой структуры угольной основы на свойства химического поглотителя. С увеличением таких параметров, как объем микропор, площадь поверхности микропор и удельная площадь поверхности по БЭТ активированного угля, при одновременном снижении объема мезо- и макропор, в поглотителе повышается доля активной добавки и увеличивается уровень его динамической активности по аммиаку.

Определено влияние технологических параметров производства поглотителя и сырьевых компонентов, используемых при изготовлении ГАУ, на характеристики поглотителя. Были проанализированы следующие температурные интервалы режима сушки: температура в топке печи – 709-1053 °С, в камере смешения – 433-583 °С, температура отходящих газов – 155-189 °С; интервал концентраций раствора сульфата меди (II) – 247-393 г/дм³. В качестве связующих веществ при производстве ГАУ использовались каменноугольная смола производства ОАО «Губахинский кокс», ОАО «Кокс», и лесохимическая смола (ЛХС) производства ОАО «Амзинский лесокombинат», ПАО «Моломский лесохимический завод», ЗАО «Верхнесинячихинский лесохимический завод».

В результате исследований определено, что сырье, которое применяется для изготовления ГАУ, существенно влияет на эффективность химического поглотителя. Получение более эффективного поглотителя как в отношении аммиака, так и сероводорода, обуславливается увеличением доли ЛХС и снижением доли КУС в составе композиционного связующего, используемого при производстве угольной основы.

Свойства поглотителя имеют положительную корреляционную связь с концентрацией раствора сульфата меди (II). В результате повышения концентрации пропиточного раствора активная добавка наносится на угольную основу в большем количестве, что способствует увеличению активности поглотителя по аммиаку и сероводороду.

Свойства поглотителя имеют отрицательную корреляционную связь с температурами процесса термообработки (температура в камере смешения печи и отходящих из печи газов). Подобный характер зависимости можно объяснить тем, что при попадании в область высоких температур печи происходит быстрое удаление влаги из поглотителя и вытеснение кристаллитов сульфата меди из объема пористой структуры на поверхность гранул хемосорбента.

Таким образом, применение корреляционного анализа технологических параметров производства поглотителя марки Купрамит позволило установить факторы, влияющие на эффективность поглотителя, и провести оценку степени их влияния (таблица 1).

В процессе термообработки одной из причин, влияющей на динамическую активность поглотителя, является состав дымовых газов, образующихся при сжигании природного газа в топке печи. Контакт монооксида углерода, образующегося при неполном сгорании метана, с поверхностью поглотителя при высокой температуре приводит к восстановлению соединений меди (II) в составе химической добавки до соединений меди (I) или металлической меди, что является одной из причин снижения динамической активности готового продукта. Исследования

фазового состава промышленных образцов поглотителя подтверждают образование различных соединений одно- и двухвалентной меди на поверхности поглотителя после термообработки.

Таблица 1 – Факторы, влияющие на динамическую активность поглотителя

Факторы, с увеличением которых повышается динамическая активность	Факторы, с уменьшением которых повышается динамическая активность
<i>Сырье в составе связующего, используемого для изготовления активированного угля</i>	
Содержание лесохимической смолы	Содержание каменноугольной смолы
<i>Параметры пористой структуры активированного угля</i>	
Объем микропор	Объем макропор
Площадь поверхности микропор	Объем мезопор
Удельная площадь поверхности по БЭТ	Суммарный объем пор по воде
<i>Параметры технологического процесса изготовления поглотителя</i>	
Концентрация пропиточного раствора	Температура термообработки пропитанного АУ

В четвертом разделе диссертационной работы представлены результаты исследований влияния способов получения пропиточного раствора сульфата меди (II) – традиционного термического (ТО), ультразвукового (УЗ) и с введением поверхностно-активных веществ (ПАВ) – на свойства химического поглотителя. Изучен процесс кристаллизации сульфата меди (II) из водных растворов с концентрацией 350 г/дм³, полученных вышеперечисленными методами. В качестве ПАВ для внесения в раствор в количестве 0,01 % масс. использовали кокаmidопродилдиметиламин (ПАВ-К), синтанол (ПАВ-С) и бензалкония хлорид (ПАВ-Б).

Установлено, что кристаллизация сульфата меди (II) начинается при охлаждении растворов до температуры 40-50 °С при любом методе приготовления раствора. Кристаллизация соли при охлаждении до 25 °С растворов, приготовленных под воздействием ультразвука и традиционным термическим методом, имеет различный характер. В первом случае кристаллы соли отличаются меньшим размером, при этом количество закристаллизовавшихся частиц существенно выше. Среднечисловой размер кристаллов, образующихся при кристаллизации УЗ-раствора, составляет примерно 62 мкм, что на 9 % ниже среднечислового размера кристаллов, выделившихся из ТО-раствора, при этом существенно увеличивается количество регистрируемых частиц – примерно на 40 % по сравнению с другими растворами (для УЗ-раствора – 559 шт/измерение, для ТО-раствора – 396 шт/измерение, см. рисунок 1). Такое уменьшение размеров частиц и увеличение их количества при кристаллизации из УЗ-раствора можно объяснить диспергированием растущих кристаллов и повышением скорости формирования центров кристаллизации. На рисунке 2 представлены кривые распределения по размерам кристаллизовавшихся частиц соли при температуре 25 °С для исследуемых растворов.

При кристаллизации соли во всех исследуемых растворах наблюдается образование кристаллов размером ≈ 30 мкм – их количество составляет более 60 % от общего числа кристаллов. Однако при кристаллизации соли из УЗ-раствора их количество несколько выше относительно других исследуемых растворов. Наиболее крупный зафиксированный размер кристаллов наблюдается при кристаллизации соли из ТО-раствора – 570 мкм, из УЗ-раствора – 450 мкм, из ПАВ-С и ПАВ-К-растворов – 810 мкм, из ПАВ-Б-раствора – 630 мкм.

Введение любого типа ПАВ в раствор приводит к снижению поверхностного натяжения раствора в 1,5-1,7 раза, что при импрегнировании активированного угля должно способствовать равномерному распределению химической добавки по поверхности носителя, тем самым повышая поглощающую способность химического поглотителя. Кроме того, уменьшается краевой угол

смачивания гранулы АУ раствором, что также должно оказывать положительное влияние на характер распределения кристаллитов сульфата меди в поглотителе и на его свойства.

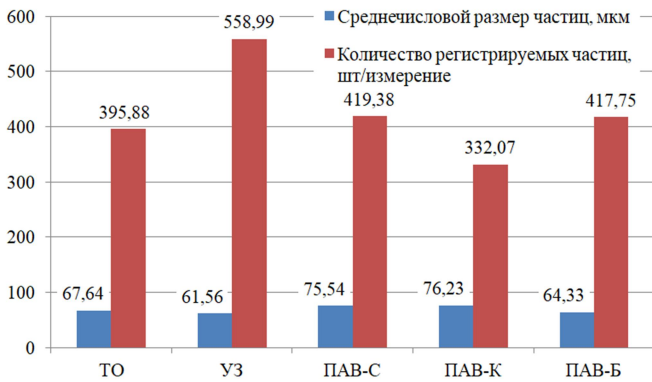


Рисунок 1 – Среднечисловой размер и количество регистрируемых частиц сульфата меди (II) в растворах с температурой 25 °С, приготовленных различными методами

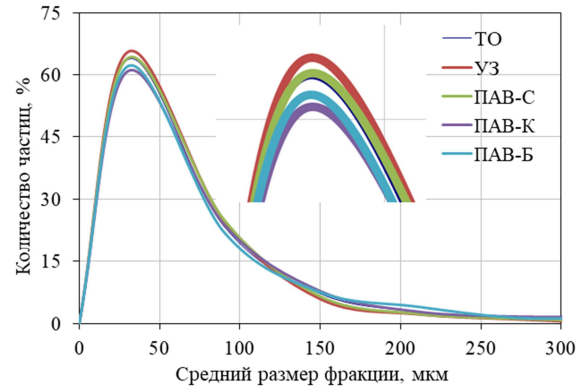


Рисунок 2 – Кривые распределения частиц по размерам при температуре 25 °С для растворов сульфата меди, полученных различными способами

Для подтверждения положительного влияния использования ультразвука и ПАВ на динамическую активность хемосорбента исследованы образцы поглотителя, полученные путем однократной пропитки ГАУ с размером частиц 1,0-1,5 мм горячим концентрированным раствором сульфата меди (II) (80-90 °С, 360 г/дм³), приготовленным различными методами: 1) традиционным термическим методом (ТО-метод, образец поглотителя – ПГ-ТО); 2) с использованием ультразвуковых колебаний частотой 22 кГц и интенсивностью 3,5 Вт/см² (УЗ-метод, образец ПГ-УЗ); 3) термическим методом с введением в раствор 0,01 % масс. ПАВ-К (ПАВ-К-метод, образец – ПГ-ПАВ-К); 4) термическим методом с введением в раствор 0,01 % масс. ПАВ-С (ПАВ-С-метод, образец – ПГ-ПАВ-С). Характеристики полученных образцов поглотителя представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние способа приготовления пропиточного раствора на свойства поглотителя

Наименование показателя	Результаты испытаний образца			
	ПГ-ТО	ПГ-УЗ	ПГ-ПАВ-К	ПГ-ПАВ-С
Массовая доля общей CuSO ₄ , %	15,4	17,3	19,3	16,6
Массовая доля активной CuSO ₄ , %	12,3	14,1	15,4	13,3
Массовая доля активной CuSO ₄ от общего содержания, %	78,3	81,5	79,8	80,1
Динамическая активность по NH ₃ , мин	30	42	36	34
Динамическая активность по H ₂ S, мин	25	26	26	24

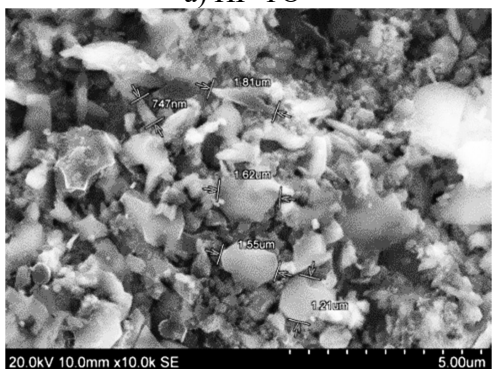
Способ приготовления раствора сульфата меди (II) для пропитки активированного угля оказывает существенное влияние на свойства поглотителя. УЗ-обработка раствора и введение неионогенных ПАВ увеличивают массовое содержание активной сернокислой меди, в результате чего повышается динамическая активность поглотителя по аммиаку относительно ТО-метода. Наиболее высокий показатель поглощения аммиака реализуется при использовании УЗ-метода приготовления пропиточного раствора, что может быть объяснено формированием кристаллитов соли меньших размеров по сравнению с другими рассматриваемыми методами, и более равномерным распределением активной добавки на поверхности основы.

В случае поглощения сероводорода способ приготовления раствора сульфата меди (II) в меньшей степени оказывает влияние на уровень динамической активности поглотителя. Учитывая, что механизм поглощения сероводорода имеет иной характер по сравнению с поглощением

аммиака, и преобладающую роль в данном случае играют поверхностные процессы окисления и связывания H_2S , относительно небольшое увеличение динамической емкости реализуется при использовании УЗ-метода и ПАВ-К-метода приготовления пропиточного раствора.



а) ПГ-ТО



б) ПГ-УЗ

Рисунок 3 – Микрофотографии поверхности гранул образцов ПГ-ТО и ПГ-УЗ при увеличении 10000X

повышению уровня динамической активности поглотителя по аммиаку примерно в 1,5 раза. Введение неионогенных ПАВ в пропиточный раствор способствует увеличению активности в 1,1-1,2 раза. Изменение способа приготовления пропиточного раствора оказывает незначительное влияние на уровень динамической активности поглотителя по сероводороду.

В ходе исследований определено оптимальное количество активной добавки в составе поглотителя, полученного традиционным термическим методом (рисунок 4). Активная форма сернокислой меди определялась как доля ионов Cu^{2+} в пересчете на сульфат меди (II), которые при обработке водой из состава поглотителя переходят в раствор.

Рост динамической активности по аммиаку и сероводороду характерен для образцов, содержащих активную форму сернокислой меди в количестве до 13,8 % масс. При внесении добавки более 15,4 % масс. наблюдается снижение сорбционной активности поглотителя.

Установленное анализом и расчетное количество общей сернокислой меди указывают на неполное закрепление добавки на углеродной матрице при ее нанесении на основу в количестве более 17 % масс. Процесс изготовления таких образцов характеризовался осыпанием

Методом электронной микроскопии исследовано состояние поверхности и поперечного среза гранул образцов поглотителя исследуемой серии. Активная добавка на образце ПГ-ТО в целом равномерно распределена по поверхности гранулы, имеются небольшие участки, не покрытые активной добавкой. На поверхности образцов ПГ-УЗ и ПГ-ПАВ-К химическая добавка распределена однородно и имеет более плотную степень покрытия относительно образца ПГ-ТО.

Существенным отличием образцов является различная форма кристаллитов сульфата меди (II) на поверхности гранул (рисунок 3). В образцах ПГ-ТО и ПГ-ПАВ-К химическая добавка имеет преимущественно игольчатую форму, в образце ПГ-УЗ – кристаллиты имеют неправильную пластинчатую форму.

На поперечном срезе гранул образцов отмечена неоднородность распределения добавки внутри гранулы, характерная для всех исследуемых образцов. Активная добавка в большей степени сконцентрирована на поверхности гранул.

В результате проведенных исследований выявлено, что применение пропиточного раствора, полученного путем воздействия ультразвуковых колебаний, приводит к

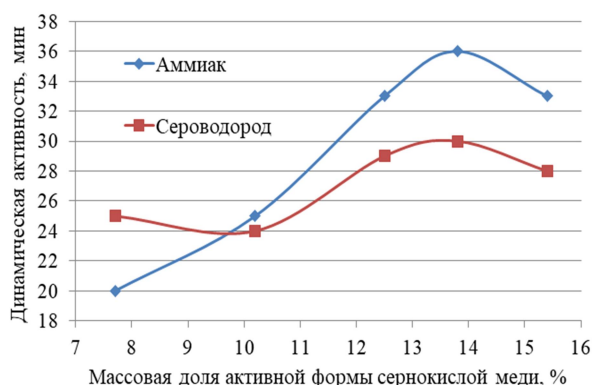


Рисунок 4 – Зависимость динамической активности поглотителя от количества активной формы сернокислой меди

кристаллитов добавки с поверхности гранул поглотителя при термообработке и расसेве. Нанесение добавки на основу в меньшем количестве сопровождалось меньшими потерями.

В пятом разделе диссертационной работы представлены результаты исследований влияния характеристик активированного угля-основы на свойства химического поглотителя.

С целью исследования параметров пористой структуры активированных углей, полученных с использованием в качестве связующего 100 % каменноугольной смолы при различном соотношении каменного угля и полукокса в угольной пыли, в лабораторных условиях изготовлены образцы активированного угля серии АУ с основным размером частиц 1,0-1,5 мм. Для изготовления угольно-смоляных композиций соотношение угольной пыли и связующего для всех образцов активированного угля составило 70 : 30 соответственно. Состав угольно-смоляной композиции (пасты), используемой для изготовления ГАУ, и основные физико-химические характеристики полученных образцов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики образцов активированного угля

Наименование показателя	Значение показателя для образца					
	АУ.1	АУ.2	АУ.3	АУ.4	АУ.5	АУ.6
Производитель связующего	ОАО «ГК»*	ОАО «Кокс»	ОАО «ГК»*	ОАО «Кокс»	ОАО «ГК»*	ОАО «Кокс»
Состав угольной пыли	КУ* - 100 %		КУ* - 75 %, ПК* - 25 %		КУ* - 50 %, ПК* - 50 %	
ДА* по бензолу, мин	69	67	65	61	63	66
ДА* по хлорэтилу, мин	47	46	48	47	54	48
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	0,82	0,83	0,83	0,86	0,85	0,89

*ГК – ОАО «Губахинский кокс», КУ – каменный уголь, ПК – полукокс, ДА – динамическая активность

Установлено, что использование КУС различных поставщиков в качестве связующего и изменение состава угольной пыли не оказывает существенного влияния на уровень технических показателей образцов АУ, такие как динамическая активность по бензолу и хлорэтилу – значения показателей для всех образцов идентичны. Кроме того, исследуемые образцы характеризуются идентичными прочностными свойствами при истирании – от 91 до 93 %, и насыпной плотностью от 443 до 468 г/дм³.

Главное отличие образцов наблюдается в суммарном объеме пор по воде – с увеличением доли полукокса в составе угольной пыли увеличивается суммарный объем пор по воде в ГАУ, причем при одинаковой степени обгара скорость активации таких образцов выше. Это косвенно указывает на различный характер пористой структуры исследуемых образцов ГАУ (таблица 4).

Таблица 4 – Параметры пористой структуры образцов активированного угля

Наименование показателя	Значение показателя для образца					
	АУ.1	АУ.2	АУ.3	АУ.4	АУ.5	АУ.6
Объем макропор, см ³ /г	0,320	0,300	0,352	0,368	0,370	0,382
Объем мезопор, см ³ /г	0,044	0,050	0,067	0,071	0,102	0,113
Объем микропор, см ³ /г	0,452	0,465	0,421	0,422	0,400	0,413
Предельный объем адсорбционного пространства, см ³ /г	0,500	0,530	0,478	0,491	0,480	0,508
Удельная площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	938	993	866	882	810	846
Площадь поверхности микропор, м ² /г	1272	1308	1183	1188	1126	1163

Повышение доли полукокса в составе угольной пыли снижает удельную площадь поверхности по БЭТ АУ на 15-20 %, площадь поверхности и объем микропор – на 10-15 %. Однако, объем мезопор и макропор существенно возрастает: объем мезопор – более чем в 2,5 раза, объем макропор – на 20-30 %.

Сырье, используемое при производстве АУ, влияет не только на формирование пористой структуры, но и на способность гранул к смачиванию водой или растворами солей, что имеет важное практическое значение при использовании АУ в качестве основы химических поглотителей, включая Купрамит. Все исследуемые образцы ГАУ имеют краевой угол смачивания гранул раствором сульфата меди (II) с концентрацией 350 г/дм³ при температурах 50 °С и 80 °С – от 88,52 до 89,97 градусов, что характеризует их как плохо смачиваемые. Увеличение доли КУС в составе связующего отрицательно влияет на способность активированного угля к смачиванию, следовательно, имеет отрицательное влияние на пропитку ГАУ пропиточным раствором при изготовлении химического поглотителя.

Результаты исследований указывают на то, что свойства химического поглотителя в значительной степени зависят не только от нормируемых технических характеристик активированного угля-основы (таблица 3), но и от параметров его пористой структуры (таблица 4). Для выявления предполагаемых зависимостей были исследованы свойства образцов химического поглотителя, полученных на основе образцов активированного угля АУ.1-АУ.6. Образцы поглотителя Купрамит получали методом однократной пропитки АУ водным раствором сульфата меди (II) с концентрацией 350 г/дм³ и температурой 70-80 °С, их свойства и характеристика пористой структуры представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Характеристика образцов химического поглотителя

Наименование показателя	Значение показателя для образца поглотителя					
	ПГ.1	ПГ.2	ПГ.3	ПГ.4	ПГ.5	ПГ.6
Объем мезопор, см ³ /г	0,039	0,037	0,052	0,059	0,074	0,092
Объем микропор, см ³ /г	0,294	0,299	0,274	0,271	0,262	0,283
Предельный объем адсорбционного пространства, см ³ /г	0,340	0,356	0,321	0,322	0,321	0,362
Удельная площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	621	656	570	562	529	585
Площадь поверхности микропор, м ² /г	827	842	772	763	736	797
Массовая доля активной формы CuSO ₄ , %	13,9	13,4	12,8	12,6	12,8	12,3
Динамическая активность по NH ₃ , мин	42	44	41	41	39	37
Динамическая активность по H ₂ S, мин	51	54	53	55	51	46

Примечание – Заполнение динамических трубок поглотителем для определения динамической активности осуществляли дозатором «Луч-1» в связи с переходом на АО «Сорбент» от ручного заполнения динамических трубок к полуавтоматическому. Коэффициент повышения уровня динамической активности по сероводороду составляет 1,8-2,2, по аммиаку – нет.

Для каждого образца поглотителя характерно идентичное относительно ГАУ снижение значений удельной площади поверхности по БЭТ, площади поверхности микропор, предельного объема адсорбционного пространства, объема микропор – в пределах 30-35 %. Различный характер имеет изменение объема мезопор.

При идентичных условиях проведения пропитки образцы поглотителей характеризуются различным содержанием активной формы сернистой меди. Образцы, которые изготовлены на основе ГАУ с увеличенным содержанием полукокса в составе углеродной пыли, содержат меньшее количество активной добавки, при этом отмечается увеличение объема мезопор.

Массовая доля нанесенной активной химической добавки и значения динамической активности по аммиаку и сероводороду поглотителя снижаются при повышении объема мезопор основы (таблицы 4 и 5). Аналогичный характер имеют зависимости свойств поглотителя от суммарного объема пор активированного угля и объема макропор.

При снижении объема мезо- и макропор и увеличении объема микропор основы, повышается доля активной добавки и динамическая активность по обоим модельным веществам. Образец ГАУ, на основе которого получен поглотитель с наиболее высоким уровнем динамической активности, характеризуется следующими параметрами пористой структуры: объем микропор – 0,465 см³/г, мезопор – 0,050 см³/г, макропор – 0,300 см³/г (образец АУ.2). Образец АУ.2 изготавливался без внесения полукокса в состав углеродной пыли при использовании в качестве связующего каменноугольной смолы производства ОАО «Кокс» г. Кемерово.

Увеличение количества нанесенной активной добавки и динамической активности по обоим тест-веществам также соответствует росту удельной площади поверхности по БЭТ и площади поверхности микропор ГАУ.

Методом электронной микроскопии проведена оценка поверхности и поперечного среза гранул исследуемых образцов поглотителей, зафиксированы размеры наиболее крупных и мелких кристаллитов химической добавки (таблица 6).

Таблица 6 – Характеристики образцов поглотителя ПГ.1-ПГ.6 и характерные для них размеры кристаллитов сульфата меди

Наименование показателя	Значение показателя для образца					
	ПГ.1	ПГ.2	ПГ.3	ПГ.4	ПГ.5	ПГ.6
Динамическая активность по NH ₃ , мин	42	44	41	41	39	37
Динамическая активность по H ₂ S, мин	51	54	53	55	51	46
Массовая доля активной формы CuSO ₄ , %	13,9	13,4	12,8	12,6	12,8	12,3
Средний размер кристаллитов CuSO ₄ на поверхности гранул, мкм	4,85	3,47	5,28	3,80	6,12	6,11
Минимальный размер кристаллитов CuSO ₄ на поверхности гранул, мкм	0,19	0,15	0,55	0,29	0,51	0,21
Максимальный размер кристаллитов CuSO ₄ на поверхности гранул, мкм	9,51	6,78	10,00	7,30	11,80	12,00

Уровень динамической активности поглотителя по аммиаку и сероводороду зависит от размера кристаллитов активной добавки – с уменьшением среднего размера кристаллитов динамическая активность увеличивается. Наиболее высоким уровнем динамической активности по аммиаку отличается образец поглотителя ПГ.2, который характеризуется наименьшими размерами кристаллитов активной добавки на поверхности гранул – от 0,15 до 6,78 мкм. Это можно объяснить тем, что с уменьшением размеров кристаллитов добавки происходит увеличение контактной площади поглотителя с сорбируемыми веществами, благодаря чему повышается уровень его динамической активности.

Формирование кристаллитов меньшего размера происходит при увеличении доли микропор в ГАУ и, соответственно, при уменьшении объема мезопор и макропор. Полученные результаты исследования сопоставимы с результатами корреляционного анализа зависимости динамической активности поглотителя от параметров пористой структуры активированного угля (раздел 3 диссертации).

Уровень динамической активности поглотителя напрямую зависит от физико-химических свойств формирующихся на поверхности ГАУ кристаллитов химической добавки, поскольку

химизм улавливания аммиака связан с комплексобразованием, происходящем при его контакте с активной добавкой.

С помощью метода рентгенофазового анализа установлено, что для образцов ПГ.1-ПГ.6 характерны следующие кристаллические формы соединений меди: $\text{Cu}_3^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_4$ (структура минерала «Antlerite», пространственная группа Pnam) и $\text{Cu}_4^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (структура минерала «Brochantite-O», пространственная группа P).

В шестом разделе диссертационной работы представлены предложения по усовершенствованию основных стадий технологического процесса производства химического поглотителя аммиака и сероводорода, сформулированные на основании результатов корреляционного анализа и проведенных экспериментальных исследований (таблица 7).

Таблица 7 – Усовершенствованная технология промышленного получения химического поглотителя аммиака и сероводорода и основное технологическое оборудование

Стадия технологического процесса	Основное технологическое оборудование
Приготовление пропиточного раствора	Ультразвуковой химический реактор
Пропитка ГАУ пропиточным раствором	Смеситель вибрационный
Вылеживание пропитанного ГАУ	Бункера вылеживания объемом 1 м ³ в термостатируемой камере вылеживания
Термообработка пропитанного ГАУ	Барабанная конвективная сушилка
Рассев	Сортировка / грохот инерционный

На основании экспериментальных исследований в новой технологической схеме для приготовления пропиточного раствора предложено использование ультразвукового реактора. При использовании УЗ-реактора кристаллогидрат сульфата меди загружается в холодную воду и в процессе УЗ-обработки происходит растворение соли при нагреве раствора до 80-90 °С.

Дальнейшая транспортировка пропиточного раствора от стадии его приготовления до стадии пропитки существенно сокращается за счет исключения длинных трубопроводов и промежуточных единиц оборудования. Пространственно оборудование для проведения пропитки планируется размещать под химическим реактором, а подачу пропиточного раствора осуществлять с помощью дозирующего насоса. Такое решение позволит исключить снижение температуры пропиточного раствора и кристаллизацию активной химической добавки из раствора при передвижении его по технологической линии.

Для повышения эффективности пропитки проект нового производства предполагает использование перемешивающих устройств типа вибрационного смесителя с функцией поддержания температуры пропитанного угля 40-60 °С для исключения охлаждения продукта при контакте с воздухом при температуре окружающей среды. Важно отметить, что фазовый состав активной добавки в поглотителе, полученном пропиткой в смесителе вибрационном, – $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что положительно влияет на сорбционные свойства химического поглотителя.

Вылеживание предполагается осуществлять в передвижных бункерах небольшого объема, которые размещаются в камере вылеживания. Камера вылеживания должна быть оснащена автоматическим контролем температуры в интервале 30±5 °С, что обеспечит поддержание равномерной температуры пропитанного активированного угля в объеме слоя и в пристеночном пространстве.

Термообработку пропитанного активированного угля планируется осуществлять с использованием барабанной конвективной сушилки, где в качестве теплоносителя будет использоваться горячий воздух. Исключение контакта продукции с дымовыми газами,

образующимися при сжигании природного газа, позволит повысить поглощающую способность изготавливаемой продукции.

Разработанные предложения по усовершенствованию технологии поглотителя Купрамит включены в исходные данные на проектирование новой технологической линии на АО «Сорбент». Внедрение усовершенствованной технологии позволит снизить себестоимость поглотителя примерно на 20 %, при объеме производства 50 т/год экономический эффект составит более 4 млн.руб./год (расчет проведен по ценам 2022 г.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены основные недостатки технологического процесса получения химического поглотителя аммиака и сероводорода и предложены пути их решения. К числу основных факторов, влияющих на поглощающую способность химического поглотителя, относятся: сырьевые компоненты, используемые при изготовлении активированного угля – основы поглотителя; пористая структура активированного угля; параметры технологического процесса изготовления поглотителя, такие как концентрация пропиточного раствора и температурные режимы термообработки пропитанной основы.

2. Установлено, что применение каменноугольной смолы в качестве связующего и увеличение ее доли в составе композиционного связующего при производстве активированных углей приводит к снижению смачиваемости угля пропиточным раствором, увеличению суммарного объема пор по воде, мезо- и макропор в активном угле, и к уменьшению объема микропор. Использование пыли каменного угля без подшихтовки полукоксом в угольно-смоляной композиции позволяет получить активированный уголь с более развитой площадью поверхности и объемом микропор.

3. Показано, что получение пропиточного раствора сульфата меди с использованием ультразвуковой обработки позволяет равномерно наносить активную добавку на активированный уголь в виде мелких кристаллитов неправильной формы, что повышает его динамическую активность по аммиаку и сероводороду. Введение поверхностно-активных веществ в пропиточный раствор сульфата меди снижает поверхностное натяжение раствора, уменьшает краевой угол смачивания гранул активированного угля, что позволяет увеличить равномерность нанесения и повысить содержание активной химической добавки в составе поглотителя. Установлено оптимальное количество активной формы сернокислой меди в составе поглотителя, обеспечивающее наиболее высокий уровень динамической активности поглотителя по аммиаку и сероводороду – 13-16 % масс.

4. Активная химическая добавка в составе поглотителя находится в виде гидрокосульфатов меди (II) и имеет две кристаллические формы: $\text{Cu}_3^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_4$ и $\text{Cu}_4^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_6$. Сорбционные свойства поглотителя связаны с формированием кристаллической фазы активной добавки, а именно с формой, размерами и её составом.

5. Установлено, что увеличение объема микропор (следовательно, и удельной площади поверхности) в активном угле способствует нанесению активной сернокислой меди на угольную основу в виде кристаллитов малого размера (0,15-6,78 мкм), что приводит к повышению динамической активности поглотителя по аммиаку и сероводороду. Увеличение суммарного объема пор, объема мезо- и макропор имеет отрицательное влияние на динамическую активность поглотителя. Определены рекомендуемые параметры пористой структуры гранулированного активированного угля-основы получения эффективного химического поглотителя: площадь поверхности по БЭТ – не менее $993 \pm 55 \text{ м}^2/\text{г}$; площадь поверхности микропор – не менее $1308 \pm 36 \text{ м}^2/\text{г}$; объем микропор – не менее $0,47 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$; объем мезопор – не более $0,05 \pm 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$; объем макропор – не более $0,30 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$.

6. Разработана усовершенствованная технологическая схема промышленного производства химического поглотителя аммиака и сероводорода. К ключевым изменениям технологии относятся: использование ультразвукового химического реактора для приготовления пропиточного раствора сульфата меди; сокращение пути транспортировки готового пропиточного раствора; использование перемешивающего устройства типа вибрационного смесителя с возможностью поддержания необходимой температуры для проведения процесса пропитки; вылеживание в бункерах небольшого объема, расположенных в специализированной камере при оптимальной температуре; термообработка пропитанного активированного угля во вращающейся барабанной сушилке (теплоноситель – горячий воздух). Разработанные предложения по усовершенствованию технологической схемы включены в исходные данные на проектирование нового производства химических поглотителей. Внедрение усовершенствованной технологии позволит снизить себестоимость поглотителя примерно на 20 %, при объеме производства 50 т/год экономический эффект составит более 4 млн.руб./год.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях и в изданиях, приравненных к ним:

1. **Цуканова, А.Н.** Усовершенствование метода изготовления химического поглотителя аммиака и сероводорода / **А.Н. Цуканова**, Е.А. Фарберова, Н.Б. Ходяшев, К.Г. Кузьминых, А.Л. Казанцев, Н.В. Лимонов // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64, № 3. – С. 66-72 (Web of Science, Scopus, Chemical Abstracts Service).

2. Фарберова, Е.А. Влияние отдельных факторов на формирование кристаллической фазы активного компонента и свойства углеродного химического поглотителя аммиака и сероводорода / Е.А. Фарберова, **А.Н. Цуканова**, С.А. Смирнов, К.Г. Кузьминых, Н.Б. Ходяшев, Е.А. Тиньгаева // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2022. – Т. 65, № 6. – С. 27-36 (Web of Science, Scopus, Chemical Abstracts Service).

3. **Цуканова, А.Н.** Корреляционный анализ процесса получения углеродного химического поглотителя аммиака и сероводорода и предложения по усовершенствованию технологической схемы его промышленного производства / **А.Н. Цуканова**, Е.А. Фарберова, Н.В. Лимонов, Н.Б. Ходяшев // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25, №10. – С. 20-26.

4. **Цуканова, А.Н.** Влияние различных факторов на характеристики химического поглотителя аммиака и сероводорода / **А.Н. Цуканова**, Е.А. Фарберова, Н.Б. Ходяшев, Н.В. Лимонов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2020. – № 4. – С. 65-77.

5. **Цуканова, А.Н.** Влияние пористой структуры и свойств активированных углей на характеристики химического поглотителя аммиака и сероводорода / **А.Н. Цуканова**, Е.А. Фарберова, Е.А. Першин, Н.Б. Ходяшев, Н.В. Лимонов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2021. – № 3. – С. 33-46.

Монографии, главы в монографиях:

6. Фарберова, Е.А. Влияние отдельных факторов на качество углеродного химического поглотителя аммиака и сероводорода / Е.А. Фарберова, **А.Н. Цуканова**, Н.В. Лимонов, Б.А. Дубовик // Синтез, свойства и применение углеродных адсорбентов : монография. – М.: ИФХЭ РАН, 2021. – Гл. 8. – С. 220-249.