

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

*На правах рукописи*

**Цуканова Анжелика Николаевна**

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

2.6.7. Технология неорганических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Научный руководитель**  
доктор технических наук, доцент  
Ходяшев Николай Борисович

Пермь 2023

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1 ХИМИЧЕСКИЕ ПОГЛОТИТЕЛИ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ.....	11
1.1 Общие представления о химических поглотителях .....	11
1.2 Кинетика и динамика сорбции на углеродных сорбентах.....	22
1.3 Химический поглотитель аммиака и сероводорода Купрамит .....	27
1.4 Способы приготовления пропиточного раствора сульфата меди для получения химического поглотителя аммиака и сероводорода .....	31
1.5 Существующая технология промышленного производства химического поглотителя аммиака и сероводорода.....	34
2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	40
2.1 Методы исследований свойств раствора сульфата меди.....	40
2.2 Методы оценки физико-механических характеристик активированных углей и химических поглотителей.....	41
2.3 Методы оценки динамической активности активированных углей и химических поглотителей .....	46
3 АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА И СЕРОВОДОРОДА И УСТАНОВЛЕНИЕ ПРИЧИН НЕСТАБИЛЬНОСТИ ЕГО ХАРАКТЕРИСТИК ....	48
4 ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА И СЕРОВОДОРОДА НА ЕГО СВОЙСТВА .....	62
5 СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КАЧЕСТВО ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА И СЕРОВОДОРОДА .....	80

6 РАЗРАБОТКА УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ.....	108
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	121
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	126
Приложение А .....	134
Приложение Б .....	136
Приложение В.....	137
Приложение Г .....	140
Приложение Д.....	141

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Углеродные сорбенты в течение многих десятилетий используются для обеспечения химической и биологической защиты человека и окружающей среды [1]. Применение высокоэффективных сорбентов является неоспоримо важным, поэтому технологии их получения непрерывно совершенствуются с целью повышения качества.

Во многих случаях сорбционные технологии основаны на использовании углеродных химических поглотителей с избирательным действием [2]. Эффективные химические поглотители представляют собой высокопористую матрицу в виде твердого инертного тела с нанесенной на ее поверхность химически активной добавки по отношению к определенным веществам. В качестве активных химических добавок могут выступать различные соединения органической и неорганической природы, способные вступать в химическое взаимодействие с токсичными веществами [3].

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 [4-6]. 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 [7-9]. Данный аспект имеет существенное значение при получении качественных ГАУ, и, следовательно, качественного химического поглотителя 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  $1,0-1,2 \text{ см}^3/\text{г}$ , 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 систематические 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 совершенствованию основных стадий технологического процесса промышленного производства химического поглотителя аммиака и сероводорода.

**Научная новизна:**

1. 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.

2. 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 –  $0,30 \pm 0,02 \text{ см}^3/\text{г}$ .

3. 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 сернокислой 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 (Приложение А).

**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 «Научно-технологических 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** научных результатов обеспечивается использованием апробированных методов, применением в экспериментальных исследованиях аттестованного оборудования и поверенных средств измерения.

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.

**Апробация результатов исследований.** Основные положения и результаты 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, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, содержит 41 рисунок, 21 таблицу, 68 источников литературы и 5 приложений.

# 1 ХИМИЧЕСКИЕ ПОГЛОТИТЕЛИ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

## 1.1 Общие представления о химических поглотителях

Высокая скорость развития различных областей промышленности, в частности, фармацевтической, химической и сельскохозяйственной, совместно с ограничениями законодательства в сфере экологической безопасности предъявляются строгие требования к очистке воздуха от вредных загрязняющих и отравляющих соединений. В связи с этим в настоящее время наблюдается расширение использования различных сорбентов на угольной основе. Применение угольных сорбентов позволяет решить задачи по очистке газовоздушных и жидких сред в нефте- и газодобывающей, перерабатывающей промышленности, энергетике, медицине, водоподготовке и очистке сточных вод и т. д. Приоритетной задачей применения сорбентов на угольной основе является защита окружающей среды от выбросов в атмосферу для обеспечения экологической безопасности страны.

Широкий спектр технологий углеадсорбционной очистки воздуха включает в себя очистку от аммиака, серосодержащих соединений (гидрида и диоксида серы, сероуглерода), хлора, органических соединений. В целом процессы санитарной очистки можно классифицировать по трем основным направлениям: обессеривание газов, улавливание радиоактивных газов, адсорбция вредных и дурнопахнущих веществ. Для реализации указанных процессов санитарной очистки воздуха широко распространено применение активированных углей (АУ), а также катализаторов и химических поглотителей на угольной основе [10].

Для поглощения вредных и отравляющих веществ из жидких или газовых сред в качестве адсорбентов используются материалы, имеющие развитую пористую структуру и большую удельную поверхность.

Получение углеродных хемосорбентов предполагает использование активированных углей в качестве носителей, на которых осаждают растворимые соли или коллоидные растворы с последующим закреплением их на поверхности. Пористая матрица (носитель) используется в случае, когда требуется избежать спекания активного химического компонента [11]. Кроме того, носитель уменьшает плотность активной фазы и увеличивает экономичность, поскольку разбавляет дорогостоящие активные компоненты. Носитель позволяет придать катализатору или хемпоглостителю форму, делающую его механически прочным.

К основным физико-механическим требованиям, предъявляемым к носителям катализаторов и хемпоглостителей, относят большую площадь поверхности, развитую пористость, повышенную механическую прочность. В некоторых случаях носитель может оказывать воздействие на характеристики активной фазы, то есть наблюдается эффект сильного взаимодействия между добавками и носителем.

Создание носителя с оптимальными свойствами вынуждает искать компромиссное решение между физическими и химическими характеристиками. Прежде всего, при выборе основы необходимо учитывать его прочностные свойства. В случае, когда сорбент используют в стационарном слое, его прочность должна обеспечивать противостояние потоку газа или жидкой среды, а также любым смещениям и вибрациям, возникающим при движении потока. В случае, когда сорбент используют в динамическом слое, необходимо принимать во внимание трение частиц друг об друга и о части оборудования [12].

Очистка воздуха от вредных и отравляющих веществ с использованием хемпоглостителей происходит благодаря их связыванию с активной химической добавкой, закрепленной на носителе [13, 14]. В качестве пористой основы помимо активированных углей возможно также использование пористых металлов, полимеров, композиционных материалов, силикагеля, алюмосиликатов [15].



Ключевыми характеристиками углеродных носителей, обуславливающих последующие свойства химических поглотителей и катализаторов, является распределение пор по размерам, объем микро-, мезо- и макропор, удельная площадь поверхности и электронно-обменные свойства: заряд поверхности, электронодонорная способность поверхности и природа активных центров [16].

Одним из важных свойств основы является величина удельной поверхности. Для использования в газовой среде рекомендуются сорбенты с развитой поверхностью, однако, бывают исключения. Например, при реакциях в паровой фазе развитая поверхность может являться препятствием для протекания процесса диффузии молекул большого размера ввиду наличия узких пор, составляющих большую часть развитой поверхности. Для реакций в жидкой среде в связи с большей плотностью среды важно, чтобы поры были небольшого размера, а поверхность относительно невелика. Малоразвитой принято считать удельную поверхность сорбента от 1 до 125 м<sup>2</sup>/г, а высокоразвитой – в интервале от 125 до 2000 м<sup>2</sup>/г. Развитая удельная поверхность 2000 м<sup>2</sup>/г свойственна некоторым видам активированного угля.

Развитая поверхность имеет немаловажное значение при пропитке основы раствором активной химической добавки. В случае, когда удельная поверхность характеризуется высокими значениями, поры имеют малый диаметр, и при этом большая часть таких пор заполняется и блокируется активной добавкой, ввиду чего предпочтительным является использование основы с меньшей удельной поверхностью и порами большего диаметра.

Важное значение имеет общий объем пор основы, поскольку именно от него зависит размер доступной поверхности для реакции.

Также специфической характеристикой основы является распределение пор по размерам. В случае использования основы в виде крупных частиц, распределение пор по размерам должно быть оптимальным, то есть необходимо наличие сквозных пор большого размера, которые обеспечивают

свободное перемещение газов или жидкостей к более мелким порам. С другой стороны, в случае использования основы в виде мелких частиц, поры могут иметь сравнительно небольшие размеры, поскольку необходимость в крупных транспортных порах отпадает благодаря тому, что в такой основе реагенты имеют свободный доступ по всему объему частицы.

Частицы основы могут быть разнообразной формы. Изменение формы частиц иногда требуется для увеличения площади контакта между газом и твердым телом или газом и жидкостью, или для уменьшения перепада давлений при работе системы [12].

Пористость активированного угля при его использовании в качестве носителя для получения химических поглотителей и катализаторов имеет высокую значимость. М.М. Дубинин классифицировал поры адсорбционных материалов по механизмам адсорбционных и капиллярных явлений, происходящих в них. Им были выделены следующие типы пор: микропоры с эквивалентным радиусом менее 0,6-0,7 нм, супермикропоры с радиусом от 0,6-0,7 до 1,5-1,6 нм, мезопоры с радиусом от 1,5-1,6 до 100-200 нм, и макропоры с радиусом более 100-200 нм.

Размеры микропор соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул. Удельная поверхность микропор в сорбентах может достигать 800-1000 м<sup>2</sup>/г. Микропоры и супермикропоры являются адсорбирующими порами, и именно они имеют определяющее значение в адсорбции газов и паров, а также для адсорбции в жидкой фазе. Объем микропор и супермикропор как правило находится в интервале значений от 0,2 до 0,6 см<sup>3</sup>/г [17].

Для мезопор, в отличие от микропор, свойственно послойное заполнение поверхности молекулами адсорбируемых из газовой фазы веществ, которое впоследствии завершается их объемным заполнением по механизму капиллярной конденсации. Удельная поверхность мезопор в адсорбентах может достигать 100-200 м<sup>2</sup>/г. Промышленные активированные угли имеют мезопоры общим объемом 0,04-0,20 см<sup>3</sup>/г. Зачастую мезопоры углеродных адсорбентов оказывают несущественное влияние на адсорбцию

газов и паров и выполняют лишь роль транспортных пор, однако при этом они имеют важное значение в адсорбции крупных молекул загрязняющих веществ из жидких сред.

Макропоры являются наиболее крупной разновидностью пор, их удельная поверхность обычно менее  $0,2-0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ . Макропоры имеют малую удельную поверхность и в процессе адсорбции выполняют лишь функцию транспортных каналов для перемещения адсорбируемого вещества к поверхности мезо- и микропор. Кроме того, макропоры имеют важное значение для процессов катализа и хемосорбции, поскольку в них происходит закрепление большего количества активных химических добавок.

Активированные угли, как правило, имеют развитую полидисперсную пористую структуру, т.е. обладают совокупностью пор: макро-, мезо- и микропор. Такая совокупность пор является единой разветвленной системой. В системе ответвлениями макропор являются мезопоры, которые, в свою очередь, являются продолжением микропор.

Принято считать, что для активированных углей, в основном, характерны два типа микропор: цилиндрической формы (межкристаллитные) и щелевидной формы (в кристаллитах). Характеристики пористой структуры активированных углей являются одними из основных параметров, определяющих их сорбционные свойства. К ним прежде всего относятся – объем микропор  $V_{\text{ми}}$  и полуширина щели микропор  $x_0$ .

В углеродных сорбентах с развитой микропористой структурой цилиндрические и щелевидные микропоры образуют зоны микропористости протяженностью от 10 до 60 нм. Общий объем пор между зонами микропористости составляет объем мезопор.

Адсорбция молекул на электронейтральной поверхности углеродных адсорбентов обуславливается дисперсионными силами. Однако следует принимать во внимание, что в объеме адсорбента и на его поверхности, в особенности на гранях, углах, ребрах кристаллитов и в местах дефектов

кристаллической решетки, атомы углерода имеют различное электронное состояние.

Важной характеристикой углеродных адсорбентов является их адсорбционная способность, которая оценивается количеством модельного вещества, которое адсорбируется единицей массы сорбента при заданных условиях, либо временем защитного действия единицы объема угля до момента проскока модельного вещества за слоем сорбента или до полного его насыщения [18].

Поверхность активированных углей характеризуется сложным химическим составом [19]. При воздействии различных температур на поверхности активированного угля происходит хемосорбция кислорода с образованием различных поверхностных соединений. Так, при температуре более 200 °С – образуются оксиды кислотного характера, а при температуре 0-100 °С образуются непрочные соединения основного характера  $C_xO_y$ .

Активированные угли в зависимости от условий поверхностной хемосорбции кислорода обладают различными свойствами. На простом активированном угле в результате хемосорбции кислорода при комнатной температуре поверхностные оксиды занимают около 2 % поверхности. На окисленном при высоких температурах активированном угле поверхностные оксиды занимают до 20 % поверхности – это в основном следующие функциональные группы: фенольные, карбоксильные, лактонные и хиноидные. В совокупности указанные группы являются единой сложной группировкой типа фенолфталеина [19,20].

Количество функциональных групп является переменным и зависит от температуры, воздействующей на активированный уголь. Кроме того, при хранении активированного угля на влажном воздухе окисление его поверхности ускоряется. Для определения поверхностных групп кислого характера Х.П. Боем применял метод их нейтрализации различными основаниями – гидроксидом натрия, карбонатом натрия, гидрокарбонатом

натрия и этилатом натрия [21]. Наличие функциональных групп на поверхности АУ может тем или иным образом влиять на активную химическую добавку и при получении химических поглотителей.

Химический поглотитель представляет собой сложную систему, состоящую из химически активных веществ, определяющих химическую природу поглотителя или катализатора, и из вспомогательных веществ и материалов, обеспечивающих поглотителям и катализаторам требуемые физические и механические качества, в частности, активированных углей.

Химические поглотители и катализаторы можно классифицировать по их химической функции в процессе поглощения и нейтрализации ОВ, либо по характеру вспомогательных веществ и материалов, входящих в состав поглотителей и катализаторов. В последнем случае имеет значение не только характер вспомогательных веществ и материалов, но и способ введения их в состав химического поглотителя или катализатора.

Прежде всего, необходимо понимать отличие химических поглотителей от катализаторов, которые от первых отличаются принципиально, хотя иногда и могут выполнять их роль. Сущность различия заключается в том, что химические поглотители нейтрализуют ОВ за счет убыли в них активной составной части, вступающей в реакцию с ОВ, а катализаторы разлагают или нейтрализуют ОВ либо за счет веществ, поступающих в зону реакции извне (водяные пары или кислород воздуха), либо за счет самого ОВ, но сами при этом остаются неизменными.

Итак, по существу самого процесса поглощения или нейтрализации ОВ имеются две характерные и принципиально различные категории поглотителей и нейтрализаторов ОВ: 1) химические поглотители, или хемосорбенты, 2) катализаторы. Каждую из этих двух категорий можно разбить, в свою очередь, на ряд групп.

Дубининым [22] предложено классифицировать химические поглотители по типам химических реакций, присущих им:

1. Основные (щелочные) химические поглотители, предназначенные для поглощения кислых ОВ, таких как двуокись углерода, двуокись серы, галоидоводороды и т. п.

2. Кислые химические поглотители, предназначенные для поглощения основных ОВ, таких как аммиак, органические производные аммиака и т. п.

3. Окислительные химические поглотители, предназначенные для поглощения легко окисляющихся ОВ. К группе окислительных хемосорбентов относятся соли марганцевой, марганцовистой и хлорноватистой кислот, перекиси щелочных и щелочноземельных металлов, некоторые надкислоты и их соли.

4. Конденсирующие химические поглотители, основной функцией которых является комплексообразование. Конденсирующие хемосорбенты непосредственно присоединяют к себе при сорбции сорбируемые газы и пары, конденсируясь с ними в сложные молекулярные и комплексные соединения [23].

Последние две подгруппы химических поглотителей нельзя противопоставлять первым двум, так как отдельные представители этих подгрупп могут обладать одновременно признаками, характеризующими одну из первых подгрупп. В сущности, несовместимы в одном химическом поглотителе только основные (щелочные) и кислые свойства, что же касается окислительной функции, то она может проявляться одновременно либо с функцией основания, либо с функцией кислоты. Точно так же образование комплексов может иметь место как в щелочной, так и в кислой средах.

По числу ОВ, которые могут быть поглощены тем или иным химическим поглотителем, можно еще их разделить на:

1) химические поглотители, предназначенные для поглощения многих ОВ – универсальные химические поглотители;

2) химические поглотители, предназначенные для поглощения только одного ОВ – специфичные химические поглотители.

К первой группе относятся химические поглотители, используемые для снаряжения войсковых фильтрующих противогазов и противогазов для гражданского населения.

Ко второй группе относятся такие химические поглотители, от которых требуется высокая сорбционная емкость в отношении одного ОВ или в отношении весьма ограниченной группы ОВ, отдельные представители которой весьма близки по своим химическим свойствам.

Переходя к другим признакам, по которым можно классифицировать химические поглотители, а именно, к характеру вспомогательных веществ и материалов, входящих в состав химических поглотителей, а также к способам получения самих химических поглотителей, можно отметить их большое разнообразие.

Физико-механические свойства химического поглотителя, его структура, форма и способы получения зависят от места и способа его применения, а также от физических и химических свойств химически активных веществ, входящих в состав химического поглотителя.

По способу получения химические поглотители можно разделить на два основных типа:

1. Химические поглотители, составленные из химически активных веществ в виде сложных твердых тел, структура и форма которых сохраняется на основе цементации составных частей.

2. Химические поглотители, активная часть которых наносится на активную или неактивную, но уже готовую пористую основу [15].

На сегодняшний день получение хемосорбентов с улучшенными защитными характеристиками является актуальной задачей. Авторы [24] отмечают высокую потребность в разработке высокоэффективных сорбентов, предназначенных для очистки воздуха от серосодержащих соединений. Другие авторы сообщают о потребности получения эффективных хемосорбентов аммиака и сероводорода [13, 25], двуокиси углерода [26] и различных веществ органического характера [27-29].

К наиболее известным в настоящее время и широко используемым в средствах коллективной и индивидуальной защиты органов дыхания относятся химпоглотители на основе активированных углей, такие как поглотитель аммиака и сероводорода Купрамит, поглотитель паров ртути ХПР, универсальные поглотители широкого спектра поглощения вредных и отравляющих веществ АВЕК и др. [4, 20].

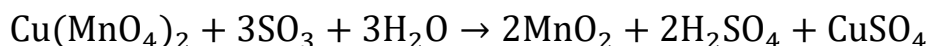
К химическим поглотителям, используемым в средствах индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД), предъявляются особые требования:

- Сохранение сорбционных и физико-химических свойств в течение гарантийного срока хранения в широком диапазоне температур от  $-40^{\circ}\text{C}$  до  $+50^{\circ}\text{C}$ ;
- Отсутствие разогрева, спекания, изменения объема, возрастания сопротивления газовоздушному или паровоздушному потоку в процессе эксплуатации;
- Исключение возможности образования летучих токсичных соединений в процессе эксплуатации;
- Обеспечение длительного времени защитного действия от вредных веществ благодаря высоким сорбционным характеристикам.

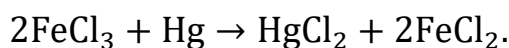
Поглощение вредных веществ из газо- или паровоздушного потока классифицируется на три типа реакций:

1. Присоединение, гидролиз и последующая нейтрализация продуктов разложения в щелочной среде, например, связывание галогенов и галогенводородов ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ), ангидридов кислот ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ) гидроксидами щелочных и щелочно-земельных металлов.

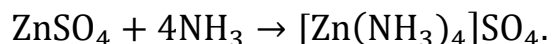
2. Окисление и химическое связывание продуктов окисления, например, окисление оксидами или солями тяжелых металлов и другими окислителями:







### 3. Комплексообразование:



В таблице 1.1 представлены широко распространенные на сегодняшний день пористые сорбенты, используемые в средствах коллективной и индивидуальной защиты органов дыхания [20].

Таблица 1.1 – Характеристика сорбентов, используемых в противогазовых средствах индивидуальной и коллективной защиты

Вредные или отравляющие вещества	Сорбент	Активная химическая добавка	Принцип поглощения
Пары органических веществ (бензол и его гомологи, галоидоорганические соединения, ацетон, керосин, нитросоединения бензола и его гомологов, спирты, кетоны, эфиры, анилин, тетраэтилсвинец, сероуглерод), хлор- и фосфорорганические ядовитые вещества	Активированный уголь (АУ)	Нет	Физическая сорбция
Кислые газы и пары ( $\text{Cl}_2$ , $\text{F}_2$ , $\text{Br}_2$ , $\text{CS}_2$ , $\text{CNCl}$ , $\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{HCN}$ , $\text{HCl}$ , $\text{COCl}_2$ ), фосфор- и хлорорганические ядохимикаты	Универсальный поглотитель	$\text{CrO}_3$ , $\text{CuO}$ , $\text{Ag}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ на АУ	$\text{SO}_2$ – каталитическое окисление и последующее связывание; $\text{H}_2\text{S}$ – окисление до серы и образование сульфида меди; $\text{HCN}$ – гидролиз на $\text{Ag}$ и $\text{Cu}$ и комплексообразование; $\text{HCl}$ и $\text{COCl}_2$ – связывание содой; фосфор- и хлорорганические ядохимикаты – гидролиз
Кислые газы и пары, органические пары, фосфор- и хлорорганические ядохимикаты	Катализатор К-5М	$\text{CrO}_3$ , $\text{CuO}$ , $\text{Ag}_2\text{O}$ на АУ	Каталитические хемосорбционные процессы

## Продолжение таблицы 1.1

Вредные или отравляющие вещества	Сорбент	Активная химическая добавка	Принцип поглощения
Сероводород, аммиак	Купрамит	$\text{CuSO}_4$ на АУ	$\text{H}_2\text{S}$ – образование серы и сульфида меди, $\text{NH}_3$ – комплексообразование
Аммиак, амин	ХПА-Н	$\text{NiCl}_2$ на АУ	Комплексообразование
Пары ртути, ртутьсодержащие соединения	ХПР	$\text{FeCl}_3$ на АУ	Гидролиз хлорида железа с последующим связыванием ртути в виде хлоридных комплексов
Оксид углерода (II)	Гопкалит	$\text{MnO}_2 + \text{CuO}$	Каталитическое окисление оксида углерода
Кислые газы и пары, аммиак, оксид этилена, оксид азота, монооксид углерода, пары органических веществ, пары ртути, хлор- и фосфорорганические ядовитые вещества, ядовитые вещества на основе этилмеркурохлорида	Трехслойная шихта: купрамит, осушитель, гопкалит	$\text{CuSO}_4$ на АУ осушитель, $\text{MnO}_2 + \text{CuO}$	$\text{H}_2\text{S}$ – образование серы и сульфида меди, $\text{NH}_3$ – комплексообразование, поглощение паров воды, каталитическое окисление оксида углерода

## 1.2 Кинетика и динамика сорбции на углеродных сорбентах

Процессы адсорбции газов и паров нашли широкое практическое применение в промышленности при очистке и осушке газов, при разделении смеси газов и паров, при проведении процессов гетерогенного катализа на поверхности раздела фаз [30].

Адсорбция, не сопровождающаяся химическим взаимодействием поглощаемого вещества с сорбентом, делится на адсорбцию физическую и активированную. Физическая адсорбция обуславливается силами взаимного притяжения молекул – ван-дер-ваальсовыми силами. Активированная адсорбция обуславливается взаимодействием между молекулами поглощенного вещества (адсорбата) и сорбента с образованием поверхностных соединений, которые не являются химическими соединениями обычно типа. Хемосорбция, характерная для химических

поглотителей, обуславливается взаимодействием адсорбтива с активными химическими компонентами, нанесенными на пористую основу, сопровождающимся химической реакцией с образованием новых химических соединений.

Все указанные виды сорбции в целом состоят из трех этапов:

1. Внешняя диффузия – приближение молекулы адсорбтива к внешней поверхности гранул сорбента;

2. Внутренняя диффузия – диффузия адсорбтива в порах сорбента к его внутренней поверхности;

3. Акт сорбции адсорбата на активной внутренней поверхности адсорбента.

Движение молекул газа из газовой воздушной смеси к внешней поверхности гранул сорбента реализуется путем турбулентной или нормальной диффузии. Движение молекул внутри сорбента может осуществляться различным образом: путем диффузии в объеме пор, перемещения молекул по поверхности, вязкого течения оживленного адсорбата и т.д. Увеличение количества адсорбата в единицу времени является суммарной скоростью процесса, которая выражает скорость адсорбции.

При неизменности других параметров скорость адсорбции снижается с течением времени. В общем виде зависимость можно выразить следующим уравнением:

$$\frac{da}{dt} = f'(t), \quad (1)$$

где  $a$  – величина адсорбции,  $t$  – время,  $f'(t)$  – некоторая функция времени.

Процесс сорбции протекает относительно быстро. Принято считать, что общую скорость процесса адсорбции лимитируют внешняя и внутренняя диффузия [20].

При использовании сорбентов в СИЗОД и промышленных адсорберах очистки отходящих газов важное значение имеет исследование динамики процесса адсорбции. Динамическая адсорбционная способность сорбента характеризует количество вещества, поглощенного до момента прорыва и отнесенное к массе загрузки всего адсорбционного слоя.

Газовый поток поступает в слой угля с начальным содержанием поглощаемого вещества  $C_0$ . По мере прохождения газового потока через слой адсорбента адсорбируемое вещество будет частично поглощаться, а его содержание в газовом потоке уменьшаться.

Существует экспериментально установленная формула для ориентировочного определения длины работающего слоя  $L_0$  при постоянном начальном содержании поглощаемого вещества в газовом потоке:

$$L_0 = B_3 \cdot d \cdot \sqrt{w}, \quad (2)$$

где  $d$  – средний диаметр частиц сорбента, мм,  $w$  – скорость газового потока, см/с,  $B_3$  – константа, зависящая от свойств сорбента и сорбируемого вещества, представляющая собой длину работающего слоя при  $w = 1$  см/с,  $d = 1$  мм.

На рисунке 1.1 проиллюстрирован процесс сорбции вещества слоем адсорбента с заданной высотой  $H$ . Процесс условно можно разделить на два этапа: 1. период формирования зоны массопередачи – в момент времени  $\tau_1$  начинается процесс сорбции; 2. период параллельного переноса фронта адсорбции – перемещение зоны массопередачи.

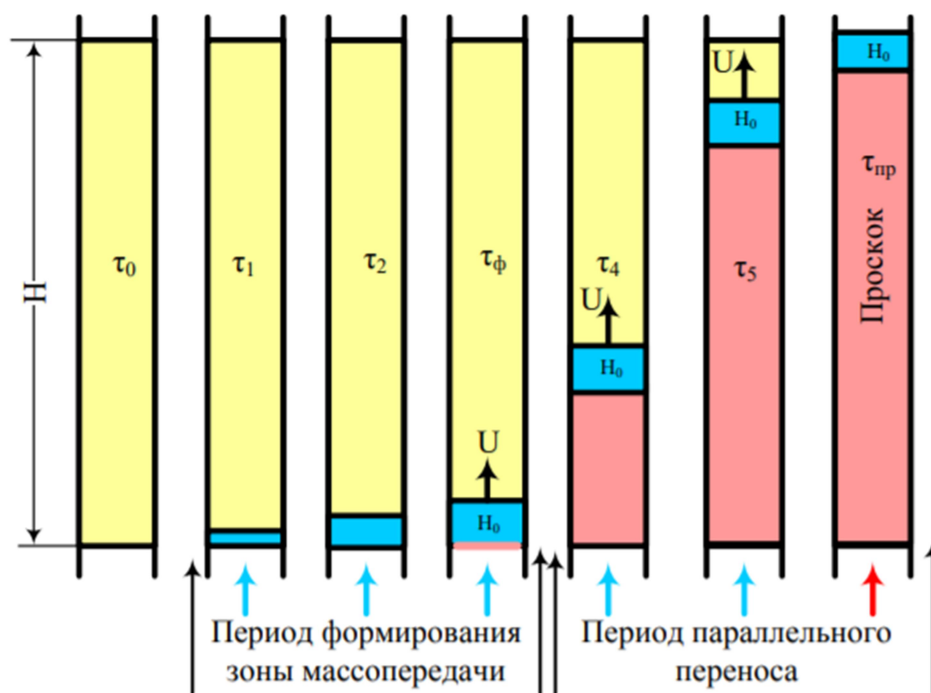


Рисунок 1.1 – Динамика процесса адсорбции

На первом этапе происходит формирование фронта адсорбции высотой  $H_0$ . В момент времени  $\tau_\phi$  частицы лобового слоя адсорбента полностью насытились адсорбированным веществом. Далее зона адсорбции высотой  $H_0$  с постоянной скоростью  $U$  перемещается по высоте слоя адсорбента. Адсорбент позади зоны адсорбции является отработанным, а адсорбент перед зоной адсорбции – неотработанным. На этом этапе происходит параллельный перенос фронта адсорбции. В момент времени  $\tau_{пр}$  за слоем адсорбента фиксируется «проскок» молекул адсорбтива.

Характеристикой слоя сорбента в динамических условиях является величина времени защитного действия или динамической активности слоя сорбента. Динамической активностью сорбента  $a_d$  является средняя концентрация адсорбтива во всем слое адсорбента, достигнутая к моменту «проскока». Временем защитного действия сорбента является время от начала работы адсорбента до момента «проскока»  $\tau_{пр}$ .

Русским ученым Н.А. Шиловым на основании описанной модели фронтальной послойной отработки слоя адсорбента было предложено

уравнение определения времени защитного действия. Согласно уравнению Н.А. Шилова время защитного действия является линейной функцией высоты слоя адсорбента:

$$\tau_{\text{пр}} = KN - \tau_0 = \frac{1}{U}N - \tau_0, \quad (3)$$

где  $K$  – коэффициент защитного действия слоя, с/м;

$\tau_{\text{пр}}$  – потеря времени защитного действия, с;

$$K = \frac{1}{U}, \quad (4)$$

где  $U$  – скорость движения массопередачи, м/с.

В уравнении Н.А. Шилова учитывается потеря времени защитного действия  $\tau_0$ , которая обусловлена тем, что в момент «проскока» часть зоны адсорбции  $H_0$  не является полностью отработанной.

Графически уравнение (3) является линейной зависимостью времени защитного действия от высоты слоя адсорбента, которая не проходит через начало координат. На практике зависимость является криволинейной с изгибом в точке А (рисунок 1.2). Криволинейный участок характеризует этап формирования фронта сорбционной волны в слое адсорбента.

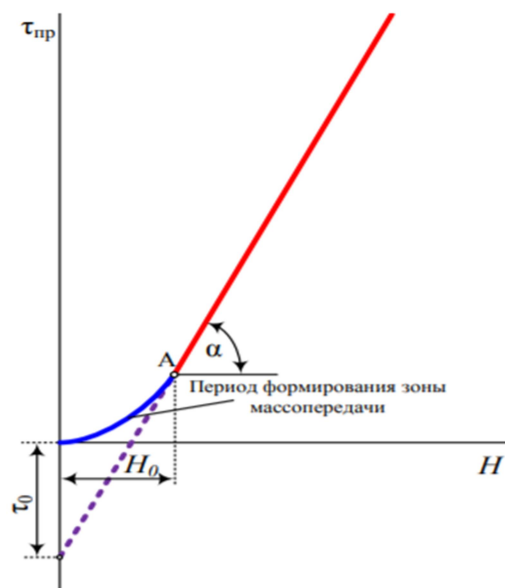


Рисунок 1.2 – Зависимость времени защитного действия  $\tau_{\text{пр}}$  от высоты слоя адсорбента  $H$

Тангенс угла наклона прямой равен коэффициенту защитного действия слоя адсорбента  $K$ , прямолинейный участок характеризует период параллельного переноса фронта адсорбционной волны. Отрезок  $\tau_0$  на оси ординат соответствует времени потери защитного действия слоя [31].

### 1.3 Химический поглотитель аммиака и сероводорода Купрамит

Для очистки воздуха от аммиака и сероводорода наиболее широко распространено применение адсорбционного метода улавливания загрязняющих веществ с использованием химического поглотителя марки Купрамит, представляющий собой гранулированный активированный уголь (ГАУ) с развитой пористой структурой, импрегнированный сульфатом меди (II) [32].

Важной особенностью аммиака является способность к взаимодействию с солями d-элементов с образованием комплексных соединений. В связи с этим в качестве активной химической добавки,

наносимой на поверхность ГАУ при изготовлении поглотителя, целесообразно использовать соли меди, цинка, кобальта, никеля.

Авторами [33] исследовано влияние используемой химической добавки на сорбционную способность поглотителя по отношению к аммиаку и сероводороду. Добавки солей кобальта, меди и цинка ( $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) оказывают наибольшее влияние на динамическую активность образцов поглотителей по аммиаку, наибольшей прочностью отличаются комплексы меди и цинка. По сероводороду наибольшую динамическую активность имели образцы, содержащие добавки солей меди. Таким образом, в работе доказано, что оптимальной химической добавкой для получения химического поглотителя аммиака и сероводорода является именно сульфат меди.

Самым простым и при этом наиболее эффективным методом изготовления поглотителей является пропитка (импрегнирование) носителей с развитой пористостью растворами солей с последующим удалением избытка влаги. Метод получения поглотителя марки Купрамит основан на импрегнировании ГАУ горячим концентрированным водным раствором сульфата меди (II) с заданной концентрацией с последующей термообработкой продукта.

Способ получения импрегнированных сорбентов имеет несколько вариантов исполнения. Для получения поглотителей с повышенным содержанием химической добавки (более 15 % масс.) пропитку ведут высококонцентрированными пропиточными растворами солей при повышенной температуре. Также для этой цели применяют многократную пропитку пористой матрицы. Пропитка в несколько этапов проводится для последовательного нанесения различных компонентов и для более равномерного распределения соли в поровом пространстве основы.

Сорбционная активность импрегнированного сорбента увеличивается с увеличением до определенной степени содержания наносимой химической добавки и, прежде всего, определяется силой ион-дипольного



взаимодействия в пропиточном растворе соли, а не взаимодействием поверхности пористой основы с солью и ее раствором [34].

Неотъемлемой частью углеродного каркаса активированного угля являются атомы, которые входят в состав функциональных групп и химически связаны с углеродом, а именно кислород – как правило, более 5 % масс., водород – до 1 % масс., азот – до 0,5 % масс.

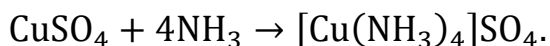
На свойства поверхности активированного угля и его сорбционные характеристики существенное влияние оказывают поверхностные функциональные группы основного и кислотного характеров [13]. Наличие хроменовых, бензпиреновых и хинонных структур с расположением положительного заряда на ионе карбония обуславливает основные свойства поверхности активированного угля. Кислотные свойства поверхности обусловлены наличием фенольных, карбоксильных, метоксильных и других группировок.

В случае, когда на угольную основу наносится химическая добавка – сульфат меди (II), соль преимущественно закрепляется на поверхности в виде кристаллитов различного размера. Небольшая доля соли химически связывается с поверхностными кислородсодержащими функциональными группами основного характера. Такая форма сульфата меди не вступает в контакт с аммиаком, и является балластом в хемосорбенте [13].

Авторами [13] определено, что на поверхности активированного угля могут присутствовать кислородсодержащие функциональные группы кислотного характера в количестве 0,45 ммоль-экв./г, и функциональные группы основного характера в количестве 1,2 ммоль-экв./г. Содержание основных функциональных групп на поверхности активированного угля – основы поглотителя соответствует содержанию связанной формы сульфата меди (II) в составе поглотителя марки Купрамит (3-5 % или 0,9-1,5 ммоль-экв./г).

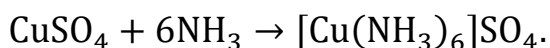
Наиболее эффективным комплексообразователем для поглощения аммиака из газовой среды является катион меди (II) [33, 35]. На поверхности

пористой основы происходит образование координационных соединений состава  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  по уравнению:



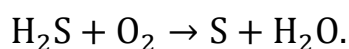
Механизм связывания аммиака представляет собой хемосорбционное взаимодействие аммиака с активной добавкой (сульфатом меди (II)).

Фактически процесс протекает несколько сложнее и имеет определенную вариативность в зависимости от наличия воды в реакционной среде. Безводный сульфат меди (II) взаимодействует с аммиаком по реакции:

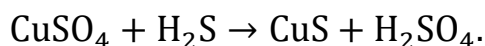


В присутствии воды образуется комплексное соединение меди с координационным числом 4.

Механизм связывания сероводорода имеет иной характер. Благодаря наличию кислорода на поверхности активированного угля происходит окисление сероводорода до серы и воды [33, 36]:



Образовавшаяся в результате этого процесса сера накапливается в мезопорах активированного угля, сам процесс протекает с очень низкой скоростью. Присутствие сульфата меди (II) в составе поглотителя катализирует процесс окисления сероводорода кислородом воздуха [37]. Кроме того сульфат меди (II) связывает сероводород с образованием сульфида меди (II):



Безводный сульфат меди (II) представляет собой белый порошок, который приобретает синий цвет при поглощении воды. Водный раствор сульфата меди (II) характеризуется сине-голубой окраской, свойственной гидратированным ионам  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . В водных растворах сульфат меди кристаллизуется в виде пентагидрата, имеющего вид прозрачных синих кристаллов медного купороса [38].

При получении химического поглотителя с высокой динамической активностью как по аммиаку, так и по сероводороду, требуется нанесение активной добавки на углеродную матрицу в количестве не менее 13 % масс., что предполагает применение концентрированных растворов сульфата меди (II). Такие растворы могут быть получены исключительно при температуре 80-90°C.

На растворимость сульфата меди (II) в воде влияет температура. Так, при температуре 15 °C в 1 дм<sup>3</sup> воды растворяется 187 г соли, а при температуре 80°C растворимость соли повышается почти вдвое – до 349 г/дм<sup>3</sup>.

В процессе импрегнирования ГАУ горячим раствором сульфата меди (II) происходит частичное охлаждение пропиточного раствора, вследствие чего на поверхности носителя выкристаллизовывается соль, а размеры кристаллитов зависят от различных факторов [39].

#### **1.4 Способы приготовления пропиточного раствора сульфата меди для получения химического поглотителя аммиака и сероводорода**

Технология получения химического поглотителя аммиака и сероводорода включает импрегнирование активированного угля горячим концентрированным раствором сульфата меди (II), приготовленного путем растворения пятиводной соли в воде с температурой не менее 70-80°C.

В работе [32] авторами в качестве альтернативного предложен вариант приготовления пропиточного раствора путем ультразвукового воздействия на водный раствор сульфата меди. Предложенный способ получения пропиточного раствора оказывает определенное влияние на структуру поглотителя и его сорбционную активность.

При воздействии ультразвука высокой эффективности на жидкофазные системы в жидкости происходят процессы, одним из которых является кавитация [40]. При прохождении через жидкость акустических колебаний происходит образование чередующихся областей сжатия и разрежения.

Область разряжения характеризуется отрицательным давлением, и при высокой энергии акустических колебаний происходит разрыв жидкости, в результате которого в ее объеме образуются парогазовые кавитационные пузырьки. В течение некоторого времени происходят колебания размера пузырька, после чего жидкость устремляется к центру пузырька и происходит его схлопывание (коллапс). Это происходит из-за высокой разности между давлением внутри полости пузырька и гидростатическим давлением жидкости. При коллапсе в центральной части пузырька образуется так называемая «горячая зона» с локальной температурой около 5000 К и давлением до 1000 атм.

При воздействии ультразвука на водные растворы в результате ионизации молекул воды в момент коллапса кавитационного пузырька происходит образование гидратированных электронов. Таким образом, ультразвуковая обработка водного раствора сульфата меди может инициировать протекание окислительно-восстановительных и радикальных реакции, что вероятно может оказывать влияние на свойства получаемого химического поглотителя.

В работе [41] кроме влияния ультразвука на жидкофазные системы авторами исследована возможность применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) и изучено их влияние на сорбционные характеристики пористого углеродного материала с нанесенной на поверхность солью металла. ПАВ концентрируются на поверхности раздела фаз и снижают поверхностное натяжение раствора. Способность ПАВ снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз при концентрации, стремящейся к нулю, является количественной оценкой эффективности действия ПАВ.

Одной из характеристик любого ПАВ является предел растворимости, иначе – критическая концентрация мицеллообразования. При достижении критической концентрации ПАВ в растворе с последующим введением его концентрация на границе раздела фаз остается постоянной, а в объеме

раствора происходит агрегация молекул – мицеллообразование. Помутнение раствора является характерным признаком мицеллообразования. В результате мицеллообразования водные растворы ПАВ могут приобретать голубоватый оттенок за счёт преломления света мицеллами.

По способу применения ПАВ классифицируют на смачиватели, солюбилизаторы, эмульгаторы, моющие агенты, пенообразователи. По химическим свойствам их разделяют на следующие классы:

- Анионные ПАВ, которые в водном растворе распадаются с образованием отрицательно заряженных ионов;
- Катионные ПАВ, которые в водном растворе распадаются с образованием положительно заряженных ионов;
- Амфотерные ПАВ, которые в водном растворе в кислой среде могут проявлять катионные свойства, а в щелочной – анионные;
- Неионогенные ПАВ, которые в водном растворе не образуют ионов [42].

Основная идея использования ПАВ для приготовления пропиточных растворов заключается в следующем. Во-первых, снижение поверхностного натяжения пропиточного раствора предполагает уменьшение краевого угла смачивания пористого носителя, позволяя тем самым более равномерно реализовать распределение активной химической добавки по внутренней поверхности носителя. Во-вторых, наличие ПАВ при понижении температуры раствора должно обеспечить кристаллизацию активной химической добавки на поверхности угольной основы в виде частиц небольшого размера благодаря непосредственному влиянию ПАВ на зародышеобразование и препятствию росту кристаллов [43].

Использование ультразвука и ПАВ для изготовления химического поглотителя аммиака и сероводорода представляет практический интерес. Предполагается, что изменение физико-химических свойств пропиточного

раствора таким образом будет иметь положительное влияние на свойства химического поглотителя.

### **1.5 Существующая технология промышленного производства химического поглотителя аммиака и сероводорода**

Метод производства Купрамитов основан на пропитке гранулированных активированных углей водными растворами сернокислой меди заданных концентраций с последующей термической обработкой продукта для удаления избытка влаги.

Технологический процесс производства поглотителя марки Купрамит состоит из следующих стадий:

1. Приготовление водного пропиточного раствора сернокислой меди;
2. Пропитка ГАУ приготовленным пропиточным раствором;
3. Вылеживание пропитанного активированного угля;
4. Термическая обработка пропитанного активированного угля;
5. Рассев.

Существует модифицированная форма технологии получения поглотителя [44], при которой ведется двухэтапная пропитка активированного угля с термообработкой после каждой пропитки. Такая технологическая схема позволяет наносить на углеродную поверхность большее количество активной формы сернокислой меди (II), но не имеет доказанной эффективности в масштабах промышленного производства. При реализации двухступенчатой технологии имеет место чрезмерное заполнение сорбционного пространства сорбента сульфатом меди, что является причиной блокировки транспортных пор и микропор кристаллами активной химической добавки. Как следствие, происходит снижение сорбционной способности поглотителя по отношению к аммиаку и сероводороду.

При однократной пропитке активированный уголь пропитывают раствором сульфата меди концентрацией 320-370 г/дм<sup>3</sup> и сушат [45]. Таким

образом получают поглотитель, содержащий 13-20 % масс. сульфата меди, имеющий прочность 80-85 %.

При двукратном способе пропитки [44] пропитку активированного угля проводят раствором сульфата меди с концентрацией 210-215 г/л (для каждой стадии). Объем пропиточного раствора составляет 65-85 % от объема пор активированного угля. После каждой стадии пропитки с целью равномерного распределения добавки в порах носителя полупродукт вылеживают не менее трех часов и сушат при температуре 150 °С. Затем высушенный продукт подвергают рассеву для выделения целевой фракции.

Пропиточный раствор сернокислой меди для изготовления Купрамита готовят путем растворения медного купороса в воде при температуре 80-90 °С. Воду подогревают в реакторе с помощью подогрева паровой рубашки.

Реактор для приготовления пропиточного раствора представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат со сферическими крышкой и днищем, оборудованный якорной мешалкой и паровой рубашкой. Реактор выполнен из нержавеющей стали, внутренняя поверхность корпуса и наружная поверхность мешалки покрыты термо- и коррозионностойкой эмалью.

На крышке реактора имеется люк для загрузки растворяемого компонента, и штуцера для установки мешалки, термометра и манометра и для подключения линий водопровода и сжатого воздуха. В днище реактора имеется штуцер для присоединения трубопровода для пропиточного раствора и штуцер для удаления из «рубашки» конденсата пара. Рубашка предназначена для подачи в нее теплоносителя (водяного пара) с целью подогрева раствора и поддержания его температуры. Привод мешалки – электродвигатель и редуктор – закреплен на крышке реактора с помощью фланцевого соединения. Герметичность фланцевого соединения крышки и корпуса реактора при перекачивании пропиточного раствора обеспечивается за счет использования поронитовой прокладки и струбцин.

Пропиточный раствор заданной концентрации с температурой 80-90°С подают из реактора на стадию пропитки по трубопроводу путем перекачивания сжатым воздухом.

Пропитывание активированного угля производят в бетоносмесителе. Активированный уголь засыпают в приемный башмак элеватора и подают в загрузочный бункер, а затем с помощью объемного дозатора – в бетоносмеситель.

При перекачивании сжатым воздухом пропиточный раствор сернистой меди из реактора по стеклянному трубопроводу поступает в мерник пропиточного раствора, а из него – в бетоносмеситель.

Пропитывание активированного угля ведут в течение 10-15 минут до получения равномерно сыпучей массы и отсутствия на поверхности ее гранул избытка влаги. В случае плохой впитываемости пропиточного раствора активным углем время перемешивания увеличивают на 5-10 минут.

Бетоносмеситель гравитационный циклический представляет собой конструкцию, состоящую из трех частей: станины, привода и конусообразного барабана. Барабан изготовлен из нержавеющей стали. Внутри барабан снабжен лопастями, снаружи имеет венцовую шестерню и бандажное кольцо. На станине закреплены опорные ролики и электрический и пневматический приводы. Загрузку активированного угля и пропиточного раствора и выгрузку пропитанного угля осуществляют с узкой (открытой) стороны барабана; выгрузку производят путем опрокидывания барабана с помощью пневмопривода.

Пропитанный уголь выгружают из бетоносмесителя по транспортной системе, состоящей из точки и элеватора, и подают в бункер вылеживания.

Вылеживание пропитанного активированного угля обеспечивает полноту впитывания и равномерное распределение пропиточного раствора в порах угля. Продолжительность вылеживания пропитанного угля может составлять от трех до шестнадцати часов.



После вылеживания пропитанный продукт подают на стадию термообработки. Термообработка пропитанного угля необходима для удаления избытка влаги из пропитанного угля. При термообработке из угля удаляется сначала гигроскопическая, а затем гидратная влага.

Термообработку проводят во вращающейся барабанной сушилке по принципу прямотока за счет теплообмена продуктов сгорания природного газа (топочные газы) с гранулами пропитанного угля.

Сушилка барабанная состоит из топки, загрузочной и выгрузочной камеры и вращающегося сушильного барабана с приводом.

Топка представляет собой аппарат камерного типа в виде цилиндра из листовой стали. Футеровка внутри топки выполнена из шамотного кирпича. Топка снабжена встроенной горелкой, предназначенной для сжигания природного газа, к которой подведен воздух на горение, а также запорной и регулирующей арматурой для природного газа и воздуха. Топка внутри разделена горизонтальной перфорированной перегородкой на зону сжигания и зону смешения. Образовавшиеся в зоне сжигания топочные газы поступают в зону смешения, где разбавляются сжатым воздухом до заданной температуры.

Загрузочная камера сушилки изготовлена из листовой стали, футерована изнутри шамотным кирпичом. Внутри загрузочной камеры находится загрузочное устройство, которое позволяет продукту из питателя по течке самотеком поступать во вращающийся сушильный барабан печи.

Выгрузочная камера сушилки представляет собой полый стальной цилиндр, выложенный изнутри шамотным кирпичом. Камера имеет торцовый люк со смотровым окном. В нижней части камеры расположена течка, над входом в которую установлена решетка для исключения попадания случайных предметов. В горловине течки установлена термопара для замера температуры готового продукта. В верхней части выгрузочная камера соединена металлическим газоходом с циклоном. В газоходе установлена термопара для замера температуры отходящих газов.

Вращающийся сушильный барабан представляет собой трубу диаметром 1,6 м и длиной 10 м, изготовленную из листовой стали толщиной 12 мм. Для лучшего контакта между теплоносителем и продуктом на внутренней поверхности барабана имеется металлическая насадка в виде полочек и лопастей. Барабан имеет уклон в сторону выгрузочной камеры и установлен под углом в 3 градуса к горизонтали. С одной стороны барабан соединен с загрузочной камерой, с другой – с выгрузочной камерой. Вращение барабана осуществляется от электродвигателя через редуктор и венцовую шестерню, скорость вращения составляет примерно 2 об/мин.

Воздух на горение в топку подают с помощью вентилятора-воздуходувки, а образовавшиеся топочные газы удаляют из печи вентилятором-дымососом. Топочные газы при этом последовательно проходят через камеру смешения, где разбавляются воздухом до заданной температуры, через барабан сушилки, где вступают в непосредственный контакт с гранулами угля, и вместе с парами воды через циклон и дымовую трубу удаляются в атмосферу.

Стабильность температур обеспечивают равномерной загрузкой обрабатываемого продукта, регулирование температур по точкам сушилки осуществляют изменением расхода топлива и воздуха на горение и изменением разрежения.

Выходящий из выгрузочной камеры сушилки полуфабрикат поглотителя ленточным элеватором подают на грохот для отсева. Отсев термообработанного продукта необходим для приведения фракционного состава полуфабриката Купрамита к требованиям технических условий.

Отсев производят на двухсеточном резонансном грохоте, на котором установлены сетки с различным размером ячеек для удаления крупной фракции и отходов и мелкой фракции. От грохота продукт по течке принимают в бункер готового продукта, после чего продукт упаковывают в герметичную тару.

Обзор литературных сведений показал, что усовершенствование технологии производства химического поглотителя аммиака и сероводорода для получения высокоэффективного продукта является актуальной задачей. В соответствии с этим в разделе 3 настоящей работы выполнен подробный анализ существующей технологии получения химического поглотителя. Анализ позволил, с одной стороны, установить основные факторы, оказывающие влияние на его характеристики и воспроизводимость его свойств, а с другой – сформулировать направления исследований и задачи настоящей работы.

## 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Методы исследований свойств раствора сульфата меди

#### *Метод определения поверхностного натяжения*

Определение поверхностного натяжения раствора сульфата меди осуществляли с использованием тензиометра K100 фирмы KRUSS и программного обеспечения LabDeck методом пластины Вильгельми. Метод основан на контакте пластины с поверхностью исследуемой жидкости.

Поверхностное натяжение  $\sigma$  рассчитывается на основании измеряемой силы (F), длины смачиваемой поверхности (L) и краевого угла смачивания ( $\theta$ ) согласно уравнению 5. Стандартная пластина выполнена из хорошо смачиваемого материала, т.е.  $\theta = 0^\circ$ .

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

#### *Метод определения краевого угла смачивания*

Краевой угол смачивания гранул активированного угля определяли с использованием тензиометра K100 фирмы KRUSS и программного обеспечения LabDeck методом поднятия жидкости по капилляру (методом Вашбурна). Метод основан на измерении изменения массы исследуемого материала во времени. Исследуемый материал помещают в полую стеклянную трубку, на одном конце которой устанавливают фильтр. Заполненную исследуемым материалом трубку опускают в жидкость, поверхностное натяжение которой известно. Жидкость проникает через фильтр и постепенно поднимается вдоль слоя исследуемого материала, смачивая его.

#### *Метод исследования кинетики кристаллизации раствора сульфата меди*

Исследование кинетики кристаллизации растворов сульфата меди проводили с применением зондовой системы микроскопии PVM Lasantec V819 фирмы Mettler Toledo, состоящей из датчика и блока управления, программного обеспечения PVM On-line Image Acquisition для получения

снимков, программного обеспечения Lasantec PVM Stat Acquisition для обработки полученных снимков. При помощи программируемого циркуляционного термостата проводили охлаждение раствора сульфата меди до температуры 25°C со скоростью 2°C в минуту. В диапазоне температур от 90 до 30°C (с интервалом в 10 °C) и при 25°C фиксировали размер частиц соли, образующихся в растворе. Фотографирование частиц в растворе осуществлялось с помощью датчика. Охватываемая область окна датчика составляет 1075×825 мкм. Метод позволяет исследовать форму, линейные размеры, количественный фракционный состав, средний числовой размер кристаллов. Скорость съемки составила 10 кадров в секунду, количество снимков для указанных температур – 500. При обработке полученных снимков производилось усреднение по 5-ти измерениям, при этом продолжительность одного измерения составляет 10 с (или обработка 80 снимков за одно измерение).

## **2.2 Методы оценки физико-механических характеристик активированных углей и химических поглотителей**

### *Метод определения фракционного состава*

Сущность метода определения фракционного состава заключается в разделении пробы сорбента на различные фракции путем просеивания пробы на вибрационном сите. Каждый остаток сорбента на сите взвешивали и находили отношение массы остатка навески к общей массе навески, выраженное в процентах [46].

### *Метод определения прочности при истирании*

Определение прочности при истирании проводили путем механического воздействия на навеску сорбента стальным стержнем в стальном барабане, который вращается с заданной скоростью. Прочность определяли как отношение массы неразрушенного после истирания сорбента к исходной массе сорбента [47].

### *Метод определения насыпной плотности*

Определение насыпной плотности осуществляли путем определения массы сорбента, которая при нормированном уплотнении занимает определенный объем [48].

### *Метод определения суммарного объема пор*

Метод определения в активированных углях суммарного объема пор по воде  $V_{\Sigma}$  основан на определении изменения массы сорбента после кипячения навески в воде и удаления избытка влаги, в результате чего происходит заполнение водой пор в размерном интервале 0,5-10000 нм [49].

### *Метод определения параметров пористой структуры лабораторных образцов (по адсорбции азота)*

Параметры пористой структуры активированных углей и хемпоглопителей, такие как предельный объем адсорбционного пространства  $W_S$ , объем микропор  $V_{ми}$ , объем мезопор  $V_{ме}$ , удельная площадь поверхности по методу БЭТ  $S_{БЭТ}$  и удельная площадь поверхности микропор  $S_{ми}$  определяли с использованием автоматического анализатора сорбции газов NOVA 1200e фирмы Quantachrome и программного обеспечения NovaWin.

Сущность метода заключается в адсорбции молекул азота на поверхности исследуемого материала при температуре жидкого азота. Объем адсорбированного азота определяется по изменению давления от начала заполнения камеры газом до наступления равновесия, температура при этом остается неизменной. Затем давление в системе увеличивают и фиксируют очередное состояние равновесия и соответствующее давлению количество адсорбированного азота. В результате измерений строят изотерму адсорбции, характеризующую зависимость удельной адсорбции азота от относительного давления. Далее в результате математической обработки изотермы адсорбции рассчитывают значения удельной поверхности по методу БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера), удельного объема пор (по уравнению Дубинина-Рудушкевича), распределение пор по размерам, а также преобладающие

диаметры мезопор из адсорбционной и десорбционной ветвей изотермы (по методу Баррета, Джойнера, Халенда).

Объем макропор  $V_{ма}$  находили расчетно как разницу между значениями показателей суммарного объема пор по воде  $V_{\Sigma}$  и предельного объема адсорбционного пространства  $W_S$ .

*Метод определения параметров пористой структуры  
промышленных образцов (по адсорбции бензола)*

Предельный объем адсорбционного пространства сорбентов определяли по величине адсорбции паров бензола. Для этого навеску сорбента в стаканчике помещали в эксикатор, дно которого заполнено бензолом, после чего эксикатор с закрытой крышкой помещали в термостат, предварительно нагретый до  $25 \pm 2$ , на  $24,0 \pm 0,5$  ч. По истечении времени стаканчик с углем извлекали из эксикатора (с предварительно закрытой крышкой) и взвешивали на аналитических весах.

Предельный объем адсорбционного пространства  $W_0$  вычисляли по формуле:

$$W_0 = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_0} \cdot 100, \quad (6)$$

где  $m_0$  – масса стаканчика, г;

$m_1$  и  $m_2$  – масса стаканчика с сорбентом до и после сорбции бензолом соответственно, г.

Объем микропор сорбентов определяли по ГОСТ 17219 [50] при следующих дополнительных условиях:

- концентрация бензола в паровоздушном потоке –  $54 \pm 2$  мг/л;
- удельный объемный расход паровоздушной смеси –  $0,5$  л/мин·см<sup>2</sup>;
- температура воздушного потока –  $20 \pm 5$  °С.

Продолжительность насыщения сорбента парами бензола в динамической трубке составляла 60 мин, после чего динамические трубки

взвешивали, после чего повторно устанавливали в прибор и пропускали паровоздушную смесь еще в течение 2-х минут. После повторного насыщения динамические трубки взвешивали снова. Процедуру насыщения проводили до прекращения изменения массы динамической трубки.

Объем микропор рассчитывали по формуле:

$$V_{\text{ми}} = \frac{g}{m}, \quad (7)$$

где  $g$  – привес динамической трубки, г;

$m$  – масса навески сорбента, г.

#### *Метод определения истинной плотности*

Истинную плотность сорбентов определяли с использованием автоматического газового (гелиевого) пикнометра UltraPyc 1200e фирмы Quantachrome. Метод основан на принципе вытеснения газа навеской образца известной массы. Анализ начинается с заполнения измерительной ячейки известного объема, в которую помещена исследуемая проба, гелием или азотом высокой чистоты, которые способны проникать в мельчайшие поры и зазоры между частицами материала. При этом свободный объем измерительной ячейки, доступный для частиц газа, уменьшается на величину истинного объема пробы. После заполнения газом и установления равновесного давления измерительная ячейка соединяется с дополнительной камерой известного объема, при этом происходит падение давления до заданного значения. Исходя из значений объемов и давлений, а также массы навески, рассчитываются истинный объем и истинная плотность образца.

#### *Метод определения кажущейся плотности*

Кажущуюся плотность сорбентов определяли на анализаторе плотности GeoPyc 1360 фирмы Micromeritics. Объем образца, включающий поры и пустоты, определяется путем помещения его в квазижидкую среду, состоящую из маленьких полимерных сфер. Эта среда обладает высокой



текучестью и плотно обволакивает образец со всех сторон. Прибор фиксирует полученные данные, и путем необходимых вычислений выдает данные о кажущейся плотности исследуемых материалов.

*Метод определения массовой доли*

*общей, активной и связанной формы сернокислой меди*

Сущность метода определения массовой доли общей и активной формы сернокислой меди в поглотителе заключается в выщелачивании сернокислой меди смесью кислот и водой соответственно четырехкратным кипячением, с последующей фильтрацией и определением массовой доли сульфата меди титрованием раствором трилона Б с концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup>. При титровании фиксируют изменение окраски раствора от желтой до темно-фиолетовой. Массовую долю сернокислой меди в поглотителе в процентах определяют по формуле (8):

$$m = \frac{X \cdot 0,007984 \cdot 100 \cdot 100}{0,5 \cdot (100 - \omega)}, \quad (8)$$

где X – объем раствора трилона Б с концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

0,007984 – количество сернокислой меди, соответствующее 1 см<sup>3</sup> раствора трилона Б с концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup>;

0,5 – навеска поглотителя, г;

Ω – массовая доля влаги, масс. %.

Массовую долю связанной формы сернокислой меди определяли как разность между общей и активной формой сернокислой меди.

*Метод исследования поверхности и поперечного среза*

*гранул химического поглотителя*

Исследование поверхности и поперечного среза гранул химического поглотителя осуществляли методом электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения S-3400N (3-

10 нм, максимальное увеличение 300000X) фирмы Hitachi с приставкой для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа фирмы Брукер. Сущность метода основана на зондировании поверхности исследуемого образца тонко сфокусированным пучком электронов – электронным зондом.

### **2.3 Методы оценки динамической активности активированных углей и химических поглотителей**

Сущность методов определения динамической активности активированных углей и химических поглотителей по различным веществам заключается в измерении времени от начала пропускания газовой или паровой смеси через динамическую трубку, заполненную слоем сорбента, до момента появления газов или паров контрольного вещества за слоем сорбента в количестве, обнаруживаемом индикатором.

#### *Метод определения динамической активности по бензолу*

При проведении анализа пропуск паров бензола (фиксирование первых признаков появления паров бензола за слоем сорбента) паров определяли по изменению окраски индикаторного раствора на желтый цвет при следующих условиях проведения испытаний:

- Высота слоя исследуемого образца –  $5,0 \pm 0,1$  см;
- Массовая доля воды в исследуемом образце – не более 1,0 масс. %;
- Площадь поперечного сечения динамической трубки –  $3,15 \pm 0,15$  см<sup>2</sup>;
- Концентрация паров бензола в паровоздушном потоке –  $18 \pm 2$  г/дм<sup>3</sup>;
- Удельный расход паровоздушного потока –  $0,50 \pm 0,02$  дм<sup>3</sup>/мин·см<sup>2</sup>;
- Относительная влажность воздуха –  $50 \pm 3$  %;
- Температура воздуха – 17-27 °C [50].

*Метод определения динамической активности по сероводороду*

При проведении анализа просок сероводорода за слоем сорбента фиксировали по изменению окраски индикаторного раствора при следующих условиях проведения испытаний:

- Высота слоя исследуемого образца –  $3,0 \pm 0,1$  см;
- Массовая доля воды в исследуемом образце – не более 3,0 масс. %;
- Площадь поперечного сечения динамической трубки –  $3,15 \pm 0,15$  см<sup>2</sup>;
- Концентрация сероводорода в газоздушном потоке –  $4,6 \pm 0,1$  г/дм<sup>3</sup>;
- Удельный расход газоздушного потока –  $0,50 \pm 0,02$  дм<sup>3</sup>/мин·см<sup>2</sup>;
- Относительная влажность воздуха –  $50 \pm 3$  %;
- Температура воздуха – 15-30 °С [51].

*Метод определения динамической активности по аммиаку*

При проведении анализа просок аммиака за слоем сорбента определяли по изменению окраски индикаторного раствора в розовый цвет при следующих условиях проведения испытаний:

- Высота слоя исследуемого образца –  $3,0 \pm 0,1$  см;
- Массовая доля воды в исследуемом образце – не более 3,0 масс. %;
- Площадь поперечного сечения динамической трубки –  $3,15 \pm 0,15$  см<sup>2</sup>;
- Концентрация аммиака в газоздушном потоке –  $4,6 \pm 0,1$  г/дм<sup>3</sup>;
- Удельный расход газоздушного потока –  $0,50 \pm 0,02$  дм<sup>3</sup>/мин·см<sup>2</sup>;
- Относительная влажность воздуха –  $50 \pm 3$  %;
- Температура воздуха – 15-30 °С [52].

### **3 АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА И СЕРОВОДОРОДА И УСТАНОВЛЕНИЕ ПРИЧИН НЕСТАБИЛЬНОСТИ ЕГО ХАРАКТЕРИСТИК**

Существующая на сегодняшний день технология производства углеродного поглотителя марки Купрамит включает следующие основные стадии:

1. Приготовление пропиточного раствора сульфата меди (II);
2. Пропитка активированного угля пропиточным раствором;
3. Вылеживание пропитанного активированного угля;
4. Термическая обработка пропитанного активированного угля;
5. Рассев.

Каждая стадия технологического процесса производства поглотителя имеет ряд недостатков и малейшие корректировки технологических параметров могут оказывать дестабилизирующее влияние на качество продукта.

Основным фактором, влияющим на качество Купрамита, является изменение базы связующих веществ, используемых в качестве основного сырьевого компонента для производства гранулированного активированного угля – основы поглотителя. Предполагается, что следствием перехода от использования лесохимических смол к новым видам связующих является изменение свойств ГАУ и непосредственно самого химического поглотителя.

Для получения эффективного поглотителя важно наносить на углеродную основу оптимальное количество активной химической добавки. С этой целью для пропитки используют высококонцентрированный раствор сульфата меди (на пределе растворимости) при температуре порядка 90 °С. Даже незначительное снижение температуры раствора приводит к кристаллизации сульфата меди уже в химическом реакторе и при

подаче раствора на стадию пропитки, что не позволяет наносить активный компонент на углеродную матрицу в оптимальном количестве.

В процессе пропитки ГАУ горячим раствором сернокислой меди основным недостатком является высокая разность температур раствора и пропитываемой углеродной основы, что также вызывает преждевременную кристаллизацию соли на поверхности гранул носителя. На размеры образующихся кристаллитов соли влияют следующие факторы: характер поверхности носителя и его пористость, концентрация пропиточного раствора, содержание примесей в растворе, кислотность раствора [39]. Нанесение активной добавки на поверхность носителя из концентрированных растворов препятствует ее равномерному распределению на поверхности активированного угля, так как большая часть соли на поверхности гранул формирует кристаллиты крупных размеров.

Вылеживание пропитанного активированного угля проводят с целью равномерного распределения сернокислой меди в объеме пор ГАУ. В промышленных масштабах процесс реализуется в габаритных бункерах вылеживания, где слой пропитанного угля имеет неоднородную температуру в объеме и в пристеночном пространстве, в связи с чем распределение сульфата меди происходит неравномерно.

Термообработку пропитанного угля в производстве осуществляют во вращающейся сушильной печи. Процесс термообработки реализуется в барабане печи путем сжигания в топке природного газа. Образующиеся при сжигании топлива дымовые газы подаются в сушильный барабан и находятся в непосредственном контакте с влажным полупродуктом. Недостатком данной стадии технологического процесса является прямой контакт поглотителя с дымовыми газами. Такое воздействие имеет непосредственное влияние на активность химической добавки. Также стоит отметить, что при загрузке в печь продукт подвергается действию высоких температур в зоне загрузки. В результате «теплового удара» происходит резкое удаление влаги из пропитанной основы, что может послужить причиной вытеснения соли

меди из порового пространства на поверхность гранул продукта, что отмечено в работе [53].

В процессе термообработки в поглотителе возможно образование различных форм кристаллогидрата сульфата меди. На основе термогравиметрического анализа кристаллогидратов сульфата меди авторами [54] было установлено, что при температуре 110 °С пентагидрат теряет две молекулы воды с образованием трехводного кристаллогидрата. Последующая дегидратация двух молекул воды происходит при температуре 134,5 °С, последней молекулы – при 240,8 °С. Поскольку пропитанный продукт проходит через несколько зон печи с температурой от 500 °С до 170 °С, то сульфат меди в составе поглотителя может находиться в безводной форме или в форме кристаллогидрата с одной молекулой воды.

Методом корреляционного анализа определено влияние различных технологических параметров существующего производства на характеристики химического поглотителя. В химической промышленности благодаря корреляционному анализу возможно определить связь между различными технологическими факторами и установить силу установленной связи [53, 55, 56]. В случае, когда связь между несколькими факторами неочевидна, слабо прослеживается закономерная зависимость или отсутствует теоретическая связь, корреляционный анализ помогает установить наличие этой связи между величинами или ее отсутствие. Результаты анализа могут быть полезны при корректировке технологических параметров. Заключение о наличии связи между исследуемыми факторами устанавливается с некоторой доверительной вероятностью, в связи с чем результаты корреляционного анализа носят вероятностный характер.

Количественной оценкой силы связи между случайными величинами  $X$  и  $Y$  является коэффициент корреляции. При положительном коэффициенте корреляции увеличению значения параметра  $X$  соответствует увеличение значения параметра  $Y$ . При отрицательном коэффициенте корреляции, напротив, увеличению значения параметра  $X$  соответствует уменьшение

значения параметра  $Y$ . Если коэффициент корреляции является отличным от нуля, то величины  $X$  и  $Y$  считают коррелированными.

Следует принимать во внимание, что достоверность линейной зависимости между признаками определяется не только по уровню корреляционных коэффициентов. Достоверность связи зависит также от числа степеней свободы  $k = n - 2$ , где  $n$  – число коррелируемых пар показателей  $X$  и  $Y$ .

Для подтверждения значимости вычисляемых коэффициентов корреляции необходимо проверять гипотезу о значимости выборочного коэффициента корреляции. В случае если гипотеза о равенстве нулю генерального коэффициента корреляции отвергнута, то выборочный коэффициент корреляции является значимым, а величины  $X$  и  $Y$  коррелированы, и напротив, если гипотеза принята, то выборочный коэффициент корреляции незначим, а величины  $X$  и  $Y$  некоррелированы [57].

Для оценки значений коэффициентов корреляции применяют следующие критерии: слабая степень связи между параметрами характеризуется абсолютными значениями от 0,1 до 0,3 включительно, умеренная – от 0,3 до 0,5 включительно, заметная степень связи – от 0,5 до 0,7 включительно, высокая – от 0,7 до 0,9 включительно, очень высокая – свыше 0,9 [58].

Коэффициент корреляции  $r_{xy}$  вычисляют следующим образом:

$$r_{xy} = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{[n \sum x^2 - (\sum x)^2] \cdot [n \sum y^2 - (\sum y)^2]}}, \quad (9)$$

где  $x$  – значение факторного эксперимента;

$y$  – значение результативного признака;

$n$  – число пар данных.

Предполагается, что применение различных видов сырья в качестве связующего вещества при изготовлении ГАУ вносит существенный вклад в формирование его пористой структуры, и, как следствие, влияет на динамическую активность получаемого на его основе химического поглотителя.

С целью установления связи между параметрами пористой структуры ГАУ и количеством каменноугольной смолы (КУС) в составе композиционного связующего проведен корреляционный анализ данных, полученных на АО «Сорбент» за 2019 г. (анализ 14 партий, Приложение Б). Число степеней свободы для проведенного анализа – 13, доверительная вероятность – 0,95. Параметры пористой структуры активированных углей исследовали методом определения адсорбционной активности по бензолу. Результаты анализа представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Влияние количества КУС в составе композиционного связующего на параметры пористой структуры активированного угля

Параметр пористой структуры ГАУ, зависимый от доли КУС в связующем	Коэффициент корреляции
Суммарный объем пор по воде $AUV_{\Sigma}$	0,45
Предельный объем сорбционного пространства $W_0$	-0,60
Объем макропор $V_{ма}$	0,84
Объем мезопор $V_{ме}$	-0,15
Объем микропор $V_{ми}$	-0,68

Видно, что увеличение доли КУС в композиционном связующем приводит к увеличению суммарного объема пор и доли макропор в АУ, к уменьшению объема адсорбционного пространства, в частности к существенному уменьшению объема микропор в активированном угле. Значения коэффициентов корреляции, характеризующих степень связи для указанных параметров, являются заметными и высокими.



С помощью описанного метода определена непосредственная степень влияния параметров пористой структуры основы на свойства хемпоглотителя. В таблице 3.2 представлены коэффициенты корреляции, описывающие зависимость характеристик поглотителя от характеристик пористой структуры ГАУ (пример корреляционного анализа приведен в Приложении В).

Таблица 3.2 – Коэффициенты корреляции, описывающие зависимость характеристик поглотителя от характеристик пористой структуры ГАУ

Параметр пористой структуры ГАУ	Коэффициент корреляции для характеристик поглотителя		
	Массовая доля активной формы сернистой меди	Динамическая активность по аммиаку	Динамическая активность по сероводороду
Удельная площадь поверхности по методу БЭТ $S_{БЭТ}$	0,72	0,86	0,42
Площадь поверхности микропор $S_{ми}$	0,79	0,84	0,36
Объем микропор $V_{ми}$	0,79	0,85	0,37
Объем мезопор $V_{ме}$	-0,83	-0,93	-0,66
Объем макропор $V_{ма}$	-0,87	-0,90	-0,44

В таблице 3.2 цветом выделены значимые коэффициенты корреляции, которые характеризуют степень зависимости между параметрами как высокую и очень высокую, красным цветом обозначена положительная связь, синим – отрицательная.

Динамическая активность поглотителя по аммиаку и доля активной добавки возрастает с увеличением в активированном угле удельной площади поверхности по БЭТ, площади поверхности микропор и объема микропор при одновременном уменьшении объема мезо- и макропор ГАУ.

С помощью корреляционного анализа установлена связь между свойствами поглотителя и технологическими параметрами его изготовления.

В качестве влияющих параметров определены следующие: концентрация пропиточного раствора сульфата меди, температуры по зонам печи – в топке, в камере смешения и температура отходящих газов. В качестве зависимых параметров выделены массовая доля активной формы сернистой меди (II) в поглотителе и значения динамической активности по аммиаку и сероводороду. Анализ проведен на основе значений параметров производства поглотителя на АО «Сорбент» и результатов приемо-сдаточных испытаний партий за 2020 г. (анализ 8 партий, приложение Г). Число степеней свободы для анализа – 7, доверительная вероятность – 0,95.

Корреляционный анализ проводился при следующих диапазонах значений исследуемых параметров: температура в топке печи – 709-1053 °С, в камере смешения – 433-583 °С, отходящих газов – 155-189 °С, концентрация пропиточного раствора – 247-393 г/дм<sup>3</sup>. Корреляционные коэффициенты, полученные в результате анализа, представлены в таблице 3.3.

Дополнительно с помощью корреляционного метода проведен анализ влияния сырьевых компонентов, используемых при изготовлении ГАУ, на уровень динамической активности поглотителя. Анализ проведен на основании данных производства активированного угля и поглотителя АО «Сорбент» за 2018-2020 гг. (анализ 146 партий, Приложение Д). Число степеней свободы для анализа – 145, доверительная вероятность – 0,95.

В таблице 3.3 представлены коэффициенты корреляции, характеризующие степень связи между характеристиками Купрамита и составом связующего, используемого для изготовления основы. В качестве связующих веществ при производстве ГАУ использовались каменноугольная смола производства ОАО «Губахинский кокс» или ОАО «Кокс», лесохимическая смола (ЛХС) производства ОАО «Амзинский лесокombинат», ПАО «Моломский лесохимический завод» или ЗАО «Верхнесинячихинский лесохимический завод».

Таблица 3.3 – Зависимость свойств поглотителя от технологических параметров производственного процесса

Влияющий параметр		Значение коэффициента корреляции		
		Массовая доля активной формы сернистой меди	Динамическая активность по аммиаку	Динамическая активность по сероводороду
Параметры технологического процесса	Концентрация пропиточного раствора	0,46	0,23	0,44
	Температура в топке печи	-0,31	-0,47	-0,27
	Температура в камере смешения	-0,44	-0,22	0,00
	Температура отходящих газов на выходе из печи	-0,14	-0,38	-0,53
Свойства основы	Доля КУС в связующем	-0,29	-0,40	-0,29
	Доля ЛХС в связующем	0,23	0,51	0,41

Цветом выделены значимые коэффициенты корреляции, что подтверждено проверкой гипотезы о неравенстве нулю генерального коэффициента корреляции.

В результате анализа установлено, что сырье, используемое для изготовления ГАУ, существенно влияет на эффективность получаемого поглотителя. Так, увеличение доли ЛХС в композиционном связующем способствует получению поглотителя с повышенными динамическими характеристиками, как по сероводороду, так и по аммиаку. Повышение доли КУС в связующем приводит к противоположному эффекту.

Согласно полученным результатам (таблица 3.3) свойства поглотителя имеют положительную корреляционную зависимость от концентрации пропиточного раствора – в результате повышения его концентрации активная

форма сернокислой меди наносится на основу в большем количестве, в результате динамические характеристики поглотителя возрастают. Степень связи величин массовой доли активной формы сернокислой меди и динамической активности по сероводороду от концентрации пропиточного раствора является умеренной.

Зависимость свойств поглотителя от температуры термообработки напротив имеет отрицательный характер. Пропитанный активированный уголь при загрузке в сушильный барабан печи перемещается по загрузочной точке, расположенной в камере смешения печи, для которой характерны высокие температуры. Значение коэффициента корреляции описывает умеренную степень связи между количеством нанесенной активной добавки и температурой в камере смешения. Таким образом, косвенно подтверждается предположение о вытеснении кристаллов сульфата меди из пористой структуры сорбента на его поверхность при попадании в область высоких температур печи.

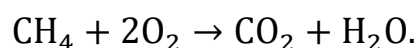
Ключевым регулируемым параметром процесса сушки является температура отходящих газов на выходе из печи. Параметр является сопоставимым с температурой в пространстве сушильного барабана, где происходит контакт продукта с дымовыми газами. Из таблицы 3.3 видно, что степень связи между содержанием активной формы сернокислой меди и температурой отходящих газов характеризуется как слабая, связь между динамической активностью по аммиаку и температурой отходящих газов – умеренная, связь между динамической активностью по сероводороду и температурой отходящих газов – заметная.

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 3.4).

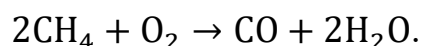
Таблица 3.4 – Факторы, влияющие на динамическую активность поглотителя

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

Кроме выявленных факторов одной из причин, влияющей на динамическую активность поглотителя в процессе термообработки, также может быть состав дымовых газов, образующихся при сжигании природного газа в топке печи. Поскольку уровень кислорода в воздухе может находиться в пределах 16-21 %, то горение метана (95 % об. в составе природного газа) при высоком уровне кислорода в воздухе будет происходить по следующему уравнению:



В случае недостатка кислорода при сгорании метана образуется монооксид углерода:



При контакте монооксида углерода с поверхностью поглотителя при высокой температуре происходит восстановление двухвалентной меди  $\text{Cu}^{2+}$  в составе химической добавки до одновалентной меди  $\text{Cu}^+$  или металлической меди, что может являться причиной снижения уровня динамической активности готового продукта.

Исследования фазового состава промышленных образцов поглотителя с использованием рентгеновского дифрактометра подтверждают образование различных соединений одно- и двухвалентной меди на поверхности поглотителя после процесса термообработки. В таблице 3.5 представлены результаты определения фазового состава.

Таблица 3.5 – Результаты определения фазового состава в образце поглотителя

Идентифицируемые фазы	Структура минерала
$\text{Cu}^{+2}\text{SO}_4$	Chalcocyanite, пространственная группа Pmnb
$\text{Cu}_2^{+1}\text{O}$	Cuprite, пространственная группа Pn-3m
$\text{Cu}^{+2}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Bonattite, пространственная группа Cc
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Poitevinite, пространственная группа P-1
$\text{CuO}$	Tenorite, пространственная группа C2/c

Таким образом, с помощью метода корреляционного анализа в рамках промышленного производства исследовано влияние различных факторов на характеристики химического поглотителя. Исследования, проведённые с помощью метода корреляционного анализа факторов, влияющих на свойства химического поглотителя, показали, что качество поглотителя существенно зависит от параметров технологического процесса получения поглотителя, видов сырьевых компонентов, используемых при производстве ГАУ, и параметров пористой структуры основы.

С целью определения равномерности распределения сульфата меди на поверхности активированного угля с использованием сканирующего электронного микроскопа проведены исследования состояния поверхности двух промышленных образцов поглотителя (условно – ОП-1 и ОП-2). В

таблице 3.6 представлены характеристики поглотителей и активированного угля, используемого в качестве основы при их изготовлении.

Таблица 3.6 – Характеристика промышленных образцов поглотителя и активированного угля – основы

Наименование показателя	Значение показателя для образца		
	ГАУ	ОП-1	ОП-2
Прочность при истирании, %	85	88	88
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	479	683	683
Массовая доля влаги, %	0,3	1,9	2,0
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	0,83	-	-
ВЗД по хлорэтилу, мин	35	-	-
ВЗД по бензолу, мин	53	-	-
Массовая доля общей сернокислой меди, %	-	22,6	22,5
Массовая доля активной формы сернокислой меди, %	-	16,4	16,2
Массовая доля связанной сернокислой меди, %	-	6,4	6,3
Динамическая активность по аммиаку, мин	-	42	32
Динамическая активность по сероводороду, мин	-	15	16

Видно, что исследованные образцы поглотителя имеют невысокий уровень динамической активности по аммиаку и сероводороду, несмотря на высокое содержание общей и активной формы сернокислой меди.

Далее представлена серия фотографий, полученных на электронном микроскопе при анализе поверхности гранул и поперечного среза гранул промышленных образцов поглотителя ОП-1 и ОП-2 (рисунок 3.1).

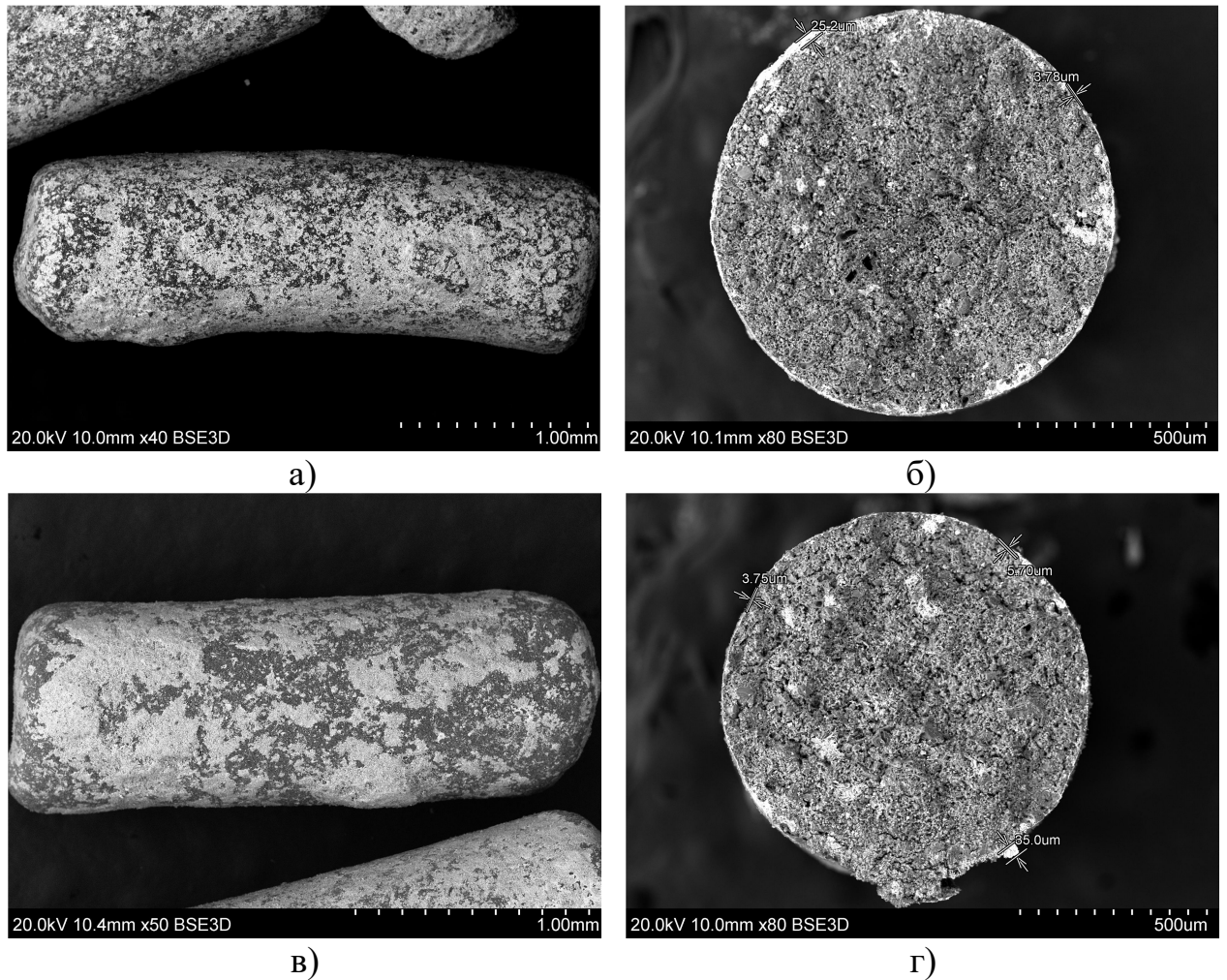


Рисунок 3.1 – Микрофотографии поверхности гранул и поперечного среза гранул образцов поглотителя: а) ОП-1, поверхность, увеличение 40X, б) ОП-1, срез гранулы, увеличение 80X, в) ОП-2, поверхность, увеличение 50X, г) ОП-2, срез гранулы, увеличение 80X

Активная добавка неравномерно распределена по поверхности гранул (рисунки 3.5а и 3.5в), имеются участки, не покрытые активной добавкой, что свидетельствует о неоднородности ее нанесения на поверхность угля. Степень неоднородности распределения добавки имеет более выраженный характер в образце ОП-2, чем в образце ОП-1. Размеры кристаллитов активной добавки, зафиксированные на поверхности, составляют 1,47-0,21 мкм в образце ОП-1 и 2,98-0,17 мкм в образце ОП-2.

Снимки поперечных срезов гранул (рисунки 3.1б и 3.1г) подтверждают неоднородность распределения добавки на поверхности и внутри гранулы.



Стоит отметить, что наибольшей динамической активностью по аммиаку отличается образец ОП-1. В отличие от образца ОП-2, образец ОП-1 имеет более равномерное покрытие поверхности гранулы химической добавкой, следовательно, большую площадь активной поверхности. Кроме того, кристаллиты химической добавки в образце ОП-1 имеют меньшие размеры. В совокупности данные факторы увеличивают активную поверхность поглотителя, тем самым повышая уровень поглощающей способности сорбента.

Проведенный корреляционный анализ и исследования промышленных образцов химического поглотителя позволили выделить факторы, влияющие на свойства поглотителя, и установить причины, приводящие к нестабильности динамических характеристик, а именно:

- Сырьевые компоненты в составе связующего при изготовлении основы;
- Пористая структура основы;
- Параметры технологического процесса изготовления поглотителя, такие как концентрация пропиточного раствора и температурные режимы термообработки пропитанной основы;
- Равномерность распределения активной добавки на поверхности гранул поглотителя;
- Фазовый состав химической добавки на поверхности гранул поглотителя.

#### **4 ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА И СЕРОВОДОРОДА НА ЕГО СВОЙСТВА**

Существуют различные способы импрегнирования пористых носителей химическими компонентами. Более широкое применение получили химическое осаждение добавки на поверхности носителя из газовой фазы, синтез активного компонента непосредственно на поверхности носителя, пропитка носителя избытком раствора активного компонента с последующим удалением избытка раствора [59, 60]. Недостатками указанных методов являются отсутствие четкой воспроизводимости, отсутствие возможности контролировать содержание активного компонента. Эти методы вызывают перерасход сырья и образование жидких и газообразных отходов.

Наиболее эффективным является метод пропитки пористого носителя заданным объёмом раствора активного компонента. При реализации данного метода появляется возможность контролировать содержание активного компонента в поглотителе, обеспечивается его равномерное распределение в объеме пор сорбента, учитывается степень заполнения пор сорбента.

Указанный метод применяют для получения химических поглотителей – пористый материал импрегнируют растворами солей различных металлов, которые выбирают в зависимости от области применения поглотителя [34].

В разделе 1 описаны возможные способы получения химического поглотителя Купрамит. Для практического подтверждения теоретических данных исследовано влияние способа приготовления пропиточного раствора на характеристики химического поглотителя: термический (ТО), ультразвуковой (УЗ), с использованием поверхностно-активных веществ (неионогенных и ионогенных ПАВ).

Для растворов, полученных вышеперечисленными методами, при концентрации  $350 \text{ г/дм}^3$  проведены исследования кинетики кристаллизации сульфата меди (II). В качестве ПАВ, вносимых в раствор сульфата меди в количестве 0,01 % масс., использовали синтанол (ПАВ-С), кокамидопропилдиметиламин (ПАВ-К) и бензалкония хлорид (ПАВ-Б). Приготовленные растворы сульфата меди с температурой 80-90 °С охлаждали со скоростью 2 °С/мин до 25 °С. Размер закристаллизовавшихся частиц соли в растворе анализировали при снижении температуры с интервалом 10 °С с фиксацией изображений на снимках.

Результаты проведенных исследований позволили установить температурный интервал начала кристаллизации раствора, форма, линейные размеры, количественный гранулометрический состав и среднечисловой размер кристаллитов (таблица 4.1 и рисунок 4.1). Начало кристаллизации соли в растворе сульфата меди зафиксировано в температурном интервале от 50 °С до 40 °С независимо от метода приготовления раствора.

Таблица 4.1 – Среднечисловой размер и количество регистрируемых частиц сульфата меди (II) в растворах с температурой 25 °С, приготовленных различными методами

Метод приготовления пропиточного раствора	Количество регистрируемых частиц		Среднечисловой размер частиц	
	шт/измерение	% изменения	мкм	% изменения
ТО	395,88	-	67,64	-
УЗ	558,99	+41,2	61,56	-9,0
ПАВ-С	419,38	+5,9	75,54	+11,7
ПАВ-К	332,07	-16,1	76,23	+12,7
ПАВ-Б	417,75	+5,5	64,33	-4,9

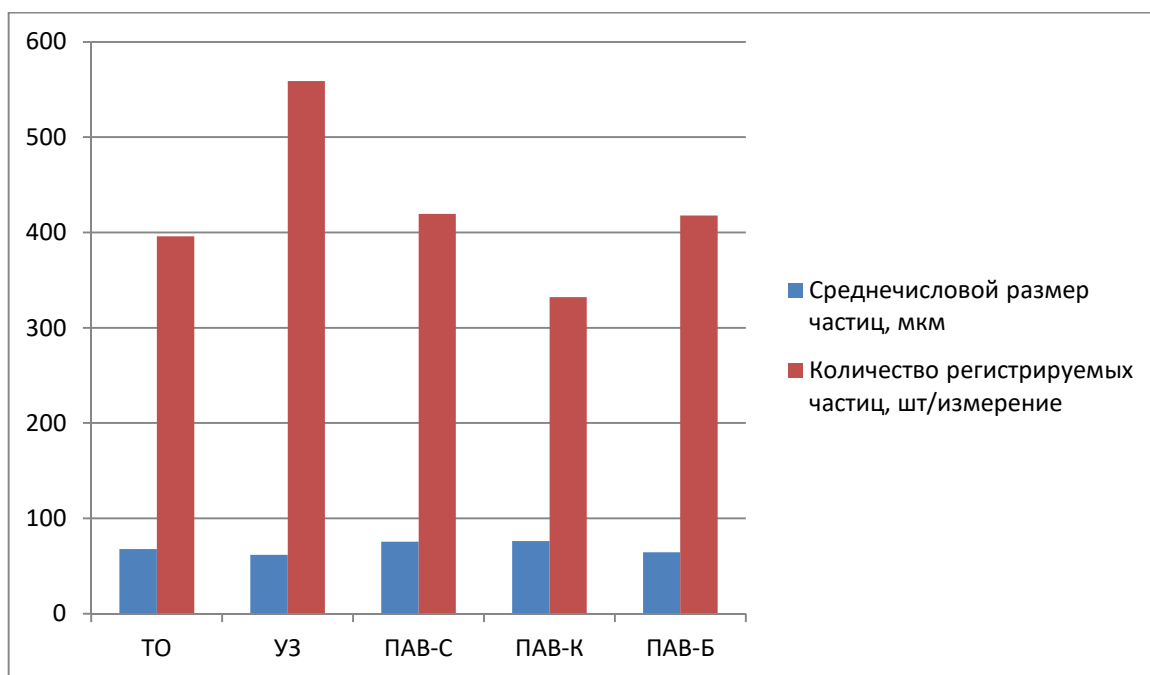


Рисунок 4.1 – Количество и среднечисловой размер частиц сульфата меди (II) в растворах с температурой 25 °С, приготовленных различными методами

Среднечисловой размер кристаллитов ТО-раствора при температуре 25 °С составляет около 68 мкм, количество частиц – около 400 шт. При охлаждении раствора, полученного воздействием ультразвуковых колебаний, формируются кристаллиты соли меньшего размера относительно кристаллитов, формирующихся при охлаждении приготовленного традиционным термическим методом раствора, при этом количество частиц существенно выше. Так, среднечисловой размер кристаллитов УЗ-раствора составляет примерно 62 мкм, что на 9 % ниже среднечислового размера кристаллитов ТО-раствора, при этом количество регистрируемых частиц увеличивается примерно на 40 %.

Гомогенное зародышеобразование кристаллов в водных растворах является флуктуационным процессом. Его скорость обуславливается концентрацией критических зародышей кристаллов в объеме и частотой, с которой к ним присоединяются частицы кристаллизующегося вещества. На увеличение размера кристаллов влияет скорость диффузии к поверхности зародышей частиц растворенного вещества, где образуются и увеличиваются

в размерах вторичные зародыши кристаллов. Подобный механизм двумерного зародышеобразования в конечном счете приводит к расщеплению кристаллов [61]. Таким образом, уменьшение размеров частиц и увеличение их количества в УЗ-растворе обуславливается увеличением скорости образования центров кристаллизации и диспергированием растущих кристаллитов [13,62, 63]. Кроме того, под действием ультразвука в водных растворах солей происходит формирование гидратированных электронов, образующихся вследствие ионизации молекул воды в момент схлопывания кавитационного пузырька. Таким образом, ультразвуковая обработка водного раствора сульфата меди может инициировать протекание окислительно-восстановительных и радикальных реакции, что вероятно может оказывать влияние на свойства получаемого химического поглотителя[40].

Введение в раствор сульфата меди неионогенных ПАВ-С (синтанол) и ПАВ-К (кокамидопропилдиметиламин) приводит к увеличению размера частиц при кристаллизации раствора на 11-13 %, при этом количество регистрируемых частиц снижается для раствора с ПАВ-К на 16,1 %, а при использовании ПАВ-С напротив наблюдается увеличение числа частиц на 5,9 %. Введение в раствор катионогенного ПАВ-Б (бензалкония хлорид) приводит к уменьшению размера частиц и росту их числа.

Результаты таблицы 4.1 свидетельствуют о различном влиянии представителей одной и той же группы ПАВ на процесс кристаллизации сульфата меди. Причем, в случае введения ПАВ-С наблюдается рост среднечислового размера частиц с одновременным увеличением их общего числа. Последнее имеет место, если в качестве отдельных центров кристаллизации могут выступать частицы ПАВ. При введении ПАВ-К преобладает образование более крупных частиц за счет уменьшения числа мелких частиц по сравнению с термическим методом без использования ПАВ [64].

При кристаллизации сульфата меди (II) присутствие в растворе катионного ПАВ-Б приводит к уменьшению среднего размера частиц с одновременным ростом их числа, что позволяет утверждать о влиянии данного ПАВ на рассматриваемый процесс. Уменьшение размеров кристаллизующихся частиц сульфата меди (II) может быть связано с адсорбцией ПАВ-Б на поверхности кристаллитов и снижением в результате этого скорости их дальнейшего роста. Это связано с изменением поверхностной энергии на границе раздела фаз. Иной причиной может являться ингибирование процесса массопереноса на поверхности кристаллитов из-за адсорбированного слоя ПАВ.

На рисунке 4.2 представлены кривые распределения кристаллизовавшихся частиц по размерам при температуре 25°C для исследуемых растворов, полученных различными способами.

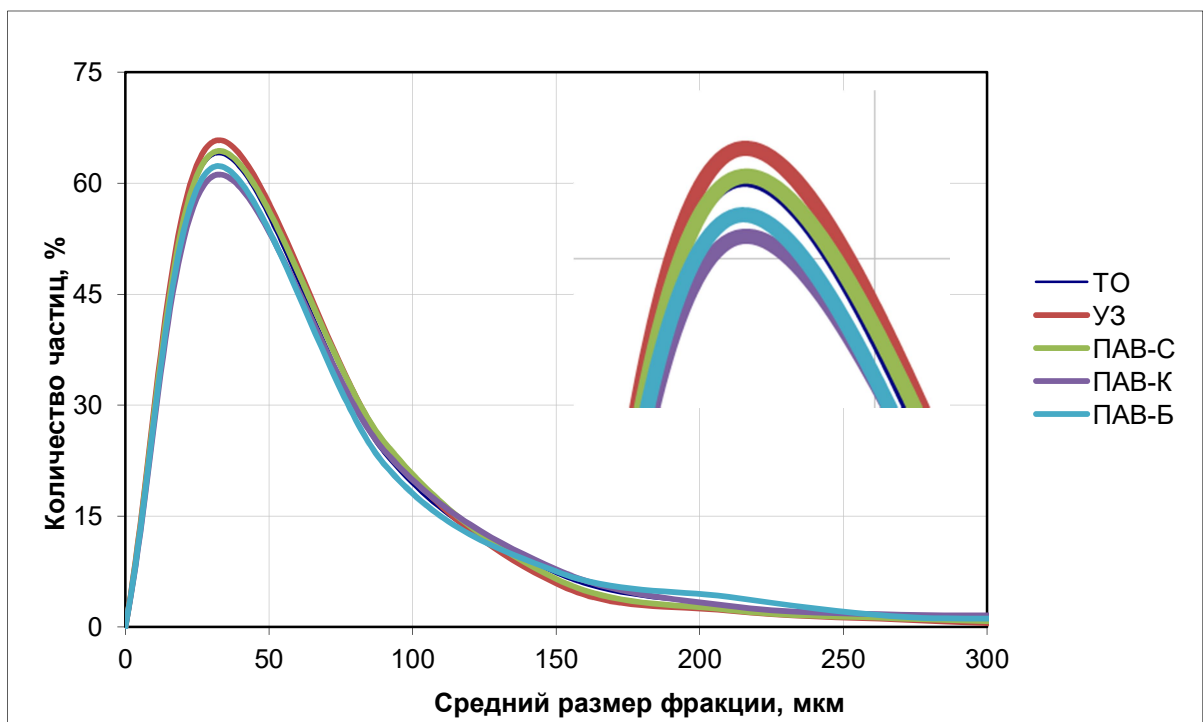


Рисунок 4.2 – Кривые распределения частиц по размерам при температуре 25 °С для растворов сульфата меди, полученных различными способами

Во всех исследуемых растворах преобладают частицы размером 30 мкм – их количество составляет более 60 % от общего числа кристаллитов.

Однако в УЗ-растворе их количество несколько выше относительно других исследуемых растворов. Наиболее крупный зафиксированный размер кристаллитов в ТО-растворе – 570 мкм, УЗ-растворе – 450 мкм, ПАВ-С и ПАВ-К-растворах – 810 мкм, ПАВ-Б-растворе – 630 мкм.

Принимая во внимание, что введение ПАВ влияет на поверхностное натяжение жидких сред [41, 65], можно предположить, что снижение поверхностного натяжения при импрегнировании активированного угля раствором сульфата меди будет способствовать равномерному распределению химической добавки по поверхности носителя. Это может привести к повышению поглощающей способности химического поглотителя. Для подтверждения указанной зависимости исследовано влияние температуры раствора сульфата меди (II) и введения в раствор различного типа ПАВ на изменение поверхностного натяжения раствора (ПНР) и краевого угла смачивания гранулы (КУСГ) активированного угля раствором соли с концентрацией 190 г/дм<sup>3</sup> и 360 г/дм<sup>3</sup>.

Таблица 4.2 – Влияние температуры и наличия ПАВ в растворе сульфата меди на ПНР и КУСГ

Температура раствора, °С	Наличие ПАВ в растворе	Характеристики растворов сульфата меди (II) при концентрациях, г/дм <sup>3</sup>			
		190		360	
		ПНР, н/м	КУСГ, °	ПНР, н/м	КУСГ, °
50	-	45,17	63,12	-	-
	ПАВ-С	26,14	24,63	27,18	67,26
	ПАВ-К	28,06	36,56	29,92	73,56
	ПАВ-Б	30,07	49,80	-	-
80	-	44,58	63,07	35,45	75,38
	ПАВ-С	26,08	37,10	25,03	60,34
	ПАВ-К	26,41	42,20	30,46	60,33
	ПАВ-Б	26,87	41,69	-	-

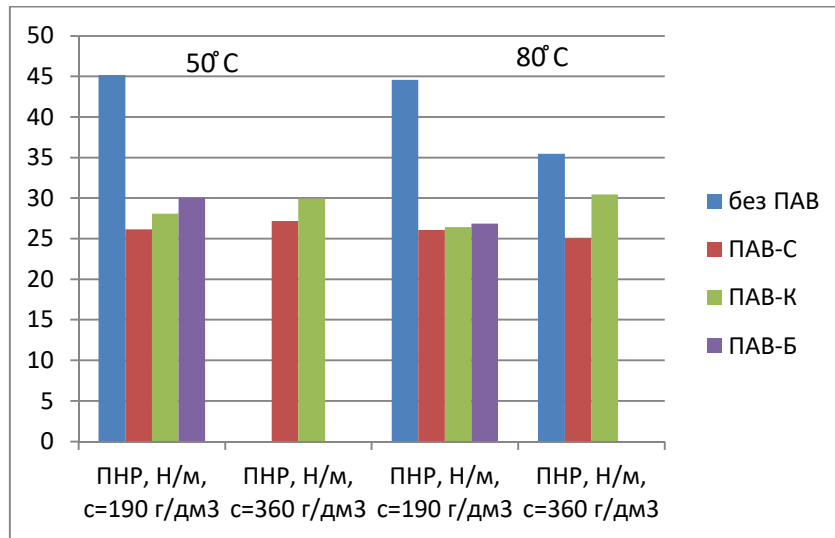


Рисунок 4.3 – Влияние ПАВ в растворе сульфата меди на ПНР при температурах 50 °С и 80 °С

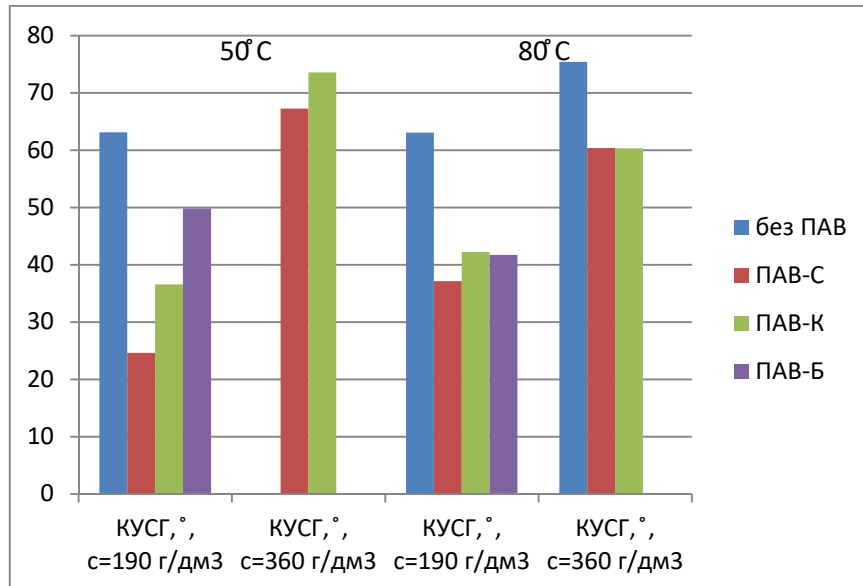


Рисунок 4.4 – Влияние ПАВ в растворе сульфата меди на КУСГ при температурах 50 °С и 80 °С

При отсутствии ПАВ поверхностное натяжение раствора сульфата меди и краевой угол смачивания гранулы активированного угля при концентрации 190 г/дм<sup>3</sup> практически не зависят от температуры раствора. К снижению поверхностного натяжения раствора в 1,5-1,7 раза способствует введение любого типа ПАВ в раствор, при этом наблюдается снижение краевого угла смачивания гранулы активированного угля раствором, что



предположительно должно оказывать положительное влияние на характер распределения кристаллитов сульфата меди в поглотителе и на его свойства.

Введение ПАВ-С и ПАВ-К в пропиточный раствор сульфата меди (концентрация  $360 \text{ г/дм}^3$ ) также приводит к снижению поверхностного натяжения и угла смачивания гранулы при температуре  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , но имеет менее выраженный эффект. Стоит отметить, что при температуре  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  не удалось исследовать указанные параметры в растворе без ПАВ и с введенным ПАВ-Б в связи с кристаллизацией сульфата меди в растворе.

На основании полученных результатов исследований предполагается, что ультразвуковая обработка раствора сульфата меди или введение ПАВ в раствор будет оказывать положительное влияние на динамическую активность получаемого поглотителя аммиака и сероводорода. Для подтверждения данного предположения исследованы образцы поглотителя, полученные путем однократной пропитки раствором сульфата меди (II) с концентрацией  $360 \text{ г/дм}^3$  и температурой  $80\text{-}90 \text{ }^\circ\text{C}$ , приготовленным различными методами:

1. Традиционным термическим методом (условно – ТО-метод, образец полученного поглотителя – ПГ-ТО);
2. С использованием ультразвуковых колебаний частотой  $22 \text{ кГц}$  и интенсивностью  $3,5 \text{ Вт/см}^2$  (УЗ-метод, образец ПГ-УЗ);
3. Термическим методом с введением в раствор  $0,01 \text{ \%}$  масс. ПАВ-К (ПАВ-К-метод, образец – ПГ-ПАВ-К);
4. Термическим методом с введением в раствор  $0,01 \text{ \%}$  масс. ПАВ-С (ПАВ-С-метод, образец – ПГ-ПАВ-С).

В качестве основы поглотителя использовали гранулированный активный уголь серии АГ с размером гранул  $1,0\text{-}1,5 \text{ мм}$ , суммарным объемом пор по воде  $0,83 \text{ см}^3/\text{г}$ , прочностью  $86 \text{ \%}$ . Для приготовления пропиточного раствора использовали пятиводный сульфат меди (II) классификации ч.д.а.

Термическое удаление влаги из пропитанного раствором активированного угля-основы проводили в сушильном шкафу при

температуре 160 °С. Характеристики полученных образцов поглотителя представлены в таблице 4.3 и на рисунке 4.5.

Таблица 4.3 – Влияние способа приготовления раствора сульфата меди (II) на характеристики поглотителя

Наименование показателя	Результаты испытаний образца			
	ПГ-ТО	ПГ-УЗ	ПГ-П АВ-К	ПГ-П АВ-С
Массовая доля общей серноокислой меди, %	15,4	17,3	19,3	16,6
Массовая доля связанной серноокислой меди, %	3,4	3,2	3,9	3,3
Массовая доля активной формы серноокислой меди, %	12,3	14,1	15,4	13,3
Доля активной формы серноокислой меди от общего содержания, %	78,3	81,5	79,8	80,1
Доля кислоторастворимой (связанной) серноокислой меди, %	22,1	18,5	20,2	19,9
Динамическая активность по аммиаку, мин	30	42	36	34
Динамическая активность по сероводороду, мин	25	26	26	24

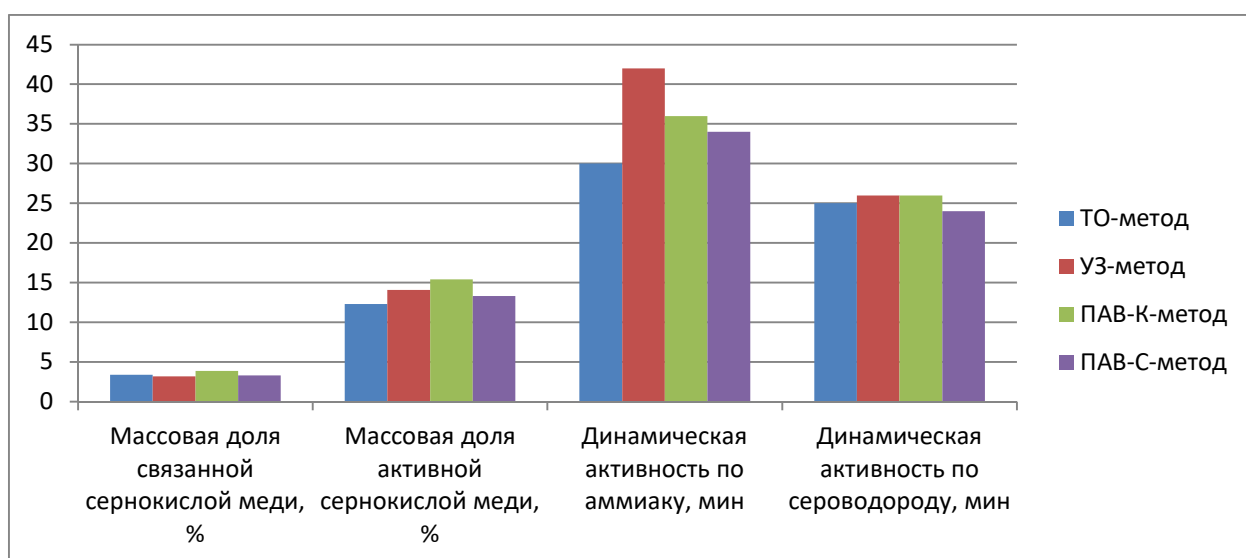


Рисунок 4.5 – Влияние способа приготовления раствора сульфата меди (II) на характеристики поглотителя

Способ приготовления пропиточного раствора сульфата меди оказывает существенное влияние на характеристики получаемого поглотителя. Применение ультразвука для приготовления пропиточного раствора, а также введение неионогенных ПАВ (синтанол и кокамидопропилдиметиламин) влияют на свойства пропиточных растворов, применение которых увеличивает содержание активной добавки сернокислой меди на поверхности носителя, что в свою очередь приводит к увеличению динамической активности поглотителя по аммиаку. Формирование кристаллитов соли меньших размеров и с более равномерным распределением активной добавки на поверхности носителя наблюдается при использовании пропиточного раствора, приготовленного с использованием УЗ-метода. При этом полученные образцы поглотителя имели наиболее высокое значение динамической активности по аммиаку. Наиболее вероятно, что для указанных методов подготовки растворов реализуются процессы кристаллизации частиц сульфата с более высокой доступной поверхностью.

На величину динамической активности по сероводороду способ приготовления пропиточного раствора оказывает меньшее влияние. При использовании УЗ-метода и ПАВ-К-метода приготовления пропиточного раствора наблюдается относительно небольшое увеличение динамической активности по сероводороду. Это объясняется иным характером механизма поглощения сероводорода по сравнению с поглощением аммиака. Преобладающую роль в поглощении сероводорода играют поверхностные процессы окисления и связывания  $H_2S$ .

Кроме способа приготовления пропиточного раствора еще одним вариативным параметром в технологии изготовления поглотителя может быть способ пропитки активированного угля раствором. В промышленных условиях пропитку ведут в смесителях гравитационного типа. При контакте горячего концентрированного раствора сульфата меди (II) с поверхностью угольной основы за счет понижения температуры раствор переходит в пересыщенное состояние, и на поверхности гранул происходит

кристаллизация химической добавки в виде крупных кристаллитов, что обусловлено низкой скоростью пропитки в аппарате указанного типа.

В качестве альтернативного варианта для пропитки возможно использование оборудования другого типа – вибрационного смесителя, который характеризуется интенсивностью и высокой скоростью перемешивания. Предполагается, что реализация пропитки в вибрационном смесителе позволит равномерно наносить добавку на поверхность пористой основы и интенсифицировать пропитку. Все это, в свою очередь, должно привести к повышению сорбционных характеристик поглотителя.

Для исследования влияния пропитки в смесителе вибрационного типа изготовлен образец химического поглотителя (ПГ-СВ), который был получен путем пропитки образца ГАУ раствором сульфата меди (II) с концентрацией  $360 \text{ г/дм}^3$  при температуре  $70-90^\circ\text{C}$ . Пропитку проводили в экспериментальном вибрационном смесителе в течение 15 минут при частоте колебаний  $23,8 \text{ Гц}$  ( $1428 \text{ кол/мин}$ ).

Главным преимуществом полученного образца в сравнении с другими исследуемыми образцами является высокое содержание активной формы сернокислой меди –  $19,8 \%$  масс., что выше примерно на  $40-60 \%$ , и, следовательно, более высокие сорбционные свойства: динамическая активность по аммиаку составляет 45 мин, по сероводороду – 43 мин.

Большое количество нанесенной активной добавки можно объяснить тем, что пропитка ГАУ в вибрационном смесителе происходит существенно интенсивней, что способствует возрастанию скорости заполнения порового пространства носителя активной добавкой.

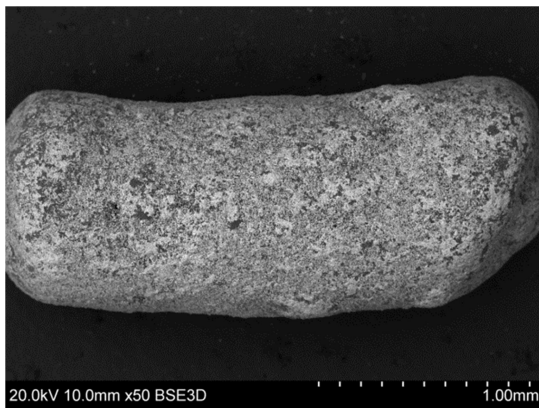
Образец ПГ-СВ характеризуется кристаллической формой активной добавки –  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (структура минерала «Poitevinite», пространственная группа P-1). Параметры кристаллической решетки:  $a: 5.170 \text{ \AA}$ ,  $b: 7.575 \text{ \AA}$ ,  $c: 5.038 \text{ \AA}$ ,  $\alpha: 108.40^\circ$ ,  $\beta: 90.93^\circ$ ,  $\gamma: 108.60^\circ$ .

В результате проведенных исследований установлено, что сорбционная способность поглотителя в отношении сероводорода мало зависит от способа

приготовления раствора сульфата меди. Использование пропиточного раствора, полученного с применением ультразвуковых колебаний, позволяет повысить сорбционную способность поглотителя по отношению к аммиаку примерно в 1,5 раза. Внесение в раствор сульфата меди неионогенных ПАВ позволяет повысить сорбционную способность поглотителя по аммиаку в 1,1-1,2 раза. Однако, динамическая активность по сероводороду существенно увеличивается в зависимости от способа пропитки – в 1,7 раз при интенсивной пропитке в вибрационном смесителе. Динамическая активность по аммиаку при этом увеличивается в 1,5 раза.

Для определения влияния способа приготовления пропиточного раствора на равномерность распределения сульфата меди на поверхности поглотителя с использованием сканирующего электронного микроскопа проведены исследования состояния поверхности исследуемых образцов поглотителя.

Далее представлена серия снимков поверхности гранул образцов поглотителя, полученных с использованием различных методов приготовления пропиточного раствора (рисунок 4.6).

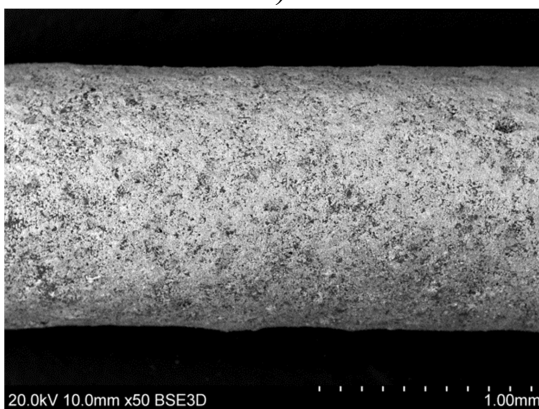


а)

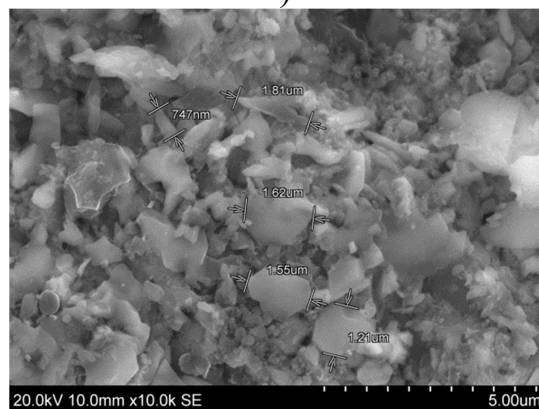


г)

ПГ-ТО

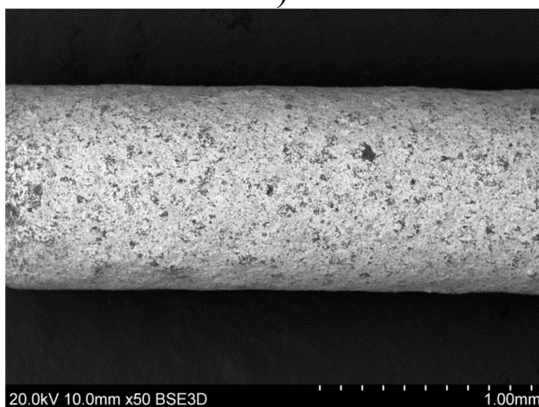


б)

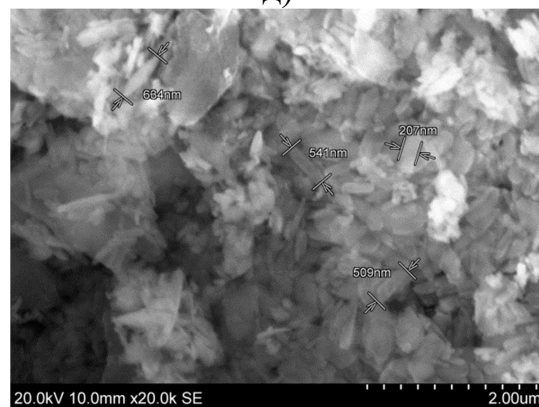


д)

ПГ-УЗ



в)



е)

ПГ-ПАВ-К

Рисунок 4.6 – Микрофотографии поверхности гранул образцов поглотителя ПГ-ТО, ПГ-УЗ и ПГ-ПАВ-К: а, б, в) поверхность гранул, увеличение 50X; г, д, е) поверхность гранул, увеличение 10000X

Видно (рисунки 4.6а, 4.6б, 4.6в), что активная добавка в целом равномерно распределена по поверхности гранул исследуемых образцов, имеются небольшие участки, не покрытые активной добавкой. Образцы ПГ-УЗ и ПГ-ПАВ-К имеют более плотную степень покрытия поверхности активной добавкой.

На рисунках 4.6г, 4.6д, 4.6е видна мелкозернистая структура активной добавки в виде кристаллитов различной формы. Существенным отличием образцов ПГ-ТО и ПГ-УЗ является различная форма кристаллитов сульфата меди на поверхности гранул. В образце ПГ-ТО химическая добавка имеет преимущественно игольчатую форму, в образце ПГ-УЗ – кристаллиты неправильной пластинчатой формы. В образцах ПГ-ПАВ-Ки ПГ-СВ, как и в образце ПГ-ТО, химическая добавка имеет преимущественно игольчатую форму.

В работе [33] авторами исследована зависимость уровня динамической активности поглотителя от содержания активной формы серноокислой меди в составе поглотителя. С целью определения оптимального содержания активной химической добавки исследованы образцы поглотителя с различной массовой долей серноокислой меди. Изготовление образцов осуществляли методом однократной пропитки угольной основы растворами сульфата меди различной концентрации с температурой 70 °С с последующим вылеживанием в течение 6 часов и термообработкой в сушильном шкафу при температуре 160 °С. В качестве пористой матрицы использовали уголь серии АГ с основным размером частиц 1,0-1,5 мм. Характеристики полученных образцов поглотителя приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Характеристики образцов химического поглотителя, полученных импрегнированием активированного угля растворами сульфата меди различных концентраций

Наименование показателя	Значение показателя для образца				
	1	2	3	4	5
Концентрация пропиточного раствора, г/дм <sup>3</sup>	433	352	290	232	171
Расчетное количество внесенной сернокислой меди (II), %	23	20	17	14	11
Массовая доля общей сернокислой меди (II), %	18,3	17,6	16,4	14,9	11,2
Массовая доля активной формы сернокислой меди (II), %	15,4	13,8	12,5	10,2	7,7
Массовая доля связанной сернокислой меди (II), %	2,9	3,8	3,9	4,7	3,5
Динамическая активность по аммиаку, мин	33	36	33	25	20
Динамическая активность по сероводороду, мин	28	30	29	24	25

На рисунке 4.7 представлен график зависимости динамической активности поглотителя по аммиаку и сероводороду от количества активной формы сернокислой меди для исследуемых образцов.

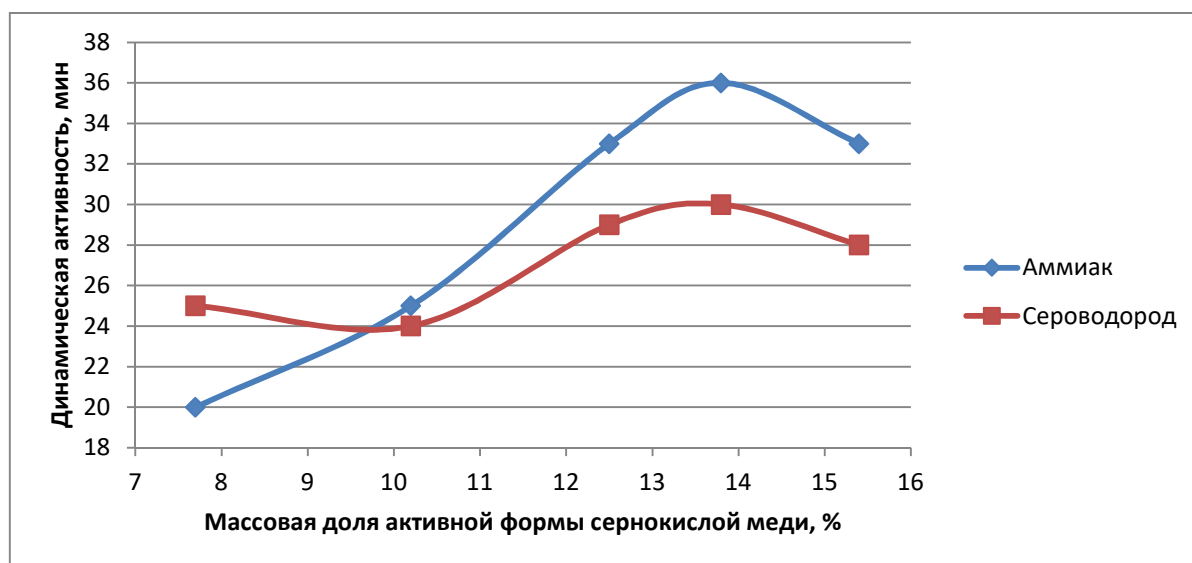


Рисунок 4.7 – Зависимость динамической активности поглотителя от количества активной формы сернокислой меди



Рост динамической активности по аммиаку и сероводороду (таблица 4.4 и рисунок 4.7) характерен для образцов, содержащих активную форму сернокислой меди в количестве до 13,8 % масс., а при внесении добавки более 15,4 % масс. наблюдается снижение сорбционной активности поглотителя.

Величины расчетной и установленной анализом массовой доли нанесенной общей сернокислой меди (II) (таблица 4.4 и рисунок 4.8) указывают на неполную фиксацию соли на угольной основе при ее пропитке раствором концентрацией более 290 г/дм<sup>3</sup> (более 17 % масс.). Процесс изготовления такого поглотителя характеризуется осыпанием частиц сульфата меди с поверхности гранул угольной основы. Нанесение на активированный уголь соли меди в меньшем количестве сопровождается меньшими потерями сульфата меди.

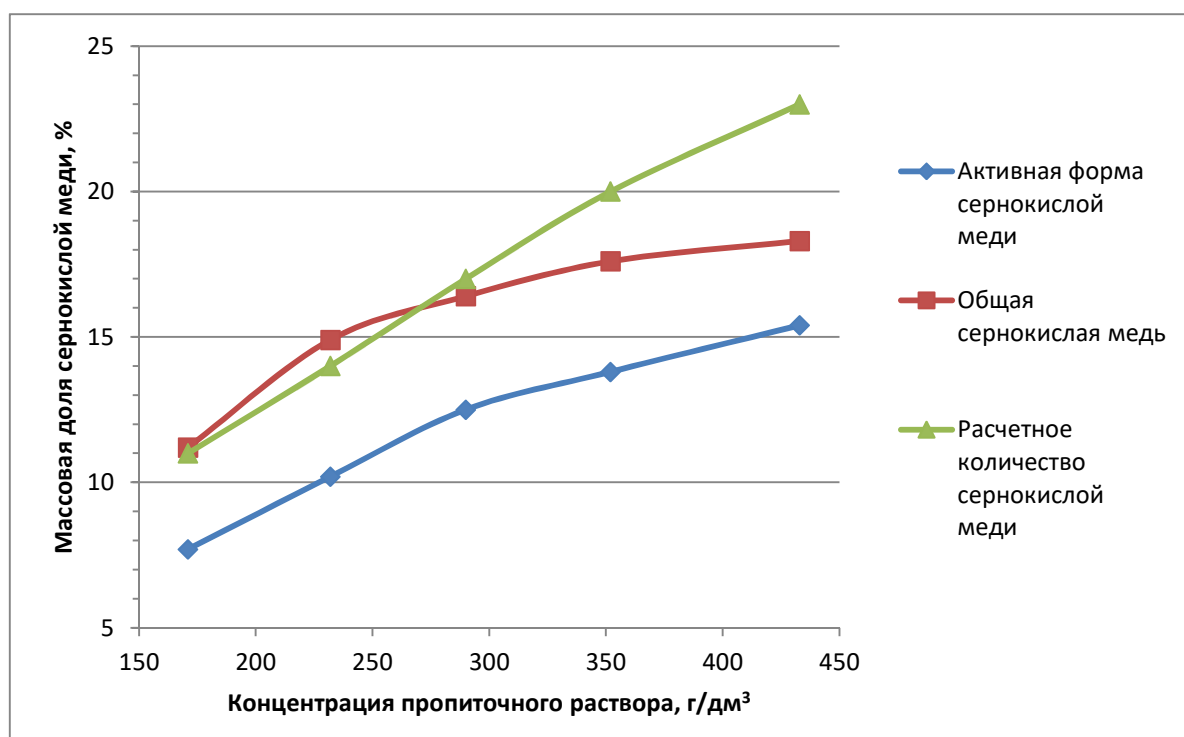


Рисунок 4.8 – Зависимость массовой доли сернокислой меди в поглотителе от концентрации пропиточного раствора

Авторами [33] отмечено, что при повышении общего содержания сернокислой меди в хемосорбенте до 9 % масс. доля неактивной (связанной) формы соли уменьшается, однако при увеличении общего содержания добавки в

поглотителе доля связанной формы меди (II) практически остается неизменной. Это очевидно связано с наличием на поверхности угольной основы кислородсодержащих функциональных групп основного характера, взаимодействующих с ионами меди (II) пропиточного раствора.

При пропитке угольной основы раствором сульфата меди часть ионов  $\text{Cu}^{2+}$  связывается с кислородсодержащими функциональными группами на ее поверхности. Связанная форма сернокислой меди (II) является неактивной по отношению к аммиаку и сероводороду. Ее содержание может достигать 6 % масс., что сопоставимо с количеством функциональных групп основного характера на поверхности угольной основы (0,5-1,0 ммоль экв/г). В исследованных образцах содержание неактивной формы добавки находится в интервале 2,9-4,7 % масс. (0,4-0,6 ммоль экв/г).

Таким образом, на основании полученных величин динамической активности поглотителя и анализа количества нанесенной химической добавки следует вывод, что нанесение на активированный уголь сернокислой меди свыше 17 % масс. является нецелесообразным.

В результате проведенных исследований по влиянию способов приготовления пропиточного раствора сульфата меди на качество Купрамита установлено, что получение пропиточного раствора с использованием ультразвуковых колебаний позволяет наносить активную добавку на поверхность активированного угля в виде кристаллитов меньшего размера. Введение ПАВ в пропиточный раствор существенно снижает его поверхностное натяжение и краевой угол смачивания гранулы активированного угля, что положительно влияет на равномерное распределение сернокислой меди на поверхности носителя. Кроме того, применение ультразвукового метода приготовления пропиточного раствора и введение неионогенных ПАВ позволяет равномерно нанести активную добавку на поверхность гранул носителя и получать поглотитель с более высоким уровнем динамической активности по аммиаку.

Кроме того, на свойства химического поглотителя может влиять способ проведения пропитки. В случае применения смесителя вибрационного типа возможно получить хемосорбент с высоким уровнем сорбционных характеристик.

В ходе исследований отмечено, что кристаллиты активной добавки в поглотителе могут иметь различную форму в зависимости от способа приготовления пропиточного раствора. Для поглотителей, изготовленных ТО-методом и ПАВ-методом кристаллиты активной добавки имеют преимущественно игольчатую форму. В поглотителе, изготовленном УЗ-методом, кристаллиты химической добавки имеют неправильную пластинчатую форму.

Помимо способа приготовления пропиточного раствора существенное влияние на свойства поглотителя имеет количество нанесенной на углеродную матрицу активной добавки. Оптимальное количество активной формы сернокислой меди в составе поглотителя, обеспечивающее наиболее высокий уровень динамической активности по аммиаку, находится в интервале 13-16 % масс. Нанесение активной формы меди выше значений указанного интервала является нецелесообразным.

## **5 СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КАЧЕСТВО ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА И СЕРОВОДОРОДА**

В настоящее время в связи с приостановлением деятельности некоторых лесоперерабатывающих предприятий на рынке возник острый дефицит лесохимических смол, которые на протяжении многих лет стабильно использовались производителями активированного угля в качестве основного компонента – связующего вещества. Дефицит древесной смолы послужил причиной вынужденного перехода изготовителей ГАУ к использованию другого типа сырья – каменноугольной смолы различных производителей.

Несмотря на вариативность типа используемого связующего неизменным в производстве ГАУ остается состав угольной пыли: обогащенный слабоспекающийся каменный уголь (ССОМСШ класса 0-50 мм ОАО «УК «Кузбассразрезуголь Бачатский угольный разрез») и полукокс (фракция 5-25 мм производителя ООО «Завод углеродистых материалов»), соотношение которых составляет 3:1 соответственно.

Переход от использования лесохимических смол к каменноугольной повлек за собой изменение свойств активированных углей – основы химпоглоителей. Изучение свойств таких углей и их влияния на свойства поглоителей является актуальной задачей. Для исследования характеристик активированных углей, полученных с использованием в качестве связующего 100 % каменноугольной смолы производства ОАО «Губахинский кокс» г. Губаха (ОАО «ГК») или ОАО «Кокс» г. Кемерово при различном соотношении каменного угля и полукокса в угольной пыли, в лабораторных условиях изготовлены образцы активированного угля серии АГ с основным размером частиц 1,0-1,5 мм.

Изготовление лабораторных образцов активированного угля проводили на лабораторном исследовательском стенде. Соотношение в угольно-смоляных композициях (УСК) угольной пыли и связующего для всех образцов

активированного угля составляло 70 : 30. Смешивание компонентов (с предварительным нагревом связующего) для получения УСК вели на двухлопастном смесителе в течение 15-20 минут. Готовые композиции экструдировали на шнек-прессе через отверстия фильеры с диаметром 1,2 мм. Полученные гранулы сушили при температуре 150 °С в сухожаровом шкафу, термообработывали при температуре 500 °С в лабораторной печи в инертной атмосфере и активировали в атмосфере перегретого водного пара во вращающейся лабораторной электропечи в течение нескольких циклов при температуре 900 °С. Характеристики используемого сырья представлены в таблицах 5.1-5.2.

Таблица 5.1 – Характеристики качества связующих веществ

Наименование показателя	Значение показателя для каменноугольной смолы производства	
	ОАО «Кокс» г. Кемерово	ОАО «Губахинский кокс» г. Губаха
Массовая доля кокса, %	12,3	15,1
Массовая доля воды, %	2,5	2,4
Плотность, кг/м <sup>3</sup> , при 20 °С	1151	1162

Таблица 5.2 – Характеристики качества компонентов угольной пыли

Наименование показателя	Значение показателя	
	для угля ССОМСШ	для полукокса
Зольность, %	5,4	3,9
Массовая доля летучих веществ, %	27,5	6,5
Влага общая, %	3,1	7,6
Массовая доля серы, %	-	0,19

Активацию образцов карбонизованных гранул проводили до достижения нормируемого значения суммарного объема пор по воде – не менее 0,82 см<sup>3</sup>/г, при этом для каждого образца потребовалось различное количество циклов

активации. Добавление к каменноугольной пыли полукокса приводит к существенному увеличению скорости активации угля (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Скорость активации образцов активированного угля

Наименование показателя	Значение для образца					
	АУ.1	АУ.2	АУ.3	АУ.4	АУ.5	АУ.6
Скорость активации, г/Г·час	0,42	0,41	0,44	0,44	0,54	0,79
Количество циклов активации	8	9	7	7	5	4

Состав угольно-смоляной композиции (пасты), используемой для изготовления активированных углей, и физико-химические характеристики полученных образцов представлены в таблице 5.4. Данные показатели физико-химических свойств ГАУ являются нормируемыми и служат основным ориентиром для оценки их качества.

Таблица 5.4 – Характеристики образцов активированного угля

Наименование показателя	Норма	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	-	Каменный уголь - 100 %		Каменный уголь - 75 %, полукокс - 25 %		Каменный уголь - 50 %, полукокс - 50 %	
Прочность при истирании, %	н.м. 75	92		92		92	
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	410-480	459		468		464	
Массовая доля влаги, %	н.б. 3,0	0,1		0,3		0,1	
Массовая доля золы, %	-	6,5		7,1		7,4	
Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	0,82-0,98	0,82		0,83		0,83	

Продолжение таблицы 5.4

Наименование показателя	Норма	Значение показателя для образца активированного угля					
		АУ.1	АУ.2	АУ.3	АУ.4	АУ.5	АУ.6
Динамическая активность по бензолу, мин	н.м. 45	69	67	65	61	63	66
Динамическая активность по хлорэтилу, мин	н.м. 35	47	46	48	47	54	48
Адсорбционная активность по йоду, мг/г (1,0 г)	-	1002	1040	1011	1000	988	1007

Видно, что использование каменноугольной смолы различных поставщиков и изменение состава угольной пыли не оказывает существенного влияния на уровень технических показателей получаемых образцов АУ, такие как динамическая активность по бензолу, хлорэтилу и адсорбционная активность по йоду – значения показателей для всех образцов идентичны.

Образцы ГАУ отличаются суммарным объемом пор по воде и содержанием золы. Величины указанных характеристик активированного угля возрастают с увеличением доли полукокса в составе угольной пыли. Кроме того, скорость активации также возрастает. Отличительные характеристики углей косвенно указывают на различный характер пористой структуры исследуемых образцов ГАУ.

Для определения влияния используемого сырья на пористость активированного угля исследована пористая структура образцов ГАУ, плотность – истинная и кажущаяся, результаты представлены в таблице 5.5 и на рисунках 5.1-5.2.

Таблица 5.5 – Характеристика пористой структуры образцов активированных углей

Наименование показателя	Значение показателя для образца					
	АУ.1	АУ.2	АУ.3	АУ.4	АУ.5	АУ.6
Удельная площадь поверхности по методу БЭТ, м <sup>2</sup> /г	938	993	866	882	810	846
Площадь поверхности микропор, м <sup>2</sup> /г	1272	1308	1183	1188	1126	1163
Предельный объем адсорбционного пространства, см <sup>3</sup> /г	0,500	0,530	0,478	0,491	0,480	0,508
Объем макропор, см <sup>3</sup> /г	0,320	0,300	0,352	0,368	0,370	0,382
Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	0,044	0,050	0,067	0,071	0,102	0,113
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	0,452	0,465	0,421	0,422	0,400	0,413
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	2,054	2,061	2,046	2,061	2,055	2,065
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	0,644	0,660	0,666	0,645	0,647	0,658

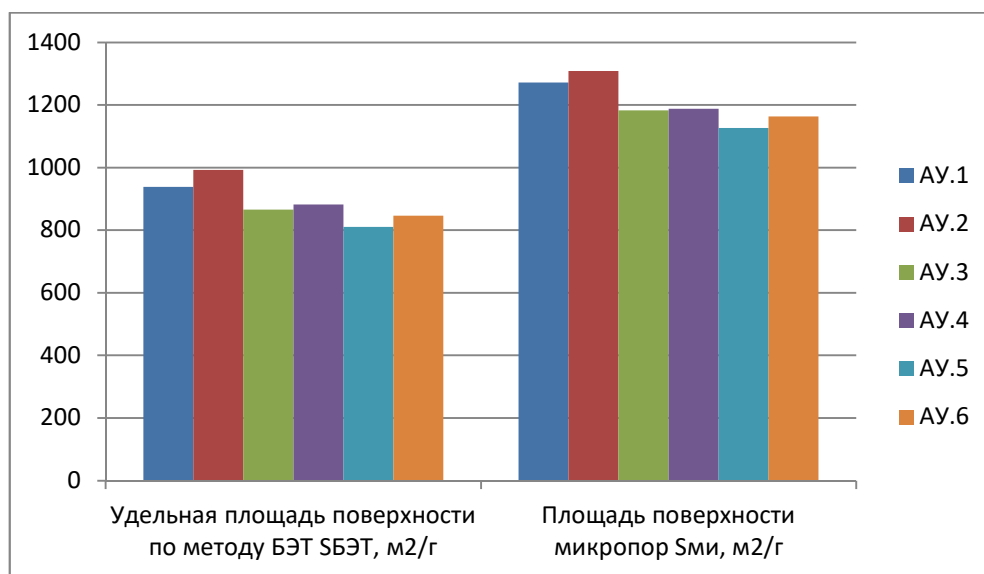


Рисунок 5.1 – Изменение удельной площади поверхности образцов активированных углей



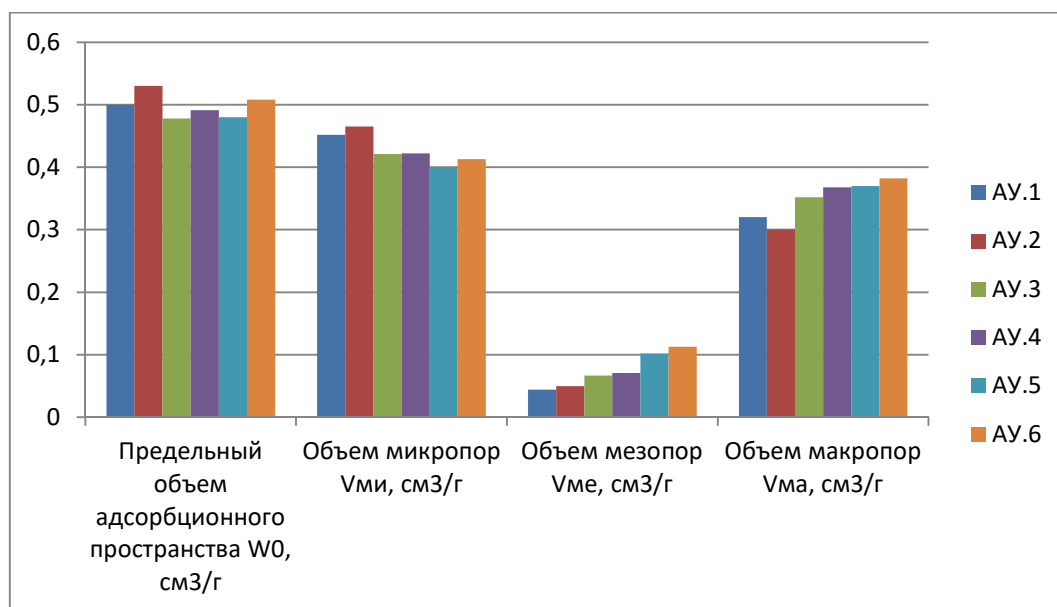


Рисунок 5.2 – Характеристики пористой структуры образцов активированных углей

Из таблицы 5.5 и рисунков 5.1-5.2 видно, что с увеличением доли полукокса в составе угольной пыли снижается на 15-20 % удельная площадь поверхности активированного угля, на 10-15 % снижаются площадь поверхности и объем микропор. Напротив, существенно возрастает объем мезопор и макропор: более чем в 2,5 раза объем мезопор и на 20-30 % объем макропор. Значения истинной и кажущейся плотности для всех образцов идентичны. Подобная зависимость пористой структуры от состава угольной пыли установлена авторами [66] при использовании полукокса в качестве сырьевого компонента при изготовлении торфяных активированных углей.

Стоит отметить, что в парах АУ, изготовленных при одинаковом составе угольной пыли, наибольшие показатели удельной площади поверхности, площади поверхности микропор, предельного объема адсорбционного пространства, объема микропор, объема мезопор характерны для образцов, изготовленных с использованием КУС производства ОАО «Кокс» г. Кемерово. Такая смола характеризуется меньшей плотностью и меньшим значением показателя массовой доли выхода кокса в сравнении с КУС производства ОАО «Губахинский кокс» г. Губаха.

Полученные результаты исследования структуры активированного угля позволяют сделать предположение, что качество химического поглотителя аммиака и сероводорода, изготовленного на его основе, может зависеть не только от нормируемых технических характеристик основы (таблица 5.4), но и от параметров пористой структуры активированного угля (таблица 5.5).

Сырье, используемое при производстве АУ, влияет не только на формирование пористой структуры, но и на его способность к смачиванию водой или растворами солей [67], что имеет важное практическое значение при использовании АУ в качестве основы химических поглотителей, включая Купрамит.

Проведены исследования способности полученных образцов АУ к смачиванию раствором сульфата меди с концентрацией 350 г/дм<sup>3</sup> при различных температурах, результаты представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Смачиваемость образцов активированного угля раствором сульфата меди с концентрацией 350 г/дм<sup>3</sup>

Температура раствора, °С	Образец активированного угля	Краевой угол смачивания, град.
50	АУ.1	89,97
	АУ.2	89,52
	АУ.3	88,52
	АУ.4	89,65
	АУ.5	89,08
	АУ.6	89,88
80	АУ.1	89,94
	АУ.2	89,97
	АУ.3	89,82
	АУ.4	89,88
	АУ.5	89,95
	АУ.6	89,94

Значения краевого угла смачивания поверхности гранул для всех исследуемых образцов активированного угля близки и характеризуют их как плохо смачиваемые. Краевой угол смачивания активированного угля, изготовленного с использованием композиционного связующего, содержащего не более 30 % каменноугольной смолы, составляет 75 градусов (раздел 3). Увеличение доли КУС в связующем приводит к ухудшению смачиваемости поверхности гранул, что в свою очередь может оказать отрицательное влияние на пропитку АУ раствором активного компонента при изготовлении химпоглотителя.

Способность к смачиванию АУ можно объяснить свойствами поверхности сорбента. Авторами [67] установлено, что существует линейная зависимость между углом смачивания и свойствами угольной поверхности. При большом содержании суммы элементов кислорода, азота и серы поверхность приобретает гидрофильные свойства, следовательно, краевой угол смачивания уменьшается. С увеличением содержания углерода и водорода значение краевого угла смачивания возрастает, способность АУ к смачиванию уменьшается. На элементный состав поверхности активированного угля напрямую влияет сырье, используемое при его изготовлении.

Для выявления предполагаемых зависимостей свойств химического поглотителя от характеристик углеродного носителя на основе исследуемых образцов активированных углей АУ.1-АУ.6 были изготовлены и исследованы образцы химического поглотителя марки Купрамит. Образцы получали путем однократной пропитки угольной основы водным раствором сульфата меди с температурой 70-80 °С и концентрацией 350 г/дм<sup>3</sup>. Характеристики полученных образцов представлены в таблице 5.7 и на рисунках 5.3-5.5.

Таблица 5.7 – Характеристики образцов химического поглотителя и параметры их пористой структуры

Наименование показателя	Значение показателя для образца поглотителя					
	ПГ.1	ПГ.2	ПГ.3	ПГ.4	ПГ.5	ПГ.6
Динамическая активность по аммиаку, мин	42	44	41	41	39	37
Динамическая активность по сероводороду, мин	51	54	53	55	51	46
Массовая доля активной формы серноокислой меди, %	13,9	13,4	12,8	12,6	12,8	12,3
Удельная площадь поверхности по методу БЭТ $S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	621	656	570	562	529	585
Площадь поверхности микропор $S_{ми}$ , м <sup>2</sup> /г	827	842	772	763	736	797
Предельный объем адсорбционного пространства $W_0$ , см <sup>3</sup> /г	0,340	0,356	0,321	0,322	0,321	0,362
Объем мезопор $V_{ме}$ , см <sup>3</sup> /г	0,039	0,037	0,052	0,059	0,074	0,092
Объем микропор $V_{ми}$ , см <sup>3</sup> /г	0,294	0,299	0,274	0,271	0,262	0,283
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	2,114	2,143	2,137	2,146	2,147	2,134
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	0,815	0,811	0,838	0,772	0,800	0,801

Примечание: заполнение динамических трубок для определения динамической активности поглотителя осуществляли с использованием дозатора «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.

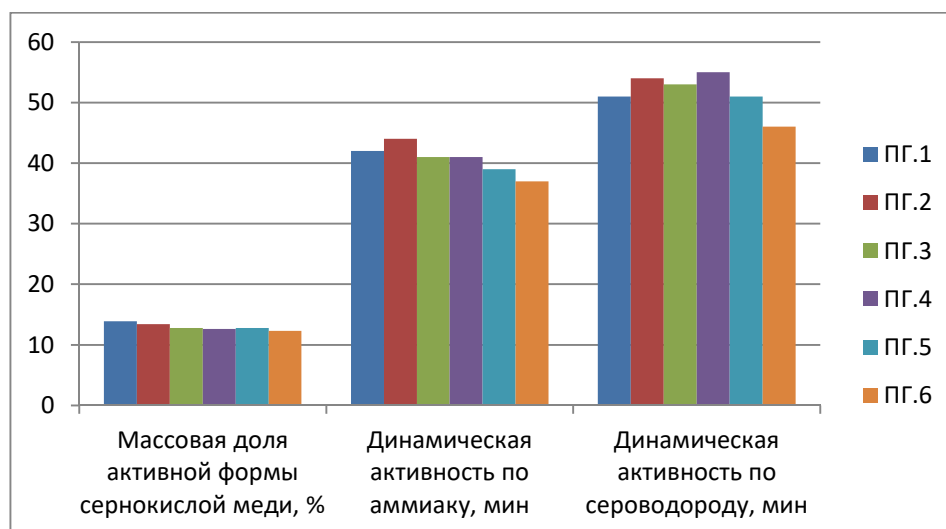


Рисунок 5.3 – Характеристика образцов поглотителей

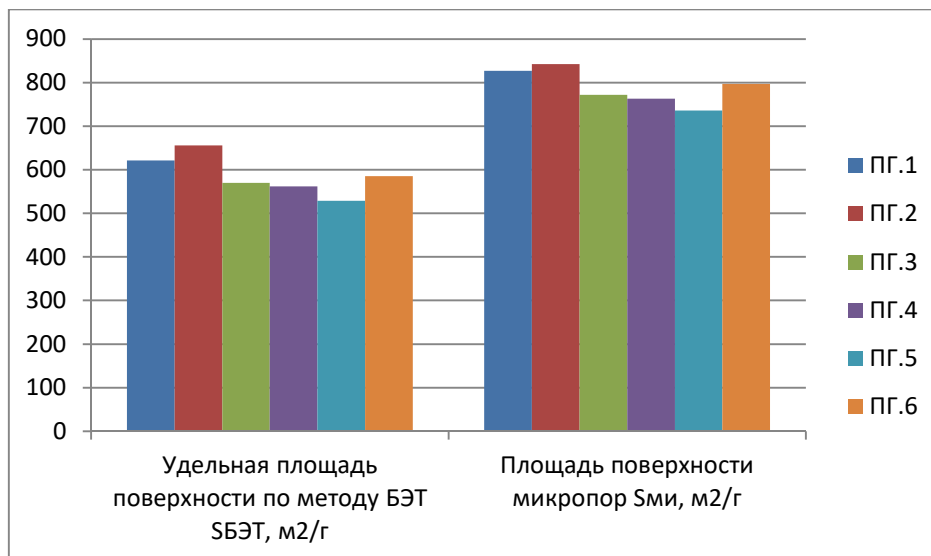


Рисунок 5.4 – Значения удельной площади поверхности образцов поглотителей

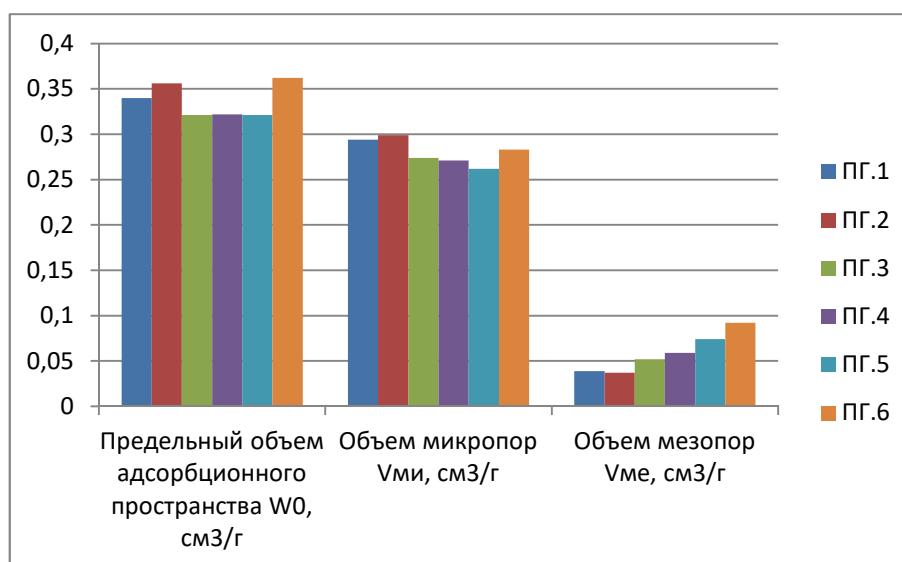


Рисунок 5.5 – Параметры пористой структуры образцов поглотителей

Несмотря на получение в идентичных условиях, образцы поглотителей отличаются содержанием активной формы сернистой меди. Те образцы, которые были получены на основе ГАУ с увеличенным содержанием полукокса, характеризуются более низким содержанием активной добавки, при этом отмечено увеличение объёма мезопор в исследуемых образцах поглотителя (рисунок 5.5).

На рисунках 5.6-5.7 представлена сравнительная характеристика пористой структуры образцов ГАУ и поглотителей, изготовленных на их основе.



Рисунок 5.6 – Сравнительная характеристика удельной площади поверхности образцов активированных углей и поглотителей

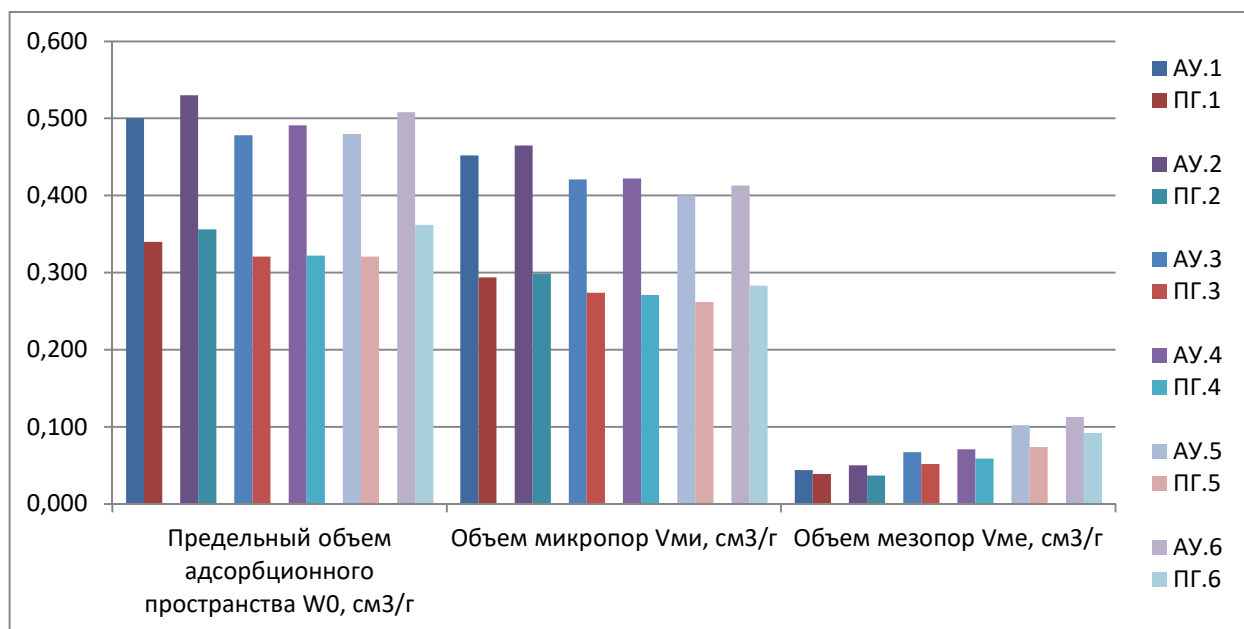


Рисунок 5.7 – Сравнительная характеристика параметров пористой структуры образцов активированных углей и поглотителей

Следует отметить, что для каждого образца поглотителя характерно одинаковое снижение удельной площади поверхности по БЭТ, площади

поверхности микропор, предельного объема адсорбционного пространства, объема микропор примерно на 30-35 %. Это обусловлено тем, что в результате кристаллизации соли меди на поверхности активированного угля уменьшается доступность сорбирующих пор.

Различие в исследуемых образцах имеет характер изменения объема мезопор. Так, для образцов первой пары АУ.1-ПГ.1 снижение объема мезопор составило 11 %, для второй АУ.2-ПГ.2 – 26 %, для третьей АУ.3-ПГ.3 – 22 %, для четвертой АУ.4-ПГ.4 – 17 %, для пятой АУ.5-ПГ.5 – 27 %, шестой АУ.6-ПГ.6 – 19 %.

Далее представлена серия графиков, которые позволяют наглядно оценить общие тенденции зависимостей характеристик поглотителей ПГ.1-ПГ.6 от параметров пористой структуры активированных углей АУ.1-АУ.6 (рисунки 5.8-5.13).

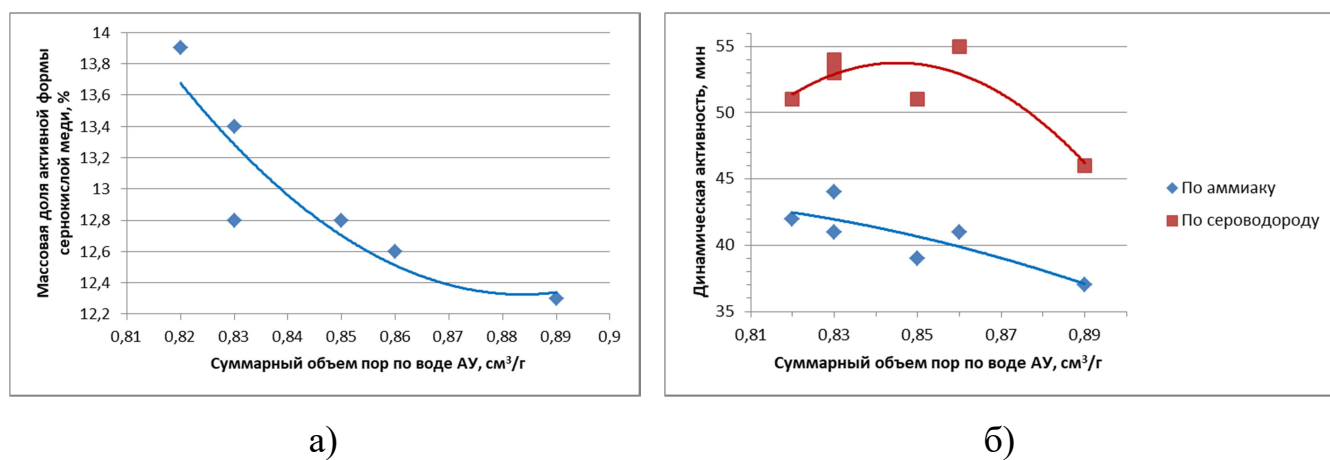
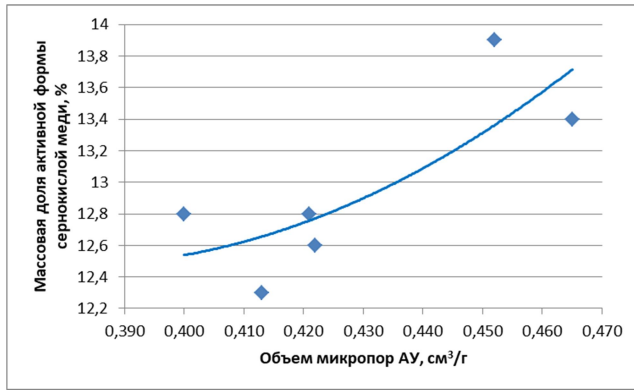
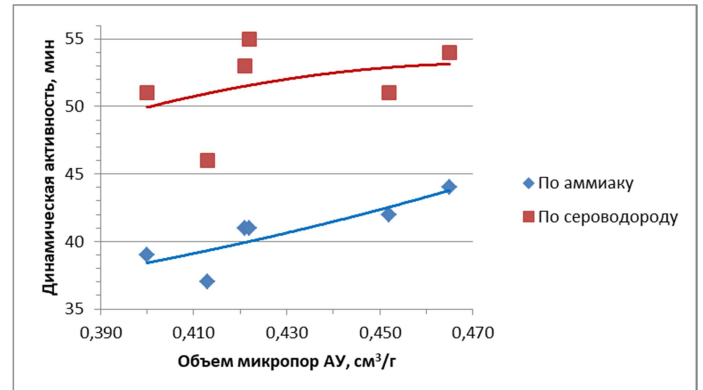


Рисунок 5.8 – Корреляционные зависимости характеристик поглотителя:  
 а) массовой доли активной формы сернистой меди и б) динамической активности по аммиаку и сероводороду от суммарного объема пор по воде АУ

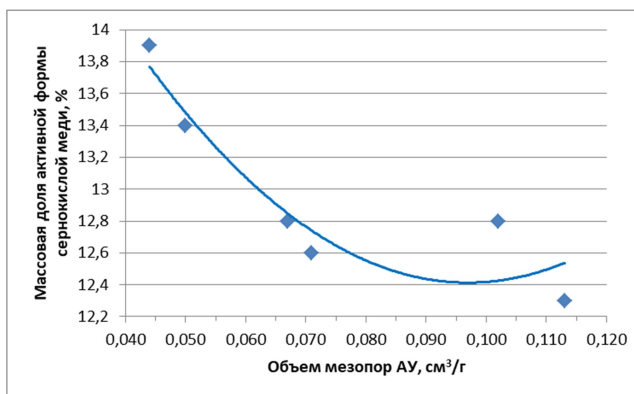


а)

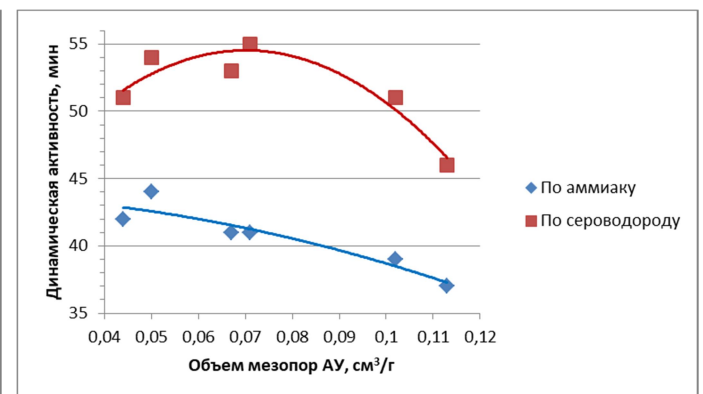


б)

Рисунок 5.9 – Корреляционные зависимости характеристик поглотителя:  
 а) массовой доли активной формы сернистой меди и б) динамической активности по аммиаку и сероводороду от объема микропор АУ



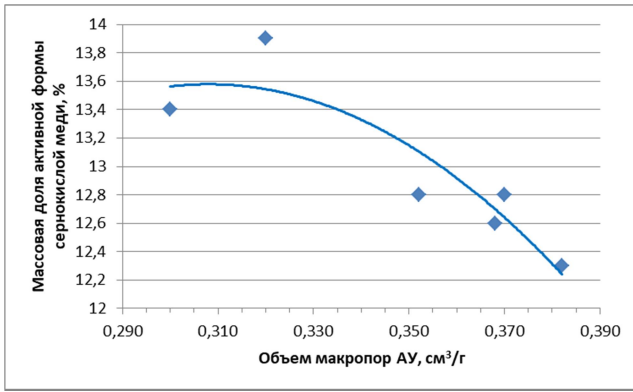
а)



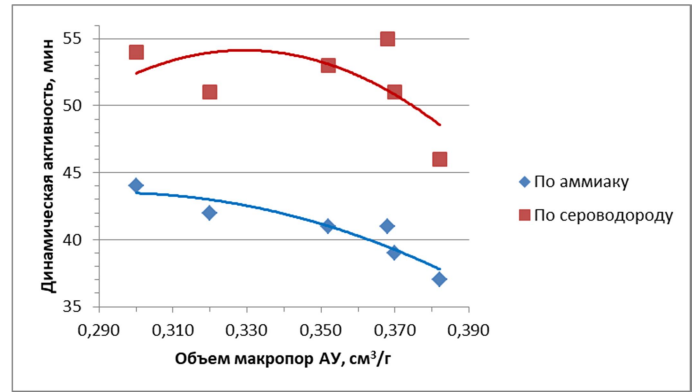
б)

Рисунок 5.10 – Корреляционные зависимости характеристик поглотителя:  
 а) массовой доли активной формы сернистой меди и б) динамической активности по аммиаку и сероводороду от объема мезопор АУ





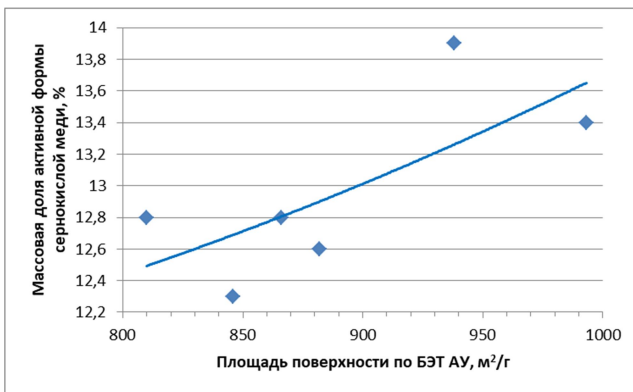
а)



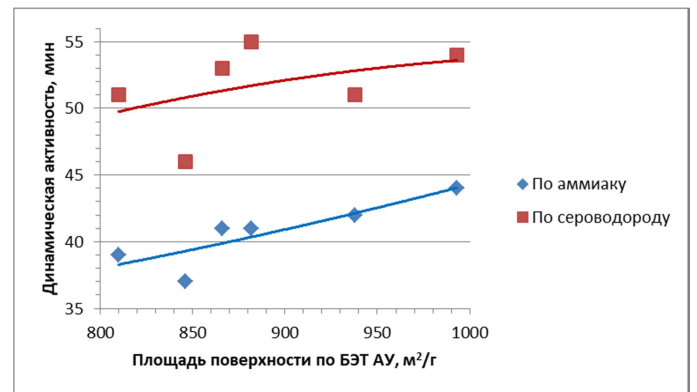
б)

Рисунок 5.11 – Корреляционные зависимости характеристик поглотителя:

а) массовой доли активной формы сернокислой меди и б) динамической активности по аммиаку и сероводороду от объема макропор АУ



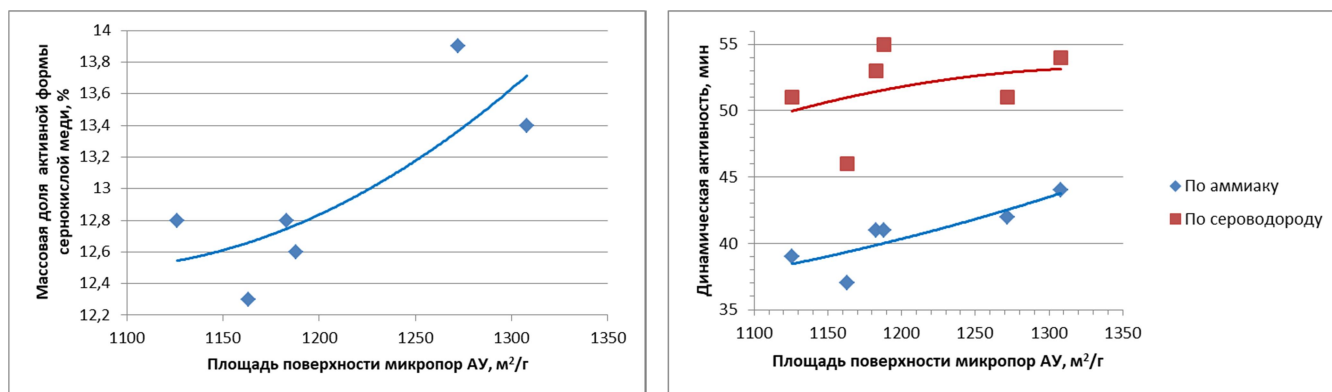
а)



б)

Рисунок 5.12 – Корреляционные зависимости характеристик поглотителя:

а) массовой доли активной формы сернокислой меди и б) динамической активности по аммиаку и сероводороду от площади поверхности по БЭТ АУ



а)

б)

Рисунок 5.13 – Корреляционные зависимости характеристик поглотителя:

а) массовой доли активной формы сернистой меди и б) динамической активности по аммиаку и сероводороду от площади поверхности микропор АУ

С увеличением в основе суммарного объема пор по воде количество нанесенной активной сернистой меди и динамическая активность по аммиаку и сероводороду поглотителя снижаются (рисунок 5.8). Образец поглотителя, изготовленный на основе ГАУ с суммарным объемом пор  $0,83 \text{ см}^3/\text{г}$ , имеет оптимальный уровень динамической активности по обоим тест-веществам.

Тенденция к увеличению количества нанесенной активной химической добавки и уровня динамической активности поглотителей наблюдается при увеличении объема микропор в основе, и при снижении объема мезо- и макропор (рисунки 5.9-5.11). Оптимальный уровень динамической активности зафиксирован при объеме микропор основы  $0,465 \text{ см}^3/\text{г}$ , мезопор –  $0,050 \text{ см}^3/\text{г}$ , макропор –  $0,300 \text{ см}^3/\text{г}$ , характерных для образца 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.

Росту удельной площади поверхности по БЭТ и площади поверхности микропор активированного угля соответствует увеличение массовой доли активной сернистой меди и динамической активности по аммиаку и сероводороду (рисунки 5.12-5.13).

На рисунках 5.14-5.19 графически представлено распределение объема пор в зависимости от их размера для каждой пары исследуемых образцов активированного угля и поглотителя.

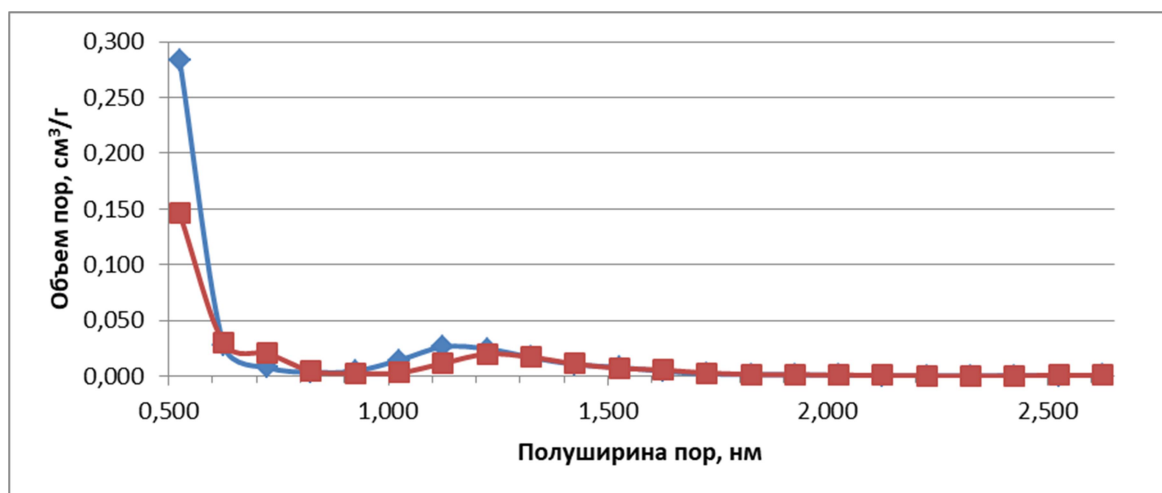


Рисунок 5.14 – Распределение объема пор для образцов АУ.1 и ПГ.1

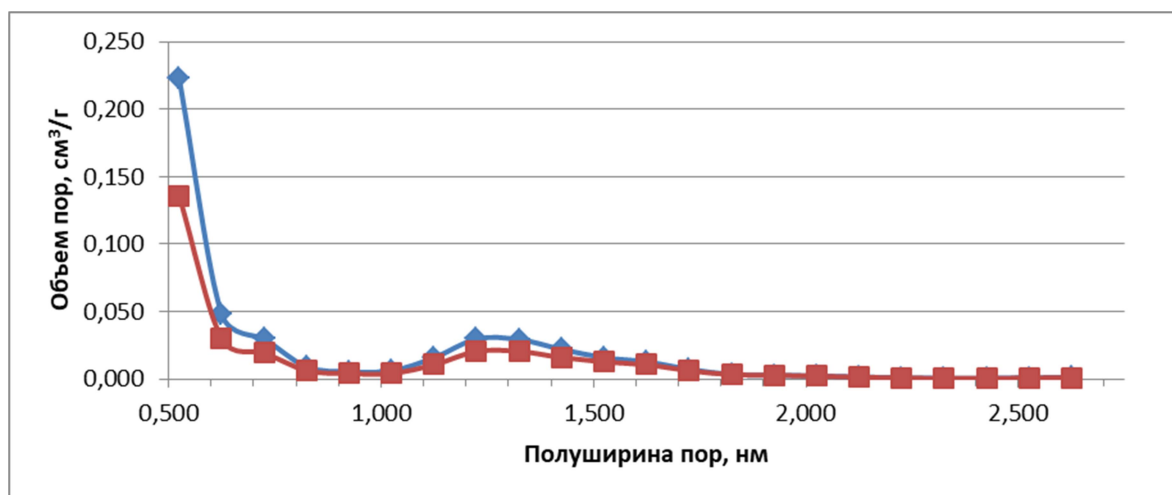


Рисунок 5.15 – Распределение объема пор для образцов АУ.2, ПГ.2

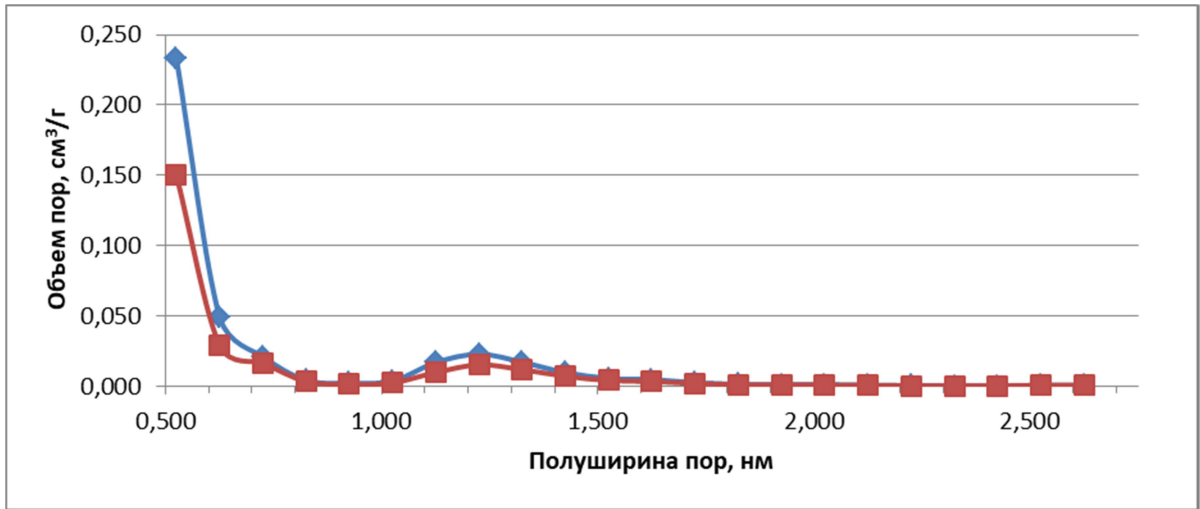


Рисунок 5.16 – Распределение объема пор для образцов АУ.3, ПГ.3

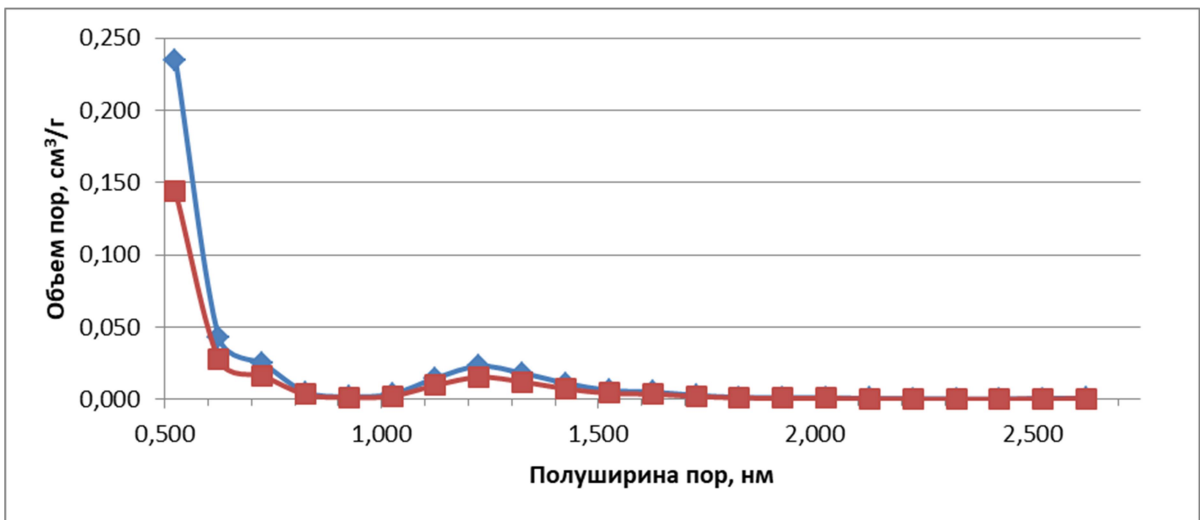


Рисунок 5.17 – Распределение объема пор для образцов АУ.4, ПГ.4

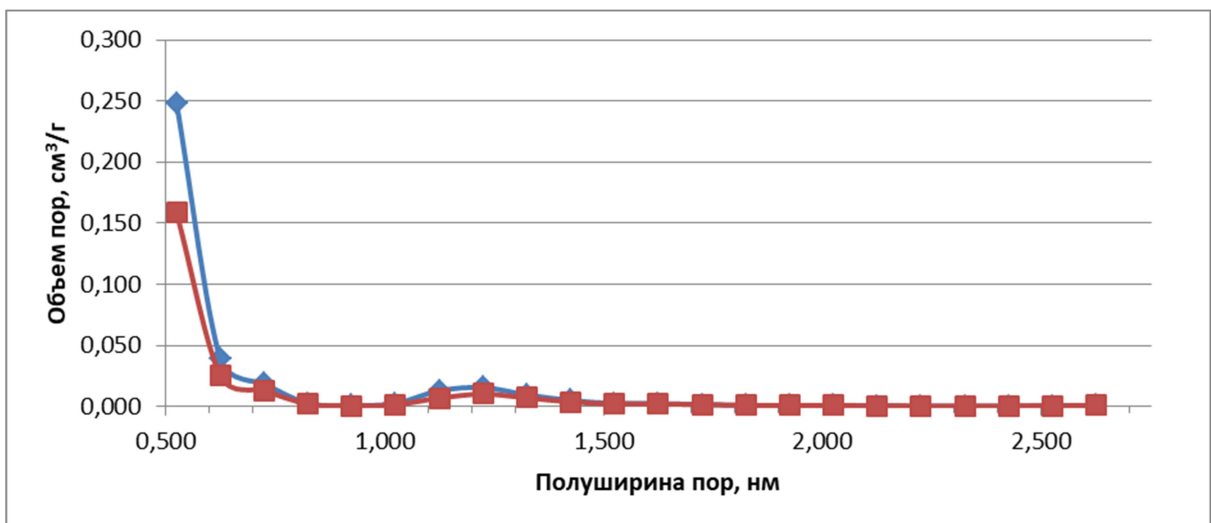


Рисунок 5.18 – Распределение объема пор для образцов АУ.5, ПГ.5

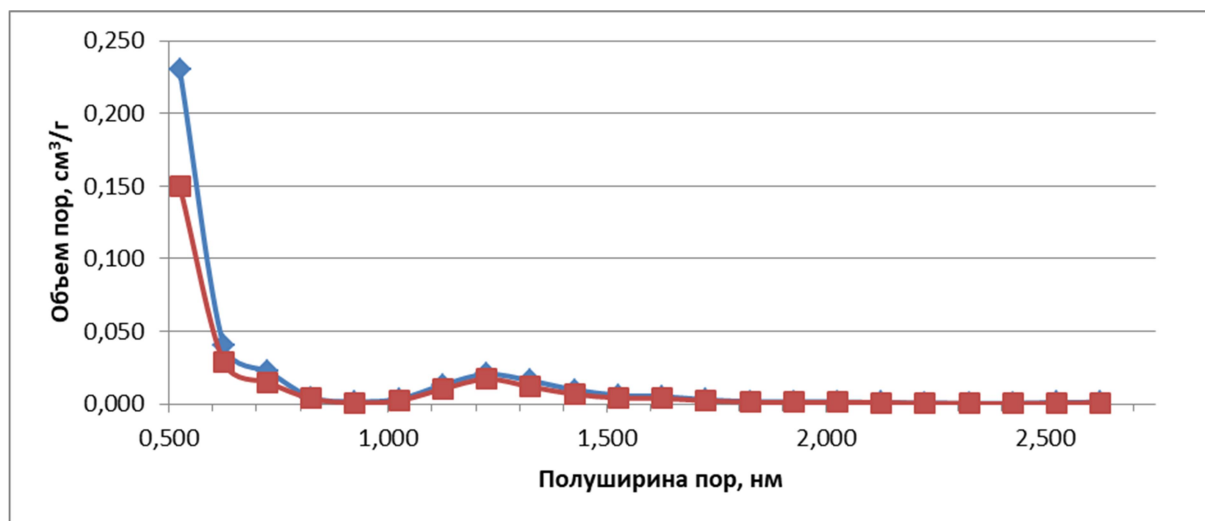
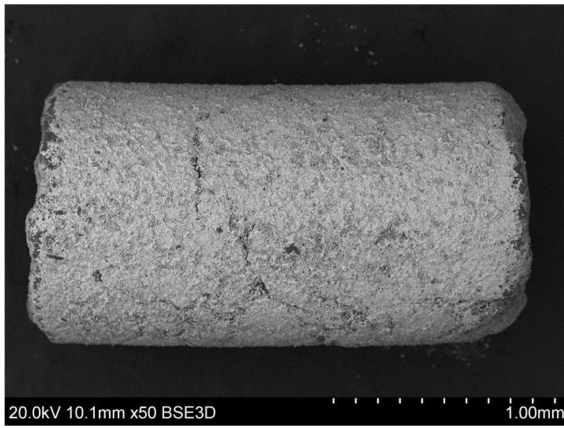


Рисунок 5.19 – Распределение объема пор для образцов АУ.6, ПГ.6

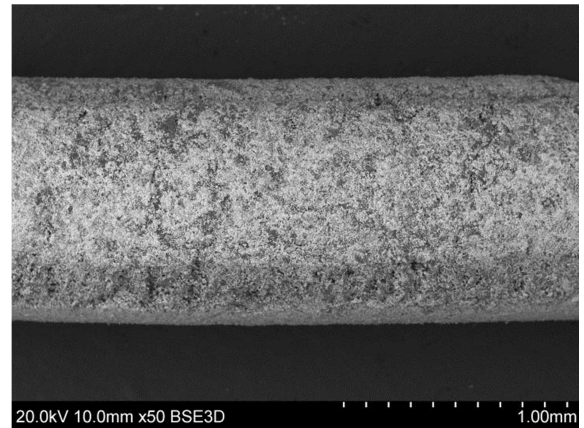
Наибольшую долю сорбционного пространства в образцах активированных углей и поглотителей составляют микропоры полушириной 0,525-0,625 нм. Объем микропор размером более 0,625 нм резко снижается. При этом в интервале значений полуширины пор от 1,0-1,5 нм вновь отмечается небольшое увеличение их объема с последующим снижением. Данные зависимости идентичны для всех исследуемых пар образцов.

Распределение пор по размерам в пористой структуре образцов поглотителей является аналогичным распределению в угольной основе. Нанесение химической добавки на поверхность основы снижает объем пор полушириной 0,525-0,625 нм на 35-50 % от первоначального объема пор основы. Это объясняется тем, что кристаллиты сульфата меди перекрывают доступ к микропорам угольной основы.

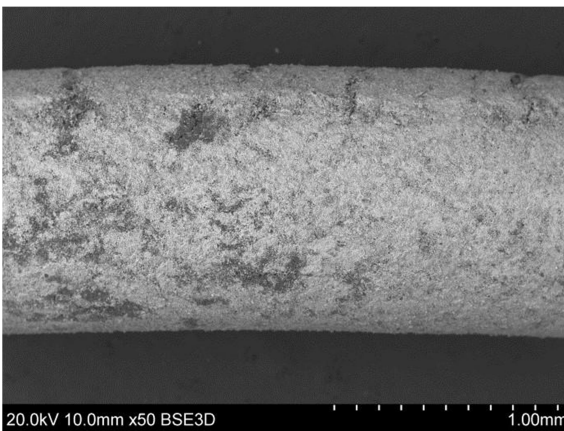
С использованием электронного микроскопа исследовано распределение химической добавки в образцах поглотителей. Далее представлена серия снимков поверхности и поперечных срезов гранул поглотителей (рисунки 5.20-5.22).



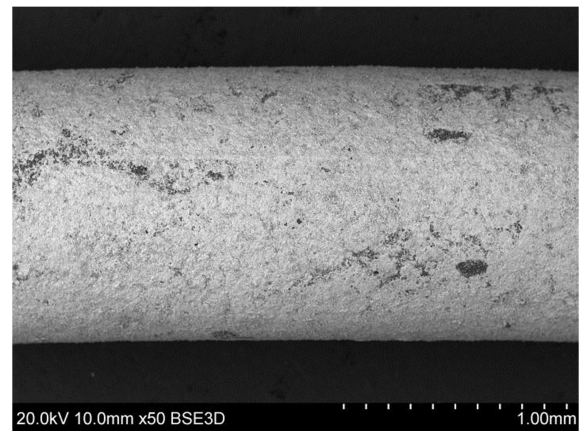
а) Образец ПГ.1



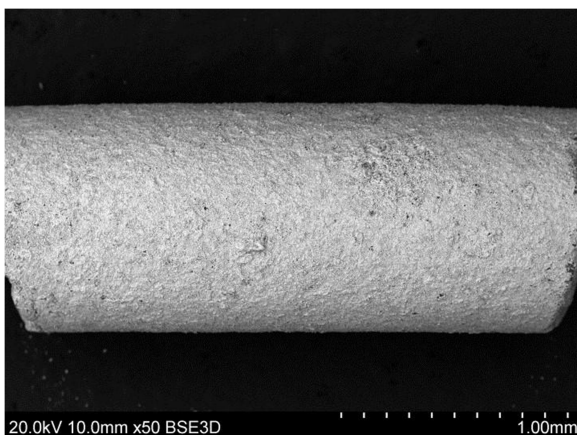
б) Образец ПГ.2



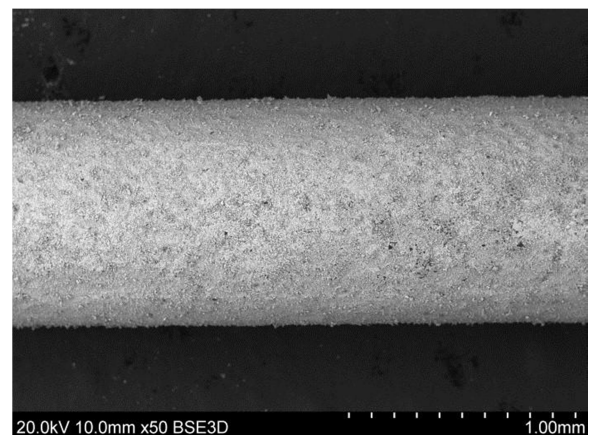
в) Образец ПГ.3



г) Образец ПГ.4

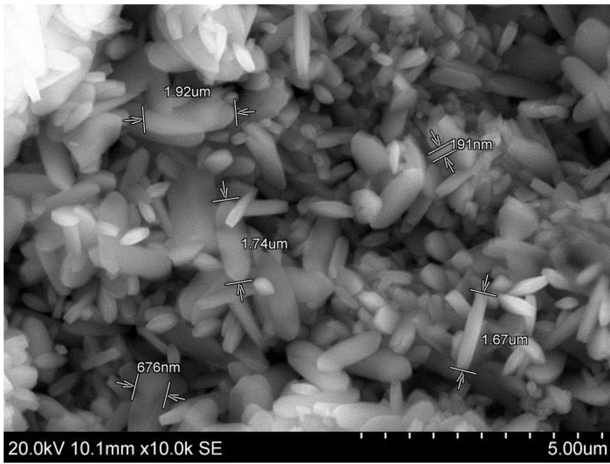


д) Образец ПГ.5

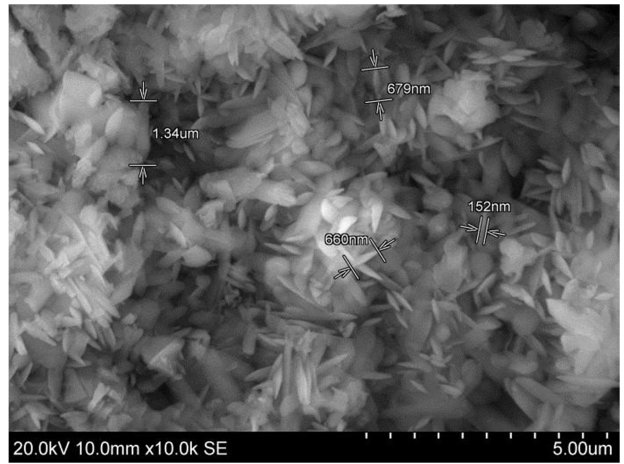


е) Образец ПГ.6

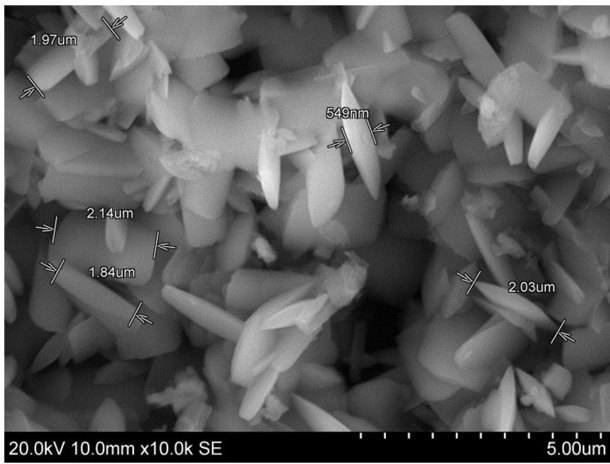
Рисунок 5.20 – Микрофотографии поверхности гранул образцов поглотителей, увеличение 50X



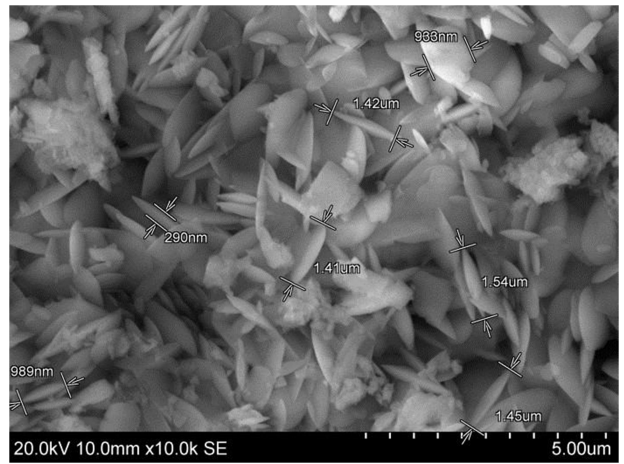
а) Образец ПГ.1



б) Образец ПГ.2



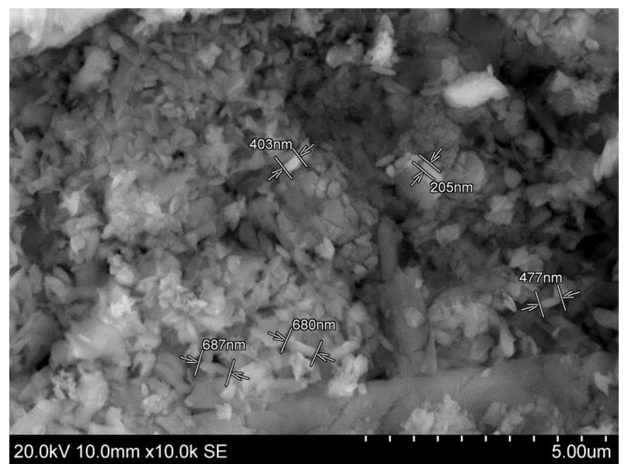
в) Образец ПГ.3



г) Образец ПГ.4



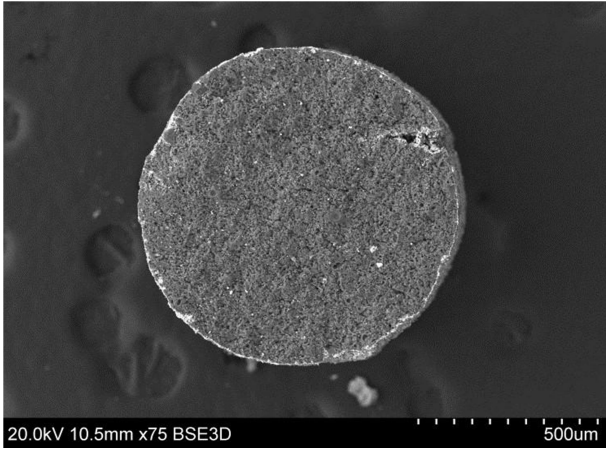
д) Образец ПГ.5



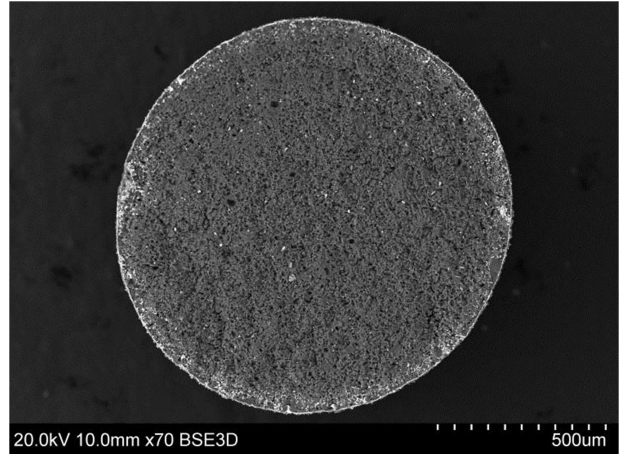
е) Образец ПГ.6

Рисунок 5.21 – Микрофотографии поверхности гранул образцов поглотителей, увеличение 10000X

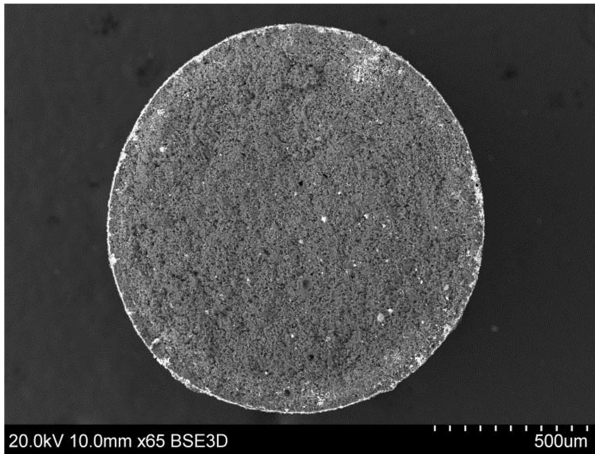




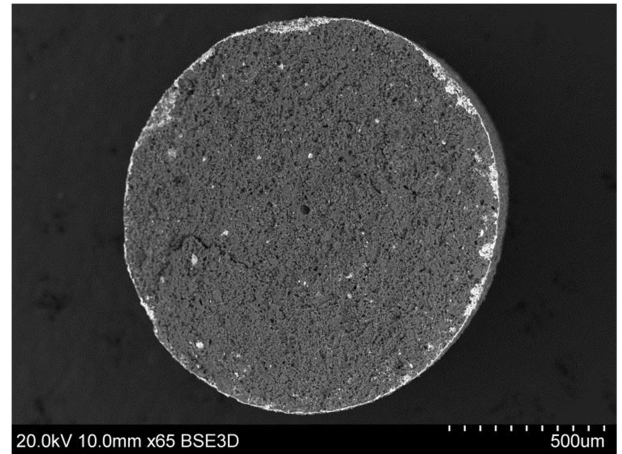
а) Образец ПГ.1



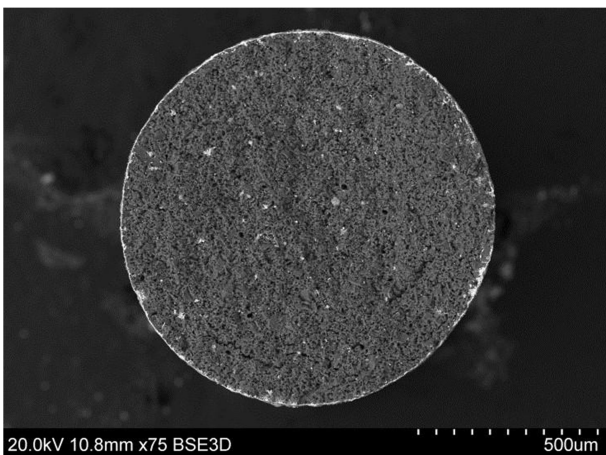
б) Образец ПГ.2



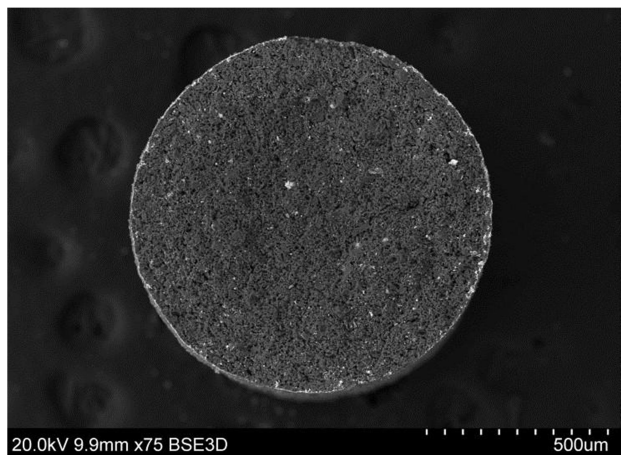
в) Образец ПГ.3



г) Образец ПГ.4



д) Образец ПГ.5



е) Образец ПГ.6

Рисунок 5.22 – Микрофотографии поперечных срезов гранул образцов поглотителей, увеличение 65X-75X



Образцы поглотителей ПГ.1-ПГ.4 имеют неплотное распределение активной химической добавки по поверхности гранул (рисунок 5.20). Образцы ПГ.5-ПГ.6, полученные на основе активированных углей, изготовленных при внесении в состав углеродной пыли 50 % полукокса, напротив, имеют плотное распределение сульфата меди по поверхности гранул. При этом для указанной пары образцов характерны наиболее низкий уровень массовой доли активной формы серноокислой меди и наиболее низкие значения динамической активности по аммиаку и сероводороду среди образцов исследуемой серии.

На рисунке 5.21 видно, что сульфат меди имеет мелкозернистую структуру. Активная добавка имеет кристаллиты преимущественно игольчатой формы. С помощью электронного микроскопа зафиксированы размеры наиболее крупных и мелких кристаллитов активной химической добавки, характерных для каждого исследуемого образца поглотителя (таблица 5.8).

Таблица 5.8 – Характеристики образцов поглотителя ПГ.1-ПГ.6 и характерные для них размеры кристаллитов активной добавки

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

Образец поглотителя ПГ.2 с минимальными размерами кристаллитов активной добавки – от 0,15 до 6,78 мкм – отличается наиболее высоким уровнем динамической активности по аммиаку. Это связано с тем, что уменьшение размеров кристаллитов добавки способствует увеличению контактной поверхности поглотителя с сорбируемыми веществами.

Согласно зафиксированным размерам кристаллитов сульфата меди (таблица 5.8) прослеживается влияние типа смолы, используемой в качестве связующего при изготовлении угольной основы, на размеры кристаллитов химической добавки на поверхности гранул поглотителя. Поглотители, изготовленные на основе ГАУ, где в качестве связующего применяли смолу каменноугольную производства ОАО «Кокс» г. Кемерово, отличаются более мелкозернистой структурой кристаллитов добавки в отличие от образцов поглотителей, изготовленных на основе ГАУ с использованием смолы производства ОАО «Губахинский кокс» г. Губаха.

На микрофотографиях поперечного среза гранул поглотителей (рисунок 5.22) видно, что для всех образцов поглотителя характерно локальное распределение кристаллитов активной добавки внутри гранулы. Образцы ПГ.1-ПГ.4 отличаются от образцов ПГ.5-ПГ.6 более глубоким внесением сернокислой меди внутрь углеродной матрицы по периферии среза.

На рисунках 5.23-5.26 представлены общие тенденции зависимости уровня динамической активности поглотителя по аммиаку и сероводороду от среднего размера кристаллитов активной добавки (рисунок 5.23), а также зависимости размеров кристаллитов от параметров пористой структуры основы (рисунки 5.24-5.26).

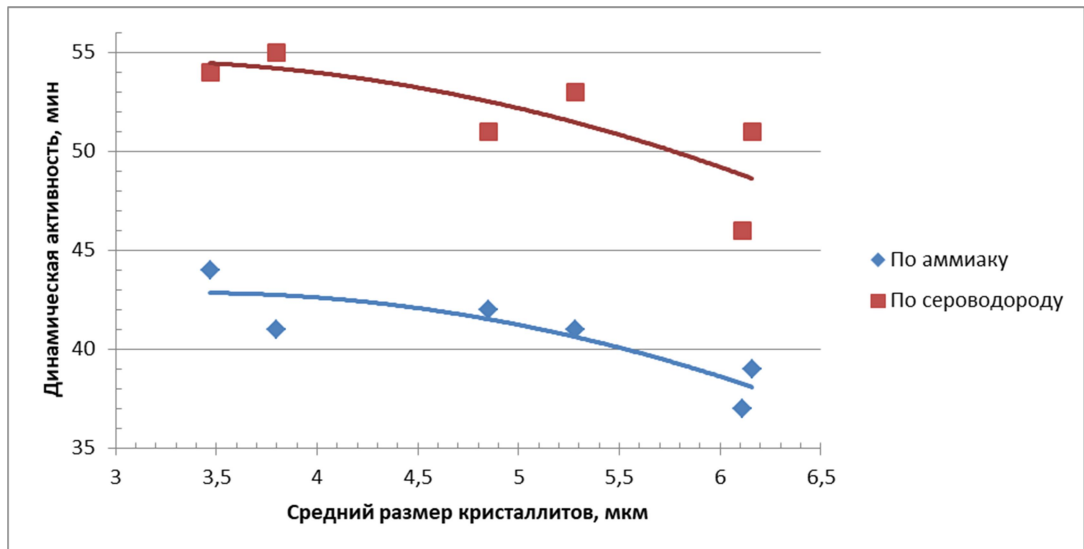


Рисунок 5.23 – Корреляционная зависимость динамической активности поглотителя по аммиаку и сероводороду от среднего размера кристаллитов активной добавки

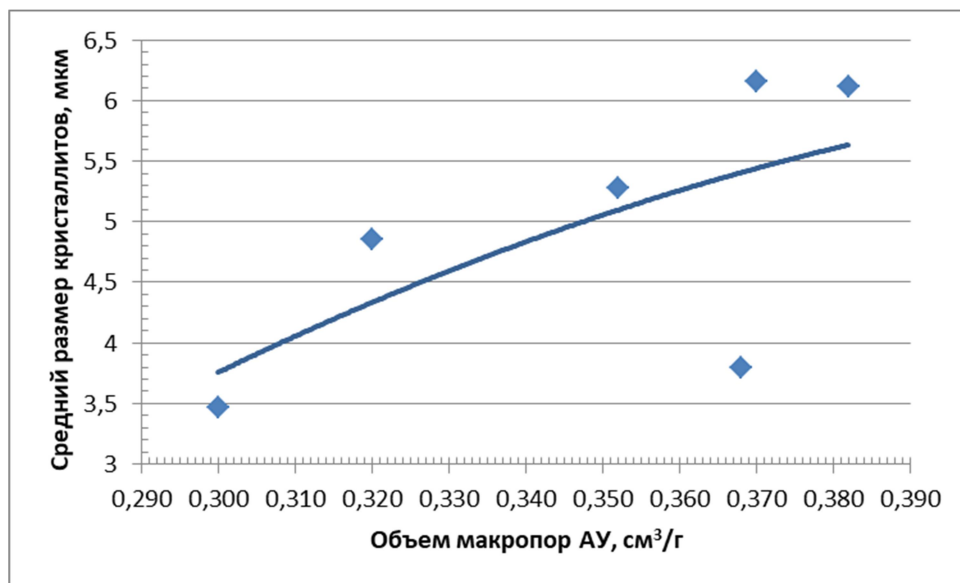


Рисунок 5.24 – Корреляционная зависимость среднего размера кристаллитов активной добавки от объема макропор активированного угля

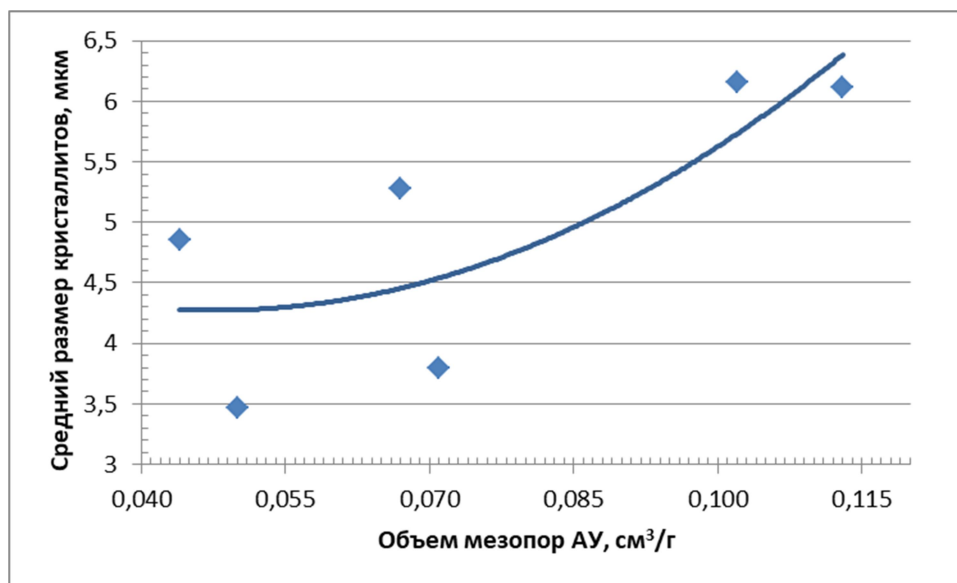


Рисунок 5.25 – Корреляционная зависимость среднего размера кристаллитов активной добавки от объема мезопор активированного угля

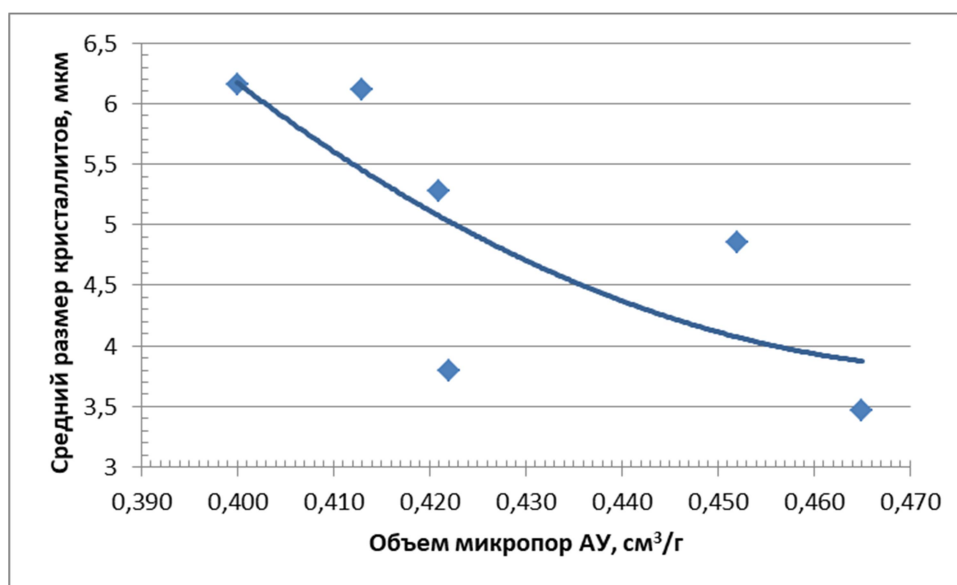


Рисунок 5.26 – Корреляционная зависимость среднего размера кристаллитов активной добавки от объема микропор активированного угля

Видно, что уровень динамической активности поглотителя по аммиаку и сероводороду зависит от размера кристаллитов химической добавки – с уменьшением среднего размера кристаллитов динамическая активность увеличивается (рисунок 5.23). Формирование кристаллитов меньшего размера происходит при увеличении доли микропор в активированном угле и,

соответственно, при уменьшении объема мезопор и макропор (рисунки 5.24-5.26). Полученные результаты сопоставимы с результатами корреляционного анализа зависимости динамической активности поглотителя от параметров пористой структуры активированного угля, представленными в разделе 3 настоящей диссертационной работы.

Ввиду того, что механизм связывания аммиака основан на образовании комплексных соединений при его контакте с активной химической добавкой, то уровень динамической активности поглотителя непосредственно зависит от физических свойств кристаллитов добавки, формирующихся на поверхности углеродной матрицы. С помощью электронного сканирующего микроскопа проведен анализ элементного состава кристаллитов активной добавки в образцах поглотителей, результаты представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Основной элементный состав кристаллитов химической добавки различного размера в образцах поглотителя ПГ.1-ПГ.6

Исследуемый образец			Содержание элемента, % ат.		
			Cu	S	O
Содержание в составе химической добавки в образце поглотителя	ПГ.1	крупн.	27,1	8,5	63,9
		мелк.	31,2	9,2	55,3
	ПГ.2	крупн.	21,1	13,5	65,2
		мелк.	28,6	8,8	62,1
	ПГ.3	крупн.	22,4	7,5	69,1
		мелк.	21,0	8,7	67,8
	ПГ.4	крупн.	20,6	13,2	65,8
		мелк.	25,5	6,9	65,3
	ПГ.5	крупн.	25,2	9,0	64,8
		мелк.	29,2	9,3	60,2
	ПГ.6	крупн.	19,5	8,1	71,5
		мелк.	42,0	14,6	41,5

Продолжение таблицы 5.9

Исследуемый образец		Содержание элемента, % ат.		
		Cu	S	O
Теоретическое содержание элемента в составе химической добавки	$\text{Cu}_3^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_4$	18,8	6,3	50,0
	$\text{Cu}_4^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_6$	19,0	4,8	47,6

Для кристаллитов безводного сульфата меди элементное соотношение Cu, S и O составляет 16,7 % ат., 16,7 % ат., 66,8 % ат. соответственно. Содержание элементов в кристаллитах отличается от содержания, характерного для безводного сульфата меди, что указывает на присутствие сульфата меди в составе поглотителя в форме аквакомплекса [68], о чем упоминалось в разделе 3. При контакте такого аквакомплекса с аммиаком происходит образование других комплексных частиц по реакции замещения лигандов.

С использованием рентгеновского дифрактометра 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 ходе проведенных исследований влияния свойств активированного угля - основы на характеристики химического поглотителя установлено, что при их идентичных технических характеристиках активированные угли могут иметь различный характер пористой структуры в зависимости от используемого при их изготовлении сырья – углеродсодержащей пыли и связующего.

Связующее оказывает влияние на смачиваемость гранул активированного угля – с повышением доли каменноугольной смолы в составе композиционного связующего смачиваемость поверхности гранул снижается.

Изменение соотношения каменного угля и полукокса в углеродной пыли приводит к получению активированного угля с различной пористостью. При повышении доли полукокса в составе углеродной пыли снижается удельная площадь поверхности по БЭТ, площадь поверхности микропор и объем микропор, и, напротив, повышается объем мезопор и макропор в активированном угле.

Пористая структура активированного угля – основы поглотителя оказывает непосредственное влияние на свойства получаемого химического поглотителя. Рост динамической активности поглотителя отмечается при увеличении следующих характеристик активированного угля: удельной площади поверхности по БЭТ, удельной площади поверхности микропор, объема микропор АУ.

Снижение динамической активности поглотителя наблюдается при увеличении характеристик, таких как: суммарный объем пор, объем мезопор, объем макропор.

Активная химическая добавка в составе поглотителя находится в виде гидроксосульфатов меди (II) и имеет две кристаллические формы:  $\text{Cu}_3^{+2}(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$  и  $\text{Cu}_4^{+2}\text{SO}_4(\text{OH})_6$ . Сорбционная активность поглотителя зависит от формирования кристаллической фазы активной добавки – от формы, размеров и её состава. Характер пористой структуры угольной основы имеет существенное влияние на средние размеры кристаллитов активного компонента. Увеличение доли объёма микропор и снижение доли мезопор в структуре угля приводит к уменьшению средних размеров кристаллитов активной добавки, благодаря чему уровень динамической активности поглотителя по аммиаку и сероводороду повышается.

## 6 РАЗРАБОТКА УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЛИНИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ

Технология производства химического поглотителя на угольной основе марки Купрамит, реализуемая на АО «Сорбент» г. Пермь, включает следующие основные стадии: приготовление горячего пропиточного раствора сульфата меди (II) высокой концентрации, пропитку активированного угля полученным раствором, вылеживание пропитанного активированного угля для достижения равномерного распределения активной добавки в порах и на поверхности носителя, термическую обработку пропитанного полупродукта. На рисунке 6.1 представлена блок-схема основных стадий технологического процесса производства поглотителя.

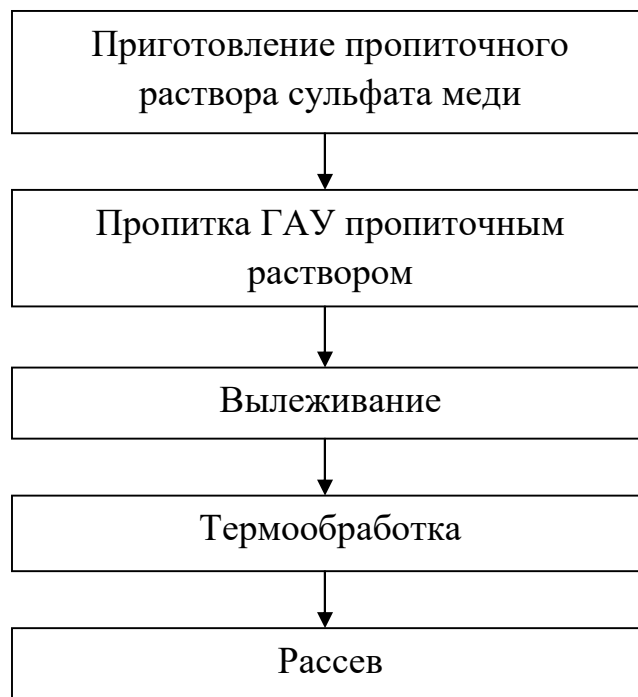


Рисунок 6.1 – Блок-схема основных стадий процесса производства химического поглотителя



На основании корреляционного анализа большого массива данных в разделе 3 настоящей работы представлено аргументированное обоснование существующих недостатков основных стадий технологического процесса. Кроме того, одним из существенных недостатков действующего производства являются множественные потери сырья и готовой продукции на стадиях технологического процесса. Устранение указанных недостатков при создании нового усовершенствованного производства химического поглотителя марки Купрамит позволит повысить его качество и минимизировать потери при его изготовлении.

#### Стадия приготовления пропиточного раствора

Приготовление пропиточного раствора в действующем производстве осуществляется в химическом реакторе с якорной мешалкой, подогрев раствора производят подачей пара в рубашку реактора. Поскольку концентрация пропиточного раствора сульфата меди находится в пределах 360-400 г/дм<sup>3</sup> (на пределе растворимости) необходимо поддерживать температуру раствора около 80-90 °С. Отклонения температурного режима при приготовлении раствора могут привести к образованию в растворе мелких кристаллитов сульфата меди, которые станут центрами дальнейшей кристаллизации.

Как было показано экспериментальными исследованиями (раздел 4) подобное явление может быть исключено при использовании промышленного ультразвукового химического реактора для приготовления пропиточного раствора (рисунок 6.2). При использовании УЗ-реактора кристаллогидрат сульфата меди загружается в холодную воду и в процессе УЗ-обработки происходит растворение соли с одновременным нагревом раствора до 90 °С. Воздействие ультразвуковых колебаний на жидкие среды интенсифицирует процесс растворения твердых веществ благодаря сверхтонкому диспергированию и увеличению межфазной поверхности реагирующих компонентов.

В разделе 4 экспериментально показано, что приготовление пропиточного раствора сульфата меди воздействием ультразвука позволяет получить поглотитель Купрамит с мелкозернистой кристаллической структурой активной

добавки на поверхности основы и повышенными сорбционными характеристиками по аммиаку и сероводороду.



Рисунок 6.2 – Общий вид ультразвукового химического реактора

Ультразвуковой реактор для получения пропиточного раствора сульфата меди (II) представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат объемом  $1 \text{ м}^3$  со сферической крышкой и дном, оборудованный мешалкой. На крышке реактора имеется люк с отверстиями – для подачи растворителя, для удаления испарений, для подачи твердых веществ, штуцера для установки мешалки, манометра, термометра, ультразвукового зонда. Реакционный сосуд состоит из боросиликатного стекла, устойчивого к высоким температурам, имеет высокую механическую прочность, химическую стойкость и оптическую прозрачность. Скорость перемешивания, мощность ультразвука, время воздействия

ультразвуковых колебаний на раствор и их амплитуда регулируются на контроллере.

#### Стадия пропитки

В рамках существующего производства приготовленный пропиточный раствор транспортируют из реактора по стеклянному трубопроводу общей длиной более 3 м в мерник пропиточного раствора, из которого отмеренный объем раствора подают на стадию пропитки в необогреваемый смеситель гравитационного типа.

В проекте усовершенствованного производства предусмотрено существенное сокращение пути подачи пропиточного раствора из ультразвукового реактора на стадию пропитки за счет исключения длинных трубопроводов и мерника раствора. Пространственно смеситель для пропитки активированного угля планируется разместить под УЗ-реактором, а подачу пропиточного раствора осуществлять с помощью дозирующего насоса. Такое решение позволит исключить резкое снижение температуры пропиточного раствора, и, следовательно, нежелательную кристаллизацию активной химической добавки в растворе при движении его по технологической линии.

Насос дозирующий обеспечивает подачу заданного объема пропиточного раствора в заданный промежуток времени на стадию пропитки, представляет собой возвратно-поступательный насос прямого вытеснения жидких сред.

Для повышения эффективности пропитки в усовершенствованной технологии предполагается использование перемешивающего устройства с функцией поддержания температуры пропитанного угля на уровне 40-60 °С для исключения охлаждения продукта и кристаллизации активной добавки на поверхности гранул поглотителя и на внутренней поверхности перемешивающего оборудования.

В качестве смешивающего оборудования возможно использование смесителя вибрационного СМВ (рисунок 6.3).

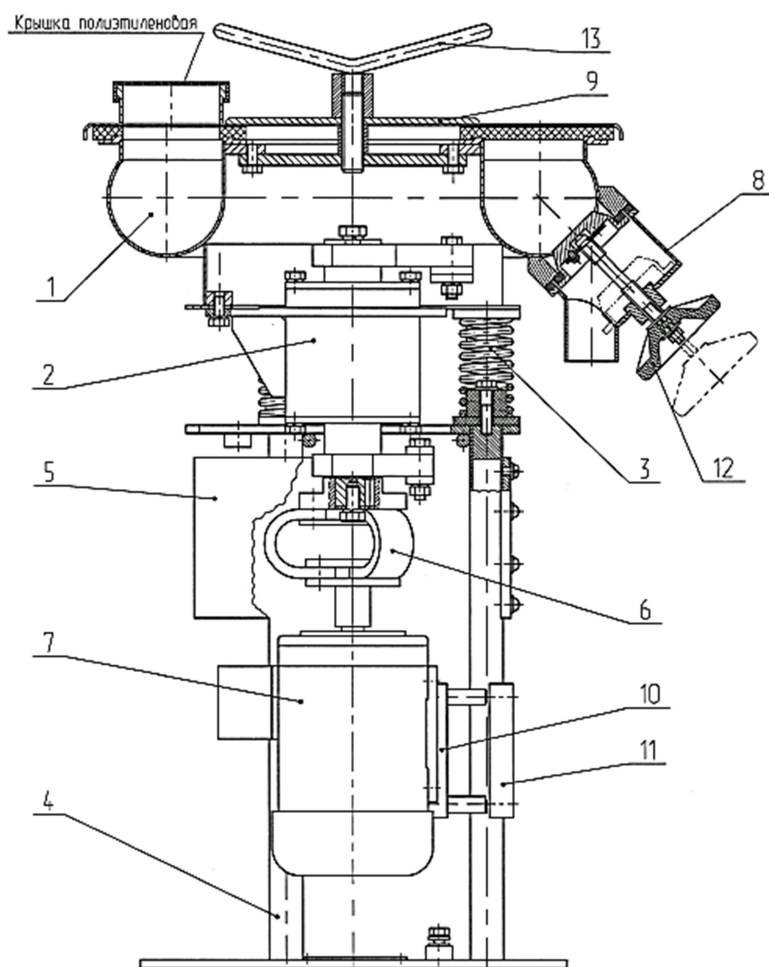


Рисунок 6.3 – Конструкция смесителя СмВ: 1 – камера, 2 – вибровозбудитель, 3 – опора упругая, 4 – рама, 5 – кожух, 6 – муфта лепестковая упругая, 7 – двигатель, 8 – клапан разгрузки, 9 – крышка, 10 – кронштейн, 11 – накладка, 12 – маховик, 13 – прижим

Смеситель представляет собой одномассную колебательную систему резонансного типа. К колеблющимся частям системы относятся камера (поз. 1) и дебалансный вибровозбудитель (поз. 2), соединенный с камерой, задающий системе колебания. Двигатель (поз. 7) передает вибровозбудителю вращение через упругую лепестковую муфту (поз. 6). Колеблющиеся части смесителя через виброизоляторы (поз. 3) опираются на раму (поз. 4). Камера вибрационного смесителя выполнена из нержавеющей стали.

Вынуждающая сила вибровозбудителя задается двумя дебалансами, вращающимися на вертикальном валу: верхним, который расположен в центре масс колеблющихся частей смесителя, и нижним.

Частота колебаний смесителя равна частоте вращения вала двигателя. Перемещение каждой точки колеблющихся частей осуществляется по замкнутой эллиптической траектории, которая располагается под углом к горизонтальной

плоскости. Горизонтальная и вертикальная амплитуды траектории колебаний зависят от величины статических моментов верхнего и нижнего дебалансов.

Коэффициент заполнения камеры материалом должен быть от 0,6 до 0,95. Под действием вынуждающей силы вибровозбудителя компоненты (пропиточный раствор + активированный уголь) движутся в камере по спиралеобразной траектории в направлении против хода часовой стрелки, при этом происходит их смешивание.

#### Стадия вылеживания

В условиях действующего производства вылеживание пропитанного активного угля осуществляют в габаритных стационарных металлических бункерах вместимостью до 3 т. Недостатком данной стадии является неравномерная температура продукта в слое по всему объему бункера. Пропитанный продукт в глубине слоя имеет более высокую температуру в отличие от продукта, расположенного в пристеночном пространстве бункера. Подобные условия могут приводить к неравномерному распределению активной добавки в порах и на поверхности носителя, и как следствие, к нестабильности поглотителя по поглощающей способности в пределах одной партии.

В усовершенствованной технологии получения поглотителя вылеживание предполагается осуществлять в передвижных бункерах небольшого объема, которые размещают в специальной камере вылеживания. Камеру вылеживания планируется оснастить приточно-вытяжной вентиляцией, автоматическим контролем температуры в интервале  $30 \pm 5$  °С, что обеспечит поддержание равномерной температуры в слое пропитанного активированного угля в объеме и в пристеночном пространстве бункера.

#### Стадия термообработки

На действующем производстве химических поглотителей термообработку пропитанного активированного угля осуществляют во вращающейся барабанной сушилке за счет теплообмена между продуктами сгорания природного газа (дымовыми газами) с гранулами пропитанного угля. Прямой контакт с дымовыми газами может быть причиной восстановления двухвалентного катиона меди

активной добавки поглотителя до неактивной одновалентной или металлической меди (раздел 3), что снижает поглощающую способность химпоглотителя по аммиаку и сероводороду.

Стадию термообработки в рамках усовершенствованного производства планируется осуществлять с использованием вращающейся барабанной конвективной сушилки (рисунок 6.4). Исключение контакта продукции с дымовыми газами, образующимися при сжигании природного газа, позволит повысить поглощающую способность химического поглотителя.

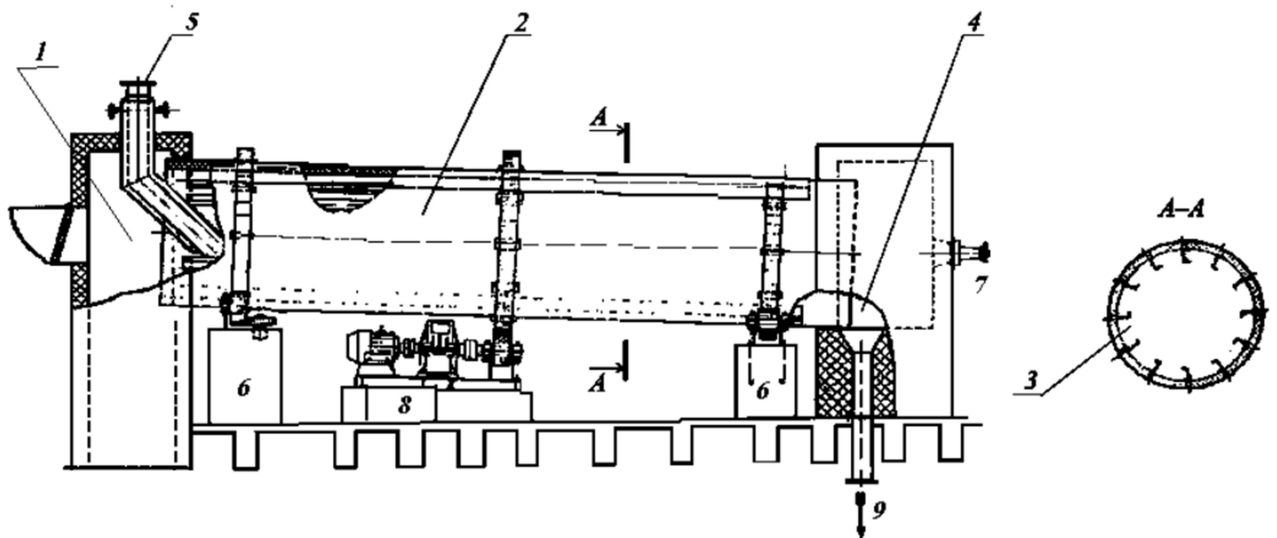


Рисунок 6.4 – Общий вид вращающейся барабанной сушилки: 1 – камера нагрева, 2 – вращающийся барабан, 3 – полки насадки, 4 – выгрузочная камера, 5 – загрузочная течка, 6 – опорные станции, 7 – смотровой лючок, 8 – приводная станция, 9 – выгрузочная течка

Сушилка барабанная конвективная предназначена для сушки пропитанного активного угля. Сушилка представляет собой установленный под углом вращающийся цилиндрический барабан, к которому крепятся опорный и опорно-упорный бандаж. Опорным бандажом барабан опирается на опорные ролики опорной станции. Опорно-упорным бандажом – на опорные и упорные ролики опорно-упорной станции. Опорные ролики обеспечивают поддержку барабана. Упорные ролики предотвращают продольное смещение барабана. Привод

барабана осуществляется от приводной станции, включающей электродвигатель, редуктор и подвенцовую шестерню, которая находится в зацеплении с венцовой шестерней, закрепленной на барабане. Барабан загрузочным концом входит в загрузочную камеру, а разгрузочным – в разгрузочную камеру. Через загрузочную камеру проходит течка, заходящая внутрь барабана. Загрузочная камера имеет штуцер для подачи сушильного агента – воздуха, нагретого воздухомнагревателем. Разгрузочная камера имеет штуцер отвода отработанного воздуха и штуцер для выгрузки высушенного продукта. Внутри загрузочного конца барабана установлены спиральные лопасти – распределительная насадка, обеспечивающая распределение поступающего в сушилку угля.

Сушилка барабанная конвективная должна быть обязана следующим комплектующим оборудованием: устройства загрузки-разгрузки исходного и готового продукта, электрический воздухомнагреватель, вентилятор приточный, вентилятор вытяжной, циклон для очистки отработанного воздуха, воздуховоды.

Для осуществления процесса сушки пропитанного угля барабан сушилки приводится во вращение, в него подаются пропитанный активный уголь и сушильный агент (горячий воздух). Уголь при вращении барабана частично движется совместно с ним, а частично находится во взвешенном состоянии, пересыпаясь. Наклонное положение барабана и пересыпание угля обеспечивают перемещение его от загрузочного конца к разгрузочному. Процесс сушки протекает интенсивно, т.к. уголь частично находится во взвешенном состоянии.

Использование усовершенствованной технологии позволит сократить расход сырья и энергоресурсов. В таблице 6.1 представлена плановая калькуляция полной себестоимости химического поглотителя Купрамит, полученного на усовершенствованной технологической линии.

Таблица 6.1 – Калькуляция себестоимости поглотителя Купрамит

Статья затрат	Количество на единицу продукции	Цена, руб.	Стоимость на единицу продукции, руб.
<b>1 Сырьё и материалы</b>			<b>49 110,05</b>
Купорос медный (т)	0,350	140 314,42	49 110,05
Уголь активный (т)	0,900	182 509,39	164 258,45
<b>2 Тара и упаковочные материалы</b>			<b>17 089,67</b>
Бочка 65 дм <sup>3</sup> (шт)	30,000	563,59	16 907,70
Пломбы свинцовые (кг)	0,131	299,08	39,18
Проволока 0,8 мм (черная) (кг)	0,020	63,55	1,27
Этикетка (шт)	61,000	2,32	141,52
<b>3 Энергетика на технологию</b>			<b>2 942,15</b>
Вода питьевая (м <sup>3</sup> )	1,000	97,34	97,34
Сжатый воздух (т.куб.м.)	0,100	1 658,08	165,81
Электроэнергия (квт. ч)	570,000	4,70	2 679,00
<b>4 Заработная плата</b>			<b>5 288,72</b>
<b>5 Отчисления на заработную плату</b>			<b>1 618,35</b>

С учетом общепроизводственных и административно-управленческих расходов полная себестоимость поглотителя составит примерно 307 тыс.руб./т.

Таким образом, на основании всестороннего анализа существующей технологии получения химического поглотителя аммиака и сероводорода, определены ключевые недостатки и разработаны предложения по усовершенствованию технологической схемы получения химического поглотителя, которые включены в исходные данные для проектирование нового производства химических поглотителей 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.).



## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Производство химического поглотителя аммиака и сероводорода серии Купрамит на основе гранулированных активированных углей организовано на предприятии АО «Сорбент» г. Пермь в 1968 г. В течение длительного времени серийно выпускаемые промышленные партии поглотителя характеризовались стабильно высоким качеством и полностью соответствовали нормативным требованиям. Стабильное качество поглотителя гарантировало эффективную работу продукта по поглощению вредных веществ в составе средств индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания.

В связи с сокращением производства и поставок лесохимических смол, используемых в качестве связующего вещества в производстве гранулированных активированных углей – основы химпоглотителя, предприятия сорбционной промышленности были вынуждены вести поиски новых видов связующих. Одним из наиболее приемлемых видов связующего на сегодняшний день является каменноугольная смола различных производителей, обеспечивающая бесперебойную работу многотоннажного производства гранулированных активированных углей. Состав угольной пыли при смене связующего остается неизменным: соотношение пыли каменного угля и полукокса составляет 3 к 1 соответственно. Несмотря на то, что с использованием нового вида связующего активированные угли соответствуют требованиям технических показателей, смена сырьевой базы повлекла за собой изменение их свойств как носителей химпоглотителей.

Следствием изменения свойств гранулированных активированных углей стало снижение качества Купрамита, а именно таких основных характеристик, как динамическая активность по аммиаку и сероводороду, определяющих эффективность его применения. В связи с этим возникает необходимость в адаптации существующей технологии производства химпоглотителя под свойства активированных углей, получаемых с использованием каменноугольной смолы.

Для решения обозначенной проблемы потребовалось проведение исследований в различных направлениях: анализ существующего серийного производства химического поглотителя, исследование различных способов получения пропиточного раствора сульфата меди, исследование свойств гранулированных активированных углей и их влияние на качество химпоглотителя.

На основании результатов приемо-сдаточных испытаний серийных партий химпоглотителя и данных технологических журналов за период 2018-2020 гг. проведен корреляционный анализ, позволяющий установить связь между качеством выпускаемого поглотителя и отдельными параметрами техпроцесса. Установлено, что увеличение доли каменноугольной смолы в составе композиционного связующего (лесохимическая смола + каменноугольная смола), используемого для изготовления гранулированных активированных углей, приводит к снижению динамической активности поглотителя по аммиаку и сероводороду. Кроме того, фактором, снижающим качество химпоглотителя, является высокая температура сушки пропитанного активированного угля. Подобная зависимость объясняется тем, что при попадании в область высоких температур печи сульфат меди в пропитанном активном угле выносится из порового пространства на поверхность гранул за счет быстрого удаления воды, затем при перемещении продукта по печи активная химическая добавка осыпается с поверхности гранул. Также снижение активности поглотителя может происходить вследствие контакта активной химической добавки с дымовыми газами, образующимися при сжигании природного газа, что может привести к восстановлению двухвалентного катиона меди активного компонента до неактивной одновалентной или даже металлической меди.

В лабораторных условиях исследовано влияние способа получения пропиточного раствора сульфата меди (II) на качество химического поглотителя. Показано, что использование УЗ-колебаний при приготовлении пропиточного раствора позволяет наносить серноокислую медь на поверхность углеродной матрицы в виде кристаллитов более мелкого размера, тем самым повышая

динамическую активность поглотителя по аммиаку и сероводороду благодаря увеличению поверхности контакта активной химической добавки с газовой фазой. Введение поверхностно-активных веществ в пропиточный раствор положительно влияет на распределение активной добавки по поверхности углеродной матрицы за счет снижения поверхностного натяжения раствора и уменьшения краевого угла смачивания гранул активированного угля. Однако ввиду большого размера молекул поверхностно-активных веществ использование раствора, полученного по указанному способу, имеет неоднозначный результат. Применение ПАВ может повлечь блокировку адсорбционного пространства поглотителя из-за размеров молекул.

Для оценки влияния физико-химических параметров используемой угольной основы на качество хемпоглотителя проведено исследование свойств гранулированных активированных углей, полученных в одинаковых условиях с использованием в качестве связующего 100 % каменноугольной смолы и при различном соотношении пыли каменного угля и полукокса. Установлено, что использование каменноугольной смолы отрицательно влияет на смачиваемость активированного угля раствором сульфата меди. Поверхность такого активированного угля имеет высокую гидрофобность, что впоследствии требует увеличения времени пропитки активированного угля пропиточным раствором. В результате проведенных исследований показано, что увеличению эффективности хемосорбента способствует увеличение площади поверхности и объема микропор активированного угля с одновременным снижением суммарного объема пор, объема мезо- и макропор. Подобную зависимость можно объяснить тем, что микропористая структура активированного угля способствует формированию кристаллитов сульфата меди на поверхности и внутри гранул углеродной матрицы меньшего размера, что увеличивает рабочую площадь поверхности хемосорбента. Подобная оптимальная пористая структура характерна для гранулированного активированного угля, полученного с использованием каменноугольной смолы в качестве связующего и пыли каменного угля без внесения полукокса.

Таким образом, на основании анализа существующей технологии изготовления химвосполнителя и с учетом полученных результатов проведенных исследований разработана усовершенствованная технология получения химических поглотителей, исключающая факторы, снижающие качество получаемого химвосполнителя. Такая технология имеет следующие отличительные особенности от существующей на сегодняшний день технологии: предусмотрено наличие отапливаемого помещения для хранения активированного угля в течение 2-3 дней перед подачей в производство для исключения большой разницы температур между активным углем и пропиточным раствором, что увеличит эффективность пропитки; предусмотрено использование ультразвукового химического реактора для приготовления пропиточного раствора сульфата меди и проведение процесса пропитки в смесителе вибрационного типа, что позволит получать химический поглотитель с высокими защитными характеристиками благодаря равномерному распределению активной добавки по поверхности гранул в виде мелких кристаллитов пластинчатой формы; сокращено расстояние между реактором приготовления пропиточного раствора и оборудованием стадии пропитки, что исключает резкое снижение температуры раствора и кристаллизацию химической добавки при подаче раствора на стадию пропитки; предусмотрено вылеживание пропитанного активированного угля в камере вылеживания с поддержанием оптимальной температуры для равномерного распределения пропиточного раствора в порах угольной основы; предусмотрена термообработка пропитанного активированного угля в конвективной барабанной сушилке, конвективной вибрационной сушилке или в сушильном шкафу, что исключает попадание пропитанного продукта в область высоких температур и контакт с дымовыми газами. Реализация усовершенствованной технологии позволит получать высокоэффективный химический поглотитель.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ действующей промышленной технологии получения химического поглотителя аммиака и сероводорода. На основании выполненного анализа установлены основные недостатки технологического процесса 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. Исследовано влияние используемых сырьевых компонентов для получения активированного угля на его свойства и формирование пористой структуры.

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. Исследовано влияние способов приготовления пропиточного раствора на свойства химического поглотителя.

Получение пропиточного раствора сульфата меди с использованием ультразвуковой обработки позволяет равномерно наносить активную добавку на активированный уголь в виде мелких кристаллитов неправильной формы, что

увеличивает площадь контакта хемосорбента с адсорбатом и тем самым повышает его динамическую активность по аммиаку и сероводороду.

Введение поверхностно-активных веществ в пропиточный раствор сульфата меди снижает поверхностное натяжение раствора и уменьшает краевой угол смачивания гранул активированного угля раствором, что позволяет равномерней наносить активную химическую добавку на поверхность активированного угля и увеличивать ее содержание в составе поглотителя.

Установлено оптимальное количество активной формы сернистой меди в составе поглотителя, обеспечивающее наиболее высокий уровень динамической активности поглотителя по аммиаку – 13-16 % масс.

4. Активная химическая добавка в составе поглотителя находится в виде гидросульфатов 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. Исследовано влияние пористой структуры и свойств активированного угля на свойства химического поглотителя. Установлено, что увеличение объема микропор (следовательно, и удельной площади поверхности) в активном угле способствует нанесению активной сернистой 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  $0,05 \pm 0,01$  см<sup>3</sup>/г;
- объем макропор – не более  $0,30 \pm 0,02$  см<sup>3</sup>/г.

6. На основании анализа существующего производства химических поглотителей и полученных результатов исследований 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 от реактора до оборудования пропитки;
- использование перемешивающего устройства типа вибрационного смесителя с возможностью поддержания оптимальной температуры для проведения процесса пропитки активированного угля пропиточным раствором;
- реализация вылеживания в бункерах небольшого объема, расположенных в специализированной камере вылеживания при оптимальной температуре воздуха в камере;
- термообработка пропитанного активированного угля во вращающейся барабанной сушилке, где теплоносителем выступает горячий воздух.

Разработаны предложения по усовершенствованию технологической схемы получения химического поглотителя, которые 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГАУ	Гранулированный активированный уголь
АУ	Активированный уголь
$a$	Величина адсорбции
$t$	Время адсорбции
$L_0$	Длина работающего слоя
$B_3$	Константа, зависящая от свойств сорбента и сорбируемого вещества
$d$	Средний диаметр частиц сорбента
$w$	Скорость газового потока
Н	Высота слоя адсорбента
$H_0$	Высота фронта адсорбции сорбента
К	Коэффициент защитного действия слоя адсорбента
$\tau_{пр}$	Потеря времени защитного действия
U	Скорость движения массопередачи
$V_{ми}$	Объем микропор
$x_0$	Полуширина щели микропор
нм	Нанометр
ОВ	Отравляющие вещества
СИЗОД	Средства индивидуальной защиты органов дыхания
ПАВ	Поверхностно-активное вещество
КУС	Каменноугольная смола
$V_{\Sigma}$	Суммарный объем пор по воде
$V_{ма}$	Объем макропор
$V_{ме}$	Объем мезопор
$S_{БЭТ}$	Удельная площадь поверхности по методу Брунауэра-Эммета-Теллера
ЛХС	Лесохимическая смола
ОП	Образец промышленный



ТО	Термическая обработка
УЗ	Ультразвуковая обработка
ПАВ-С	Поверхностно-активное вещество – синтанол
ПАВ-К	Поверхностно-активное вещество – кокамидопропилдиметиламин
ПАВ-Б	Поверхностно-активное вещество – бензалкония хлорид
мкм	Микрометры
ПНР	Поверхностное натяжение раствора
КУСГ	Краевой угол смачивания гранулы
ПГ	Поглотитель
СВ	Смеситель вибрационный
УСК	Угольно-смоляная композиция
ОАО «ГК»	ОАО «Губахинский кокс»
$W_0$	Предельный объем адсорбционного пространства

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Мухин, В.М. Углеродные адсорбенты как функциональные материалы для решения экологических проблем / В.М. Мухин // Труды Кольского научного центра РАН. – 2015. – № 5 (31). – С. 572-575.
2. Курилкин, А.А. Получение активных углей по технологии ускоренного формирования пористой структуры и исследование их адсорбционных свойств / А.А. Курилкин, В.М. Мухин // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28, № 5 (154). – С. 33-36.
3. Цуканова, А.Н. Влияние метода подготовки растворов сульфата меди (II) на свойства химического поглотителя аммиака и сероводорода/ А.Н. Цуканова, Н.Б. Ходяшев, Е.А. Фарберова, К.Г. Кузьминых // Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии. Тезисы и материалы международной научной конференции. – 2019. – С. 132-134.
4. Лянг, А.В. Разработка новых химических поглотителей и фильтров СИЗОД на их основе для использования в чрезвычайных ситуациях : дис. ...канд. техн. наук: 05.26.02/ Андрей Владимирович Лянг ; С.-Петербург. гос. технол. ин-т. – Санкт-Петербург, 2007. – 278 с.
5. Криволапов, И.П. Исследование эффективности очистки воздуха в животноводческих комплексах от аммиака и сероводорода/ И.П. Криволапов, М.С. Колдин, С.Ю. Щербаков // ТПП АПК. – 2016. – № 3 (11). – С. 9-18.
6. Смолин, Н.И. Существующие методы и технические средства очистки воздуха от сероводорода / Н.И. Смолин, Б.В. Жеребцов // Современная техника и технологии. – 2013. – № 9 (25). – С. 7.
7. Цуканова, А.Н. Получение активных гранулированных углей нового поколения / А.Н. Цуканова, Е.И. Зорина, Н.В. Лимонов // Химия. Экология. Урбанистика. Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – 2019. – Т. 2. – С. 423-427.

8. Ширкунов, А.С., Исследование возможности использования альтернативных видов связующих при производстве гранулированных активных углей / А.С. Ширкунов, Е.А. Фарберова, В.Г. Рябов, Н.В. Лимонов, Е.И. Зорина, Е.М. Великий // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. – № 5. – С. 316-320.

9. Чучалина, А.Д. Исследование применимости тяжелых нефтяных остатков в качестве связующих для получения гранулированных активных углей / А.Д. Чучалина, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов // Научно-технический вестник Поволжья. – 2014. – № 5. – С. 340-344.

10. Мухин, В.М. Пути решения экологических проблем в нефтяном комплексе / В.М. Мухин // Экспозиция Нефть Газ. – 2017. – № 1 (54). – С. 65-67.

11. Arnoldy, P. Temperature-Programmed Reduction of  $Al_2O_3$ -,  $SiO_2$ -, Carbon-Supported  $Re_2O_7$  Catalysts / P. Arnoldy, E.M. van Oers, O.S.L. Bruinsma, J.A. Moulijn // Journal of Catalysis. – 1985. – № 93. – P. 231-245.

12. Стайлз, Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Э.Б. Стайлз ; Пер. с англ. Л.А. Абрамовой, А.В. Кучерова; Под общ. ред. А.А. Слинкина. – М. : Химия, 1991. – 232 с.

13. Фарберова, Е.А., Усовершенствование технологии получения углеродного хемпоглотителя аммиака / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, К.Г. Кузьминых, С.А. Смирнов // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62, вып. 9. – С. 117-123.

14. Ветошкин, А.Г. Теоретические основы защиты окружающей среды : учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности "Инженерная защита окружающей среды" направления подготовки "Защита окружающей среды" / А. Г. Ветошкин. – Москва : Высшая школа, 2008. – 396 с.

15. Астракова, Т.В. Усовершенствование пористой структуры и адсорбционных свойств промышленных активных углей / Т.В. Астракова // Катализ в промышленности. – 2012. – № 1. – С. 64-68.

16. Акулинин, Е.И. Перспективные технологии и методы создания композиционных сорбционно-активных материалов для циклических адсорбционных процессов / Е.И. Акулинин, Н.Ф. Гладышев, С.И. Дворецкий // Вестник ГГТУ. – 2017. – Т. 23, № 1. – С. 85-103.

17. Дубинин, М.М. Характеристика адсорбционных свойств и микропористой структуры углеродных адсорбентов / М.М. Дубинин // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. Часть 3. Структура и свойства углеродных адсорбентов : Сборник докладов 4-го Всесоюзного совещания. – 1987. – С. 3-14.

18. Угли активные и коагулянты. Классификация и подбор. Области применения. Специальные марки ; ОАО «Сорбент». – Пермь, 2002. – 44 с.

19. Тарковская, И.А. Окисленный уголь / И.А. Тарковская. – Киев : Наукова думка, 1981. – 197 с.

20. Фарберова, Е.А. Технология получения активных углей и их применение : учебное пособие / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.Р. Кобелева ; Министерство образования и науки Российской Федерации, ФГБОУ ВО ПНИПУ. – Пермь : ПНИПУ, 2018. – 147 с.

21. Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons / H. P. Boehm // Carbon. – 1994. – V. 32, № 5. – P.759–769.

22. Дубинин, М.М. Физико-химические основы сорбционной техники / М.М. Дубинин, К.В. Чмутов. – М. : Издательство ОНТИ, 1935. – 536 с.

23. Алексеевский, Е.В. Общий курс химии защиты. Часть 2 Химические и физико-химические основы защиты / Е.В. Алексеевский. – Ленинград : Химтеорет, 1939. – 345 с.

24. Bagreev, A. Carbonaceous materials for gas phase desulfurization: role of surface heterogeneity / A. Bagreev, T. Badosz // Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. – 2004. – № 49 (2). – P. 817-821.

25. 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 вузов. Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64, № 3. – С. 66-72.

26. Самонин, В.В. Влияние параметров газовой среды на эффективность работы химических поглотителей диоксида углерода / В.В. Самонин, А.С. Зотов, Е.А. Спиридонова, М.Л. Подвязников // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 90, № 1. – С. 38-44.

27. Спиридонова, Е.А. Получение и исследование модифицированного фуллеренами химического поглотителя аммиака на основе активного угля / Е.А. Спиридонова, В.В. Самонин, М.Л. Подвязников, В.Ю. Морозова // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 5. – С. 683-690.

28. Колоснецев, С.Д. Влияние азот- и серосодержащих модифицирующих добавок на пористую структуру и сорбционные свойства углеродных адсорбентов / С.Д. Колоснецев, В.Н. Соловей, В.Л. Киселева, Е.А. Спиридонова, В.В. Самонин // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 3. – С. 424-430.

29. Oh, J.-Y. Adsorption characteristics of benzene on resin-based activated carbon under humid conditions / J.-Y. Oh, Y.-W. You, J. Park, J.-S. Hong // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2019. – V. 71, № 8. – P. 242-249.

30. Серпионова, Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров : учебное пособие для технологических специальностей вузов. – Москва : Госхимиздат, 1956. – 191 с.

31. Филиппов, В.В. Изучение процесса адсорбции на стационарном слое адсорбента : методические указания / В.В. Филиппов. – Самара, Самар. гос. техн. Ун-т, 2014. – 27 с.

32. Глушанков, К.В., Влияние ультразвуковой обработки на свойства поглотителя аммиака, предназначенного для средств индивидуальной защиты органов дыхания/ К.В. Глушанков, А.Р. Кобелева, Е.А. Фарберова// Химия. Экология. Урбанистика. Материалы Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов, студентов и школьников (с международным участием). – 2017. – С. 472-476.

33. Фарберова, Е.А. Поглотитель аммиака и сероводорода на основе активных углей и исследование его свойств/ Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.Р. Кобелева, А.Г. Старостин, К.В. Глушанков // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 50, № 6. – С. 41-47.

34. Булучевский, Е.А Сорбенты типа «соль в пористой матрице» в процессе переработки углеводородов/ Е.А. Булучевский, А.В. Лавренов, В.К. Дуплякин// Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51, № 4. – С. 85-92.

35. Пыльчикова, Ю.Ю., Синтез, строение и свойства новых биогенных препаратов на основе солей меди (II) : Монография / Ю.Ю. Пыльчикова, О.В. Кольцова, М.А. Ершов, В.Г. Скворцов ; М-во образования и науки Российской Федерации, ФГБОУ ВПО ЧГПУ им. И.Я. Яковлева. – Чебоксары : ЧГПУ им. И. Я. Яковлева, 2014. – 106 с.

36. Старцев, А.Н. Низкотемпературное каталитическое разложение сероводорода с получением водорода и двухатомной газообразной серы / А.Н. Старцев // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57, № 4. – С. 516-528.

37. Драгунский, А.В. Электрохимическое нанесение меди на углеродные пористые материалы / А.В. Драгунский, В.И. Дударев // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2015. – № 1 (12). – С. 55-59.

38. Мельник, Б.Д. Инженерный справочник по технологии неорганических веществ : Графики и номограммы/ Б.Д. Мельник, Е.Б. Мельников. – Москва : Химия, 1975. – 542 с.

39. Вассерман, И.М. Производство минеральных солей : учебное пособие. – 2-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Госхимиздат, 1962. – 439 с.

40. Баранчиков, А.Е. Сонохимический синтез неорганических материалов / А.Е. Баранчиков, В.К.Иванов, Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 2. – С. 147-168.

41. Якубик, Д.Г. Влияние ПАВ и ультразвуковой обработки на сорбционные характеристики системы «Пористый углерод – гидроксид никеля» / Д.Г. Якубик, А.Н. Воропай, Ю.А. Захаров // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2015. – Т. 1, № 1. – С. 45-49.

42. Неудачина, Л.К., Петрова Ю.С. Применение поверхностно-активных веществ в анализе: учебное пособие / Л.К. Неудачина, Ю.С. Петрова ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2017. – 76 с.

43. Далбанбай, А. Изучение влияния поверхностно-активных веществ на начальную стадию электроосаждения меди / А. Далбанбай, А.Н. Нефедов, Р.А. Нурманова, М.К. Наурызбаев // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2017. – № 4 (87). – С. 12-19.

44. Пат. 2210429 (Россия) Поглотитель аммиака и сероводорода и способ его получения. Галкин Е.А., Алифанова Н.Н., Фарберова Е.А., Великий Е.М. Оpubл. в Б.И. 2009. №33.

45. Пат. 1657221 (СССР) Поглотитель аммиака и сероводорода. Н.Н. Алифанова, Е.А. Фарберова, Э.К. Корелина, В.В. Солнцев, В.А. Галкин. 09.01.1989.

46. ГОСТ 16187-70. Сорбенты. Метод определения фракционного состава. – Москва : Изд-во стандартов, 1970.

47. ГОСТ 16188-70 Сорбенты. Метод определения прочности при истирании. – Москва : Изд-во стандартов, 1970.

48. ГОСТ 16190-70 Сорбенты. Метод определения насыпной плотности. – Москва : Изд-во стандартов, 1970.

49. ГОСТ 17219-71 Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде . – Москва : Изд-во стандартов, 1971.

50. ГОСТ 17218-71 Угли активные. Метод определения времени защитного действия по бензолу. – Москва : Изд-во стандартов, 1971.

51. МИ 6-16-2450-81 Испытание сорбентов и средств очистки воздуха на время защитного действия по сероводороду. Методическая инструкция. – Москва: Предприятие п.я. Р-6872. – 1981.

52. МИ 6-16-2439-80 Метод испытания сорбентов и средств очистки воздуха на время защитного действия по аммиаку. Методическая инструкция. – Москва: Предприятие п.я. Р-6872. – 1980.

53. Цуканова, А.Н. Влияние параметров технологического процесса на качество химического поглотителя аммиака и сероводорода / А.Н. Цуканова, Е.А. Фарберова, Н.Б. Ходяшев // Химия. Экология. Урбанистика : материалы всероссийской научно-практической конференции (с международным участием). – 2021. – Т.4. – С. 222-226.

54. Шипунов, Б.П. Изменение энергетики процесса дегидратации кристаллогидрата сульфата меди как результат полевого воздействия / Б.П. Шипунов // Евразийский Союз Ученых. Химические науки. – 2016. – № 3 (24). – С. 113-118.

55. Бондарь, А.Г. Математическое моделирование в химической технологии / А.Г. Бондарь : СПб. : ПРОТОС, 2012. – 280 с.

56. Дашкина, Д.В. Корреляционный анализ / Д.В. Дашкина // Экономические науки. – 2017. – № 58. – С. 1-7.

57. Моя библиотека // Электронная библиотека. URL: <https://mybiblioteka.su/2-110300.html>

58. Погорелова, М.Я. Экономический анализ: теория и практика : Учебное пособие / М.Я. Погорелова. – М. : ИЦ РИОР, НИЦ ИНФРА-М, 2018. – 290 с.

59. Нестеров, О.Н. Изучение влияния вакуумной и атмосферной пропитки на распределение активного компонента и промотора микросферического алюмохромового катализатора / О.Н. Нестеров, С.Р. Егорова, Г.Э. Бекмухамедов, А.Н. Катаев, А.А. Ламберов, Х.Х. Гильманов // Вестник казанского технологического университета. – 2011. – № 8. – С.39-45.

60. Коваленко, Г.А. Выбор условий пропитки корунда для приготовления нанесенных Ni-катализаторов синтеза равномерного слоя углеродных нановолокон / Г.А. Коваленко, Н.А. Рудина, Л.В. Перминова, О.В. Скрышник // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51. – № 5. – С. 788-797.



61. Линников, О.Д. Механизм формирования осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов / О.Д. Линников // Успехи химии. – 2014. – Т.83. – №4. – С.343-364.

62. Воропай, А.Н. Влияние ультразвука на размеры частиц аморфного гидроксида никеля, полученного на пористом углеродном носителе / А.Н. Воропай, В.Г. Додонов, А.В. Самаров // Вестник КемГУ. – 2014. – Т. 3, № 3 (59). – С. 181-184.

63. Хмелев, В.Н. Применение ультразвука высокой интенсивности в промышленности / В.Н. Хмелев, А.Н.Сливин, Р.В. Барсуков, С.Н. Цыганок, А.В. Шалунов. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. – 203 с.

64. Промышленная кристаллизация / Под общ. ред. В.И. Панова. – Ленинград : Химия. Ленингр. отд-ние, 1969. – 121 с.

65. Логинова, М.Е., Влияние разных классов ПАВ на изменение поверхностного натяжения водных растворов / М.Е. Логинова, Г.Л. Гаймалетдинова, А.Р. Нургалиев, С.А. Сенин // Булатовские чтения. – 2018. – Т. 3. – С.166-168.

66. Демьянов, В. Получение вторичных продуктов из торфа и сланцев: Реферат ; СПбГГИ им. Г.В. Плеханова, СПб, 2003.

67. Усанина, А.С. Влияние химического состава углей на смачиваемость их поверхности / А.С. Усанина, В.А. Архипов, Д.Ю. Палеев, Ю.Ф. Патраков // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2011. – № 3. – С. 101-102.

68. Неудачина, Л.К. Физико-химические основы применения координационных соединений : учебное пособие / Л.К. Неудачина, Н.В. Лакиза ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. — 124 с.

## Приложение А



Тел. +7 (342) 258-65-66  
 Факс +7 (342) 283-68-90  
 sorbent@zelinskygroup.com  
 www.zelinskygroup.com  
 www.sorbent.su



Технический директор АО «Сорбент»

Н.В. Лимонов

2022 г.

## АКТ

внедрения результатов  
 кандидатской диссертационной работы  
 Цукановой Анжелики Николаевны

Химический поглотитель аммиака и сероводорода Купрамит производится АО «Сорбент» на протяжении нескольких десятилетий. Поглотитель предназначен для использования в СИЗОД, в фильтрах коллективной защиты для очистки воздуха или отходящих технологических газов от аммиака и сероводорода.

В последнее время возросла потребность в поглотителе, в связи с этим увеличились объемы его производства. Одновременно происходит смена сырьевой базы для производства гранулированных активированных углей – основы химического поглотителя. Следствием является нестабильное качество производимого поглотителя и технологии его изготовления.

Диссертационная работа Цукановой А.Н. на тему «Физико-химическое обоснование и разработка усовершенствованной технологии получения углеродного химического поглотителя аммиака и сероводорода» посвящена решению проблемы усовершенствования технологии получения поглотителя Купрамит. Анализ качества большого количества промышленных партий поглотителя, значительный объем экспериментальных исследований позволил Цукановой А.Н. выявить основные технологические факторы, влияющие на стабильность производства поглотителя и его качество. На основании проведенных исследований сформулированы предложения по внесению изменений в технологический процесс получения поглотителя Купрамит на АО «Сорбент».

АО «Сорбент» подтверждает, что результаты диссертационной работы Цукановой А.Н. вносят значительный вклад в усовершенствование технологии получения поглотителя аммиака и сероводорода марки Купрамит и имеют практическую ценность. Предложения по усовершенствованию технологии вошли в основу исходных данных для разработки проектной документации на создание нового производства химических поглотителей на АО «Сорбент».

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

**«Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет»  
(ПНИПУ)**

614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29.

Тел.: 8(342) 219-80-67. Факс: 8(342) 219-89-27

E-mail: [rector@pstu.ru](mailto:rector@pstu.ru); <http://www.pstu.ru>

ОКПО 02069065 ОГРН 1025900513924 ИНН/КПП 5902291029/590201001



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной  
деятельности

Петроченков А.Б.

9 » февраля 2023 г.

**АКТ**

о внедрении результатов диссертации Цукановой Анжелики Николаевны в учебный процесс кафедры химических технологий ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Мы, нижеподписавшиеся, подтверждаем, что основные научные положения, выводы и рекомендации кандидатской диссертации Цукановой Анжелики Николаевны на тему «Физико-химическое обоснование и разработка усовершенствованной технологии получения углеродного химического поглотителя аммиака и сероводорода» внедрены в учебный процесс кафедры химических технологий при изучении дисциплин «Технология получения активных углей и их применение», «Физическая химия поверхности, адсорбция и катализ», «Технология получения новых материалов с заданными свойствами», изучаемых студентами, обучающихся в магистратуре по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология» в рамках программы «Химическая технология неорганических веществ и материалов».

Декан ХТФ  
д.т.н., профессор  
Коротаев В.Н.

(подпись)

Заведующий кафедрой ХТ  
д.т.н., профессор  
Рябов В.Г.



Сертифицировано  
«РУССКИМ РЕГИСТРОМ»



## Приложение Б

Состав композиционного связующего, характеристики поглотителя Купрамит  
и параметры активированных углей, на основе которых изготовлены поглотители  
(анализ серийно изготовленных партий на АО «Сорбент» за 2019 год)

Характеристика поглотителей			Характеристика активированных углей – основы						
Динамическая активность по аммиаку	Динамическая активность по сероводороду	Массовая доля активной формы сернистой меди	Суммарный объем пор по воде, см <sup>3</sup> /г	Предельный объем адсорбционного пространства, см <sup>3</sup> /г	Объем макропор, см <sup>3</sup> /г	Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Доля смолы в составе связующего	
								КУС	ВС
34	16	19,6	0,88	0,53	0,35	0,141	0,389	15	85
39	22	17,8	0,84	0,49	0,35	0,137	0,353	10	90
43	18	17,8	0,86	0,54	0,32	0,141	0,399	15	85
37	21	16,8	0,86	0,54	0,32	0,141	0,399	20	80
41	20	19,3	0,79	0,48	0,31	0,068	0,412	20	80
45	26	18,4	0,79	0,48	0,31	0,088	0,392	20	80
37	26	17,7	0,79	0,48	0,31	0,088	0,392	15	85
35	22	16,8	0,79	0,48	0,31	0,088	0,392	15	85
32	24	19,3	0,9	0,49	0,41	0,133	0,357	35	65
43	23	15,3	0,88	0,45	0,43	0,116	0,334	35	65
38	18	15,0	0,9	0,51	0,39	0,177	0,333	30	70
41	20	18,5	0,9	0,51	0,39	0,177	0,333	30	70
46	23	18,2	0,85	0,4	0,45	0,061	0,339	30	70
36	21	15,5	0,85	0,4	0,45	0,061	0,339	50	50

## Приложение В

Таблица В.1 – Свойства исследуемых образцов химического поглотителя и параметры пористой структуры основы – активированного угля

Обозначение образца	СБЭТ АУ, м <sup>2</sup> /г	S <sub>ми</sub> АУ, м <sup>2</sup> /г	W <sub>0</sub> АУ, см <sup>3</sup> /г	V <sub>ми</sub> АУ, см <sup>3</sup> /г	V <sub>ме</sub> АУ, см <sup>3</sup> /г	V <sub>ма</sub> АУ, см <sup>3</sup> /г	Е <sub>ад</sub> АУ, кДж/моль	М.д. вод-й серн-й меди, %	ДА по аммиаку, мин	ДА по сероводороду, мин
обр.1	938	1272	0,5	0,452	0,044	0,320	15,124	13,9	42	51
обр.2	993	1308	0,53	0,465	0,050	0,300	14,895	13,4	44	54
обр.3	866	1183	0,478	0,421	0,067	0,352	16,275	12,8	41	53
обр.4	882	1188	0,491	0,422	0,071	0,369	16,54	12,6	41	55
обр.5	810	1126	0,48	0,400	0,102	0,370	17,553	12,8	39	51
обр.6	846	1163	0,508	0,413	0,113	0,382	16,184	12,3	37	46

Для проведения корреляционного анализа используется прикладной пакет «Анализ данных» программы Microsoft Excel. Рассчитанные коэффициенты корреляции представлены в таблице Б.2. Значимые коэффициенты корреляции обозначены цветом: синим выделены отрицательные зависимости параметров, красным – положительные зависимости.

Таблица В.2 – Значения коэффициентов корреляции

	<i>СБЭТ,</i> <i>м2/г</i>	<i>Сми,</i> <i>м2/г</i>	<i>W0,</i> <i>см3/г</i>	<i>Vми,</i> <i>см3/г</i>	<i>Vме,</i> <i>см3/г</i>	<i>Vма,</i> <i>см3/г</i>	<i>Еад,</i> <i>кДж/моль</i>	<i>М.д.</i> <i>вод-й</i> <i>серн-й</i> <i>меди, %</i>	<i>ДА по</i> <i>аммиаку,</i> <i>мин</i>	<i>ДА по</i> <i>сероводороду,</i> <i>мин</i>
СБЭТ, м2/г	1									
Сми, м2/г	0,991885	1								
W0, см3/г	0,76393	0,741364	1							
Vми, см3/г	0,991842	0,999919	0,736457	1						
Vме, см3/г	-0,83733	-0,84985	-0,28899	-0,85344	1					
Vма, см3/г	-0,92071	-0,93895	-0,59722	-0,94123	0,861318	1				
Еад, кДж/моль	-0,92656	-0,94819	-0,7623	-0,94808	0,73817	0,828673	1			
М.д. вод-й серн-й меди, %	0,722231	0,787223	0,316683	0,787687	-0,82867	-0,87156	-0,67783	1		
ДА по аммиаку, мин	0,86285	0,843111	0,396673	0,846837	-0,93291	-0,89867	-0,66462	0,742551	1	
ДА по сероводороду, мин	0,426763	0,361737	-0,06829	0,366523	-0,66466	-0,43694	-0,12208	0,303897	0,781699	1

Из анализа данных следует, что значимая корреляционная связь для принятых во внимание показателей существует между: 1) массовой долей активной формы сернистой меди в поглотителе и объемом мезо- и макропор основы; 2) динамической активностью поглотителя по аммиаку и удельной площадью поверхности по БЭТ основы, площадью поверхности микропор основы, объемом микро-, мезо- и макропор основы. По знаку коэффициентов корреляции можно заключить, что чем выше в активированном угле удельная площадь поверхности по БЭТ, площадь

поверхности микропор, объем микропор, тем выше уровень динамической активности поглотителя по аммиаку. Также, чем меньше объем мезо- и макропор в основе, тем выше динамическая активность по аммиаку. Кроме того, с уменьшением объема мезо- и макропор в основе увеличивается уровень массовой доли активной добавки в поглотителе.

### Приложение Г

Параметры технологического процесса производства поглотителя Купрамит  
и характеристики полученных партий (усредненные значения)  
(анализ серийно изготовленных партий на АО «Сорбент» за 2020 год)

Концентрация раствора, г/дм <sup>3</sup>	Температура раствора, С	Температура в топке печи	Температура в камере смешения печи	Температура отходящих газов печи	Массовая доля сульфата меди	Динамическая активность по аммиаку, мин	Динамическая активность по сероводороду, мин
390	90	846	462	173	13,7	51	42
393	88	805	457	171	13,2	47	42
324	90	765	447	181	13,5	51	43
327	88	775	445	181	13,8	48	41
326	85	886	477	183	13,2	53	45
321	84	713	433	172	14,4	52	43
321	85	796	459	184	13,1	51	39
326	87	761	448	189	12,5	45	37



## Приложение Д

### Характеристики партий поглотителя Купрамит

и доля используемого связующего вещества при производстве ГАУ (усредненные значения)

(анализ серийно изготовленных партий на АО «Сорбент» за 2018-2020 года)

Массовая доля активной сернокислой меди, %	ДА по аммиаку, мин	ДА по сероводороду, мин	Массовая доля влаги, %	Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	Прочность при истирании, %	Фракционный состав, остаток на сите					Доля смолы в составе связующего, %			
						№ 20	№ 15	№ 10	№ 05	на поддоне	КУС	ЛХС-ВС	ЛХС-А	ЛХС-М
2018 год														
18,2	46	27	8,7	652	89	0	5,8	84,5	9,7	0	5	45	50	0
17,9	43	28	0,2	652	89	0,1	5,9	86,8	7,2	0	5	45	50	0
17,6	47	28	8,3	652	90	0	6,4	84,5	9,1	0	5	45	50	0
18,7	45	33	0,4	652	89	0,2	8,8	88	3	0	5	45	50	0
17,7	47	34	0,3	634	89	0,2	8,4	86	5,4	0	5	45	50	0
17,9	48	31	0,5	649	89	0,2	5,8	86	8	0	5	45	50	0
19	47	30	1,1	657	90	0,2	4,2	87,4	8,2	0	5	45	50	0
18	54	25	7,3	656	90	0,1	9	82,8	8	0,1	5	45	50	0
18,5	53	25	0,6	652	89	0,2	11,2	82,3	6,2	0,1	5	45	50	0
19	53	26	0,6	650	89	0,2	8,6	80,8	10	0,4	5	45	50	0
15,9	54	27	0,1	620	87	0,2	8,5	83,3	8	0	7	50	43	0
17	51	28	0,1	609	86	0,1	9,3	82	8,5	0,1	7	50	43	0
16,2	54	28	0,1	629	87	0,1	7	80,3	12,5	0,1	7	50	43	0
16,8	53	28	0,1	622	86	0,1	12	82,8	5	0,1	7	50	43	0
15,7	54	29	0,1	637	87	0,1	8	86,8	5	0,1	7	50	43	0
17	51	28	0,1	609	86	0,4	12	83,6	4	0	7	50	43	0
15,2	51	28	0,2	610	86	0,2	9	81,7	9	0,1	7	50	43	0
15,6	50	30	0,2	617	87	0,5	11	80,4	8	0,1	7	50	43	0

16	51	29	0,2	620	87	0,2	11	81,2	7,5	0,1	7	50	43	0
15,4	45	34	0,1	621	90	0,2	0,6	86,4	6,8	0	5	45	50	0
15,8	41	33	0,1	617	88	0,2	5,8	88	5	0	5	45	50	0
16	46	31	0,1	605	88	0,2	5,6	82,4	11,6	0,2	5	45	50	0
18,4	44	26	0,1	620	87	0,2	8,4	84,7	6,5	0,2	5	45	50	0
18,7	42	28	0,1	632	88	0,2	3,3	88,8	7,5	0,2	5	45	50	0
18,4	43	27	0,1	621	87	0,2	6	85,6	8	0,2	5	45	50	0
20	52	32	0,1	622	89	0,2	5,1	83,8	10,9	0	5	45	50	0
19,7	50	31	0,1	632	88	0,2	6,1	86	7,7	0	5	45	50	0
21,1	50	29	0,1	605	87	0,2	7,6	84,1	8,1	0	5	45	50	0
20,3	50	30	0,1	628	90	0,2	5,3	88	6,5	0	5	45	50	0
17,1	52	30	0,1	645	89	0,4	6,3	85	8,3	0	7	50	43	0
17,6	50	29	0,1	649	88	0,4	8,1	85	6,5	0	7	50	43	0
18,4	51	29	0,1	649	89	0,4	7,3	86,2	6,1	0	7	50	43	0
17,6	52	29	0,1	649	88	0,3	10,7	83,1	5,9	0	7	50	43	0
17,3	50	30	0,1	649	88	0,3	6,5	86,1	7,1	0	7	50	43	0
17,6	52	29	0,1	657	88	0,3	4,5	81,4	13,8	0	7	50	43	0
20	52	29	0,1	646	86	0,2	4,9	74,4	19,8	0,7	7	50	43	0
19,2	51	30	0,1	653	88	0,2	3,7	79,4	16,5	0,2	7	50	43	0
17,1	41	22	0,1	656	90	0,2	8	86	5,8	0	10	0	0	90
17,3	44	22	0,1	667	90	0,2	8	86,2	5,6	0	10	0	0	90
17,1	46	21	0,1	666	90	0,2	5	85,8	9	0	10	0	0	90
17,6	51	26	0,1	667	89	0	4,6	85,8	9,6	0	10	0	0	90
17,7	50	25	0,1	665	88	0	5,6	84,7	9,7	0	10	0	0	90
18	51	25	0,1	665	88	0	5	83,4	11,6	0	10	0	0	90
17,4	51	26	0,1	621	88	0,3	9,1	81,9	8,7	0	3	97	0	0
17,1	51	26	0,1	624	88	0,4	8,5	81,6	9,5	0	3	97	0	0
17,8	51	28	0,2	611	88	0,2	3,6	81,7	14,3	0,2	3	97	0	0

17,4	50	27	0,1	618	86	0,2	4,9	81,1	13,6	0,2	3	97	0	0
17,6	45	31	0,1	625	89	0,3	9,1	82	8,7	0	3	97	0	0
18,1	43	31	0,1	621	89	0,2	12	80,9	6,9	0	3	97	0	0
16,9	50	34	0,6	592	88	0,3	10,3	82,1	7,3	0	3	97	0	0
17,5	52	30	0,2	635	89	0,4	6,9	82,4	10,3	0	3	97	0	0
18,1	50	34	0,1	611	88	0,5	12	80,4	7,1	0	3	97	0	0
18,4	51	33	0,1	643	88	0,3	4,5	85,3	9,9	0	3	97	0	0
20,8	47	27	0,1	649	88	0,4	10,4	75,4	13,6	0,2	3	97	0	0
20,8	46	28	0,1	641	86	0,4	13	74	12,4	0,2	3	97	0	0
20,8	44	30	0,1	652	88	0,2	8,6	81,2	9,8	0,2	3	97	0	0
19,2	44	29	0,1	649	87	0,2	8,4	81,8	9,6	0	3	97	0	0
16,1	40	23	0,4	620	87	0,4	11,3	82	6,3	0	3	97	0	0
16,4	38	21	0,5	603	88	0,5	11,4	80,2	7,9	0	3	97	0	0
17,3	39	22	0,3	620	86	0,5	9,9	81,5	8,1	0	3	97	0	0
2019 год														
20,3	43	15	0,2	637	91	0,2	4,2	79,2	16,4	0	15	85	0	0
19,6	32	16	0,6	643	96	0,6	9	71,8	18,6	0	15	85	0	0
19,4	29	16	0,8	627	92	0,8	11,6	73,4	14,2	0	15	85	0	0
19,2	32	15	0,4	642	92	0,4	10,2	72,2	17,2	0	15	85	0	0
17,8	42	22	0,2	646	90	0,3	5,3	85,9	8,3	0,2	10	90	0	0
17,7	39	23	1	648	90	0,3	5,9	82,5	11,3	0	10	90	0	0
18	38	21	0,4	648	89	0,4	5,5	85	8,7	0,4	10	90	0	0
17,7	37	23	0,1	653	90	0,3	5,1	84,1	10,3	0,2	10	90	0	0
17,7	46	17	0,3	662	90	0,1	4,9	88,2	5,8	1	10	90	0	0
17,3	44	17	0,2	666	90	0,1	11,5	84,2	3,7	0,5	10	90	0	0
17,8	42	19	0,1	664	89	0,1	13,1	80,6	5,3	0,9	10	90	0	0
18,4	41	18	0,2	653	89	0,1	10,7	84	5	0,2	10	90	0	0
16,4	39	22	0,3	649	90	0,7	9	82	8,3	0	20	80	0	0

16,8	36	21	0,2	653	90	1,4	15,3	79,1	4,2	0	20	80	0	0
17	38	18	0,1	647	90	1,5	16,3	78,4	3,8	0	20	80	0	0
17	35	22	0,3	644	90	1,3	17,6	78,1	3	0	20	80	0	0
18,9	40	21	2,8	651	90	0,2	11,7	83,2	4,9	0	20	80	0	0
19,6	43	18	3	648	90	0,2	12,9	80	6,9	0	20	80	0	0
19,3	39	20	3,1	655	90	0,2	6,1	84,2	9,5	0	20	80	0	0
18,6	45	25	0,1	645	90	0,4	10,9	82,8	5,9	0	20	80	0	0
18,6	44	26	0,1	634	89	0,9	11,8	80,9	6,4	0	20	80	0	0
17,9	45	25	0,1	645	90	0,4	11	93,4	5,2	0	20	80	0	0
18,3	45	26	0,1	642	90	0,8	8,6	82	8,6	0	20	80	0	0
17,8	37	26	0,1	645	89	0,2	7,1	87,2	5,5	0	10	90	0	0
17,6	36	25	0,1	633	90	0,2	16,5	80,4	2,9	0	10	90	0	0
17,6	38	26	0,1	644	89	0	7,1	88	4,9	0	10	90	0	0
16,5	35	23	0,1	615	94	0	0,4	98,6	7	0	10	90	0	0
16,3	32	24	0,1	617	93	0	1,2	91,8	6,9	0	10	90	0	0
17,3	38	20	0,1	617	93	0	1,7	85,8	12,3	0,2	10	90	0	0
17,1	35	20	0,1	618	92	0	1,1	91,2	7,7	0	10	90	0	0
18,9	30	25	0,1	611	93	0,5	6,7	80,1	12,5	0,2	35	65	0	0
19,4	35	27	0,1	626	91	0,3	3,5	75,8	20	0,4	35	65	0	0
19,6	30	26	0,1	615	92	0,5	6,1	81,4	11,7	0,3	35	65	0	0
19,1	34	17	0,1	609	93	0,5	6,5	85,3	7,5	0,2	35	65	0	0
15,6	46	23	0,3	592	90	0,7	9,9	75,7	13,5	0,2	35	65	0	0
14,6	41	23	0,3	608	91	0,5	6,5	84,7	8,3	0	35	65	0	0
15,4	43	24	0,3	600	91	0,7	9,5	78,9	10,9	0	35	65	0	0
15,4	43	23	0,2	589	91	0,4	7,3	80,8	10,9	0	35	65	0	0
15,2	34	16	0,1	634	92	0,2	6,5	88,5	4,8	0	30	70	0	0
14,9	35	21	0,1	613	91	0,2	5,7	83,6	10,3	0,2	30	70	0	0
14,8	40	22	0,1	612	90	0,2	2,7	91,2	5,7	0,2	30	70	0	0

15	41	14	0,3	639	92	0,7	11,7	84,7	2,9	0	30	70	0	0
19,7	39	20	1,1	633	89	0,2	3,3	82,1	13,9	0,5	30	70	0	0
17,8	42	22	1,3	636	89	0,2	5,3	83,2	10,9	0,4	30	70	0	0
18,3	42	19	0,5	639	89	0,3	6,1	84,9	8,4	0,3	30	70	0	0
18,3	39	18	0,1	639	87	0,2	4	82,1	12,9	0,8	30	70	0	0
18	47	23	0,5	643	89	0	2,3	86	11,7	0	30	70	0	0
18	46	22	0,4	639	89	0	2,3	92,2	5,3	0	30	70	0	0
18,2	44	25	0,3	652	90	0	1,5	94,4	4,1	0	30	70	0	0
18,6	46	22	0,3	639	90	0	2,9	88,7	8	0,4	30	70	0	0
15,2	38	22	0,3	616	89	0	5	85,5	9,5	0	50	50	0	0
15,7	35	20	0,4	620	89	0	4,5	86,5	9	0	50	50	0	0
15,6	34	22	0,3	621	90	0	3,8	90,2	6	0	50	50	0	0
15,2	32	18	0,3	600	88	0,2	5,2	89,3	5,3	0	50	50	0	0
14,6	29	18	0,3	608	90	0,2	5,3	89,2	5,3	0	50	50	0	0
15,1	46	21	0,4	596	88	0,2	4,7	87,2	7,9	0	50	50	0	0
2020 год														
17,2	46	37	0,2	607	88	0	2,1	70,4	27,5	0	35	65	0	0
17,1	43	35	0,2	603	89	0	2,2	65,5	32,3	0	35	65	0	0
16,6	46	37	0,1	604	89	0	2,3	79	18,7	0	35	65	0	0
16,7	54	29	0,2	591	88	0	0,3	79,8	19,9	0	35	65	0	0
16,8	52	32	0,3	596	89	0,2	2,3	75	22,5	0	35	65	0	0
16,5	50	31	0,1	596	88	0,2	3,3	75	21,5	0	35	65	0	0
16,9	51	31	0,8	613	90	0	1,1	78,8	20,1	0	35	65	0	0
17,6	52	31	0,1	613	90	0	1,1	79,6	19,3	0	35	65	0	0
17,7	48	32	0,6	608	89	0	0,9	62	37,1	0	35	65	0	0
14,7	39	27	0,1	639	89	0,2	0,5	83,4	15,9	0	35	65	0	0
15,1	37	28	0,2	642	91	0	1,1	89,2	9,7	0	35	65	0	0
14,7	42	29	0,1	621	89	0,1	1,3	79,9	18,7	0	35	65	0	0

12,1	35	29	0,5	624	88	0,1	2,5	84,9	12,5	0	10	90	0	0
12,4	35	30	1,9	613	88	0,1	2,6	83,3	14	0	10	90	0	0
12,2	34	27	1,8	599	88	0,2	8,1	86,1	5,6	0	10	90	0	0
14,4	48	30	0,8	620	90	0	1	90,5	8,5	0	10	90	0	0
14,2	48	28	4,8	622	91	0	1,7	86,8	11,5	0	10	90	0	0
14,4	47	30	1,5	621	90	0	2	93	5	0	10	90	0	0
14,4	42	28	4,4	603	89	0,2	6,1	85,8	7,9	0,2	10	90	0	0
13,8	38	29	1,3	616	90	0,2	6	86,3	7,5	0	10	90	0	0
14,1	39	28	4,3	601	89	0,3	9,1	83,9	6,7	0	10	90	0	0
13,5	39	28	0,4	595	88	0,3	7,5	85,1	7,1	0	25	75	0	0
13,4	39	29	0,4	608	89	0,2	5,7	88,6	5,5	0	25	75	0	0
13,1	41	29	0,3	614	89	0,2	6,5	87,2	6,1	0	25	75	0	0
13,3	36	26	0,3	629	93	0,2	6,7	87,6	5,5	0	25	75	0	0
13,5	37	25	2	629	91	0	0,7	94,6	4,7	0	25	75	0	0
13,5	34	26	1,7	633	92	0,2	4,5	91,3	4	0	25	75	0	0
13,3	38	23	0,2	625	89	0,2	6	88,1	5,5	0,2	25	75	0	0
12,3	34	21	1,5	628	89	0,2	4	91,7	4	0,1	25	75	0	0
12,6	39	24	0,6	631	89	0	4,5	91,5	4	0	25	75	0	0