

ВЛИЯНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ФАКТОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ АММИАКА И СЕРОВОДОРОДА

Е.А. Фарберова, А.Н. Цуканова, С.А. Смирнов, К.Г. Кузьминых, Н.Б. Ходяшев, Е.А. Тиньгаева

Елена Абрамовна Фарберова (ORCID 0000-0002-9166-7761), Анжелика Николаевна Цуканова (ORCID 0000-0002-2210-9977), Николай Борисович Ходяшев (ORCID 0000-0003-0597-8852), Елена Александровна Тиньгаева (ORCID 0000-0002-0593-1176)*

Кафедра химии и биотехнологии, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский просп., 29, Пермь, Российская Федерация, 614990

E-mail: elenafarb@gmail.com, angi.tsukanova@gmail.com, nhodyashev@yandex.ru, teengaeva@mail.ru *

Сергей Александрович Смирнов (ORCID 0000-0002-3155-6998), Константин Геннадиевич Кузьминых (ORCID 0000-0003-3399-9917)

Кафедра химических технологий, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский просп., 29, Пермь, Российская Федерация, 614990

E-mail: po4tamoia@mail.ru, kgkuz@mail.ru

В данной статье представлены результаты исследований влияния параметров процесса получения углеродного поглотителя аммиака и сероводорода на структуру кристаллической фазы активного компонента и, соответственно, на его сорбционные свойства. Поглотитель аммиака и сероводорода Купрамит представляет собой активированный уголь, импрегнированный раствором сульфата меди (II). В настоящей работе исследовано влияние пористой структуры носителя, способов получения пропиточного раствора сульфата меди (II) и метода пропитки носителя на формирование активной кристаллической фазы поглотителя и его сорбционные свойства. Изучено влияние состава сырьевых компонентов на параметры пористой структуры активного угля – основы поглотителя. Установлен фазовый состав и форма кристаллитов активной добавки, взаимосвязь пористой структуры активного угля со средним размером кристаллитов и характеристиками динамической емкости поглотителя по аммиаку и сероводороду. Показано, что рост доли микропор и уменьшение доли мезопор в составе гранулированного активного угля приводит к уменьшению средних размеров кристаллитов формирующейся активной добавки и к росту динамической емкости поглотителя по аммиаку и сероводороду. Установлено влияние условий получения пропиточного раствора сульфата меди (II) и процесса пропитки носителя на форму и размеры образующихся кристаллитов активного компонента. Показано различное влияние термического и ультразвукового методов приготовления раствора на форму и размеры кристаллитов активной добавки. Отмечено, что способ нанесения активной добавки оказывает влияние на состав кристаллической фазы и ее распределение по поверхности активного угля и, соответственно, на динамическую емкость поглотителя по аммиаку и сероводороду.

Ключевые слова: активированный гранулированный уголь, химический поглотитель аммиака и сероводорода, активная добавка, динамическая емкость по аммиаку и сероводороду, размеры кристаллитов, пропитка

INFLUENCE OF INDIVIDUAL FACTORS ON THE FORMATION OF THE CRYSTALLINE PHASE OF THE ACTIVE COMPONENT AND THE PROPERTIES OF THE CARBON CHEMICAL ABSORBER OF AMMONIA AND HYDROGEN SULFUR

E.A. Farberova, A.N. Tsukanova, S.A. Smirnov, K.G. Kuz'minykh, N.B. Khodyashev, E.A. Tin'gaeva

Elena A. Farberova (ORCID 0000-0002-9166-7761), Anzhelika N. Tsukanova (ORCID 0000-0002-2210-9977), Nikolay B. Khodyashev (ORCID 0000-0003-0597-8852), Elena A. Tin'gaeva (ORCID 0000-0002-0593-1176)*

Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University, Komsomolsky ave., 29, Perm, 614990, Russia

E-mail: elenafarb@gmail.com, angi.tsukanova@gmail.com, nhodyashev@yandex.ru, teengaeva@mail.ru *

Sergey A. Smirnov (ORCID 0000-0002-3155-6998), Konstantin G. Kuz'minykh (ORCID 0000-0003-3399-9917)

Department of Chemical Technology, Perm National Research Polytechnic University, Komsomolsky ave., 29, Perm, 614990, Russia

E-mail: po4tamoia@mail.ru, kgkuz@mail.ru

This article presents the results of studies of the influence of the parameters of the process of producing carbon absorbent of ammonia and hydrogen sulfide on the structure of the crystal phase of the active component and, accordingly, on its sorption properties. The ammonia and hydrogen sulfide absorber Cupramite is an activated carbon impregnated with a copper (II) sulfate solution. In this work, we investigated the effect of the porous structure of the support, the methods for preparing an impregnating solution of copper (II) sulfate, and the method of impregnating the support on the formation of the active crystalline phase of the absorber and its sorption properties. The influence of the composition of raw materials on the parameters of the porous structure of the granular activated carbon - the basis of the absorber - has been studied. The phase composition and shape of crystallites of the active additive, the relationship of the porous structure of the granular activated carbon with the average crystallite size and the characteristics of the absorber's dynamic capacity for ammonia and hydrogen sulfide have been established. It is shown that an increase in the proportion of micropores and a decrease in the proportion of mesopores in the composition of granular activated carbon leads to a decrease in the average crystallite size of the forming active additive and to an increase in the dynamic capacity of the absorber with respect to ammonia and hydrogen sulfide. The influence of the conditions for the preparation of an impregnating solution of copper (II) sulfate and the process of impregnation of the support on the shape and size of the formed crystallites of the active component has been established. The different effects of thermal and ultrasonic methods of solution preparation on the shape and size of crystallites of the active additive are shown. It is noted that the method of applying the active additive affects the composition of the crystalline phase and its distribution over the surface of the granular activated carbon and, accordingly, the dynamic capacity of the absorber with respect to ammonia and hydrogen sulfide.

Key words: activated granular carbon, chemical absorber of ammonia and hydrogen sulfide, active additive, dynamic capacity for ammonia and hydrogen sulfide, crystallite size, impregnation

Для цитирования:

Фарберова Е.А., Цуканова А.Н., Смирнов С.А., Кузьминых К.Г., Ходяшев Н.Б., Тиньгаева Е.А. Влияние отдельных факторов на формирование кристаллической фазы активного компонента и свойства углеродного химического поглотителя аммиака и сероводорода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 6. С. 27–36

For citation:

Farberova E.A., Tsukanova A.N., Smirnov S.A., Kuz'minykh K.G., Khodyashev N.B., Tin'gaeva E.A. Influence of individual factors on the formation of the crystalline phase of the active component and the properties of the carbon chemical absorber of ammonia and hydrogen sulfur. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 6. P. 27–36

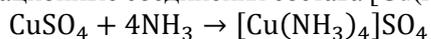
ВВЕДЕНИЕ

Высокие темпы развития химической, фармацевтической, сельскохозяйственной промышленности в совокупности с современным экологическим законодательством диктуют высокие требования к очистке воздуха от выбросов вредных и отравляющих веществ. В связи с этим в настоящее время интенсивно развивается применение различных углеродных сорбентов. С помощью таких сорбентов решается множество задач в газодобывающей и газоперерабатывающей промышленности, медицине, энергетике, питьевом водоснабжении, очистке сточных вод и т. д. Одной из приоритетных задач применения углеродных сорбентов является обеспечение экологической безопасности страны путем защиты окружающей среды от выбросов загрязняющих веществ в атмосферу [1].

В настоящее время актуальным вопросом является получение химических поглотителей с улучшенными защитными характеристиками. Отмечается [2, 3] необходимость поиска усовершенствованных сорбентов для улавливания серосодержащих соединений из газовой фазы с постоянной эффективностью, обеспечивающих при этом безопасную работу. Кроме того, существует высокая потребность в получении эффективных универсальных хемпоглотителей сероводорода и аммиака [4-6], диоксида углерода [7] и органических веществ [8-10].

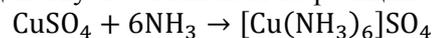
Для поглощения аммиака и сероводорода из газовой смеси широко распространен сорбционный метод с применением химического поглотителя на углеродной основе марки Купрамит. Поглотитель представляет собой гранулированный активированный уголь с развитой пористой структурой, импрегнированный сульфатом меди (II) [11].

Сульфат меди (II), используемый в качестве активной химической добавки в составе поглотителя, обеспечивает его хемсорбционные свойства по отношению к аммиаку и сероводороду. Катион меди (II) является эффективным комплексообразователем при взаимодействии с аммиаком [11-14]. Поглощение аммиака из газовой смеси происходит благодаря его хемсорбционному взаимодействию с сульфатом меди (II) на поверхности пористой матрицы, при этом образуются координационные соединения состава $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:

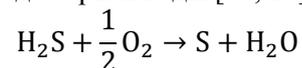


В действительности реакция протекает сложнее. В зависимости от наличия или отсутствия воды в ходе реакции может образовываться ряд

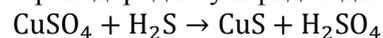
комплексных соединений меди с координационными числами от 4 до 6. В присутствии воды, как правило, происходит образование комплексной соли с координационным числом 4. Безводные соли эффективней взаимодействуют с аммиаком, чем кристаллогидраты. Безводный сульфат меди взаимодействует с аммиаком по реакции:



Механизм поглощения сероводорода имеет иной характер. На поверхности активированного угля благодаря кислороду происходит окисление сероводорода до серы и воды [15, 16]:



Фиксация серы происходит в мезопорах активированного угля, однако данный процесс протекает с низкой скоростью. Увеличение скорости данного процесса возможно за счет введения каталитической добавки, роль которой выполняет CuSO_4 [17]. Кроме того, сульфат меди (II) может связывать сероводород в сульфид меди (II):



Наиболее простым и эффективным с точки зрения обеспечения сорбционных свойств методом получения Купрамита является пропитка гранулированного активированного угля высококонцентрированным (360-380 г/дм³) водным раствором сульфата меди (II) при температуре 70-90 °С с последующей термообработкой продукта для удаления избытка влаги. Содержание соли в таком растворе при указанной температуре находится на пределе растворимости.

В процессе импрегнирования активированного угля горячим концентрированным раствором сульфата меди (II) на поверхности гранул формируются кристаллиты активной добавки, размеры, форма и фазовый состав которых зависят от ряда факторов [18].

Согласно классической термодинамической теории гомогенное зародышеобразование кристаллов в водных растворах является флуктуационным процессом. Скорость процесса определяется концентрацией критических зародышей в объеме и частотой присоединения к ним частиц кристаллизующегося вещества. В случае приготовления химического поглотителя зародышеобразование кристаллов соли происходит на инородной подложке (поверхности активированного угля), вследствие чего образующиеся зародыши должны иметь форму шарового сегмента.

Дальнейший рост кристаллов определяется скоростью диффузии частиц растворенного вещества к поверхности зародышей, на которой проис-

ходит образование вторичных зародышей с последующим ростом кристаллов. При этом реализуется механизм двумерного зародышеобразования, что в итоге приводит к расщеплению кристаллов.

Гранулометрический состав кристаллитов активного компонента на поверхности поглотителя формируется в результате двух процессов, идущих одновременно: роста кристаллов в пересыщенном растворе и агрегации кристаллов в ходе кристаллизации соли [19].

Поскольку химизм процесса поглощения аммиака связан с комплексообразованием при контакте его с активной добавкой, то уровень динамической емкости поглотителя будет напрямую зависеть от физических свойств формирующихся на углеродной поверхности кристаллитов добавки.

Целью данной работы является исследование факторов, влияющих на форму, размер и фазовый состав кристаллитов активной химической добавки углеродного химического поглотителя аммиака и сероводорода и, следовательно, на его сорбционные свойства.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы химического поглотителя Купрамит были получены методом импрегнирования гранулированного активированного угля горячим водным раствором сульфата меди (II) с концентрацией 360 г/дм^3 и температурой $70\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$. Количество пропиточного раствора составляло $75\text{-}80\%$ от общего объема пор носителя. Равномерное распределение активной добавки в поровом пространстве и на поверхности носителя достигалось вылеживанием влажного материала при постоянной температуре в течение $6\text{-}8 \text{ ч}$, после чего образцы поглотителя сушили [20].

В качестве носителя Купрамита исследовали образцы гранулированных активных углей, полученных в лабораторных условиях при различном соотношении основных сырьевых компонентов. Основные стадии получения носителя включали получение угольно-смоляной композиции, экструдирование ее в гранулы диаметром $1,5\text{-}2,0 \text{ мм}$ с последующей сушкой и двухстадийной термической обработкой: карбонизацией в инертной среде при температуре $500 \text{ }^\circ\text{C}$ и активацией в атмосфере перегретого водяного пара в лабораторной вращающейся печи при температуре $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Параметры пористой структуры активированных углей и химвоглотителей, такие как предельный объем адсорбционного пространства, объем микропор, объем мезопор, удельная площадь поверхности по методу БЭТ и удельная площадь поверхности микропор, определяли с использованием автоматического анализатора сорбции

газов NOVA 1200e фирмы Quantachrome и программного обеспечения NovaWin.

Определение массовой доли общей и водорастворимой сернокислой меди в поглотителе осуществляли методом комплексометрического титрования растворов, полученных при обработке пробы поглотителя смесью кислот или водой. Исследование поверхности и поперечного среза гранул химического поглотителя, формы и размеров кристаллов сульфата меди осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения S-3400N ($3\text{-}10 \text{ нм}$, максимальное увеличение $300000\times$) фирмы Hitachi с приставкой для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа фирмы Брукер. Метод основан на зондировании поверхности исследуемого образца тонко сфокусированным пучком электронов. Размер кристаллитов в исследуемых образцах определяли путем анализа $8\text{-}10$ изображений, полученных на сканирующем электронном микроскопе.

Исследование фазового состава образцов проводилось с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 фирмы «Shimadzu».

Определение динамической емкости химических поглотителей по различным веществам проводили на динамическом приборе путем определения количества вещества, поглощенного сорбентом при пропускании газовой смеси через динамическую трубку, заполненную сорбентом, до момента появления контрольного вещества за его слоем в концентрации, обнаруживаемой индикатором. Для активированных углей динамическую активность по бензолу фиксировали как время от начала пропускания паровой смеси до момента его появления за слоем сорбента. Результаты исследований получены при $3\text{-}4$ кратной повторности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данном исследовании в качестве носителей химического поглотителя марки Купрамит использованы образцы гранулированного активированного угля (ГАУ), изготовленные на основе пыли каменного угля марки ССОМСШ и полукокса с использованием в качестве связующего 100% каменноугольной смолы различных производителей: производитель 1, г. Губаха (образцы ГАУ-1, ГАУ-3, ГАУ-5) и производитель 2, г. Кемерово (образцы ГАУ-2, ГАУ-4, ГАУ-6). Параметры сырьевого состава, свойства и параметры пористой структуры полученных образцов указаны в табл. 1.

Как видно из табл. 1, увеличение доли полукокса в составе угольной пыли приводит к получению активированного угля с более высоким

уровнем суммарного объема пор, к существенному увеличению объема мезо- и макропор, к снижению объема микропор и удельной площади поверхности.

Таблица 1

Сырьевой состав и параметры пористой структуры образцов активированных углей – основы поглотителей

Table 1. Raw material composition and parameters of porous structure of active carbon samples - basis of absorbers

Наименование параметра	Значение показателя для образца					
	ГАУ-1	ГАУ-2	ГАУ-3	ГАУ-4	ГАУ-5	ГАУ-6
Связующее	100% каменноугольная смола					
Состав угольной пыли	каменный уголь – 100%		каменный уголь – 75% полукокс – 25%		каменный уголь – 50% полукокс – 50%	
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,82	0,83	0,83	0,86	0,85	0,89
Динамическая емкость по бензолу, мин	69	67	65	61	63	66
Прочность при истирании, %	92	92	92	91	93	92
Объем микропор, см ³ /г	0,452	0,465	0,421	0,422	0,400	0,413
Объем мезопор, см ³ /г	0,044	0,050	0,067	0,071	0,102	0,113
Объем макропор, см ³ /г	0,320	0,300	0,352	0,368	0,370	0,382
Удельная площадь поверхности по методу БЭТ, м ² /г	938	993	866	882	810	846

Образцы химического поглотителя Купрамит (ХП) получали методом пропитки исследуемых образцов активированного угля водным раствором сульфата меди (II) с концентрацией 360 г/дм³ и температурой 70-80 °С с последующей термообработкой для удаления избыточной влаги.

Исследовано распределение активного компонента на поверхности углеродного носителя с помощью сканирующего электронного микроскопа, определен размерный диапазон образовавшихся кристаллитов активной добавки и элементный состав отдельных кристаллитов. Сорбционные свойства, характеристики пористой структуры полученных образцов поглотителя и размеры кристаллитов активной добавки на поверхности носителя представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что при одинаковых условиях проведения процесса пропитки образцы поглотителя имеют различное содержание водорастворимой формы активной добавки. Образцы ХП, полученные на основе ГАУ с повышенным содержанием полукокса в углеродной пыли, отличаются более низким содержанием активной добавки, при этом отмечена четкая тенденция увеличения объема мезопор в образцах поглотителя. Для всех образцов поглотителя характерно одинаковое снижение объема микропор относительно активированного угля-основы – на 30-35% и снижение удельной площади поверхности – на 30-34%. Это можно объяснить тем, что при кристаллизации активного компонента на поверхности носителя часть образующихся кристаллитов блокирует вход в сорбционные поры активированного угля.

Таблица 2

Характеристики образцов химического поглотителя
Table 2. Characteristics of chemical absorber samples

Наименование показателя	Значение показателя для образца поглотителя					
	ХП-1	ХП-2	ХП-3	ХП-4	ХП-5	ХП-6
Массовая доля водорастворимой серноокислой меди, %	13,9	13,4	12,8	12,6	12,8	12,3
Динамическая емкость по аммиаку, моль/дм ³	0,945	0,990	0,925	0,925	0,923	0,878
Динамическая емкость по сероводороду, моль/дм ³	1,148	1,215	1,193	1,238	1,148	1,035
Предельный объем адсорбционного пространства, см ³ /г	0,340	0,356	0,321	0,322	0,321	0,362
Объем микропор, см ³ /г	0,294	0,299	0,274	0,271	0,262	0,283
Объем мезопор, см ³ /г	0,039	0,037	0,052	0,059	0,074	0,092
Удельная площадь поверхности по методу БЭТ, м ² /г	621	656	570	562	529	585
% снижения величины удельной поверхности	0,34	0,34	0,34	0,36	0,35	0,30
Минимальный размер кристаллитов активной добавки, мкм	0,19	0,15	0,55	0,29	0,51	0,21
Максимальный размер кристаллитов активной добавки, мкм	9,51	6,78	10,00	7,30	11,80	12,00
Средний размер кристаллитов активной добавки, мкм	4,85	3,47	5,28	3,80	6,16	6,11

Во всех образцах поглотителя исследуемой серии частицы активной добавки на поверхности носителя имеют мелкозернистую структуру в виде кристаллитов игольчатой формы (рис. 1).

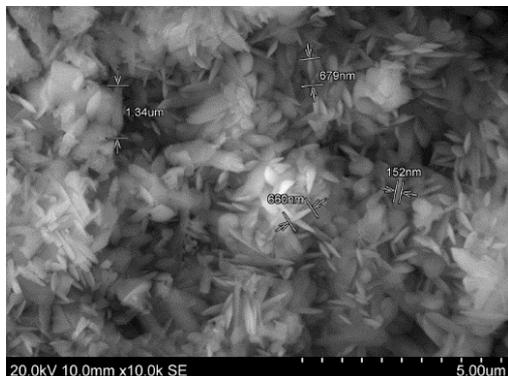


Рис. 1. Микрофотография поверхности гранулы химического поглотителя серии ХП при увеличении 10000X
Fig. 1. The microphoto of a surface of a granule of the chemical absorber of the ChA series at magnification 10000X

Отмечена зависимость размеров кристаллитов химической добавки на поверхности поглотителя от типа используемого связующего в процессе получения ГАУ. Так, поглотители на основе активированных углей, изготовленных с использованием смолы каменноугольной производства г. Кемерово (образцы ХП-2, ХП-4, ХП-6), имеют более выраженную мелкозернистую структуру кристаллитов активного компонента в отличие от образцов поглотителя на основе активированных углей, изготовленных с использованием смолы производства г. Губаха (образцы ХП-1, ХП-3, ХП-5).

Наиболее высокий уровень динамической емкости по аммиаку имеет образец поглотителя ХП-2 с минимальными размерами кристаллитов (от 0,15 мкм до 7,1 мкм). Данный факт можно объяснить тем, что уменьшение размеров кристаллитов активной добавки способствует повышению площади контакта с сорбируемыми тест-веществами, что приводит к росту величины динамической емкости поглотителя.

На рис. 2 представлена общая тенденция зависимости уровня динамической емкости поглотителя по аммиаку и сероводороду от среднего размера кристаллитов сульфата меди.

Рентгенофазовый анализ кристаллической составляющей активного компонента на поверхности носителя показал, что основной состав кристаллической фазы во всех образцах данной серии представлен в виде $Cu_3^{+2}SO_4(OH)_4$ (структура минерала «Antlerite», пространственная группа Pnam). Параметры кристаллической решетки: $a: 8,250 \text{ \AA}$, $b: 12,010 \text{ \AA}$, $c: 6,040 \text{ \AA}$, $\alpha: 90^\circ$, $\beta: 90^\circ$, $\gamma: 90^\circ$.

Определен элементный состав кристаллитов активной добавки. Содержание элементов в образцах поглотителя, выраженное в атомных процентах, приведено в табл. 3.

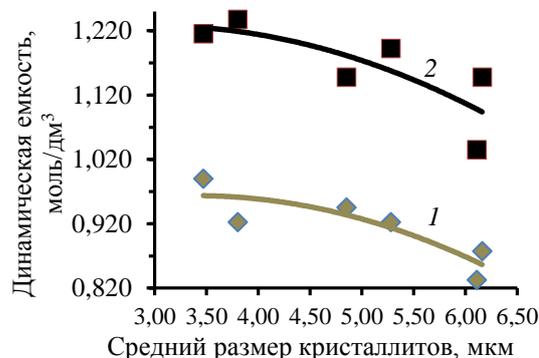


Рис. 2. Корреляционная зависимость динамической емкости поглотителя по аммиаку и сероводороду от среднего размера кристаллитов активной добавки: 1 – аммиак; 2 – сероводород;
Fig. 2. Correlation dependence of the dynamic capacity of the absorber on ammonia and hydrogen sulfide on the average size of crystallites of the active additive: 1 – ammonia; 2 – hydrogen sulfide

Таблица 3
Основной элементный состав кристаллитов активной добавки в образцах поглотителя ХП-1-ХП-6
Table 3. The main elemental composition of crystallites active additives in the samples of the absorber ChA-1-ChA-6

Элемент	Содержание элемента, ат. %	
	среднее фактическое для образцов серии ХП	теоретическое для кристаллической фазы $Cu_3SO_4(OH)_4$
Cu	25,8±5,9	27,1
S	8,5±1,2	8,5
O	63,7±8,1	62,1

Закрепление активной добавки на поверхности активированного угля в процессе импрегнирования горячим раствором происходит за счет кристаллизации соли. Процесс кристаллизации в значительной степени может зависеть как от способа получения пропиточного раствора, так и от метода пропитки.

В работе [8] предложен альтернативный вариант приготовления пропиточного раствора – вместо традиционного термического нагрева используется ультразвуковая обработка водного раствора сульфата меди (II) (УЗ-метод), что в определенной степени влияет на структуру химического поглотителя и его поглощающую способность.

Авторами [20] исследован процесс образования кристаллитов сульфата меди (II) при воздействии ультразвуковых колебаний на раствор. Показано, что при охлаждении такого раствора происходит формирование кристаллов соли меньшего

размера, нежели при охлаждении раствора, приготовленного традиционным термическим методом. Такое уменьшение размеров частиц объясняется повышением скорости формирования центров кристаллизации и диспергированием растущих кристаллов.

Для определения влияния ультразвуковой обработки на свойства поглотителя изготовлен образец поглотителя (ХП-УЗ), полученный путем пропитки раствором сульфата меди (II) с концентрацией 360 г/дм³. Растворение сульфата меди в воде осуществляли с использованием ультразвуковых колебаний частотой 22 кГц и интенсивностью 3,5 Вт/см². В качестве пористой матрицы использовали ГАУ серии АГ с суммарным объемом пор по воде 0,83 см³/г, прочностью 86% и размером гранул 1,0-1,5 мм.

Образец поглотителя, полученный с использованием пропиточного раствора ультразвукового приготовления, имеет удельную площадь поверхности по методу БЭТ 740 м²/г, что ниже удельной поверхности активированного угля-основы на 17%. Снижение объема микропор относительно основы составило 15%, а объема мезопор – 33%. Это можно объяснить формированием кристаллитов соли на поверхности носителя меньших размеров по сравнению с поглотителем, полученным с использованием стандартного пропиточного раствора, а также формой образующихся кристаллитов.

При исследовании состояния поверхности образца ХП-УЗ методом электронной микроскопии установлено, что химическая добавка распределена по поверхности угля однородно и имеет плотную степень покрытия. Добавка на поверхности гранулы имеет мелкозернистую структуру в виде кристаллитов пластинчатой формы с размерами 0,7-10,6 мкм, что является основным отличием образца ХП-УЗ от образцов серии ХП, в то время как составы кристаллической фазы полностью идентичны.

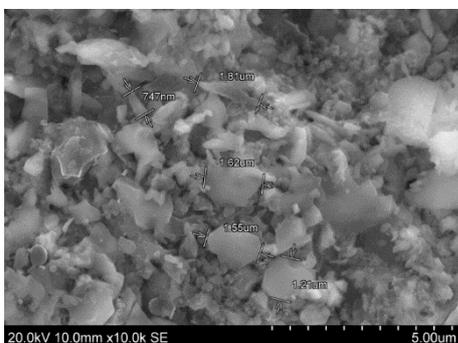


Рис. 3. Микрофотография поверхности гранулы химического поглотителя ХП-УЗ при увеличении 10000X

Fig. 3. The microphoto of a surface of a granule of the HP-US chemical absorber at magnification 10000X

Образец поглотителя ХП-УЗ характеризуется более высоким уровнем динамической емкости по аммиаку, поскольку благодаря мелкому размеру кристаллиты активной добавки имеют большую площадь контакта поглотителя с поглощаемым веществом (табл. 4).

Традиционно процесс пропитки в промышленных условиях реализуют в аппаратах типа гравитационного смесителя. При контакте горячего насыщенного пропиточного раствора сульфата меди (II) с носителем раствор переходит в пересыщенное состояние (происходит понижение его температуры) и на поверхности гранул активированного угля происходит кристаллизация активной добавки в виде крупных кристаллитов, что обусловлено низкой скоростью пропитки в аппарате указанного типа.

В качестве альтернативного варианта возможно использование смесителя вибрационного типа, отличающегося высокой скоростью перемешивания. Предполагается, что проведение пропитки в смесителе такого типа позволит интенсифицировать процесс и повысить равномерность распределения добавки на поверхности пористого носителя, что в свою очередь должно привести к увеличению сорбционных свойств поглотителя.

Образец химического поглотителя (ХП-СВ) был получен путем пропитки образца ГАУ раствором сульфата меди (II) с концентрацией 360 г/дм³ при температуре 70-90 °С. Пропитку проводили в экспериментальном вибрационном смесителе в течение 15 мин при частоте колебаний 23,8 Гц (1428 кол/мин).

С помощью электронного микроскопа определено, что поверхность носителя полностью покрыта тонким слоем активной химической добавки, кристаллиты которой имеют преимущественно игольчатую форму, характерную для образцов, полученных при приготовлении пропиточного раствора традиционным термическим нагревом. Размеры кристаллитов для исследуемого образца находятся в широком интервале – от 0,251 мкм до 18 мкм. Главным преимуществом исследуемого образца в сравнении с другими является высокое содержание водорастворимой формы активной добавки в составе образца ХП-СВ – выше примерно на 40-60%, и, следовательно, более высокие сорбционные свойства. Высокий уровень нанесенной активной добавки можно объяснить тем, что процесс пропитки активированного угля в вибрационном смесителе происходит значительно интенсивней, что способствует возрастанию скорости заполнения порового пространства носителя активной добавкой.

Образец ХП-СВ характеризуется иной 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 Å, b : 7,575 Å, c : 5,038 Å, α : 108,40°, β : 90,93°, γ : 108,60°.

Согласно результатам элементного анализа для кристаллической фазы исследуемого образца

поглотителя характерно следующее содержание элементов: Cu – 43,4 ат. %, S – 17,9 ат. %, O – 38,0 ат. %, что соответствует теоретическому содержанию элементов в одноводном сульфате меди (II).

В табл. 4 представлены характеристики исследуемых образцов поглотителя ХП-УЗ и ХП-СВ в сравнении с серией ХП.

Таблица 4

Характеристики образцов поглотителя серии ХП, ХП-УЗ и ХП-СВ
Table 4. Characteristics of samples of the absorber of series ChA, ChA-US and ChA-VM

Наименование показателя	Значение показателя		
	среднее для образцов серии ХП	для образца ХП-УЗ	для образца ХП-СВ
Массовая доля водорастворимой сернокислой меди, %	13,0	14,1	19,8
Динамическая емкость по аммиаку, моль/дм ³	0,931	1,215	1,305
Динамическая емкость по сероводороду, моль/дм ³	1,163	0,743	1,237
Максимальный размер кристаллитов сульфата меди на поверхности гранул, мкм	9,57	10,60	18,00
Минимальный размер кристаллитов сульфата меди на поверхности гранул, мкм	0,32	0,70	0,25
Средний размер кристаллитов сульфата меди на поверхности гранул, мкм	4,95	5,65	9,13

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований выявлены основные факторы, влияющие на сорбционные свойства углеродного поглотителя аммиака и сероводорода: сырьевые материалы, используемые при получении углеродного носителя, характер пористой структуры углеродного носителя (ГАУ), способ получения пропиточного раствора сульфата меди (II) и метод пропитки носителя. Показано, что сорбционные свойства поглотителя связаны с формированием кристаллической фазы активной добавки, а именно с формой, размерами и ее составом. Прослеживается тенденция зависимости средних размеров кристаллитов активного компонента от характера пористой структуры углеродного носителя. Так, рост доли объема микропор и снижение доли мезопор в структуре ГАУ приводит к уменьшению средних размеров кристаллитов активной фазы, что и способствует увеличению динамической емкости поглотителя по аммиаку и сероводороду.

Установлено, что в зависимости от способа приготовления пропиточного раствора кристаллиты активной добавки на поверхности носителя имеют различную форму. Так, при получении пропиточного раствора сульфата меди (II) традиционным термическим способом закрепление активной

добавки на поверхности углеродной матрицы происходит в виде кристаллитов игольчатой формы, при использовании пропиточного раствора сульфата меди (II), полученного с применением ультразвука, на поверхности носителя активная добавка формируется в виде кристаллитов пластинчатой формы, что приводит к росту динамической емкости поглотителя по аммиаку на 30% за счет увеличения площади контакта с поглощаемым веществом.

Показано, что повышению динамических характеристик поглотителя способствует интенсификация процесса пропитки активированного угля пропиточным раствором, которая реализуется при использовании вибрационного смесителя. Применение такого способа позволило увеличить динамическую емкость поглотителя по аммиаку на 40%, по сероводороду – на 6%.

Работа выполнена с использованием научного оборудования НОЦ «Технологии сорбентов и катализаторов» и Центра «Наукоемких химических технологий и физико-химических исследований» ПНИПУ.

Материал получен в результате подготовки диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out using the scientific equipment of the Scientific and Educational Center “Technologies of Sorbents and Catalysts” and the Center for “Science-Intensive Chemical Technologies and Physical and Chemical Research” of PNIPU.

The material was obtained as a result of preparing a dissertation for the degree of candidate of technical sciences.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Мирзарахимов М.С., Искандаров Ж.Р., Хожиболаев Й.Ю.** Анализ влияния газовых выбросов на окружающую среду. *Наука, техника и образование*. 2020. № 2 (66). С. 5-9.
2. **Bagreev A.** Carbonaceous materials for gas phase desulfurization: role of surface heterogeneity. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2004. N 49. P. 817-821.
3. **Кошелев В.Е., Тарасов В.И.** Просто о непростом в применении средств защиты дыхания. Пермь: Стиль-МГ. 2007. 280 с.
4. **Фарберова Е.А., Тиньгаева Е.А., Кузьминых К.Г., Смирнов С.А.** Усовершенствование технологии получения углеродного хемпоглотителя аммиака. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 9. С. 117-123. DOI: 10.6060/ivkkt.20196209.5946.
5. **Bandosz T.J., Petit C.** On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds. *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 338. N 2. P. 329-345.
6. **Лейкин Ю.А., Мясоедов Б.Ф., Лосев В.В., Кириллов Е.А.** Модифицированные сорбенты для селективного извлечения аммиака и его производных. *Хим. физика*. 2007. Т. 25. № 10. С. 18-32.
7. **Самонин В.В., Зотов А.С., Спиридонова Е.А., Подвизников М.Л.** Влияние параметров газовой среды на эффективность работы химических поглотителей диоксида углерода. *Журн. прикл. химии*. 2016. Т. 90. № 1. С. 38-44. DOI: 10.1134/S1070427217010062.
8. **Спиридонова Е.А., Самонин В.В., Подвизников М.Л., Морозова В.Ю.** Получение и исследование модифицированного фуллеренами химического поглотителя аммиака на основе активного угля. *Журн. прикл. химии*. 2020. Т. 93. № 5. С. 683-690. DOI: 10.1134/S1070427220050092.
9. **Колоснецев С.Д., Соловей В.Н., Киселева В.Л., Спиридонова Е.А., Самонин В.В.** Влияние азот- и серосодержащих модифицирующих добавок на пористую структуру и сорбционные свойства углеродных адсорбентов. *Журн. прикл. химии*. 2015. Т. 88. № 3. С. 424-430. DOI: 10.1134/S1070427215030118.
10. **Oh J.-Y., You Y.-W., Park J., Hong J.-S.** Adsorption characteristics of benzene on resin-based activated carbon under humid conditions. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019. V. 71. N 8. P. 242-249. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.11.032.
11. **Глушанков К.В., Кобелева А.Р., Фарберова Е.А.** Влияние ультразвуковой обработки на свойства поглотителя аммиака, предназначенного для средств индивидуальной защиты органов дыхания. *Химия. Экология. Урбанистика. Матер. Всерос. науч.-практ. конф. молод. уч., асп., студ. и школ. (с междунар. уч.)*. Пермь: Изд-во ПНИПУ. 2017. С. 472-476.
1. **Mirzarakhimov M.S., Iskandarov Zh.R., Khozhibolaev I. Yu.** Analysis of the impact of gas emissions on the entire environment. *Nauka, Tekhnika Obrazovanie*. 2020. N 2 (66). P. 5-9 (in Russian)
2. **Bagreev A.** Carbonaceous materials for gas phase desulfurization: role of surface heterogeneity. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2004. N 49. P. 817-821.
3. **Koshelev V.E., Tarasov V.I.** Just about the difficult use of respiratory protection. Perm: Style-MG. 2007. 280 p. (in Russian).
4. **Farberova E.A., Tin'gaeva E.A., Kuz'minykh K.G., Smirnov S.A.** Improvement of the technology of obtaining carbon chemical absorber ammonia. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 9. P. 117-123 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196209.5946.
5. **Bandosz T.J., Petit C.** On the reactive adsorption of ammonia on activated carbons modified by impregnation with inorganic compounds. *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 338. N 2. P. 329-345.
6. **Leikin Yu.A., Myasoedov B.F., Losev V.V., Kirillov E.A.** Modified sorbents for the selective extraction of ammonia and its derivatives. *Khim. Fizika*. 2007. V. 25. N 10. P. 18-32 (in Russian).
7. **Samonin V.V., Zotov A.S., Spiridonova E.A., Podvyaznikov M.L.** Influence of gas medium parameters on the efficiency of carbon dioxide chemical absorbers. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2016. V. 90. N 1. P. 38-44 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427217010062.
8. **Spiridonova E.A., Samonin V.V., Podvyaznikov M.L., Morozova V.Yu.** Preparation and investigation of fullerene-modified chemical scavenger of ammonia based on active carbon. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2020. V. 93. N 5. P. 683-690 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427220050092.
9. **Kolosnetsev S.D., Solovey V.N., Kiseleva V.L., Spiridonova E.A., Samonin V.V.** Influence of nitrogen and sulfur-containing modifying additives on the porous structure and sorption properties of carbon adsorbents chemistry. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2015. V. 88. N 3. P. 424-430 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427215030118.
10. **Oh J.-Y., You Y.-W., Park J., Hong J.-S.** Adsorption characteristics of benzene on resin-based activated carbon under humid conditions. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019. V. 71. N 8. P. 242-249. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.11.032.
11. **Glushankov K.V., Kobeleva A.R., Farberova E.A.** The effect of ultrasound treatment on the properties of an ammonia absorber intended for personal respiratory protection equipment. *Khimiya. Ekologiya. Urbanistika. Materials of the All-Russian Scientific and Practical Conference of young scientists, graduate students, students and schoolchildren (with international participation)*. Perm: Izd-vo PNIPU. 2017. P. 472-476 (in Russian).

12. **Фарберова Е.А., Тиньгаева Е.А., Кобелева А.Р., Старостин А.Г., Глушанков К.В.** Поглотитель аммиака и сероводорода на основе активных углей и исследование его свойств. *Бутлеров. сообщ.* 2017. Т. 50. № 6. С. 41-47.
13. **Пыльчикова Ю.Ю., Кольцова О.В., Ершов М.А., Скворцов В.Г.** Синтез, строение и свойства новых биогенных препаратов на основе солей меди (II). Чебоксары: ЧГПУ им. И.Я. Яковлева. 2014. 106 с.
14. **Агеева С.В., Ксандров Н.В., Ожогина О.Р.** Модификация активного угля хлоридом меди (II) для увеличения его адсорбционной емкости по аммиаку. *Совр. пробл. науки и образов.* 2013. № 3. С. 446-447.
15. **Шинкарев В.В., Кувшинов Д.Г., Кувшинов Г.Г.** Прямое окисление H₂S на нановолокнистом углероде различной структуры. Влияние соотношения кислород/сероводород. *Изв. ВолГУ.* 2007. Т. 1. № 11. С. 59-62.
16. **Старцев А.Н.** Низкотемпературное каталитическое разложение сероводорода с получением водорода и двухатомной газообразной серы. *Кинетика и катализ.* 2016. Т. 57. № 4. С. 516-528. DOI: 10.1134/S002315841604011X.
17. **Драгунский А.В., Дударев В.И.** Электрохимическое нанесение меди на углеродные пористые материалы. *Изв. вузов. Прикл. химия и биотехн.* 2015. № 1. С. 55-59.
18. **Вассерман И.М.** Производство минеральных солей. Л.: Госхимиздат. 1962. 439 с.
19. **Линников О.Д.** Механизм формирования осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов. *Усп. химии.* 2014. Т. 83. № 4. С. 343-364. DOI: 10.1070/RC2014v083n04ABEH004399.
20. **Цуканова А.Н., Фарберова Е.А., Ходяшев Н.Б., Кузьминых К.Г., Казанцев А.Л., Лимонов Н.В.** Усовершенствование метода изготовления химического поглотителя аммиака и сероводорода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 66-72. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6270.
12. **Farberova E.A., Tingaeva E.A., Kobleva A.R., Starostin A.G., Glushankov K.V.** Ammonia and hydrogen sulfide absorber based on active coals and the study of its properties. *Butler. Soobshch.* 2017. V. 50. N 6. P. 41-47 (in Russian).
13. **Pylchikova Yu.Yu., Koltsova O.V., Ershov M.A., Skvortsov V.G.** Synthesis, structure and properties of new biogenic preparations based on copper (II) salts. Cheboksary: ChGPU named after I.Ya. Yakovlev. 2014. 106 p. (in Russian).
14. **Ageeva S.V., Ksandrov N.V., Ozhogina O.R.** Modification of active carbon with copper (II) chloride to increase its adsorption capacity for ammonia. *Sovremen. Probl. Nauki Obrazovan.* 2013. N 3. P. 446-447 (in Russian).
15. **Shinkarev V.V., Kuvshinov D.G., Kuvshinov G.G.** Direct oxidation of H₂S on nanofiber carbon of various structures. Effect of oxygen/hydrogen sulfide ratio. *Izv. VolGU.* 2007. V. 1. N 11. P. 59-62 (in Russian).
16. **Startsev A.N.** Low-temperature catalytic decomposition of hydrogen sulfide to produce hydrogen and diatomic sulfur gas. *Kinet. Katal.* 2016. V. 57. N 4. P. 516-528 (in Russian). DOI: 10.1134/S002315841604011X.
17. **Dragunskiy A.V., Dudarev V.I.** Electrochemical application of copper on carbon porous materials. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Priklad. Khim. Biotekhnol.* 2015. N 1. P. 55-59 (in Russian).
18. **Wasserman I.M.** Production of mineral salts. L.: Goskhimizdat. 1962. 439 p. (in Russian).
19. **Linnikov O.D.** Mechanism of sediment formation during spontaneous crystallization of salts from supersaturated aqueous solutions. *Usp. Khim.* 2014. V. 83. N 4. P. 343-364 (in Russian). DOI: 10.1070/RC2014v083n04ABEH004399.
20. **Tsukanova A.N., Farberova E.A., Khodyashev N.B., Kuzminykh K.G., Kazantsev A.L., Limonov N.V.** Improvement of the method of manufacturing a chemical absorber of ammonia and hydrogen sulfide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 3. P. 66-72 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6270.

Поступила в редакцию 27.10.2021
Принята к опубликованию 14.04.2022

Received 27.10.2021
Accepted 14.04.2022