

СРЕДНЕЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ

Ч. Ли
Г. К. Ивахнюк
Н. Ф. Федоров
М. А. Пименова



ЛАНЬ

E.LANBOOK.COM



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА •
• КРАСНОДАР •
2020

**Ч. ЛИ, Г. К. ИВАХНЮК,
Н. Ф. ФЕДОРОВ, М. А. ПИМЕНОВА**

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ

Учебное пособие



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
2020

УДК 66.0
ББК 35.63я723

О 75 Основы технологий производства химических компонентов систем жизнеобеспечения : учебное пособие для СПО / Ч. Ли, Г. К. Ивахнюк, Н. Ф. Федоров, М. А. Пименова. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 368 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-6434-0

В учебном пособии содержатся базовые сведения об основах технологий производства химических компонентов систем жизнеобеспечения и средств защиты органов дыхания.

Пособие предназначено для студентов СПО, обучающихся по профессиональным направлениям подготовки «Химические технологии», «Техносферная безопасность и природообустройство», «Прикладная геология, горное дело, нефтегазовое дело и геодезия», «Технологии материалов». Также может быть полезно специалистам, работающим в области техносферной безопасности.

УДК 66.0
ББК 35.63я723

Рецензенты:

В. А. ЛОВЧИКОВ — доктор химических наук, профессор Санкт-Петербургского университета государственной противопожарной службы МЧС России;

Е. В. ЗИНОВЬЕВ — доктор медицинских наук, профессор, научный сотрудник НИЛ (военной хирургии) НИЦ Военно-медицинской академии им. С. М. Кирова;

Г. И. СТРЕЛЬНИКОВА — кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры химии и материаловедения Военно-морского политехнического института ВУНЦ ВМФ «ВМА».

Обложка

Ю. В. ГРИГОРЬЕВА

© Издательство «Лань», 2020
© Коллектив авторов, 2020
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

*Выдающимся ученым и педагогам —
Евгению Владимировичу Алексеевскому
и Тихону Григорьевичу Плачену —
посвящается.*

*Благодарные ученики.
2014 г.*



ПРЕДИСЛОВИЕ

В основу пособия положен более чем 80-летний опыт исследований, практического применения описанных продуктов и процессов на их основе. Достоверность и объективность изложенных представлений проверена на практике и учитывает всю известную информацию из доступных научно-технических источников.

При составлении отдельных разделов были использованы опубликованные в открытой печати материалы док. техн. наук, проф. В. Б. Фенелонова, док. техн. наук, проф. Н. В. Кельцева, док. техн. наук, проф. В. М. Мухина, док. техн. наук, проф. В. Ф. Олонцева, канд. техн. наук В. П. Щербакова, док. техн. наук, проф. О. Э. Бабкина, а также канд. техн. наук, науч. сотрудника Т. А. Спиридовой.

Главная цель данного курса — пробудить у обучающихся интерес к выбранной специальности, убедить их в том, что технология сродни искусству и открывает большие возможности для творческой реализации приобретенных знаний и навыков.

Вместе с тем необходимо отметить, что полет творческой фантазии будущих специалистов должен ограничиваться всесторонним и критическим анализом возможных инженерных решений и последствий вмешательства в технологический процесс. То есть признавая за благо отсутствие сомнений в своих творческих возможностях и разумный авантюризм будущих исследователей и технологов, мы напоминаем, что все предлагаемое ими должно

базироваться на прочном научном фундаменте и разумном техническом риске.

Желаем успеха в вашей будущей профессиональной деятельности и надеемся, что вы, как и мы, к моменту окончания своей трудовой деятельности не пожалеете о выбранном вами профессиональном пути.

В заключение выражаем глубочайшую благодарность выпускнику Технологического института Михаилу Александровичу Андрееву и сотруднику Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС РФ, канд. техн. наук Лебедеву Андрею Юрьевичу, а также Евгении Геннадьевне Митюговой за высокопрофессиональную помощь при подготовке рукописи.

ЧАСТЬ I

ОСНОВЫ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ
И НАЗНАЧЕНИЯ СИСТЕМ
ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ



ГЛАВА 1

КЛАССИФИКАЦИЯ И СОСТАВ СИСТЕМ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ

1.1. МАССОБМЕН И ЭНЕРГООБМЕН ЧЕЛОВЕКА С ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДОЙ

В экстремальных условиях выполнения боевых и служебных задач (изолированность, высота, давление, лучистый теплообмен, ионизирующие излучения) человек находится в замкнутом герметичном отсеке или загрязненной атмосфере, будучи частично или полностью изолированным от природной среды. В этих случаях необходимо создавать искусственную атмосферу и соответствующие благоприятные условия для обеспечения нормального существования и работы человека. Эти условия необходимо поддерживать, как правило, длительно, обеспечивая веществами, потребляемыми человеком, и удаляя продукты его жизнедеятельности.

Как бортовые системы, так и коллективные и индивидуальные *средства защиты* (СЗ), которые решают эти же задачи, называются *системами жизнеобеспечения* (СЖО). Конкретные задачи и состав СЖО можно определить, рассмотрев массообмен и энергообмен человеческого организма с окружающей средой.

Человек в процессе жизнедеятельности потребляет:

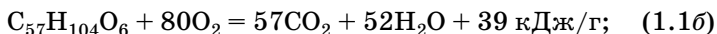
- кислород при дыхании;
- воду питьевую и воду, содержащуюся в продуктах питания;
- пищевые вещества, содержащиеся в продуктах питания: белки, жиры и углеводы.

В биохимических реакциях организма пищевые вещества окисляются кислородом, выделяя при этом энергию, необходимую для жизнедеятельности человека.

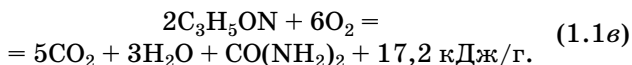
Например, в реакции окисления простейшего углевода глюкозы $C_6H_{12}O_6$ выделяется энергия $q = 17,2$ кДж на 1 г глюкозы:



в реакции окисления типичного жира (триолеина):



в реакции окисления типичного элемента белка (аланина):



Полученная энергия используется на работу внутренних органов (сердце, легкие), на механическую мышечную работу человека и в итоге переходит в тепло, которое организм выделяет в окружающую среду.

Продуктами реакций окисления являются углекислый газ и вода. При окислении белка аланина образуется также недоокисленное органическое вещество — мочевина $CO(NH_2)_2$; при окислении белков других типов — фосфаты и сульфаты. Эти вещества называются *шлаковыми веществами*.

Все продукты реакций (1.1), а также потребляемая человеком из внешней среды вода полностью выделяются организмом в окружающую среду:

- углекислый газ удаляется при дыхании;
- шлаковые вещества выводятся в виде жидких отходов жизнедеятельности — урины (т. е. мочи), и в виде твердых отходов (фекалий);
- часть воды выделяется, испаряясь через кожу и через легкие при дыхании.

Рассмотренный процесс описывает *массообмен* организма основными веществами с окружающей средой (рис. 1). В медицине этот процесс называется обменом веществ или метаболизмом.

Вода, образующаяся в реакциях (1.1), так называемая *метаболическая вода*, в организме суммируется с водой, потребляемой человеком из внешней среды, поэтому общее

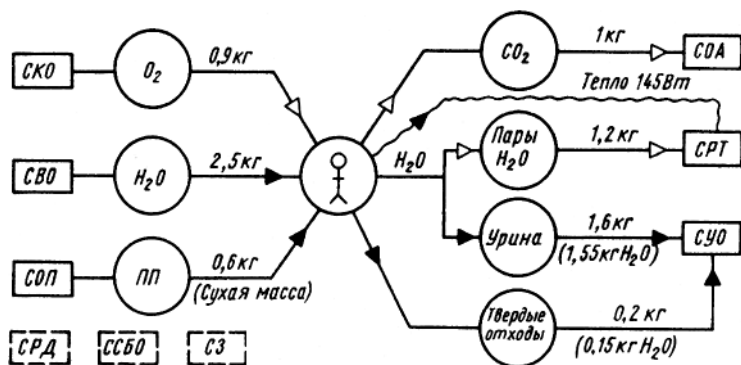


Рис. 1

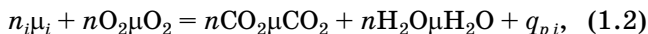
Массообмен и энергообмен организма человека с окружающей средой и состав СЖО:

СКО — система кислородообеспечения; СВО — система водообеспечения; СОП — средства обеспечения питанием; ПП — продукты питания; СОА — система очистки атмосферы; СРТ — средства регулирования температуры и влажности воздуха; СУО — система удаления отходов; СРД — средства регулирования давления в отсеке; ССВО — средства санитарно-бытового обеспечения; СЗ — средства индивидуальной защиты.

количество выделяемой воды всегда соответственно больше общего количества потребляемой человеком воды с питьем и питанием. Тем не менее, общее суточное количество всех выделяемых человеком веществ равно их потреблению, как это и должно следовать из массового баланса реакций (1.1).

Количество потребляемых и выделяемых человеком веществ находится в прямой связи с энерготратами организма в процессе жизнедеятельности, как это следует из стехиометрических, энергомассовых балансов реакций (1.1). Например, из таблицы 1, где приведены опытные данные, следует, что количество потребляемого в час кислорода прямо пропорционально энерготратам организма при различных физических нагрузках.

Брутто-реакция человеческого метаболизма такова:



где n — количество молей вещества, участвующих в реакции; μ — масса моля в г, индекс i обозначает пищевое

Таблица 1

Зависимость энерготрат человека и потребления им кислорода от физической нагрузки

Физическое состояние человека или вид деятельности	Энерготраты, Вт	Потребление кислорода, л/ч
Покой	85–100	15–18
Очень легкая работа	100–175	18–30
Легкая работа	175–350	30–60
Средняя работа	350–520	60–90
Тяжелая работа	520–700	90–100

вещество; $q_{pi} = q_i n_i \mu_i$ — тепловой эффект реакции; q_i — удельная калорийность вещества в реакциях (1.1).

Из равенства (1.2) можно определить удельные расходы веществ на получение единицы энергии:

- удельный расход кислорода $k_{O_2} = n_{O_2} \mu_{O_2} / q_{pi}$;
- удельный расход пищевого вещества $k_i = n_i \mu_i / q_{pi} = 1/q_i$;
- удельное выделение метаболической воды на 1 г пищевого вещества $k_{H_2O} = n_{H_2O} \mu_{H_2O} / (n_i \mu_i)$.

Объем углекислого газа V_{CO_2} , выделившегося на 1 л потребленного кислорода, определится отношением числа молей этих газов, участвующих в реакциях (1.1):

$$k_d = \frac{V_{CO_2}}{V_{O_2}} = \frac{n_{CO_2}}{n_{O_2}}. \quad (1.3)$$

Эта величина называется *дыхательным коэффициентом*.

Очевидно, если энерготраты организма составляют Q , то расход веществ — кислорода m_{O_2} , пищевых веществ m_i , г/с, — будет пропорционален энерготратам:

$$m_{O_2} = k_{O_2} Q = \frac{n_{O_2} \mu_{O_2} Q}{q_{pi}}; \quad m_i = k_i Q. \quad (1.4)$$

Расчетом по стехиометрическим соотношениям можно убедиться, что удельное потребление и выделение веществ на получение единицы энергии существенно зависит от типа пищевого вещества и, следовательно, от химического состава рациона питания человека (табл. 2).

Таблица 2

Удельный расход и выделение веществ в реакциях окисления

Вид пищевого вещества	Масса моля μ, г	Расход пищевого вещества $k_i \cdot 10^2$, г/кДж	Расход кисло- рода $k_{O_2} \cdot 10^2$, г/кДж	Дыхатель- ный коэф- фициент k_d	Выход метаболической воды k_{H_2O} , г на 1 г пищи
Углеводы (глюкоза)	180	5,83	6,1	1,00	0,60
Жиры (триолеин)	884	2,56	7,2	0,71	1,07
Белки (аланин)	71	5,83	7,9	0,83	0,41
Рацион пита- ния с составом 4:1:1 (углеводы: жиры:белки)	—	4,78	6,6	0,84	0,64

На основе медицинских исследований норма энерго-
трат при работе в обитаемом гермоотсеке составляет в сред-
нем около 140–150 Вт. Рекомендуемый рацион полноцен-
ного питания должен включать углеводы, жиры и белки в
примерном соотношении по массе 4:1:1.

Отсюда можно определить среднее потребление и вы-
деление веществ для данного рациона. В частности, удель-
ный расход пищевых веществ $k_i = 4,78 \cdot 10^{-2}$ г/кДж; удель-
ный расход кислорода $k_{O_2} = 4,65 \cdot 10^{-2}$ л/кДж, что близко
к опытным данным (около $5 \cdot 10^{-2}$ л/кДж по таблице 2).

Подставив эти величины в формулы (1.4), определим
расход пищевых веществ (600 г) и кислорода (830 г) на
одного человека в сутки. Везде в дальнейшем нормы рас-
хода веществ даны на одного человека, а объемы газов —
при нормальных условиях. *Выделение метаболической*
воды составит около 390 г, *выделение углекислого газа* —
960 г. Для проектных расчетов обычно принимают округ-
ленные нормы: потребление кислорода 0,9 кг/сут, выде-
ление углекислого газа 1,0 кг/сут.

Дыхательный коэффициент (1.3), являясь важной ха-
рактеристикой газообмена человека, показывает, как рас-

пределяется потребленный кислород между продуктами реакций обмена веществ: углекислым газом и метаболической водой. Полученная величина $k_d = 0,84$ (табл. 2) означает, что 84% потребленного кислорода выделяется в атмосферу с углекислым газом, а остальные 16% связываются в метаболической воде. Это распределение имеет значение при создании замкнутых СЖО с регенерацией кислорода из углекислого газа.

Вода составляет до 65% массы тела человека и служит в организме основой для образования электролитов, в которых протекают биохимические реакции (1.1). Потери воды до 2–3% от массы тела вызывают снижение работоспособности, до 10% — опасны для жизни. Необходимое потребление воды определяется ее потерями из организма.

Выделяясь из организма, вода выполняет две основные функции:

- выведение из организма шлаковых веществ — например, в виде мочевины по реакции (1.16);
- отвод в окружающую среду части общего тепловыделения организма путем испарения.

По медицинским нормам количество воды, выделяющейся с уриной, составляет до 1,5–1,6 л/сут; при этом вода содержит около 50 г примесей (мочевины, солей и т. п.). Количество воды в твердых отходах составляет до 0,15 л/сут; сухая масса веществ — около 0,05 кг/сут.

Количество воды, испаряющейся через кожу и легкие, зависит от условий энергетического баланса организма с окружающей средой. Энергия Q , генерируемая в организме, переходит в тепло, которое должно быть отведено в окружающую среду. Тепло передается в среду двумя основными путями:

- радиационным теплообменом и конвективным теплообменом, которые осуществляются под действием разности температур кожи t_k и окружающей среды t_{cp} (обозначим эту составляющую Q_T);
- тепломассообменом при испарении воды под действием разности парциальных давлений паров воды над поверхностью кожи p_k и в окружающем воздухе p_{cp} (обозначим эту составляющую $Q_{и}$; $Q_{и} = m_{и}r$, где $m_{и}$ —

скорость испарения воды, кг/ч; r — теплота парообразования воды, $r = 2430$ кДж/кг).

Если не вдаваться в детали механизмов теплообмена, энергетический баланс организма упрощенно можно записать так:

$$Q = Q_t + Q_{\text{и}} \quad \text{или} \quad Q = F[\alpha(t_{\text{к}} - t_{\text{ср}}) + r\beta(p_{\text{к}} - p_{\text{ср}})], \quad (1.5)$$

где F — поверхность тела человека, участвующая в теплообмене; α и β — коэффициенты, характеризующие соответственно интенсивность процесса теплообмена с окружающей средой и процесса массообмена при испарении воды; α и β зависят от скорости движения воздуха у поверхности тела U (приблизительно пропорциональны $U^{0,5}$); $p_{\text{к}}$ — давление насыщенных паров воды над поверхностью кожи, зависящее только от температуры кожи $t_{\text{к}}$.

Температура кожи человека в норме $t_{\text{к}} = 32\text{--}34^\circ\text{C}$. При нормальных, комнатных температурах среды $t_{\text{ср}}$, когда разность $(t_{\text{к}} - t_{\text{ср}})$ достаточно велика, основная часть тепловыделения (до 80%) передается в окружающую среду первой составляющей, т. е. теплообменом.

Доля тепла, передаваемого испарением воды, составляет при этом около 20%. Для принятой нормы тепловыделения человека ($Q = 140\text{--}150$ Вт) это дает расход испаряемой воды $m_{\text{и}} = 0,2Q/r$ около 50 г/ч, что и принимается за норму влаговыделения человека в атмосферу при работе в гермоотсеке.

При более высоких температурах окружающей среды, когда разность $(t_{\text{к}} - t_{\text{ср}})$ стремится к нулю, единственным путем теплоотдачи становится испарение воды; при этом расход ее резко возрастает за счет повышения давления паров воды над кожей $p_{\text{к}}$. Чем больше физическая нагрузка и уровень энерготрат человека, тем раньше включается этот резервный механизм теплоотдачи в организме человека (рис. 2). В итоге количество воды, выделяемой человеком в сутки, составит 1,20 кг (пары) + 1,55 кг (вода в моче) + 0,15 кг (вода в твердых отходах) = 2,90 кг. Вычитая отсюда количество метаболической воды, образовавшейся в организме (0,40 кг), получим величину необходимого суточного потребления воды — 2,5 кг. Рацион

питания из натуральных продуктов содержит обычно около 0,5 кг воды (на 0,6 кг сухой массы пищевых веществ); оставшаяся часть воды (2 кг) должна потребляться при питье.

Итоги проведенного рассмотрения сведены в таблице 3, которая дает нормы потребления и выделения веществ человеком для расчета и проектирования систем жизнеобеспечения экипажей обитаемых гермообъектов.

Помимо указанных веществ человек выделяет через кожу и легкие большое число органических и неорганических газовых веществ в очень небольших количествах, например, окись углерода CO — до 180 мг/сут.

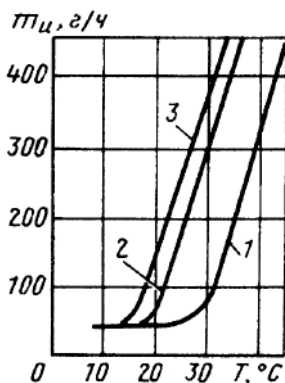


Рис. 2

Зависимость скорости испарения воды $m_{и}$ через кожу и легкие от температуры окружающей среды T , °C и энерготрат организма Q :

1 — $Q = 115$ Вт; 2 — $Q = 225$ Вт;
3 — $Q = 325$ Вт.

Таблица 3

Баланс массообмена человека с окружающей средой
(норма энерготрат 145 Вт)

Потребляемые вещества		Удельная масса, кг/чел.-сут	Выделение вещества	Удельная масса, кг/чел.-сут
Кислород		0,9	Углекислый газ	1,00
Вода	питьевая	2,0	Пары воды	1,20
	в продуктах питания	0,5	Урина:	
Продукты питания (сухая масса пищевых веществ)		0,6	вода	1,55
			примеси	0,05
			Твердые отходы:	
			вода	0,15
			сухая масса	0,05
Итого		4,0	Итого	4,00

Однако эти вещества являются токсичными, и при накоплении в атмосфере замкнутого отсека могут привести к отравлению — их называют вредными микропримесями. Их источниками могут быть также оборудование, неметаллические и полимерные материалы, находящиеся в обитаемом отсеке. Сбор и изоляция этих газовыделений также должны входить в задачи СЖО.

1.2. УСЛОВИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, НОРМИРУЕМЫЕ СИСТЕМАМИ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ

В результате эволюции организм человека приспособлен к вполне определенным условиям внешней среды.

Наиболее благоприятными параметрами внешней среды, обеспечивающими нормальную жизнедеятельность, высокую работоспособность и хорошее самочувствие человека, являются номиналы наземных условий:

- общее давление атмосферы $P = 1013$ гПа;
- атмосфера азотно-кислородная (воздух) с объемным содержанием кислорода $\varphi_{O_2} = 21\%$ (соответствует парциальному давлению кислорода $p_{O_2} = \varphi_{O_2} P = 212$ гПа);
- объемное содержание углекислого газа $\varphi_{CO_2} = 0,03\%$ (парциальное давление $p_{CO_2} = \varphi_{CO_2} P = 0,3$ гПа);
- температура внешней среды 20°C ;
- относительная влажность воздуха $\varphi = 30\text{--}40\%$;
- скорость циркуляции окружающего воздуха $0,1\text{--}0,2$ м/с.

Биологическое значение параметров внешней среды заключается в том, что они определяют скорости процессов обмена организма с окружающей средой теплом и теми веществами, которые были рассмотрены в предыдущем разделе.

Так, поступление кислорода в организм осуществляется циркуляцией воздуха через легкие при дыхании (легочная вентиляция) и затем диффузией кислорода в кровь, проходящую через альвеолы легких. Скорость процесса m'_{O_2} пропорциональна средней разности парциальных дав-

лений кислорода в наружном воздухе p_{O_2} и в крови легких p'_{O_2} :

$$m'_{O_2} = \beta_{\text{дых}} (p_{O_2} - p'_{O_2}), \quad (1.6)$$

где $\beta_{\text{дых}}$ — условный суммарный коэффициент, характеризующий интенсивность массопереноса кислорода из воздуха в кровь и зависящий от интенсивности легочной вентиляции (т. е. частоты вдохов в минуту), а также от скорости циркуляции крови через легкие.

Очевидно, что для обеспечения нормальной жизнедеятельности скорость поступления кислорода в организм m'_{O_2} должна быть равна его расходу в организме m_{O_2} , т. е.

$$m_{O_2} = m'_{O_2} = \beta_{\text{дых}} (p_{O_2} - p'_{O_2}). \quad (1.6a)$$

Аналогично скорость выведения углекислого газа m'_{CO_2} должна быть равна скорости его образования в организме m_{CO_2} , т. е.

$$m_{CO_2} = m'_{CO_2} = \beta_{\text{дых}} (p_{CO_2} - p'_{CO_2}), \quad (1.6б)$$

где p'_{CO_2} , p_{CO_2} — парциальные давления CO_2 соответственно в крови и воздухе.

Невыполнение этих условий баланса массообмена может вызвать кислородное голодание организма — гипоксию (при $m'_{O_2} < m_{O_2}$) либо, наоборот, явление кислородного отравления — гипероксию ($m'_{O_2} > m_{O_2}$).

При нарушении условия (1.6б) наступает отравление организма углекислым газом вследствие его накопления в крови.

Энергетический баланс организма (формула (1.5)) предполагает равенство скорости образования тепла Q в организме и скорости отвода тепла в окружающую среду ($Q_t + Q_n$). При этом скорость отвода тепла также зависит от разности параметров организма (температуры кожи t_k , давления насыщенных паров воды при этой температуре кожи $p_k = f(t_k)$) и параметров окружающей среды (температуры воздуха t_{cp} , давления паров воды в воздухе p_{cp} , скорости движения воздуха U).

Нарушение баланса (1.5) приводит к перегреву или переохлаждению организма.

В организме существуют регулирующие биологические механизмы, которые поддерживают внутренние физиологические параметры организма постоянными:

- парциальное давление кислорода в крови на выходе ее из легких $p'_{O_2} \approx 120$ гПа, углекислого газа — $p'_{CO_2} \approx 55$ гПа;
- температуру внутренних органов 37°C .

Поэтому причиной нарушения балансов при определенном уровне энерготрат человека (Q , m_{O_2} , m_{CO_2} постоянны) могут явиться только колебания параметров внешней среды.

Если эти параметры существенно отклоняются от номиналов земных условий, нарушая балансы (1.5), (1.6), то организм отвечает на это компенсирующими приспособительными реакциями таким образом, чтобы восстановить нарушенные балансы массо- и теплообмена при сохранении внутренних физиологических параметров постоянными.

На указанные приспособительные реакции организм расходует определенную дополнительную энергию (работу легких, сердечно-сосудистой системы) и дополнительное количество веществ. Эти затраты тем больше, чем дальше отклоняются внешние условия от некоторых средних оптимальных значений (рис. 3).

Значения параметров внешней среды, при которых организм затрачивает минимум энергии на поддержание балансов массо- и энергообмена, называются *комфортными*

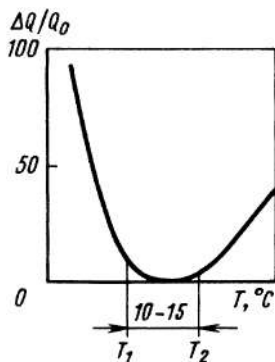


Рис. 3

Зависимость дополнительных затрат энергии организмом ΔQ от температурных условий внешней среды:

$T < T_1$ — зона переохлаждения; $T > T_2$ — зона перегрева; $T_1 < T < T_2$ — зона теплового нейтралитета ($T_2 - T_1 \approx 10-15^\circ\text{C}$); Q_0 — минимальные энерготраты человека без физической нагрузки.

условиями. В этих условиях человек не ощущает неблагоприятных воздействий со стороны внешней среды (холода или жары, духоты, сухости), работоспособность его при этом максимальна.

Очевидно, что определенному уровню энерготрат человека (и, следовательно, расхода веществ) по балансным уравнениям (1.5), (1.6) должны соответствовать определенные комфортные условия внешней среды. Для принятой нормы энерготрат человека при работе в обитаемом отсеке (145 Вт) идеальные комфортные условия близки к номиналам наземных условий, приведенным в начале раздела. Однако при определении норм условий окружающей среды для обеспечения жизнедеятельности в замкнутых гермообъемах или в СЗ исходят из следующих двух соображений:

- параметры атмосферы могут поддерживаться техническими средствами только с определенной ограниченной степенью точности; при этом чем меньше требуемый диапазон колебаний параметра, тем сложнее и тяжелее должна быть система, поддерживающая этот параметр;
- в то же время в определенном диапазоне изменения внешних условий организм человека мало реагирует на их отклонение от идеальных комфортных значений; при этом работоспособность и самочувствие человека сохраняются достаточно высокими.

В связи с этим нормы условий окружающей среды устанавливаются на основе специальных медицинских исследований с учетом задач и длительности их исполнения. Нормы, приведенные в таблице 4, рассчитаны на продолжительность до нескольких месяцев.

Парциальное давление паров воды p в таблице задано в виде относительной влажности воздуха $\varphi = p/p_s(t)$, где $p_s(t)$ — максимально возможное давление паров воды в воздухе при данной температуре t , т. е. давление насыщенных паров, выше которого начинается конденсация паров воды.

На короткие промежутки времени допускается выход параметров за нормированные диапазоны по техническим

Таблица 4

**Нормы условий окружающей среды в обитаемом отсеке
(атмосфера азотно-кислородная — воздух)**

№ п/п	Параметр среды	Допустимый диа- пазон изменения
1	Общее давление атмосферы, гПа	770–1270
2	Парциальное давление кислорода, гПа	180–320
3	Парциальное давление углекислого газа, гПа	Не более 10
4	Температура воздуха, °С	22–28
5	Относительная влажность воздуха, %	30–70
6	Скорость циркуляции воздуха, м/с	0,1–0,4

причинам при работе СЖО, например: понижение парциального давления кислорода до 150–160 гПа (на время порядка суток); повышение парциального давления углекислого газа до 20 гПа и температура воздуха в диапазоне 10–35°С (не более нескольких часов).

1.3. СОСТАВ И НАЗНАЧЕНИЕ СИСТЕМ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ

Рассмотренный массообмен человека с окружающей средой определяет основные задачи систем жизнеобеспечения, их состав и назначение (рис. 1).

Система кислородообеспечения (СКО) должна обеспечивать подачу в атмосферу обитаемого отсека кислорода в количестве 0,9 кг/сут (на одного человека) и поддерживать парциальное давление кислорода в заданном диапазоне значений (180–320 гПа).

Система очистки атмосферы (СОА) должна обеспечивать сбор и удаление из атмосферы углекислого газа в количестве 1,0 кг/сут, поддерживать его парциальное давление на уровне не более 10 гПа, а также обеспечивать очистку атмосферы от вредных микропримесей, выделяемых человеком и оборудованием.

Эти две системы часто функционально объединяются в одну — **систему обеспечения газового состава атмосферы (СОГС).**

Система водообеспечения (СВО) должна обеспечивать экипаж питьевой водой в количестве 2,5 кг/чел.-сут; в случае использования натуральных продуктов питания, содержащих воду (до 0,5 кг/сут), норма питьевой воды уменьшается до 2 кг/чел.-сут.

Система питания экипажа (СОП) должна обеспечивать космонавта полноценным питанием, с рационом, содержащим белки, жиры и углеводы в массовом соотношении около 1:1:4 и с общей калорийностью до 12500 кДж/чел.-сут.

Средства регулирования температуры и влажности атмосферы (СРТ) вместе с **общей системой терморегулирования (СТР)** должны осуществлять: отвод из отсека тепла, выделяемого человеком (~ 145 Вт/чел.), удаление из атмосферы паров воды, выделяемых человеком (50 г/чел.-ч), а также поддерживать заданную температуру (18–22°C), относительную влажность ($\varphi = 30\text{--}70\%$) и циркуляцию воздуха (0,1–0,4 м/с).

Средства удаления отходов (СУО) должны обеспечивать сбор и изоляцию от атмосферы жидких (урины) и твердых продуктов жизнедеятельности.

Средства регулирования давления (СРД) должны поддерживать общее давление атмосферы 770–1270 гПа, осуществлять контроль герметичности отсека и компенсацию утечек воздуха из отсека.

Указанные системы составляют комплекс СЖО, обеспечивающий непосредственные физиологические нужды человека, находящегося в замкнутом отсеке.

Помимо этих систем в состав комплекса СЖО входят также следующие средства.

Средства санитарно-бытового обеспечения (ССБО), предназначенные для личной гигиены экипажа (умывание, душ) и удовлетворения бытовых нужд: одежда, спальные принадлежности, предметы для санитарной уборки отсеков.

Средства индивидуальной защиты экипажа (СЗ): аварийно-спасательные скафандры и дыхательные маски,

обеспечивающие защиту экипажа в аварийных ситуациях — при разгерметизации отсека, возникновении пожара и т. п.; скафандры для обеспечения выхода и работы человека вне отсека.

Средства медико-биологического обеспечения, включающие приборы для медицинского контроля состояния экипажа, тренажеры для физической тренировки экипажа, медикаменты.

К наиболее важным и технически сложным СОЖ следует отнести системы обеспечения газового состава (СОГС), которые предназначены для снабжения кислородом (в среднем около 25 л/ч на одного человека), очистка атмосферы от выделяемого углекислого газа (около 20 л/ч) и поддержание парциальных давлений этих газов в атмосфере обитаемого отсека в заданных пределах (кислорода 180–320 гПа, углекислого газа — не более 10 гПа) при колебаниях потребления O_2 и выделения CO_2 в зависимости от энергозатрат организма.

Кроме того, в общие задачи СОГС входит очистка воздуха от вредных микропримесей, пыли, бактериальной флоры.

Источниками вредных микропримесей в замкнутом отсеке могут быть человек (выделение через кожу и легкие), отходы жизнедеятельности человека в емкостях-сборниках, неметаллические материалы и покрытия (полимеры, клеи, лаки), микроутечки рабочих тел из бортовых систем. По массе количество микропримесей, поступающих в атмосферу невелико — от 0,01 до 1,00 г/сут. Однако многие из этих веществ (их всего до ста наименований) могут стать токсичными, т. е. привести к отравлению организма при накоплении их в атмосфере.

Часть вредных микропримесей хорошо растворяется в воде (жирные кислоты, аммиак) и удаляется из атмосферы при ее осушке; часть примесей удаляется при очистке атмосферы от углекислого газа. Тем не менее, при длительном пребывании человека в замкнутом пространстве необходимы специальные средства очистки атмосферы от вредных микропримесей — адсорбционная очистка или каталитическое окисление. Предельно допустимые

концентрации микропримесей и возможные способы их удаления из атмосферы даны в таблице 5.

Очистка воздуха от пыли и частично от бактериальной микрофлоры производится путем фильтрации воздуха отсека. Допустимые нормы содержания пылевых частиц в воздухе отсека составляют не более $0,1 \text{ мг/м}^3$, бактерий — не более 1000 мг/м^3 .

Данные таблицы 5 и все вышеизложенное убеждают в невозможности эксплуатации СОЖ без применения в них различных сорбентов, катализаторов и химических источников кислорода.

Таблица 5

**Предельно допустимые концентрации (ПДК)
вредных микропримесей в атмосфере гермообъемов
и способы их удаления**

Наименование вещества	ПДК, мг/м^3	Тип фильтра
Оксид углерода	5,0–10,0*	КО**
Альдегиды	1,0	АУ***
Жирные кислоты (уксусная кислота)	2,0–5,0	АУ
Кетоны (ацетон)	4,0	АУ
Амины (аммиак)	5,0	АУ
Углеводороды (суммарное содержание по углероду)	10,0–86,0	КО
Оксиды азота	1,0	АУ
Сероводород	1,0	АУ
Метан, в процентах по объему	0,5	КО
Меркаптаны	0,2–2,0	КО
Индол, скатол	0,5	АУ

Примечания. *Верхний предел допустимой концентрации относится к кратковременным пребываниям (продолжительностью 10–15 сут). **Требуется каталитический окислитель, например, гопкалит.

***Поглощение активированным углем.



ГЛАВА 2

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

2.1.

КРАТКАЯ ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Свойства древесного угля поглощать растворенные вещества, пары и газы были известны еще в XV в. Уголь применялся для продления сроков хранения мяса, дичи, очистки воды. Но его применение носило неосознанный характер. В 1773 г. Карл Шееле и Фонтана обнаружили способность древесных углей поглощать газы и пары. Они предложили устройство, обеспечивающее очистку воздуха, вдыхаемого человеком, от дурных запахов, т. е. прототип современного противогаза. Более 130 лет надобности в использовании этого устройства не возникало.

Сознательное применение древесного угля следует отнести к тому времени, когда его стали направленно использовать для поглощения красящих веществ, получения кристаллической винной кислоты, осветления сахарных сиропов. Основы этих процессов были заложены в работах, выполненных в 1790–1792 гг. химиком-фармацевтом Товием Ловицем, впоследствии академиком Российской Академии наук. Изучая закономерности очистки винной кислоты древесным углем, Ловиц обосновал требования к условиям применения, свойствам и способам получения древесного угля. На основе его рекомендаций в 1792 г. на Петербургском винном заводе было создано производство древесного угля, который использовался для улучшения вино-водочной продукции и поставлялся на флот для очистки питьевой воды и консервации мяса.

В 1794 г. в Великобритании древесный уголь был использован в сахарной промышленности для осветления сиропов, а в 1812 г. там же был выдан первый патент на очистку сахарных сиропов углем. К 1808 г. относится и использование угля для осветления сахарных сиропов во Франции.

Процесс получения древесного угля заключался в термической обработке угля — сырца, полученного из мягких пород древесины (липы), при температуре красного каления (650–700°C) в вертикальных или горизонтальных ретортах. Полученный древесный уголь дробился до частиц размером 3–7 мм, используемых в винокурении, и пыли размером в 80–90 мкм для сахарной промышленности. Такие угли использовались до 1812 г. и впоследствии были вытеснены из сахарной промышленности костяным углем, предложенным Фигье. Последний представлял собой термически обработанные трубчатые кости крупных животных и содержал углерода 10–12% (масс.) и 75–80% (масс.) фосфорнокислых солей. Помимо более высокой активности в этих процессах, к достоинствам костяного угля относилась возможность его многократной реакции.

В 1850 г. был предложен способ получения осветляющего угля из опилок, обработанных карбонатом магния, и из торфа в атмосфере водяного пара, но получаемый уголь не выдерживал конкуренции с костяным углем.

Основы современного промышленного производства осветляющих углей были заложены двумя патентами, выданными Р. В. Острейко в 1900–1901 гг. По первому уголь рекомендовалось получать путем термообработки растительного сырья, подвергнутого пропитке хлоридами металлов, по второму обработкой древесного угля, нагретого до слабо красного каления диоксидом углерода и водяным паром. В 1909 г. на химзаводе в Ратиборе (Силезия) по патенту Острейко была выпущена первая промышленная партия порошкообразных углей. В 1911 г. там же был организован выпуск двух торговых марок углей «Норит» и «Пурит» из торфа, обработанного водяным паром и диоксидом углерода.

Производство углей методом химического активирования из древесных опилок, пропитанных хлористым цинком, впервые было осуществлено в 1914 г. на Австрийском объединении химических и металлургических заводов и в 1915 г. на фабрике красителей Байера.

Реализованные в промышленном производстве способы повышения активности древесного угля, способствовали увеличению его применения в сахарной и других отраслях промышленности и постепенному вытеснению костяного угля.

Применение в Первой мировой войне отравляющих веществ и высокая их эффективность в полевых условиях стимулировали интерес к возможности использования углей в составе средств противохимической защиты. Организованные для решения этих задач военно-химические лаборатории разрабатывали различные способы защиты, но наиболее эффективным и универсальным средством оказался противогаз, в котором Н. Д. Зелинским было предложено использовать активированный уголь (АУ). Под активированием проф. Зелинский понимал приемы обработки углей-сырцов из различных исходных углеродсодержащих материалов, повышающие его защитные свойства по отравляющим веществам.

Стимулированный потребностями вооруженных сил в средствах защиты поиск новых видов сырья и приемов активирования способствовал переориентации действующих и созданию новых производств по получению АУ. С этого времени, можно считать, началось зарождение производства активированных углей как самостоятельной отрасли химической промышленности. Существенно усложняли решение этой проблемы отсутствие ясных представлений о механизме поглощения газов и паров отравляющих веществ углем, зависимость защитных характеристик АУ от вида исходного сырья, приемов и способов направленного воздействия в процессе его переработки на их повышение. Производимые в тот период времени в промышленном производстве угли характеризовались хлороемкостью в пределах 4–8% (масс.) и временем защитного действия по хлорпикрину не более 2 мин. К окончанию войны эти по-

казатели для промышленных образцов лучших АУ достигали соответственно 45–50% (масс.) и 34–42 мин.

В России производство АУ для снаряжения противогазов было организовано в Петрограде, Москве и Рославле. Для их получения использовался в основном неактивированный уголь из древесины березы, заменивший уголь-сырец из липы. Последний из-за меньшей плотности обладал пониженной прочностью и сильно пылил после активирования. В Петрограде эти производства были организованы на базе газового; костеобжигательного; патронного и казенного складов угольного завода. В Москве — на казенном винном складе и газовом заводе, в Рославле — на казенном винном складе.

Уголь производился в вертикальных ретортах, а активирование осуществлялось водяным паром.

Тот факт, что с момента использования немцами в 1915 г. отравляющих веществ уже к 24 ноября 1915 г. в царской России было выпущено 50 тыс. противогазов, а к концу 1916 г. 11 185 750 шт., может служить подтверждением высокого уровня организации средств противохимической защиты. Аналогичным образом была решена проблема с производством противогазов в США после вступления в войну и в Англии, которые обеспечили их поставки и во Францию.

В США после вступления в войну 6 апреля 1917 г. уже в мае 1917 г. было организовано производство противогазов в корпорации «Электрокомпания ламп накаливания и Угольная компания». Первоначально при получении АУ ориентировались на уголь-сырец из бука, который впоследствии из-за недостаточного времени защитного действия был заменен углем-сырцом из скорлупы кокосового ореха. В качестве активирующего агента первоначально использовался воздух, который в дальнейшем был заменен водяным паром.

Защитные характеристики АУ, использовавшихся в средствах противохимической защиты в период Первой мировой войны, приведены в таблице 6.

В России производство АУ и противогазов существовало вплоть до заключения Брестского мира в 1918 г.

Таблица 6

Защитные характеристики активированных углей

Страна	Год	Сырье	Δ , г/см ³	$\theta_{\text{хлорпикрин}}$, мин
США	1917	Скорлупа кокосового ореха	0,6	18
	1917	Скорлупа кокосового ореха	0,6	34
Англия	1917–1918	Скорлупа орехов и фруктов	0,54	16
		Древесина	0,27	6
Франция	1918	Древесина	0,25	2–3
Германия	1917	Древесина	0,23	32
	1918	Древесина	0,24	42

Примечания. Δ — насыпная плотность; θ — время защитного действия.

В 1926–1934 гг. был возобновлен выпуск АУ различных марок.

Первый выпуск АУ был осуществлен на Московском газовом заводе, открытом после реконструкции. Последняя заключалась в установке нового оборудования для предварительного дробления угля-сырца. Выпускались 3 марки углей:

- БАУ, зернением до 3,5 мм;
- ОС — осветляющий марок А (нейтральный), Б (кислый) и В (нейтральный);
- ТАУ — торфяной в виде зерна и порошка.

В 1926 г. в системе комбината № 12 в г. Электросталь (Московская обл.) был построен завод (ЭКМЗ) по выпуску гопкалита, активированного угля (березового), химических поглотителей и снаряжению средств противохимической защиты. Позднее в 1930 г. березовый уголь в противогазах был заменен на уголь-катализатор на основе торфяного АУ.

В 1930 г. в Калинин был построен комбинат Минобороны, на который возлагалась организация научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по разработке способов получения АУ на основе плотного растительного сырья: скорлупы лесного и кедрового ореха,

косточек сливы, персика и абрикоса. Там был организован выпуск угля из косточек различных плодов, обладающего высоким временем защитного действия по всем отравляющим веществам.

В 1932 г. в пригороде Перми (г. Закамск) на базе завода им. Кирова Министерства боеприпасов было организовано производство по выжигу угля для получения черных порохов. К 1934 г. были пущены первые четыре печи первого блока, предварительное отделение, отделение окончательного дробления и размола, аппаратное и газогенераторное отделение. Монтаж оборудования фирмы «Дессау» производился немецкими специалистами. Проектная мощность составляла 1600 т/год БАУ. Вследствие низкой защитной мощности БАУ он стал использоваться для производства осветляющих углей марок А и Б. С 1935 г. на заводе началось производство угля на основе косточек плодов и к 1936 г. были запущены еще четыре печи, что позволило вывести I блок на полную мощность. В 1938 г. были запущены печи II блока и завод начал выпускать следующие марки углей:

- косточковый активированный уголь марки КАУ;
- косточковый уголь, хлорцинковой активации марки КУЦ;
- активированный уголь для йодной промышленности БАУ;
- осветляющие угли марок А и Б;
- активированные угли для элементной промышленности.

В 1938 г. с участием французской фирмы «Общество по изысканию нефтеносных земель» (СРЕП) в г. Дзержинск (Нижегородская обл.) был построен комбинат № 8 (ПО «Заря») по выпуску гранулированных углей марок:

- АГ — антрацит гранулированный;
- АР-3 — рекуперационный уголь;
- БАЦ — березовый уголь;
- ОС — осветляющий уголь.

В последующем выпуск осветляющих углей на основе действующего оборудования был прекращен, так как при его использовании возникали эксплуатационные проб-

лемы из-за его мелкодисперсности. В производстве гранулированных углей использовался антрацит с зольностью не более 3,0% и размером глыбы ≥ 30 см. В настоящее время в производстве гранулированных углей вместо антрацита используется тощий или слабоспекающийся каменный уголь.

К 1937 г. производственные мощности СССР обеспечивали выпуск ~ 8000 т/год, США — $\sim 10\,000$ т/год. Стоимость выпускаемого в США угля равнялась 1440 долларов за тонну. При этом в США примерно 60% углей выпускалось в порошкообразном виде для использования в процессах очистки воды, сахарной промышленности и других жидкофазных процессах. К 1977 г. мировое производство углей достигло 300 тыс. т/год, при доле США 170–180 тыс. т.

Широкое использование АУ в природоохранных целях и расширение сфер его использования в промышленных технологиях сопровождается постоянным ростом производственных мощностей. К 1987 г. выпуск АУ в мире превысил 400 тыс. т/год, при доле США ~ 210 –220 тыс. т, и имеет положительную динамику (табл. 7).

Таблица 7

Основные страны и фирмы-производители активированных углей

Страна	Фирма	Производ. мощн., тыс. т	Исходное сырье
США	1. «Калгон Карбон Корпорейшн», в том числе	90	Битумы, каменный уголь
	а) Питтсбург	60	
	б) Хемвирон (Бельгия)	20	Битумный каменный уголь, скорлупа кокосового ореха
	в) Дегусса (ФРГ)	10	Торф, древесина

Продолжение табл. 7

Страна	Фирма	Производ. мощн., тыс. т	Исходное сырье
США	2. «Вествако Корпорейшен»	54	Битумный каменный уголь, отходы целлюлозно- бумажного производства
	3. «Империзл Кемикл Индастриз Юнайтед Стейтс»	45	Древесина, лингин, битумный каменный уголь
	4. «Хаски»	14	Древесина
	5. «Банби-Чонри»	4,5	Скорлупа кокосового ореха, битумный каменный уголь
	6. «Витко Кемикл Корпорейшн»	4,5	Нефтяные остатки
	Итого	212	
Япония	«Нихон Джескоул» «Фуга Мура» «Митеу» «Куреха», «Такеда» «Ориенталь Карбон»	64	Каменный уголь, бурый уголь, древесина, скорлупа кокосового ореха, отходы нефтехимического производства
Нидерланды	«Норит»	40	Торф, древесина
Германия	«Бергверхсфербанд» «Бауер»	32	Каменный уголь, растительное сырье
Велико- британия	«Сатклиф Спикмент» «Томас Несс»	20	Каменный уголь, скорлупа кокосового ореха
Франция	«Сека» и др.	23	Древесина, каменный уголь

Производственные мощности в СССР обеспечивали выпуск АУ в пределах 35–40 тыс. т/год. Основную долю в нем составляли гранулированные угли, используемые в средствах коллективной и индивидуальной защиты личного состава вооруженных сил и гражданского населения.

2.2. КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Современные углеродные адсорбенты (УА) являются пористыми углеродными телами. Многообразие видов ископаемого сырья и методов активирования, а также областей применения УА затрудняет их классификацию с единых методических позиций из-за отсутствия четких критериев оценки. Наиболее научно и технически обоснованным критерием, который следует использовать для их классификации, является оценка их качественных характеристик в различных процессах сорбционной техники. Исходя из этого, современные УА должны удовлетворять следующим требованиям:

- оптимальной активностью в конкретных процессах сорбционных технологий;
- высокими эксплуатационными и прочностными показателями;
- возможностью многократного использования после регенерации или реактивации без заметного снижения адсорбционных или прочностных свойств в процессе цикловой работы;
- необходимой сырьевой и производственной базой, обеспечивающей возможность их крупномасштабного производства.

Учитывая широкий спектр изменения физико-химических свойств адсорбентов, температурный и концентрационный интервал проведения процессов и многообразие решаемых задач, обоснование требований к потенциально возможным и рациональным параметрам пористой структуры и адсорбционным свойствам УА, а также оценка реальности их достижения в рамках существующих

механизма межмолекулярного взаимодействия между стандартным адсорбентом и отдельными разновидностями пор углеродного адсорбента.

В общем случае УА характеризуются полимодальным распределением объема пор по размерам, которые в соответствии с представлениями, основанными на различиях в механизме адсорбционных и капиллярных явлений, протекающих в отдельных разновидностях пор, можно условно разделить на:

- макропоры $R \geq 1000\text{--}2000 \text{ \AA}$;
- мезопоры $1000\text{--}2000 > R > 15\text{--}16 \text{ \AA}$;
- супермикропоры $15\text{--}16 > R > 6\text{--}7 \text{ \AA}$;
- микропоры $R \leq 6\text{--}7 \text{ \AA}$,

где R — эквивалентный радиус поры, равный удвоенному отношению площади нормального сечения поры к ее периметру ($10 \text{ \AA} = 1 \text{ нм}$).

Практика адсорбционных процессов технологии свидетельствует, что определяющую роль играют микро- и супермикропоры. В большинстве реальных процессов адсорбцией на поверхности мезо- и макропор можно пренебречь.

В основном, мезо- и макропоры играют роль транспортных пор, т. е. служат для переноса адсорбируемых веществ во внутренние зоны зерен или гранул УА. По опытным данным, не наблюдается снижение кинетических характеристик при объемах транспортной пористости равной или превышающей величины $0,15\text{--}0,20 \text{ см}^3/\text{г}$ или $0,10\text{--}0,12 \text{ см}^3/\text{см}^3$. Указанный параметр может быть взят за исходный при определении требований к оптимальной пористой структуре УА.

Характерной чертой адсорбции в микропорах является повышение теплот адсорбции вследствие наложения полей противоположных стенок пор, обусловленных дисперсионным взаимодействием. Вследствие соразмерности размеров микропор и большинства адсорбтивов адсорбция в них не сопровождается образованием моно- или полимолекулярных адсорбционных слоев, а происходит путем объемного заполнения адсорбционного пространства. Специфическая особенность микропор состоит в том, что пограничная область их внутреннего пространства и контак-

тирующие с ним молекулы адсорбата составляют единое целое, объединенное по М. М. Дубинину общим понятием объем, являющийся основной геометрической характеристикой микропористых адсорбентов. Супермикропоры представляют собой промежуточную область пористости между микро- и мезопорами, на протяжении которой свойства микропор постепенно вырождаются, а мезопор проявляются.

Реальные адсорбционные процессы протекают, как правило, в динамических условиях. По существующим теоретическим представлениям реализуемая динамическая активность (A_d) в первом приближении пропорциональна равновесной величине адсорбции ($A_{ст}$) для единицы объема слоя сорбента. Кинетические и аэродинамические факторы влияют только на степень использования $A_{ст}$, которая обычно составляет 0,7–0,8. Академиком М. М. Дубининым предложен адсорбционный критерий, определяющий качество УА, в первом приближении характеризующийся через равновесные значения адсорбции в заданных условиях. Для оценки этих характеристик им разработан математический аппарат теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Последний, с достаточной для прогнозов точностью, описывает адсорбционные равновесия на УА для большинства адсорбтивов, благодаря чему получил наибольшее распространение в отечественной и зарубежной практике.

При выражении величины адсорбции в единицах объема вещества, отнесенные на единицу массы или объема слоя, термическое уравнение изотермы адсорбции можно записать в виде

$$a = W_0 \theta, \quad (2.1)$$

где W_0 — предельный объем адсорбционного пространства, или по акад. М. М. Дубинину «фактор емкости» УА; θ — степень заполнения объема адсорбционного пространства в рассматриваемых условиях опыта, т. е. при заданных концентрациях и температуре, или «фактор интенсивности адсорбции».

Для типичных образцов промышленных и опытных УА границами объемов адсорбционного пространства яв-

ляются $0,2\text{--}0,6\text{ см}^3/\text{г}$ (чаще всего $0,30\text{--}0,45\text{ см}^3/\text{г}$). Фактор интенсивности адсорбции θ зависит не только от характера адсорбирующей способности и физико-химических свойств адсорбтива, но и условий опыта и изменяется в значительно более широких пределах. Поэтому θ имеет определяющее значение как показатель уровня адсорбционных возможностей УА:

$$\ln\theta = -[A/\beta E_0]^2, \quad (2.2)$$

где A — дифференциальная мольная работа адсорбции, равная $RT \ln(C_s/C)$, кДж/моль; E_0 — характеристическая энергия адсорбции для стандартного пара, кДж/моль; β — коэффициент аффинности (подобия), выражающий отношение характеристических энергий адсорбции рассматриваемого и стандартного пара.

Для установления параметров микро- и супермикропор УА необходимо сопоставить факторы интенсивности адсорбции для наиболее характерных и постоянных концентраций и температур паров адсорбтивов, характеристические энергии адсорбции (E_0) и их физические свойства.

В качестве таких веществ акад. М. М. Дубининым были выбраны фреон-22, хлорэтил, сероуглерод, бензол, амилацетат, третичный бутилбензол, диэтиловый эфир малоновой кислоты. Большинство названных веществ (хлорэтил, бензол, третичный бутилбензол и диэтиловый эфир малоновой кислоты) применяются для оценки адсорбционных свойств УА, предназначенных для средств противохимической защиты или в рекуперации (сероуглерод и амилацетат). Фреон-22 отвечает нижней границе адсорбируемости для наиболее высококачественных углеродных адсорбентов.

В таблице 8 представлены основные физико-химические характеристики выбранных модельных адсорбтивов.

Сопоставление факторов интенсивности адсорбции проводилось при следующих условиях: концентрации адсорбтивов $C = 1\text{ г}/\text{м}^3$ и температуре 20°C . Такая концентрация является наиболее характерной для испытаний УА, представляет верхний предел концентраций ОВ практически возможных к созданию на открытой местности и являются характерной для техники рекуперации.

Таблица 8

**Физико-химические характеристики
модельных адсорбтивов**

Адсорбтив	C_s , г/м ³	P	β
Фреон-22	32 500	128	0,62
Хлорэтил	3630	149	0,72
Сероуглерод	1230	147	0,71
Бензол	321	207	1,00
Амилацетат	21,0	376	1,82
Третичный бутил бензол	11,2	357	1,72
Диэтиловый эфир малоновой кислоты	7,6	436	2,11

Примечания. C_s — концентрация насыщенного пара; P — парацион; β — коэффициент аффинности (подобия).

Принимая бензол в качестве стандартного пара, для которого значения парациона P равны 207, и выражая концентрацию насыщенных паров и стандартную в г/м³, получим

$$\ln \theta = -[R \cdot T \cdot \ln(C_s/C)/(P/P_0 \cdot E_0)]^2. \quad (2.3)$$

Уравнение выражает при постоянной температуре и концентрации зависимость фактора интенсивности адсорбции θ от природы адсорбата (P_0 и C_s) и параметров микро- и супермикропористой структуры углеродного адсорбента E_0 .

Для удобства на графике $\theta = f(E_0, \beta)$ характеристики адсорбирующей пористости углеродных адсорбентов выражены через параметры E_0 в размерности ккал/моль и кДж/моль (рис. 4). Пунктиром изображена условная граница между микро- и супермикропорами, которая приблизительно соответствует $E_0 \sim 4,0$ ккал/моль.

Графические зависимости наглядно свидетельствуют, что адсорбтивы типа фреон-22 (F-22), хлорэтила и сероуглерода практически адсорбируются только в микропорах, причем с уменьшением характеристической энергии адсорбции фактор интенсивности адсорбции существенно

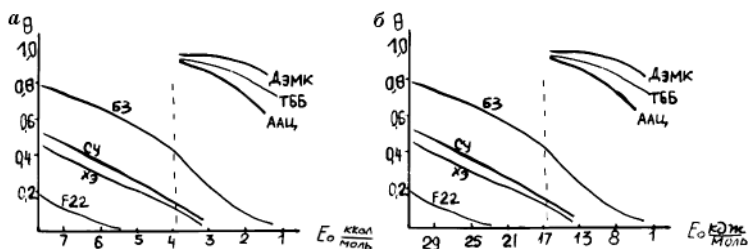


Рис. 4

Зависимость степени заполнения адсорбционного пространства θ от величины характеристической энергии адсорбции E_0 (а, б) для различных адсорбтивов:

ДЭМК — диэтиловый эфир малоновой кислоты; ТББ — третичный бутилбензол; ААЦ — амилацетат.

снижается. Адсорбция фреон-22 в объеме микропор с предельно высокими значениями E_0 не превышает 15% от общего объема адсорбирующей пористости. Для адсорбции веществ с малой летучестью от ААЦ до ЭМК необходимо преимущественное развитие в УА крупных микро- и супермикропор, так как при их адсорбции в микропорах с $E_0 \geq 22$ кДж/моль заполнение объема микропор может быть ограничено действием стерических факторов, замедляющих проникновение молекул в микропоры.

Таким образом, несмотря на принятые допущения использованные при анализе вышепредставленной графической зависимости $\theta = f(E_0, \beta)$, последняя позволяет с достаточной степенью достоверности обосновать диапазон характеристических энергий адсорбции для объемов микро- и супермикропор, представляющих практический интерес при адсорбции конкретного вещества или группы веществ с заданными значениями паровых давлений и обеспечивающих наиболее эффективное использование адсорбирующей способности УА. При использовании УА в процессах, в которых требуется универсальность адсорбирующих свойств, приведенные графические зависимости позволяют обосновать требования к оптимальным соотношениям объемов микро- и супермикропор и их энергетическим характеристикам при поглощении веществ различных уровней адсорбируемости.

В этом случае

$$W = W_{01} \cdot \exp(-[A/E_1]^2) + W_{02} \cdot \exp(-[A/E_2]^2). \quad (2.4)$$

В основу промышленной классификации УА положено их целевое использование в сорбционной технике. В соответствии с этим УА делят на:

- газовые;
- рекуперационные;
- осветляющие;
- угли-носители активных добавок;
- углеродные молекулярные сита.

Угли газового типа предназначены для использования в процессах очистки и разделения газовых и воздушных потоков, характеризуются развитыми объемами адсорбирующей пористости, высокими значениями характеристической энергии адсорбции, умеренным развитием транспортной пористости. Представлены следующими марками: АГ-2; СКТ (СКТ-1, СКТ-2, СКТ-3, СКТ-6, СКТ-М, СКТ-9, СКТ-10 и СКТ-12).

Рекуперационные угли используются в циклических процессах улавливания и возврата летучих растворителей. Помимо высокой емкости по относительно хорошо адсорбируемым веществам должны обладать умеренно низкой удерживающей способностью, позволяющей осуществлять процесс их регенерации при пониженных температурах десорбции. Адсорбирующая пористость в рекуперационных углях в основном представлена бидисперсной микро- и супермикропористой структурой. Промышленностью выпускаются следующие марки рекуперационных углей: АР-3 (А, Б, В); АРТ; СКТ-4. Последние, по сравнению с углями газового типа, имеют больший обгар.

Осветляющие угли предназначены для очистки и осветления растворов. Так как кинетику жидкофазных процессов определяет скорость массопереноса вещества в жидкости, осветляющие угли характеризуются развитой транспортной пористостью с двумя типами адсорбирующей пористости: первая с монодисперсной структурой с повышенными значениями характеристической энергии адсорбции для очистки растворов от плохо сорбируемых низко-

молекулярных веществ, вторая с бидисперсной структурой для осветления и улавливания больших молекул адсорбатов. Марки осветляющих углей: ОУ (А и Б); АГС; АГ-З (микрогранулированный).

Угли-носители каталитических добавок используются для снаряжения средств индивидуальной и коллективной защиты от оружия массового поражения, вредных и токсичных веществ. Должны обеспечивать высокую кинетику поглощения ОВ с различными физико-химическими свойствами из влажного газозодушного потока и развитую транспортную пористость для нанесения активных добавок.

Углеродные молекулярные сита. Их адсорбирующая пористость представлена микро- и супермикропорами, обеспечивающими избирательное поглощение веществ ОВ с различными размерами молекул. Первая представлена микропорами с $E_1 \sim 20\text{--}22$ кДж/моль, вторая — супермикропорами с $E_2 \sim 8\text{--}10$ кДж/моль при соотношении $W_{01}:W_{02} = 2:1$.

2.3.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ УГЛЕЙ

Сравнительная оценка адсорбционных и прочностных характеристик газовых углей РФ и США (табл. 9) свидетельствует о практически полной идентичности их адсорбционных характеристик по насыпной плотности, объемам микропор и по значениям времени защитного действия по плохому и хорошо сорбируемым веществам.

Рекуперационные угли (табл. 10) России практически не отличаются по активности от углей США, за исключением меньшей прочности.

Осветляющие угли США (табл. 11) в отличие от отечественных имеют меньшие значения зольности.

Анализ сравнительных характеристик отечественных и зарубежных промышленных УА свидетельствует об идентичности их пористой структуры и адсорбционных свойств. Различия в прочностных характеристиках, по всей видимости, обусловлено различием в технологических решениях стадии формирования.

Таблица 9

Технические характеристики газовых АУ

Страна	Марка	Δ , кг/дм ³	Мех. прочность, %	$V_{\text{мн}}$, см ³ /г	θ , мин	
					хлорэтил	бензол
Россия	АГ-2	0,58	75	0,32	45	50
	СКТ-2	0,49	74	0,45	70	60
	СКТ-6	0,42	73	0,58	65	75
США	PK	0,52	—	0,30	57	55
	NWC	0,50	93	0,46	55	76
	PC	0,56	93	0,26	52	45

Таблица 10

Технические характеристики рекуперационных АУ

Страна	Марка	Δ , кг/дм ³	Мех. прочность, %	$V_{\text{мн}}$, см ³ /г	$a_{\text{ст}}$, г/л
Россия	АР-А	0,54	70	0,34	145
	АР-Б	0,57	75	0,28	135
	АР-В	0,58	78	0,25	125
	СКТ-3	0,47	73	0,52	170
США	АС	0,57	92	0,38	152
	KE	0,53	86	0,36	150
	BPL	0,56	83	0,39	150
	KO	0,47	88	0,59	220

Таблица 11

Технические характеристики осветляющих АУ

Страна	Марка	Осветляющая способность		Зольность, %	P_n
		по метиленовому голубому	по мяляссе		
Россия	ОУ-А	75	100	10	8–10
	ОУ-Б	70	100	6	4–6
США	–60	45	116	1,9	3
	–190	75	126	4,5	4
	—	78	95	6,9	8

2.4. СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ АКТИВНОГО УГЛЕРОДА

2.4.1. ТРАДИЦИОННЫЕ ВОЗЗРЕНИЯ

АУ относятся к одной из многочисленных разновидностей углерода, предельными и характерными модификациями которого являются алмаз и графит. В рамках заданных этими границами характеристики и свойства углерода изменяются в столь широких пределах, что делает практически невозможную классификацию таких продуктов на основе информации о его химическом составе, используемом в производстве сырье и способах его переработки.

Такое различие в характеристиках и свойствах активного углерода в первую очередь обусловлено особенностями пространственного строения образовавшегося углеродного скелета, т. е. соотношением в нем пористости и углеродного материала.

Применительно к АУ пространственное строение углеродного скелета имеет решающее значение. Этим обстоятельством и обусловлен интерес к эволюции представлений о строении активного угля и получение ответов на вопросы:

- что собой представляет активный углерод;
- как влияет вид исходного сырья и условия его переработки на сорбционную активность и механические свойства угля;
- какие технологические приемы позволяют получать АУ с заданными свойствами.

Понимание строения активного угля обусловлено той исходной экспериментальной информацией, которая может быть получена с использованием имеющихся на тот период средств измерения и ее интерпретацией, применительно к такой сложной пространственной композиции. Данным обстоятельством и объясняется противоречивость представлений о строении активного угля на различных этапах его изучения.

Для более четкой классификации характеристик, определяющих адсорбционные свойства АУ в зависимости

от пространственного строения углеродного скелета, различают первичную и вторичную структуру.

Под первичной подразумевают характер взаимного расположения атомов углерода в самом элементе кристалла угля; к вторичной относят пространственное расположение исходных элементов угля, образующих его пористость.

В процессе развития представлений о строении АУ рассматривался ряд теоретических моделей, в основу которых были положены попытки классифицировать активность по степени аморфности или кристалличности составляющих его элементов:

1. Низкотемпературная модификация аморфного углерода (Д. Чанней, 1919).

2. Аморфный углерод (О. Руфф, 1927).

3. Кристаллический углерод (У. Гоффман, Г. Берль, Д. Ульрих, 1930).

4. Турбостратная (Д. Строкс, 1942).

Первая рабочая гипотеза, объясняющая связь защитных характеристик противогазовых углей по отравляющим веществам с их исходным строением, была предложена в 1919 г. Д. Чаннеем, который предположил, что активность угля обусловлена наличием в его составе аморфной модификации углерода. Последняя образуется при низкой температуре разложения растительного сырья. Выделяющиеся в процессе термического разложения летучие продукты, адсорбируются на поверхности аморфного углерода и блокируют ее. Дальнейшее повышение температуры способствует переходу адсорбированных продуктов и аморфной модификации в кристаллическую. Поэтому, по Д. Чаннею, процесс активирования заключается в освобождении активной поверхности аморфной модификации от адсорбированных веществ путем деликатного окисления при низких температурах. Для этих целей он предложил использовать воздух при температуре активирования не выше 450°C.

Использование воздуха в качестве активирующего агента не приводило к повышению активности противогазовых углей. Последнее, по Д. Чаннею, объяснялось высо-

кими тепловыми эффектами экзотермической реакции взаимодействия кислорода с раскаленным углем, сопровождалось выгоранием, в первую очередь, более активной аморфной модификации, а также, вследствие местных перегревов, переводом аморфной модификации в кристаллическую.

Поэтому Д. Чанней рекомендовал получать противогазовый уголь в две стадии:

- первая — получение пористого аморфного углерода при сравнительно низкой температуре термического разложения растительного сырья в условиях, уменьшающих возможность отложения неактивированного углерода на поверхности аморфного углерода;
- вторая — удаление поглощенных углеводородов из первичного угля и повышение его пористости путем длительного нагрева при повышенной температуре с использованием мягких окислителей, таких как диоксид углерода или водяной пар.

В 1927 г. О. Руфф при рентгеноструктурном анализе (РСА) природы активности углей подтвердил, что хотя высокоактивный уголь и дает характерные для графита интерференциальные полосы, на самом деле является аморфным материалом.

Исследования О. Руффа продолжил У. Гоффман и др., которые на основании результатов РСА графита, природных ископаемых и АУ, полученных из различного сырья, подтвердили наличие в активных углях элементов структуры графита. У. Гоффману с сотрудниками впервые удалось выявить и зафиксировать количественные и качественные отличия между структурными элементами графита и АУ. По У. Гоффману:

- АУ имеют ту же первичную структуру, что и графит, но в отличие от последнего кристаллы АУ имеют меньшие размеры и не дают четкой рентгенограммы;
- константа c , характеризующая период идентичности гексагональных плоскостей циклически полимеризованного углерода в графите, справедлива и для активных углей, но с отличной повторяемостью: у АУ $c = 3$, у графита $c = 2$;

- расстояние между атомами углерода в гексагональных плоскостях у АУ меньше, чем графита, и изменяется в более широком интервале: для АУ — 1,32–1,38 Å, для графита — 1,41–1,42 Å;
- межплоскостные расстояния больше у АУ и составляют 3,6–3,8 Å, у графита — 3,4 Å;
- количество шестичленников в гексагональной плоскости у АУ ~ 15, в графите — от 30 до 60;
- количество гексагональных плоскостей у АУ колеблется в пределах 5–6; у графита значительно больше.

В 1942 г. Д. Строксом были представлены результаты РСА АУ, полученных из некоторых видов растительного сырья и синтетических углесодержащих материалов, которые подтвердили наличие еще одной модификации активного углерода.

Отличительной особенностью первичной структуры таких углей является высокая степень неупорядоченности гексагональных плоскостей циклически полимеризованного углерода друг относительно друга в скелете угля, отсутствие в структуре объемных образований из параллельно уложенных гексагональных плоскостей, которые могут быть зафиксированы методом РСА. Для таких структур, характеризующихся повышенной беспорядочностью, Д. Строкс ввел понятие турбостратной структуры.

Современная точка зрения на строение АУ, в завершенном виде сформулированная Райли, заключается в том, что активный уголь примерно на 2/3 состоит из упорядоченного углерода и на 1/3 неупорядоченного. Упорядоченный углерод представлен графитоподобными макромолекулами циклически полимеризованного углерода, параллельно уложенными, но беспорядочно ориентированными друг относительно друга. Относительно высокая степень упорядоченности углерода в таких образованиях, возможность оценки их геометрических размеров методом РСА позволяет их классифицировать как элементы кристаллической структуры АУ названными «кристаллитами». Макромолекулы имеют однородную внутреннюю структуру и соединены между собой боковыми радикалами различной природы. В неупорядоченную структуру карбони-

зованных веществ наряду с углеродом входят кислород и азот.

Таким образом, уголь может быть отнесен к высокополимерам, структурные элементы которого представляют собой плоские слои ароматического углерода (макромолекулы) с боковыми радикалами различной химической природы. Полимерный каркас углеродного вещества образован в основном углеродными и кислородными цепочками (радикалами). Атомы, входящие в состав углеродных слоев и боковых радикалов, различаются по своему валентному состоянию.

Соотношение между структурными составляющими в макромолекуле угля — углеродом, заключенным в ароматические слои, и неупорядоченным углеродом, расположенным в боковых радикалах, — определяет физико-химические свойства углей, в том числе их реакционную способность и механическую прочность. Линейные размеры и параметры первичной структуры активного углерода определяются молекулярным строением и элементарным составом исходного органического материала, первичной механической и химической обработкой, методом и способом термообработки и активирования. Но параметры первичной пористой структуры не являются показателями, определяющими качество активного угля.

Активность и прочность активных углей зависят не только от размеров исходных кристаллитов, но и от их взаимного расположения друг относительно друга, характера связи кристаллитов между собой в угле, взаимного расположения этих частиц, образующих вторичную пористость.

То есть качество АУ определяется как видом исходного сырья, так и условиями его переработки. К сожалению, информация об исследованиях процессов, происходящих на разных этапах превращения углеродсодержащего сырья в АУ, ограничена.

Последнее обусловлено отсутствием возможности получения и сопоставления оперативной и объективной информации об изменении характеристик исходных углеродсодержащих материалов в процессе термообработки

с использованием методов химического анализа твердого остатка и летучих выделений, рентгеноструктурного анализа и исследований пористой структуры.

В общем случае физико-химические процессы, протекающие при термообработке углеродсодержащих материалов в производстве АУ достаточно сложны по направленности химических реакций и внутрискруктурной трансформации материала, изменяющие его исходное строение с сохранением основных фрагментов и образованием новых типов пространственных структур.

Как правило, термообработка углеродсодержащих материалов сопровождается параллельными и одновременными процессами деструкции, поликонденсации и полимеризации. При этом направленность этих процессов и их относительная роль в изменении природы вещества и формировании структуры неактивированных углей зависит от многих факторов, основными из которых являются: макромолекулярное строение исходного вещества, условия термообработки, наличие гетероатомов элементов. Последнее определяет глубину и степень превращения исходного материала, а также качество получаемого неактивированного угля.

Технологически на стадии термообработки протекают процессы:

- разрушения исходных молекулярных составляющих углеродсодержащих материалов, сопровождающиеся потерей ими до 50–60% вещества, выделяемого в виде летучих и жидких продуктов;
- внутренней перегруппировки, приводящей к образованию однородных пространственных и объемных структурных элементов;
- их взаимной фиксации друг относительно друга;
- усадки материала на заключительных этапах термообработки, способствующей образованию большого количества микрополостей в углеродном скелете и минимальной доли крупных пор.

В общем случае разложение исходного материала проходит через ряд последовательных стадий. Начальная соответствует образованию первичных зародышей кристал-

лизации в виде гексагональных циклов углерода. На этих зародышах происходит дальнейшая поликонденсация вещества с образованием макромолекул с развитой периферийной структурой. При дальнейшем увеличении температуры происходит внутрикристаллическая перегруппировка, которая сопровождается дальнейшим упорядочением структуры и уменьшением доли неупорядоченного углерода. Образующиеся первичные элементы (макромолекулы) объединяются в пакеты упорядоченного углерода и, соединяясь через фрагменты неупорядоченного углерода в общие макромолекулы, образуют пространственную структуру.

В процессе термообработки структурные перегруппировки материала сопровождаются уменьшением его массы за счет выделения летучих элементов и образованием углеродного скелета, на 96–98% состоящего из углерода и на 1–1,5% из водорода. Первичная структура кристаллитов формируется при температурах ниже 700°C и в дальнейшем практически не меняется.

Разнообразие используемых в производстве АУ видов сырья не позволяет с достаточной достоверностью говорить о механизме химических превращений в процессе низкотемпературной карбонизации даже в отношении относительно однородных в химическом и молекулярном строении углеродсодержащих веществ, таких как целлюлоза или синтетические полимерные материалы. Можно говорить только об общих закономерностях, происходящих в процессе их пиролиза, которые с большей или меньшей степенью достоверности могут быть экспериментально исследованы начиная с температур выше 400–450°C. О процессах и реакциях, протекающих на начальных стадиях пиролиза, можно говорить только в предположительном плане, подтверждая характер их структурных преобразований косвенной информацией на основе термических и кинетических параметров процесса пиролиза, а также данных ИК-спектров. Последние свидетельствуют о появлении полос поглощения характерных для конденсированных ароматических структур и развитии системы сопряжения межмолекулярных связей, что сопровождается

повышением пространственной жесткости образующихся полимерных образований.

В какой-то мере о качественной стороне процессов, происходящих при термических превращениях материалов используемых в производстве АУ, можно судить на примере трансформации исходного модельного элемента углеродсодержащего материала начиная с температур 450°C и выше. На рисунке 5 представлены брутто-формулы углеродного остатка для заданной температуры термообработки и его гипотетические модели. Как видно, с увеличением температуры термообработки одновременно с процессами деструкции, протекающими в основном при температурах до 500°C, происходит внутрикристаллическая перегруппировка, сопровождаемая увеличением степени упорядоченности материала.

Высказанные предположения о процессах, происходящих в углеродсодержащем материале при термообработке, не противоречат результатам исследования методом РСА первичной структуры (табл. 12) углеродных остатков, полученных из типичных сырьевых материалов, используемых в производстве углеродных адсорбентов.

Подтверждением схожести процессов формирования первичной структуры в неактивированных углях из природных материалов сложного исходного состава служат и аналогичные результаты по углеродным остаткам синтетических полимеров на основе фенолформальдегидной и фуриловой смол (табл. 13). Сравнение этих результатов свидетельствует, что параметры первичной структуры определяются типом исходного сырья и, несмотря на некоторые различия в размерах исходных кристаллитов,

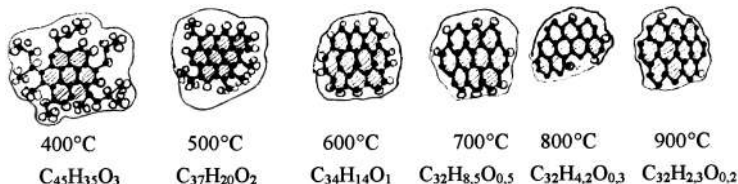


Рис. 5

Структурные изменения в модельном элементе углеродсодержащего материала в интервале температур от 400 до 900°C

Таблица 12

Параметры первичной структуры неактивированных углей из различных углеродсодержащих материалов, используемых в производстве углеродных адсорбентов

Исходное сырье	$T_{\text{карб}},$ °C	C, % (масс.)	H, %	Размеры по осям, Å		Расстояния, Å, между	
				L_a	L_c	—C—C—	плоскостями
Лигнин	700	91,7	1,7	16,6	11,8	1,38	3,69
	900	96,6	0,6	20,4	11,2	1,37	3,69
Торф	700	90,1	1,8	17,0	10,3	1,38	3,60
	900	93,9	0,7	20,0	16,7	1,39	3,46
Антрацит	800	94,3	1,6	18,0	12,7	—	3,36
	900	95,3	1,0	18,7	12,8	—	3,36
АГ-3*	500	89,7	2,1	32	9,9	1,38	3,69
	700	94,2	1,6	36,9	10,9	1,38	3,65
	850	96,1	1,2	37,7	12,4	1,38	3,63

Примечания. * Композиция на основе углеродного порошка состава 50:50 углей тощего (Т) или слабоспекающегося (СС) и полукокка (ПК) и связующего из лесохимической смолы (ЛХС) или каменноугольной смолы (КУС).

Таблица 13

Параметры первичной структуры неактивированных углей, полученных из различных синтетических полимеров на основе фенолформальдегидной и фуриловой смол

Смола	$T_{\text{карб}},$ °C	C, % (масс.)	H, %	Размеры, Å		Расстояния, Å, между		Доля циклического полимеризованного углерода
				L_a	L_c	—C—C—	плоскостями	
Фенолформальдегидная (резольная)	800	97,6	1,5	21	7,3	1,38	3,56	35
	900	98,2	1,3	21	7,5	1,38	3,77	37
	1000	98,6	0,9	21	7,6	1,39	3,65	38
Фуриловая	800	97,5	2,0	24	7,0	1,37	3,61	23
	900	98,1	1,4	26	8,0	1,38	3,65	40
	1000	98,2	1,4	25	8,0	1,38	3,62	42

изменения в процессе термообработки носят идентичный характер.

Как свидетельствуют результаты исследования вторичной пористой структуры углеродных остатков из модельного сырья (табл. 14) — синтетических полимеров пространственный скелет неактивированного угля в основном формируется при температурах около 400°C. В процессе дальнейшей термообработки он претерпевает незначительную структурную трансформацию, обусловленную небольшой усадкой углеродного скелета с одновременным увеличением кажущейся плотности и объема микрополостей, доступных для молекул бензола. Структурные изменения в массе углеродного скелета практически не затрагивают его транспортной пористости.

Критической температурой при термообработке углеродсодержащих материалов в производстве АУ, превышение которой существенно влияет на их качественные характеристики, является температура свыше 950°C. Перегрев исходного неактивированного угля приводит к существенной трансформации углеродного скелета, сопровождаемой уменьшением объема микропор, увеличением транспортной пористости и росту кажущейся плотности.

Исследования вторичной пористой структуры неактивированных углей свидетельствуют, что качественные характеристики АУ закладываются на стадии термообработки исходных углеродсодержащих материалов. Опре-

Таблица 14

Влияние температуры термообработки на параметры вторичной пористой структуры неактивированных углей из фенолформальдегидной и фуриловой смол

Температура термообработки, °C	δ , г/см ³	d , г/см ³		V_{Σ} , см ³ /см ³		$V_{\Sigma}^{\text{He}} - V_{\Sigma}^{\text{C}_6\text{H}_6}$, см ³ /см ³	$V_{\text{трансп}}$, см ³ /см ³
		He	C ₆ H ₆	He	C ₆ H ₆		
400	1,04	1,50	1,10	0,31	0,06	0,25	0,06
600	1,09	1,78	1,78	0,39	0,06	0,33	0,06
800	1,18	1,95	1,95	0,40	0,08	0,32	0,08
1000	1,31	1,86	1,86	0,30	0,11	0,19	0,12

деляющим критерием при выборе исходного сырья в производстве углей методом парогазовой активации и потенциальными показателями их последующей активности и механических свойств являются значения кажущейся плотности и значения относительной доли объема микропор, доступных для молекул гелия и недоступных для бензола или четыреххлористого углерода в общей доле пористости.

Таким образом, кажущаяся плотность (δ) характеризует, во-первых, потенциальную меру удаления углерода из скелета неактивированного угля, обеспечивающую развитие адсорбирующей пористости без потери его механической прочности; во-вторых — исходный объем микропор, для которого в процессе парогазовой активации обеспечивается доступность молекулам типичных адсорбтивов с последующим ростом этого объема за счет увеличения размера микропор (табл. 15).

Таблица 15

Параметры вторичной пористой структуры неактивированных углей из типичных сырьевых материалов, используемых в производстве углеродных адсорбентов

Сырье	δ , г/см	V_{Σ} , см ³ /см ³		$V_{\Sigma}^{\text{He}} - V_{\Sigma}^{\text{C}_6\text{H}_6}$, см ³ /см ³
		He	C ₆ H ₆	
Береза	0,61	0,70	0,50	0,2
Торф	0,75	0,63	0,52	0,11
Лигнин	0,88	0,59	0,40	0,19
Скорлупа абрикоса	1,04	0,51	0,28	0,23
Гранул. каменный уголь	1,25	0,41	0,24	0,17
Саран	1,02	0,48	0,02	0,46

2.4.2. СОВРЕМЕННЫЙ ВЗГЛЯД

Ключ к пониманию многих особенностей строения и свойств АУ — одного из видов нанопористого углерода (НПУ) — в особенностях связей между углеродными атомами.

В основном состоянии атом углерода имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$ с двумя неспаренными электронами. Но химические соединения двухвалентного углерода, кроме CO, редки. Гораздо характернее образование 4-ковалентных связей путем *гибридизации* $2p$ - и $2s$ -электронов в виде sp -, sp^2 - и sp^3 -форм. При этом sp^3 -гибридизация дает четыре эквивалентных σ -связи с тетраэдрическим взаимным расположением (т. е. трехмерные или 3D-структуры); при sp^2 -гибридизации образуется одна π -связь и три σ -связи, все они располагаются в одной плоскости (2D-структуры); при sp -гибридизации образуются две π - и две σ -связи, располагающиеся на одной линии (1D-структуры). Соответственно, предлагалось моделировать четырехвалентный углерод тетраэдрами, которые при sp^3 -гибридизации связаны общими вершинами, при sp^2 -ребрами и при sp -гранями. Типичные примеры sp^3 -формы углерода: алмаз, метан и другие насыщенные углеводороды; sp^2 -формы: графит, этилен, бензол; sp -формы: ацетилен, карбины, образованные линейными цепями полиинового ($-C \equiv C - C \equiv C -$) или кумуленового ($=C=C=C=C=$) типа, недоокись углерода ($O=C=C=C=O$) и др.

В ряду sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизациях снижается длина и увеличивается энергия связи C—C, но sp^2 -гибридная форма выделяется характерным образованием стабильных плоских 6-членных циклов-гексагонов с сопряженными π -связями. Размер одного гексагона, определенный как диаметр окружности, проведенной через центры атомов углерода, равен 0,28 нм, а образованные из них циклы способны конденсироваться в многоядерные олигомеры (графены), для которых характерна дополнительная энергия резонанса или энергия делокализации электронов, возрастающая с числом циклов (гексагонов). Именно поэтому естественные структурные трансформации углеводородов в инертных средах направлены, в конечном итоге, на формирование плоских графенов, которые самопроизвольно консолидируются в пачки, образуя графит или домены с графитоподобной структурой.

Углеродсодержащие материалы принято делить на графитизирующиеся и неграфитизирующиеся. Это деление

основано на способности первых переходить в графит при 2000–3000°C, в то время как неграфитизирующиеся материалы при этих температурах еще не полностью очищаются от примесей, дефектов, прочно связанных функциональных групп и т. д., препятствующих образованию плоских графенов достаточно большого размера.

На рисунке 6 представлена идеальная структура графита и менее регулярная — турбостратная. Последняя может быть получена из графитовой, если его плоские слои-графены развернуть под произвольным углом вокруг нормали к плоскости и внести некоторое количество дефектов (термин «турбостратный» от *лат.* *turbo* (вихрь, закручивать) + *stratum* (слой), т. е. закрученная слоистая структура). К важнейшим структурным характеристикам турбостратных углеродных материалов относятся межплоскостное расстояние d_{002} , истинная плотность ρ , доля упорядоченной фазы δ (степень графитизации), а также параметры L_A и L_c , характеризующие средние размеры упорядоченных зон. Эти размеры могут рассматриваться как высота (L_c) и диаметр (L_A) модельной цилиндрической упорядоченной области. Величина d_{002} , определяемая по положению рефлекса (100), для графита равна 0,336 нм, а в турбостратных структурах увеличивается — в пределе до 0,344 нм. Увеличение межплоскостного расстояния

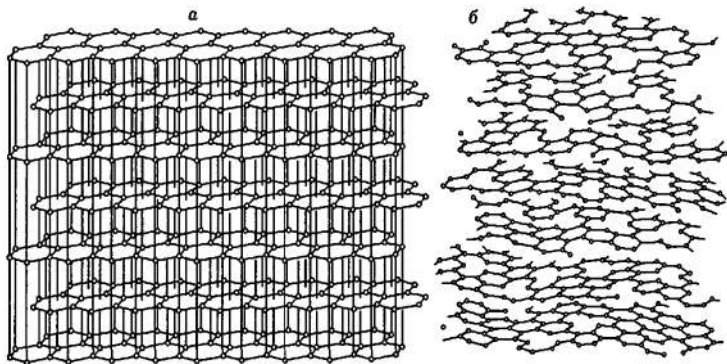


Рис. 6

Структура графита (а) и графитоподобного турбостратного углерода (б)

приводит к снижению плотности ρ . Поэтому плотность турбостратного углерода $\rho_{\text{тс}}$ ниже плотности графита $\rho_{\text{г}} = 2,267 \text{ г/см}^3$ и определяется как $\rho_{\text{тс}} = 0,762/d_{002}$, что следует из условия $\rho_i d_{002,i} = \rho_r d_{002,r} = \text{const}$. Величина L_A характеризует средний размер упорядоченной области в плоскости, параллельной базисной, а L_c — в перпендикулярном ей направлении. Обычно $L_c < L_A < 2L_c$.

Макротекстуру наиболее дезорганизованного НПУ часто представляют моделью «мятого комка бумаги», состоящего из отдельных клочков, на которых «нарисованы» дефектные слои гексагонов (рис. 7б). Такую модель использовал, например, Ф. Стекли (Bansal R. Ch., Donnet J.-B., Stoecli F. Active Carbon. — N.Y.; Basel: Marcel Dekker, 1988) для качественного описания структуры активных углей, преимущественно из относительно «молодых» каменных углей, торфа и т. д. В НПУ, полученных из растительного сырья, тканей и т. д., макроструктура обычно сохраняет явные следы прекурсора. Мезо- и микроструктура НПУ образована зазорами соответствующих размеров между упорядоченными структурными группами и их вторичными образованиями, причем микропоры во многих случаях соответствуют щелям между турбостратными графенами.

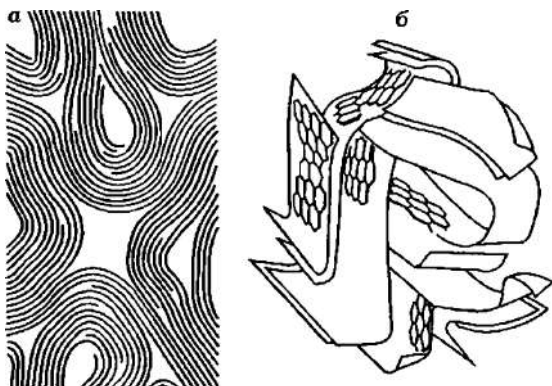


Рис. 7

Структура пористых углеродных материалов, моделируемых «пучком мятых лент» (а); «комком мятой бумаги» (б)

Поверхность НПУ в основном представлена элементами базисных граней графита. Но именно ее малая часть с существенно повышенной свободной энергией, в основном, и определяет его химическую активность, например, при хемосорбции, газификации в присутствии окислителей, многие каталитические эффекты, фиксацию компонентов нанесенных катализаторов и т. д. На этих же участках размещаются характерные поверхностные функциональные группы: фенольная $\Gamma\text{-OH}$, карбонильная $\Gamma=\text{O}$, карбоксильная $\Gamma\text{-CO(OH)}$, эфирная $\Gamma\text{-CO-OR}$, различные лактонные группировки и т. д., где Γ — ароматический гексагон, R — органический радикал. Эти же группы обуславливают и ионообменные свойства, служат активными центрами для адсорбции полярных компонентов и т. д.

2.5. ТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА ИЗ ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ

Ассортимент углеродсодержащих материалов, которые могут быть использованы для получения НПУ, широк. В промышленном производстве используются каменные и бурые угли, торф, древесина, скорлупа орехов, полимеры, нефте- и коксохимические пеки, и даже описано их получение из пекарских дрожжей, споропеллина (оболочки спор и пыльцы), многочисленных сельскохозяйственных отходов. Особый интерес представляет получение НПУ из различных углеродсодержащих отходов производства и потребления, потенциально способных загрязнять окружающую среду, перерабатывая их при этом в материалы природоохранного назначения.

Основы традиционных технологий получения НПУ — АУ из твердого углеродсодержащего сырья изложены в двух патентах Р. В. Острейко (1900–1901), работавшего в Австрии и Германии и основываются на процессах «физической» или «химической» активации.

Типовая схема этих технологий включает стадии подготовки сырья (его сепарацию, дробление, сушку и др.), формование с введением углеродсодержащего связующего (каменноугольный или нефтяной пек, смолы, отходы полимерного производства с достаточно низкой температурой размягчения), карбонизации (термообработку без доступа окислителя при 773–1173 К), сушку и термообработку гранул, активацию (термообработка в присутствии окислителя при 973–1273 К).

Основная задача карбонизации — удалить легколетучие компоненты, максимально повысить содержание углерода, создать материал с достаточно большой пористостью и пористостью, равномерно распределенной по всему объему, которые необходимы для эффективной последующей активации (газификации). Отметим лишь, что общий термодинамический анализ пиролиза углеродсодержащих веществ позволяет выделить три основные группы процессов и механизмов:

- реакции крекинга и дегидрогенизации неароматических молекул;
- циклизации углеводородных цепей с $n > 6$ в ароматическую с отрывом боковых группировок;
- поликонденсации ароматики в более стабильные полиядерные арены.

В совокупности — это реакции расщепления (деструкции) и синтеза с рекомбинацией в итоге приводят к накоплению плоских образований из гексагонов — предшественников графенов. Одновременно эти реакции сопровождаются выделением побочных газообразных продуктов, увлекающих с собой часть углерода.

Выход углеродного остатка (УО) β_K зависит от технологических параметров карбонизации, дисперсности исходного материала и т. д., но ключевыми параметрами являются состав и природа исходного материала. В общем случае, выход УО может изменяться в широких пределах: от значений $\beta_K = 0,25–0,30$, характерных для углей из древесины и целлюлозы, до $\beta_K = 0,50–0,70$ для коксов и углей из каменноугольного сырья. Хотя, например, при карбонизации фенолформальдегидных смол $\beta_K \sim 0,50$, нейло-

на $\sim 0,10$, полиэтилена $\sim 0,01$, в то же время смесь 90% полиэтилена с поливинилхлоридом позволяет повысить выход до $\beta_k \sim 0,3$ и т. д.

По особенностям поведения при карбонизации углеродсодержащие материалы (УМ) обычно делят на термопластичные (ТПУМ) и термореактивные (ТРУМ).

В обоих случаях карбонизация сопровождается выделением газообразных продуктов пиролиза, но ТПУМ в некотором температурном интервале размягчаются (стадия образования «мезофазы»), а затем снова отвердевают, что является следствием преобладания сначала реакций деструкции, а затем консолидации. Если такие ТПУМ при мезофазных превращениях содержат много плоских полиароматических фрагментов — зародышей графенов, то ожижение способствует их самопроизвольной параллельной ориентации и консолидации в локальные области (домены), приобретающие структуру мезофазы и в конечном итоге дающие коксы.

Подобные углеродные мезофазы могут быть выделены методами селективного растворения, например, из нефтяных и каменноугольных пеков, образующихся из соответствующих смол и состоящих из многоядерных ароматических и гетероциклических соединений переменного состава. Они широко используются для получения высокопрочных углеродных волокон — основы углерод-углеродных и других композитов. Такие волокна получают путем экструзии горячей вязкой мезофазы через фильеры с дополнительной вытяжкой, способствующей лучшей ориентации графенов вдоль оси волокна. В последующем такие ориентированные волокна относительно легко графитизируются. Другой распространенный способ получения углеродных волокон с мезофазной структурой основан на карбонизации предварительно сформированных волокон из вискозы или полиакрил-нитрила. При этом вискоза практически не проявляет термопластичности, а мезофазная ориентация исходных макромолекул обеспечивается за счет введения растворителя («смазки») с последующим его удалением после экструзионной формовки с вытяжкой.

Последнее время такие мезофазные волокна широко используются и для получения микропористых УМ путем их дополнительной активации. Однако неуправляемое УМ ожигание обычно вредно, так как образование вязкопластичной массы с одновременной газификацией способствуют исчезновению исходной пористости, образованию только крупных макропор и кратеров — следов от вышедших пузырьков газа. Такие коксы имеют малую удельную поверхность (десятки $\text{м}^2/\text{г}$) и, соответственно, низкую активность при последующей газификации (активации). По этим причинам ТПУМ в традиционных технологиях получения АУ использовались крайней ограниченно, явное предпочтение отдавалось ТРУМ. Но современные технологии преодолевают и этот недостаток. Термопластичность регулируется введением добавок или проведением термоокислительных обработок, приводящих к дополнительной сшивке фрагментов за счет образования эфирных мостиков —О— и других «связок» при контролируемой обработке кислородом воздуха. Возможно и удаление химически более активной неорганизованной низкомолекулярной фазы методами экстракции или газификации. Эти ухищрения связаны с тем, что системы с упорядоченной мезофазой перспективны для производства углеродных молекулярных сит (УМС) и других видов НПУ.

Традиционные технологии НПУ для углеадсорбционных технологий базируются на использовании ТРУМ с жестко «сшитым» исходным 3D-каркасом, при пиролизе которого преобладают механизмы консолидации. При этом удаление малых фрагментов твердой фазы уже на начальном этапе термообработки сопровождается развитием микропористости, что позволяет использовать такие угли в качестве углеродных молекулярных сит (УМС) без дополнительной активации. В типичных случаях их удельная поверхность достигает нескольких сотен $\text{м}^2/\text{г}$, объем — $0,12\text{--}0,15 \text{ см}^3/\text{г}$ с явным наличием молекулярно-ситовых эффектов. Последние проявляются, например, в том, что объем и поверхность, доступные для азота при 77 К, гораздо меньше доступных для CO_2 при 273–293 К, что и

указывает на образование пор размером $\sim 0,4$ нм, возникающих при удалении одного дефектного графенового слоя из «пачки» графенов. Наиболее эффективные УМС получены на основе коксов из поливинилиденхлорида (ПВХД), полихлорвинила (ПХВ), сарана (сополимера ПВХД и ПХВ) и углей из фенолформальдегидных и фуриловых смол и т. д.

Термическая обработка в инертных средах оказывает большое влияние на структуру и текстуру кокса и угля.

Общая схема трансформаций, происходящих в широком температурном диапазоне, приведена на рисунке 8а.

Эта схема отражает общий путь перехода от углеродсодержащих твердых прекурсоров к графиту. Подобные трансформации — результат совместного действия реакций деструкции и конденсации, в ходе которых удаляются гетероатомы и часть углерода, осуществляется переход остальной части углерода из sp^3 в sp^2 гибридизованную форму с образованием графенов. Происходит разрушение «вертикальных» и «горизонтальных» связей между графенами и другими фрагментами, увеличивается структурная упорядоченность в пределах отдельных пачек, приводящая к снижению межплоскостного расстояния d_{002} . Далее развиваются взаимоориентация и коалесценция соседних графенов, проявляющиеся в увеличении размеров

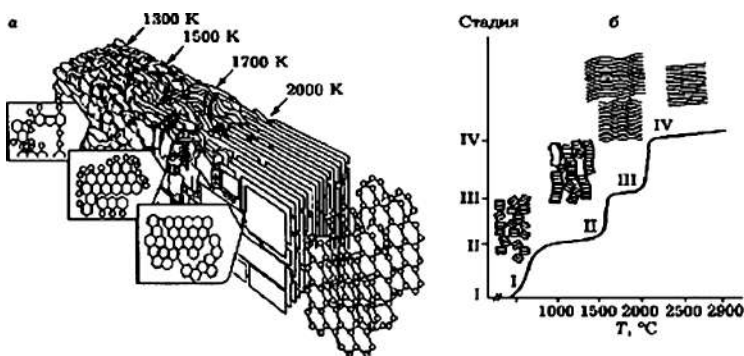


Рис. 8

Вероятная схема термических трансформаций углеродсодержащих веществ

первичных структурных элементов, а именно их параметров L_c и L_A .

На рисунке 8б показан другой сценарий этих же превращений. Можно выделить стадию I образования полуккокса, где появляются малые кластеры, состоящие из 2–3 приблизительно параллельно упакованных графенов небольшого размера. На стадии II формирование кокса сопровождается удалением основной части гетероатомов и алифатических групп, препятствующих росту и регулярной упаковке графенов. В результате образуются микрокристаллиты — домены с турбостратной структурой и многочисленными дефектами. Происходящая на этой стадии «вертикальная коалесценция» хорошо моделируется столбиками из монет со смещенными центрами. Дальнейшее повышение температуры на стадии III устраняет значительную часть дефектов и способствует «горизонтальной коалесценции» контактирующих графенов с образованием протяженных доменов, еще частично сохраняющих турбостратность. Высокотемпературная обработка на стадии графитизации IV приводит к «отжигу» дефектов и переходу от турбостратной структуры к нормальной кристаллической структуре графита с характерным ближним и дальним порядком.

Температурная шкала на рисунке 8б соответствует трансформациям углеродсодержащих материалов, начальная структура которых описывается моделями типа пучка неразглаженных лент, например, хорошо графитизируемого кокса из антрацена. Для менее графитизируемых материалов, моделируемых, например, комком мятой бумаги, температурная шкала сдвигается в сторону больших температур, и, например, для неграфитизируемого угля из фенолформальдегидной смолы трансформации завершаются переходной областью на границе II и III стадий. Кроме того, эта шкала может существенно смещаться из-за наличия гетероатомов (O, S, N и др.), которые выступают в роли «стопоров», препятствующих эволюции углеродных структурных элементов. Для дополнительного развития пористости УО в большинстве случаев подвергаются активации.

2.6. МЕТОД «ФИЗИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ»

На этой стадии УО подвергается термоокислительной обработке при 773–1273 К в токе паров воды, CO_2 или воздуха. Происходит селективное удаление наиболее разупорядоченных форм углерода, функциональных групп с гетероатомами, продолжаются процессы пиролиза и спекания. Исследования газификации графита показывают, что скорость окисления его «торцевых» граней на порядок и более выше, чем базисной, это объясняет появление пор с характерными размерами, кратными толщине турбоэрозионного слоя (т. е. $\sim 0,34n$ нм, где n — число расположенных рядом выгоревших слоев).

Константы скорости активации графита в токе O_2 , H_2O и CO_2 соотносятся как $10^4:20:1,0$, энергии активации равны соответственно 117, 169 и 279 кДж/моль. Поэтому активацию воздухом обычно проводят при 623–723 К, парами воды — при 1123–1173 К и в токе CO_2 — при 923–1023 К. Окислительная газификация сопровождается потерями массы твердой фазы, которые выражаются через степень обгара β_A . Отношение массы активированного продукта к массе исходного углеродсодержащего компонента с учетом потерь при карбонизации определяется произведением $\beta_A\beta_K$ и обычно составляет 0,1–0,2. В ходе обгара наблюдается увеличение размера микропор, их объем возрастает до максимума (обычно — при $\beta_A \sim 0,40\text{--}0,50$), а далее снижается. Максимум объема мезопор обычно находится при $\beta_A > 0,50\text{--}0,70$, активацию проводят до заданных значений β_A , определяемых назначением НПУ.

Основные механизмы образования и роста микропор при газификации углей и коксов схематично показаны на рисунке 9.

Графики зависимости $L(y)$ типа 1 можно объяснить последовательным действием механизмов $a\text{--}в$, типа 2 — действием механизма a с дальнейшим переходом к механизмам $б\text{--}г$, типа 3 — преимущественным развитием крупных пор за счет их деблокировки с переходом к механизму $г$. Действие механизма a может сопровождаться резким ростом объема микропор при очень малых значениях β_A , так,

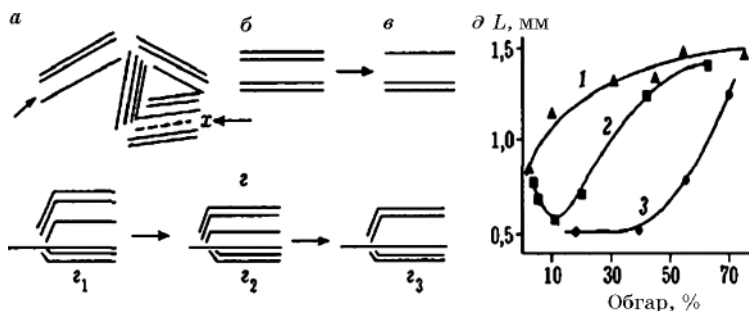


Рис. 9

Основные механизмы образования и роста микропор при газификации углеродных материалов:

а — деблокировка пор за счет удаления перекрывающих их углеродсодержащих групп (x — удаляемая группа); б — выгорание графенового слоя в пачке из упорядоченных слоев; в — выгорание соседних слоев; г — спекание (коалесценция) пор с уменьшением (z_2) или увеличением (z_3) размера пор; д — типичные графики изменения ширины пор L в зависимости от степени обгара y : 1–3 — см. в тексте.

например, при активации УО из торфа уже при $\beta_A \sim 0,01$ объем микропор V_μ возрастает от 0,03 до 0,20 см³/г, а при дальнейшем обгаре до $\beta_A = 0,25$ увеличивается всего до 0,27 см³/г.

2.7.

МЕТОД «ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ»

Этот метод используется в основном для получения НПУ из торфа, древесины (опилки), лигнина, лигнита (бурый уголь), сельскохозяйственных отходов и других углеродсодержащих исходных материалов, отличающихся повышенным (по сравнению с УО) содержанием водорода, кислорода и гетероатомов.

Трансформация такого сырья в НПУ осуществляется под действием: 1) кислотно-основных катализаторов типа $ZnCl_2$, $AlCl_3$, K_2S , H_3PO_4 ; 2) окислительно-восстановительных катализаторов (карбонаты или оксиды преимущественно щелочных металлов), способных восстанавливаться углеродом и окисляться кислородом (катализаторы этой группы используются обычно в присутствии газа-окислителя).

Обе группы химических активаторов инициируют трансформации алифатических соединений, почти не затрагивая арил-арильные С–С-связи, приводят к селективному удалению кислорода, водорода и других гетероатомов с одновременной карбонизацией и активацией при температурах обычно ниже 923 К. В итоге получается НПУ, структура и текстура которого подобна получаемым методом «физической активации», что позволяет допустить и достаточную идентичность происходящих превращений.

Главные преимущества этого метода — сокращение продолжительности процесса, а также снижение температуры и потерь на газификацию. Однако велики и недостатки: необходимость введения больших количеств активаторов (~ 0,5–1,0 массы к массе сырья), дополнительная стадия отмывки, проблемы с его повторным использованием. Следует отметить и интересную особенность данного метода: в обычном гетерогенном катализе транспортирующим флюидом являются газообразные или жидкие реагенты, в данном случае для обеспечения контакта флюидом должен быть или катализатор, или пластифицирующиеся реагенты. Хотя торф, лигнит и целлюлоза в обычных условиях пиролиза ведут себя как явно термореактивные материалы, многие из используемых активаторов в условиях реакции при 673–973 К плавятся и смачивают поверхность УМ, что, по-видимому, и обеспечивает условия контакта и одновременно объясняет необходимость его введения в больших количествах.

Однако при исследовании химической активации лигнита в присутствии K_2CO_3 ($T_{пл} = 1164$ К) в диапазоне температур ниже и выше $T_{пл}$, обычно получают гладкие без изломов аррениусовские графики. Кроме того, $CaCO_3$, который не плавится, а разлагается при 1102 К, при 923 К ведет себя как активный катализатор. Но эти результаты не противоречат концепции «плавление — растекание», если учесть возможность размерных эффектов, влияние примесей, снижающих температуру плавления катализатора и т. д., хотя возможны и альтернативные объяснения.

Недостаток НПУ, получаемого из природного сырья, — в его высокой зольности в виде соединений железа, алю-

миния, кремния, щелочных и щелочноземельных металлов. Часть этих соединений малорастворима, а их трудно контролируемый состав и содержание могут оказывать влияние на механизмы процессов получения и дальнейшего использования. Это является причиной поиска новых технологий получения НПУ с контролируемым составом. Другой является необходимость создания мезопористых АУ с высокими механическими и сорбционными свойствами. Новое поколение НПУ уже получают из углеродсодержащих газов — природного, попутных, очищенных газообразных органических отходов и др.

2.8. НОВЫЕ АЛЛОТРОПИЧЕСКИЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА

История обнаружения фуллеренов восходит к 1985 г., когда при масс-спектрометрических исследованиях продуктов испарения графита в вольтовой дуге был обнаружен воспроизводимый пик, соответствующий массе из 60 атомов углерода, C_{60} , и несколько других более слабых пиков, соответствующих C_{70} , C_{76} и т. д. Их объяснили Г. Крото, Р. Керл и Р. Смелли, которые за это получили Нобелевскую премию по химии 1996 г.

Эти углеродные материалы названы фуллеренами. Оказалось, что фуллерены — это полые сферы из атомов углерода, связанных в 6- и 5-членные кольца (гексагоны и пентагоны), сочленение которых, как показано еще Эйлером, позволяет создать полиэдр. Простейший фуллерен C_{60} состоит из 60 атомов углерода и имеет внешний диаметр около 0,7 нм. По структуре фуллерен — аналог покрышки футбольного мяча, поэтому итальянцы называют его футболино. Более распространенное название идет от фамилии американского архитектора Букмистера Фуллерена, запатентовавшего простой способ изготовления жестких сферических или полусферических конструкций и реализовавшего эту идею, закрыв территорию одной из международных выставок полусферической крышей площадью в несколько гектаров (поэтому фуллерен иногда также

называют букмистерфуллереном). Получают фуллерен из продуктов, образующихся в вольтовой дуге между двумя графитовыми электродами. Структура фуллерена C_{60} показана на рисунке 10. При получении фуллеренов одновременно образуются и полые протяженные углеродные нанотрубки (называемые NCT — от NanoCarbon Tube), состоящие из 1–50 коаксиально вложенных цилиндрических графитоподобных слоев. Диаметр цилиндрической полости обычно 1–6 нм, длина трубок — до нескольких мкм. Цилиндрическая поверхность таких трубок построена из гексагонов, а торцы обычно закрыты «шапками» из гексагонов и пентагонов. Внедрение гептагонов C_7 (или октагонов C_8) приводит к срастанию таких трубок, их расширению или изменениям направления роста. Установлено, что введение пентагонов C_5 в характерную для углерода систему гексагонов C_6 приводит к сворачиванию поверхности в замкнутую фигуру, а введение гептагонов C_7 и октагонов C_8 — к разворачиванию поверхности в противоположную сторону. Общее число таких аномальных колец при произвольном числе гексагонов определяется соотношениями $C_5 - C_7 - 2C_8 = 12$ для сфероидальных поверхностей и $C_5 - C_7 - 2C_8 = 0$ для тороидальной (вогнутой) поверхности. В бездефектном варианте эти формы более стабильны (графит), что обусловлено комбинацией sp^2 -гибридизации с некоторым вкладом sp -формы. В этом случае напряжения изгиба связей минимальны, равномерно распределены по поверхности и компенсируются огромной величиной энергии резонанса. Поэтому фуллерен способен, как упругий шар, выдерживать воздействия в 200 эВ (в пределе — до 1500 эВ), на чем был основан один из ранних способов его очистки от побочных продуктов.

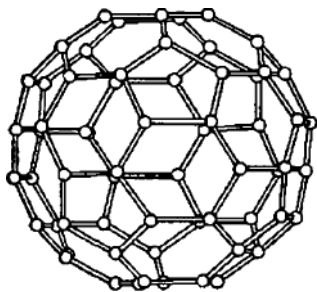


Рис. 10

Структура фуллерена C_{60} , состоящего из 20 гексагонов C_6 и 12 пентагонов C_5 ; внешний диаметр 0,71 нм; геометрическая форма — усеченный икосаэдр

Теоретически предсказана возможность образования большого числа стабильных углеродных структур с постоянной кривизной поверхности, напоминающих, например, решетки цеолитов. Но интерес к фуллерену, NCT и более сложным структурам этого класса связан далеко не только с тем, что они расширяют спектр известных форм углерода и даже не с их удивительной стабильностью. Архиважно, что монослойные NCT должны обладать высокотемпературной сверхпроводимостью. Они, как и фуллерены, являются перспективными материалами для изготовления сверхминиатюрных электронных переключателей. Имеются серьезные намерения получать из фуллеренов ячейки магнитной памяти размером 0,7 нм, в то время как размер существующих — измеряется долями мкм. Это многообещающие материалы для катализа и адсорбции, интереснейшие комплексообразователи и т. д.

Технологии НПУ — начало принципиально новой эпохи в синтезе современных материалов, по сложности приближающихся, а в перспективе и превосходящих возможности синтеза вещества в живой природе. Грядет эра так называемого *самоорганизующегося синтеза*, который, по видимому, станет наиболее радикальным достижением материаловедения начала нынешнего века, по значимости сопоставимого даже с успехами IT-технологий.

2.9.

МЕХАНИЗМ ПАРОГАЗОВОЙ АКТИВАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбЕНТОВ

Ранее полагали, что повышение активности углей-сырцов при обработке их газообразными окислителями протекает в две стадии. На первой — окислением адсорбированных на поверхности аморфного углерода продуктов разложения исходного углеродсодержащего материала. На второй — окислением и выгоранием кристаллитов, образовавшихся из аморфного углерода.

В дальнейшем эти представления не нашли подтверждения, так как условия, в которых получают угли-сырцы, исключают возможность адсорбции даже высококи-

пящих смолистых веществ. Образующийся при этом углеродный скелет представлен в основном химически связанным углеродом (не менее 95%) и водородом (~ 1–2%) с незначительными включениями кислорода и др.

В процессе активирования при взаимодействии окислителя с углеродом угля-сырца идет многостадийный процесс, с удалением остатков функциональных группировок, отдельных макромолекул и кристаллитов, в результате которого изменяется его пористая структура и активность. Условия протекания этого процесса и качество получаемого активного угля зависят от многих факторов, основными из которых являются:

- физико-химические и структурные характеристики исходного угля-сырца, определяемые видом исходного сырья, условиями его предварительной переработки и режимами карбонизации;
- физические и химические режимы проведения процесса парогазовой активации;
- аппаратное оформление процесса активации.

При анализе явлений и процессов, сопровождающих реакцию взаимодействия углерода с окислителем ограничиваться рассмотрением ее протекания с позиций традиционной химической кинетики не вполне корректно. Последнее требует дополнительных уточнений: какой смысл вкладывается в определение «механизм ПГА» и с каких позиций его рассматривать, так как его технологическое понятие существенно превышает границы простой реакции химического взаимодействия углерода с окислителем.

Если руководствоваться терминологическим толкованием механизма как совокупности «состояний и процессов, из которых складывается какое-либо явление», то применительно к производству АУ оно в общем виде может быть сформулировано следующим образом:

«Совокупность явлений, имеющих место при взаимодействии окислителя с неактивированным углем, протекание которого зависит от физико-химического состояния углерода в исходном угле-сырце, физических, химических и технологических факторов, определяющих условия

регулирования параметров вторичной пористости структуры в АУ в заданных пределах».

Неактивированный уголь (НАУ) представляет собой углеродный остаток, образовавшийся в процессе термообработки исходного углеродсодержащего сырья в инертной атмосфере, в котором параметры первичной и вторичной пористой структуры уже сформированы. Основной задачей процесса парогазовой активации является обеспечение доступности для типичных адсорбтивов уже созданного в НАУ объема адсорбирующей пористости и по возможности повышение его емкостных и кинетических характеристик без заметной потери механической прочности. В основе ПГА лежит высокотемпературная обработка НАУ газообразными окислителями, которая сопровождается удалением от 30 до 50% по массе углерода из исходного углеродного скелета НАУ. И хотя в производстве АУ этот показатель именуется «обгаром», в действительности он должен осуществляться в условиях, исключающих неконтролируемое удаление углерода, в отличие от широко используемых в производственной практике процессов газификации угля.

При активировании угля удаление углерода должно сопровождаться развитием пористости и соответствующим снижением его кажущейся плотности. Несоблюдение этих условий приводит к поверхностному обгару без развития вторичной пористости углеродного скелета.

Для реализации возможности управления процессом парогазовой активации в качестве активирующих агентов используют мягкие окислители, реакционную способность которых можно регулировать температурными параметрами проведения процесса. Нижняя граница температурного интервала процесса ПГА задается необходимостью обеспечить оптимальную с технологической точки зрения реакционную способность активирующего агента и, соответственно, скорость активирования, а верхняя — исключить качественные переходы в скелете угля и его поверхностный обгар.

Для основных активаторов, используемых в производстве АУ методом ПГА — диоксида углерода и водяного

пара, температурный интервал управляемого воздействия лежит в достаточно узких пределах 800–950°C.

Значительно большую неопределенность в понимание механизма ПГА и его технологическую организацию вносит исходный неактивированный уголь. Использование различных сырьевых источников (древесина, торф, скорлупа плодов и орехов, ископаемые угли, синтетические полимеры, углеродсодержащие отходы и т. д.) и методов их первичной обработки (дробление, формование, модифицирование и т. д.) приводит к значительным колебаниям в качественных характеристиках исходного НАУ, реакционной активности составляющих его элементов, а также транспортной пористости, обеспечивающей доступность внутреннего объема углеродного скелета НАУ активирующему агенту и необходимые термодинамические условия для их взаимодействия. Используемые в практической технологии критерии оценки реакционной активности неактивированный углей по соотношению упорядоченного (циклически полимеризованного) и неупорядоченного (в боковых радикалах) углерода в достаточной степени условны, так как в процессе прогрессирующего активирования происходит постоянное изменение этого соотношения. Дополнительную неопределенность вносит и различия в активности углерода в зависимости от его местоположения в составе боковых радикалов, краевых и центральных атомов макромолекул углеродного скелета.

При этом следует подчеркнуть, что эти утверждения в полной мере применимы и в отношении каждого компонента входящего в состав исходного НАУ. В качестве примера, подтверждающего это положение, можно привести относительные скорости удаления углерода из отдельных компонентов, входящих в состав промышленного активного угля АГ-3, при взаимодействии с диоксидом углерода при температуре 850°C (табл. 16).

Таким образом, высокая степень неопределенности, характерная для процесса парогазовой активации, обусловлена:

- постоянным изменением их соотношения при взаимодействии с активирующим агентом;

Таблица 16

**Относительные скорости выгорания углерода отдельных
компонентов рецептуры АУ АГ-3**

Компонент	АГ-3	Тощий, слабоспе- кающий уголь	Полукокс	Лесо- химическая смола	Каменно- угольная смола
Скорость потери ве- са, %/мин	0,56	0,50	1,45	3,56	0,25

- переменными характеристиками используемых неактивированных углей (углеродных компонентов и углерода в составе их углеродного скелета);
- колебаниями термодинамических параметров, как локальными (в зоне взаимодействия из-за эндотермического эффекта реакции), так и интегральными, определяемыми конструктивными особенностями аппаратного оформления процесса, что существенно затрудняет установление точных количественных зависимостей, связывающих степень активирования с изменениями пористой структуры и активности АУ.

Как уже указывалось выше, взаимодействие окислителя с неактивированным углем сопровождается удалением углерода и изменением характера пористости угля. Количественной мерой этих изменений в исследовательской и промышленной практике считается обгар, который определяется как отношение массы выгоревшего углерода к начальной массе угля либо как отношение разности уменьшения кажущейся плотности к исходной.

В первом случае количественное значение обгара включает и поверхностный обгар, т. е. долю обгара, не сопровождаемого развитием пористости.

Более наглядно качественные изменения, происходящие в неактивированном угле с увеличением обгара можно проследить на основе их исследования с использованием РСА, расчета значений плотности выгораемого углерода и характера развития вторичной пористой структуры.

Анализ структурных изменений в процессе ПГА методами РСА свидетельствует, что при взаимодействии акти-

вирующего агента с неактивированным углем, наряду с деструкцией и преобразованием боковых радикалов полимерного скелета углерода, затрагивается и ядерная часть структуры вплоть до разрушения ароматических слоев. Иллюстрацией служат данные по изменению кристаллографических параметров карбонизованных материалов из различных по макромолекулярному строению видов сырья (табл. 17).

Как видно, наиболее плотно упакованы слои ископаемых углей; межслоевые расстояния у углей из сахарного полуккокса выше и составляет 3,63 Å; у углей из поливинилиденхлорида упорядоченности слоев не наблюдается ни у исходного, ни у активированного угля.

В процессе активирования происходит минимальное изменение основных параметров первичных объемных

Таблица 17

**Изменение основных рентгеноструктурных параметров АУ
из различного сырья с ростом обгара**

	Обгар, %	Размеры, Å			Доля ароматического углерода, %
		<i>d</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	
Сахарный полуккокс <i>T</i> = 850°C ПГА Н ₂ O _n	0	3,63	9,8	28	69
	3,6	3,63	9,8	26,5	70
	6,8	3,63	8,7	27,5	74
	10,0	3,63	8,0	28,5	76
	19,0	3,63	6,5	28,0	78
Тощий каменный уголь <i>T</i> = 920°C ПГА CO ₂	0	3,48	11	26	59
	3,7	3,44	11	28	62
	8,7	3,44	12	27	62,5
	19,0	3,44	11,5	29,5	74
	30	3,44	12	31	77
Поливинилиденхлорид <i>T</i> = 850°C CO ₂	10	—	—	36,5	54
	15	—	—	20,0	58,5

элементов углеродного скелета — межплоскостных и межатомных расстояний, а также линейных размеров кристаллитов. При этом наблюдается незначительное увеличение доли упорядоченного углерода в составе угля, наиболее характерное для начальных стадий процесса при обгарах в пределах 10–20%. Последнее, по-видимому, обусловлено выгоранием в первую очередь наиболее реакционноактивной части углеродного скелета — неупорядоченного углерода. На последующих этапах взаимодействия с активатором наряду с неупорядоченным углеродом в процессе участвует и ядерная часть полимерного скелета угля.

Правильность этого предположения подтверждается и изменением значений плотности выгораемого углерода с ростом обгара, рассчитываемых по формуле

$$d^*_{\text{выг. углерода}} = \frac{\delta_{\text{исх}} - \delta_{\text{кон}}}{V^* \sum_{\text{кон}} - V^* \sum_{\text{исх}}}, \quad (2.5)$$

где * — пикнометрическое вещество.

В таблице 18 в качестве примера приведена плотность выгораемого углерода в угле из фенолформальдегидной смолы (ФФС) в процессе активирования. Как видно из таблицы, в процессе активирования плотность выгораемого углерода возрастает, но даже для близких к предельным значениям обгаров ее значения существенно ниже исходных плотностей по гелию и бензолу промышленных активных углей (2,10–2,16 г/см³), не говоря уже о рентгенографической плотности углерода. Последнее свидетельствует о том, что существенное приращение суммарной

Таблица 18

Изменение значений плотности выгораемого углерода в процессе прогрессирующего активирования угля из ФФС

Обгар, %	$\Delta\delta$, г/см ³	$\Delta V^{\text{C}_6\text{H}_6}$, см ³ /см ³	ΔV^{He} , см ³ /см ³	$d^{\text{C}_6\text{H}_6}$, г/см ³	d^{He} , г/см ³
3,7	0,05	0,118	0,05	0,423	0,91
12	0,16	0,203	0,127	0,79	1,26
27	0,40	0,377	0,281	1,06	1,43

пористости на начальных этапах взаимодействия обусловлено увеличением степени доступности объема микропор, который в исходном неактивированном угле блокирован боковыми радикалами из неупорядоченного углерода.

Данное предположение подтверждается результатами исследования изменения вторичной пористой структуры в активированном угле с ростом обгара (табл. 19).

Как следует из представленных данных, основные изменения, происходящие во вторичной пористой структуре угля в процессе активирования, связаны с развитием объема микропор на начальных этапах (до обгара 10–15%) за счет увеличения степени их доступности; на последующих — изменением их размеров в результате выгорания отдельных макромолекул из ядерной части скелета полимерного угля. При этом выгорание одного макромолекулярного слоя не обязательно сопровождается выгоранием кристаллита в целом. Верхней границей предельных значений обгаров, превышение которой не только снижает его емкостные свойства, но и сопровождается резким падением его механической прочности, является момент начала выгорания отдельных кристаллитов угля.

Дальнейшее активирование сопровождается снижением общей адсорбирующей пористости и разрушением пространственных связей в скелете угля, обеспечивающих его прочностные свойства.

Таблица 19

**Изменение вторичной пористой структуры модельного угля
из ФФС с ростом обгара**

ω, %	δ, г/см ³	d _{C₆H₆} , г/см ³	V _Σ , см ³ /см ³	V, см ³ /см ³			W ₀ , см ³ /см ³	E ₀ , кДж/моль
				ма	ме	ми		
0	1,16	1,36	0,15	0,14	0,01	—	—	—
5	1,10	1,41	0,22	0,16	0,02	0,04	0,1	—
10	1,05	1,60	0,35	0,17	0,01	0,17	0,13	25,8
15	1,00	1,66	0,40	0,17	0,01	0,22	0,25	22,9
24	0,89	1,73	0,49	0,19	0,02	0,28	0,30	20,5
30	0,80	1,93	0,59	0,19	0,02	0,38	0,38	19,6

Характер изменения вторичной пористости, выявленной на примере активированного угля из модельного сырья, в полной мере проявляется и для наиболее сложного по исходной рецептуре промышленного угля АГ-3 (рис. 11), каждый из компонентов которого обеспечивает различ-

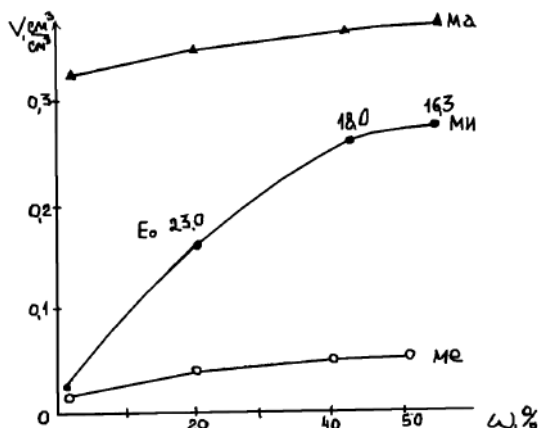


Рис. 11

Изменение вторичной пористой структуры промышленного угля АГ-3 с ростом обгара (ω по убыли веса)

Таблица 20

Характер изменения параметров пористой структуры компонентов входящих в структуру угля АГ-3

	$\delta, \text{г/см}^3$		$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{см}^3$		$V_{ма}, \text{см}^3/\text{см}^3$		$V_{ме}, \text{см}^3/\text{см}^3$		$V_{ми}, \text{см}^3/\text{см}^3$	
	нач.	кон.	нач.	кон.	нач.	кон.	нач.	кон.	нач.	кон.
АГ-3	1,05	0,56	0,43	0,71	0,35	0,41	0,01	0,06	0,00	0,24
Т или СС	1,51	0,76	0,15	0,59	0,15	0,26	0,04	0,04	0,00	0,29
ПК	0,84	0,42	0,50	0,79	0,39	0,49	0,08	0,13	0,02	0,17
ЛХС	0,88	0,46	0,51	0,76	0,38	0,42	0,00	0,20	0,00	0,14
КУС	1,44	0,98	0,21	0,52	0,20	0,47	—	—	—	—

ный характер развития отдельных разновидностей пор (табл. 20).

Поэтому в промышленных технологиях по производству АУ значения обгаров, как правило, задаются в пределах, близких к положению экстремума кривой развития объема микропор.

Таким образом, анализ процессов, происходящих при переработке углеродсодержащего сырья в производстве АУ, принципов формирования вторичной пористой структуры и используемых технологических решений позволяет сделать следующие основные выводы:

- тип исходного сырья определенным образом влияет на качество получаемого угля, степень развития в ней адсорбирующей и транспортной пористости и его механической прочности;
- в процессе парогазовой активации развитие объема адсорбирующей пористости преимущественно идет за счет вскрытия имеющейся в неактивированном угле системы микропор и в последующем приращении этого объема за счет увеличения относительного размера микропор до перехода их в супермикропоры в результате выгорания отдельных макромолекул из первичных кристаллитов углеродного скелета;
- развитие относительных объемов мезо- и макропор ($\text{см}^3/\text{см}^3$), принятых в производстве АУ обгаров, практически не происходит;
- при степенях обгаров, близких или превышающих предельные, происходит выгорание отдельных кристаллитов, что приводит к падению объема микропор и увеличению объема макропор и резкому снижению прочности угля.

Учитывая перечисленные обстоятельства, возможности регулирования и управления качественными характеристиками АУ весьма ограничены и, в основном, реализуются путем подбора исходных рецептур, каждый из компонентов которой осуществляет преимущественное развитие одной из разновидности пористой структуры и регулированием в ограниченных пределах энергетических параметров микропористой структуры.

2.10. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ГРАНУЛИРОВАННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ МЕТОДОМ ПАРОГАЗОВОЙ АКТИВАЦИИ

Промышленное производство АУ в РФ в основном было ориентировано на выпуск гранулированных углей, из которых 80–85% выпускаются на базе ископаемого сырья методом парогазовой активации. К достоинствам гранулированных активных углей следует отнести их стабильную форму, обеспечивающую оптимальную аэродинамику и механическую прочность по сравнению с дроблеными углями и возможность их использования в циклических процессах с движущимся слоем.

Формованные угли имеют вид цилиндрических частиц с гладкой поверхностью диаметром от 0,9 до 8 мм и получают путем формования композиции на основе угольной пыли и органического связующего экструзией через калиброванные отверстия.

В производстве гранулированных углей в качестве исходного сырья используются ископаемые угли марок Т и СС, каменноугольный полукокс и древесный уголь, а связующего — лесохимическая и каменноугольная смолы, кислые отходы нефтепереработки.

Общим для всех типов гранулированных активированных углей, выпускаемых отечественной промышленностью, является практически постоянное соотношение угольной пыли и связующего, составляющее 70:30% (масс.). Рецептура определяется целевым назначением угля. Угли газового типа (АГ-2) и рекуперационные угли (АР-3) выпускаются на основе углей марок Т или СС и лесохимической смолы; угли-носители каталитических или хемосорбционных добавок (ДГ-3 и ДГ-5) из смеси Т или СС и полукокса (50:50) со связующим из лесохимической (70%) и каменноугольной (30%) смол; осветляющий уголь для адсорбции из растворов (АГС) на основе композиции из ископаемых углей марок Т и СС и древесных углей марок ТЛ и лесохимической смолы в качестве связующего.

Характеристики сырья, используемого в производстве гранулированных АУ, представлены в таблицах 21, 22.

Типовая технологическая схема производства гранулированных активных углей (АГ-3) включает в себя перечисленные ниже стадии.

Таблица 21

**Требования к ископаемому сырью используемому
в производстве гранулированных АУ (% масс.)**

Показатель	Угли Кузбасса Т и СС (шахты)			Полукокс		Уголь-сырец ТЛ, древесный
	Централь	Красно- бродская пл. Горелый	им. 50-летия пл. Мощный	ПК-1	ПК-2	
Зольность, не более	6,0	6,0	6,0	7,2	10	1,0
Выход летучих, не более	17,0	14,0	22,0	4–10	0,12	3,0
Содержание S,	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	—
Содержание влаги, не более	10,0	10,0	10,0	9,0	9,0	10

Таблица 22

**Характеристики лесохимической смолы, используемой
в производстве гранулированных активных углей
(ГОСТ 22080-78)**

Показатель	Кондиционная*	Препарированная**
Цвет	Буровато-черный	Буровато-черный
Содержание воды, %	3,0	3,0
Доля масел, выкипающих до 220°C	12	12
От 220°C до окончания разгонки	12	12
Пек, %	55–68	55–68
Кокс, %, не менее	10	10–15

Примечания. * — полученная переработкой сырой или отстойной смолы пиролиза древесины лиственных пород; ** — полученная растворением древесносмоляного пека в древесносмоляных маслах с добавлением зеленого масла в соотношении: пек 50–55%, масло — 20–25%, зеленое масло — 20–25% (масс.).

ПОДГОТОВКА СЫРЬЯ

1. Поступление каменного угля и полукокса на склад, его дробление и транспортировка.

Каменный уголь и полукокс поступает на заводской склад в железнодорожных вагонах, где они разгружаются и по транспортеру направляются в промежуточные бункера. Из бункера транспортером уголь подается в главный производственный корпус на валковую дробилку, где дробится до частиц размером ~ 5 мм и подается в шаровую мельницу.

2. Размол дробленого угля и транспортировка тонкодисперсной пыли.

Размол осуществляется углеразмольным агрегатом, состоящим из шаровой мельницы, мельничного вентилятора, сепаратора, двух групп батарейных циклонов и электрофилтра. Данная стадия должна обеспечить получение однороднодисперсной пыли, размер которой определяет характер и степень развития транспортной пористости в угле, его реакционную способность и механическую прочность. Тонина помола определяется техническими и экономическими требованиями, а также используемыми техническими средствами при обеспыливании воздушного потока. Сепарация пыли осуществляется за счет воздушного потока, с помощью которого регулируется тепловой режим в шаровой мельнице и происходит вынос из нее измельченной угольной пыли.

В мельнице уголь под действием ударов и истирания стальными шарами подвергается размолу до пылеобразного состояния. Полученная пыль за счет разряжения мельничного вентилятора вместе с воздухом поступает в пылевой сепаратор. Крупные частицы оседают и по течке через двойной затвор с «мигалками» возвращаются в мельницу на повторное измельчение. Воздушно-пылевой поток после сепаратора поступает в группу из четырех циклонов, где частично освобождается от пыли, которая через шлюзовой затвор по течке поступает в транспортный шнек, а из шнека — в бункер с винтовым шибером. Далее воздушно-пылевой поток поступает по пылепроводу в группу из шести циклонов, где завершается его обеспыливание. Часть воздушного потока из верхней части этой

группы по байпасной линии засасывается мельничным вентилятором и нагнетается им в электрофильтр, в котором происходит окончательная очистка. Очищенный воздух сбрасывается в атмосферу, а осевшая пыль из нижней части электрофильтра по течке направляется в транспортный шнек и подается им в бункер. Из бункера угольная пыль насосом перекачивается по пылепроводу в отделение смешения и грануляции. Для поддержания необходимого температурного режима в мельнице в воздушной линии предусмотрена подпитка системы свежим воздухом взамен сбрасываемого через электрофильтр.

3. Подготовка связующего.

Смолы, используемые в производстве гранулированных АУ, поступают в железнодорожные цистерны, из которых после предварительного подогрева глухим паром сливаются через нижний сливной клапан непосредственно в емкости смолохранилища или в приемную емкость смологрейки. После смологрейки смола поступает в емкости смолохранилища и подается в цех по подземному смолопроводу. Рядом со смолопроводом проложена паровая линия, которая поддерживает необходимую температуру при транспортировке смол.

Наряду со смолами на склад поступает зеленое масло, которое используется в качестве топлива и разбавителя смолы. Слив его из железнодорожных цистерн происходит самотеком. Смолы и зеленое масло с помощью шестеренчатых насосов подаются в цех по трубопроводам. Приготовление связующего нужной вязкости происходит в монжусе, где лесохимическая и каменноугольная смолы смешиваются в заданном соотношении и их смесь после перемешивания разбавляется до нужной вязкости зеленым маслом. Готовое связующее шестеренчатым насосом перекачивается в цеховую емкость.

4. Смешение и грануляция.

Для получения гранул необходимого качества каменноугольная пыль и смесь смол должны подаваться на смешение и грануляцию в строгом определенном соотношении (70:30). Соотношение угольной пыли и связующего, а также условия проведения этого процесса должны обес-

печить получение пластичной пасты, в которой связующее равномерно распределено в местах контакта частиц угольной пыли. Содержание связующего должно быть минимально необходимым для обеспечения пластичности угольно-смоляной композиции в условиях, исключающих отжим связующего как внутрь, так и вне частичек угольной пыли. По сравнению с термореактивной угольной пылью, не претерпевающей значительных объемных изменений, связующее — термопластично и практически не способствует развитию адсорбирующей пористости. Оно должно обладать хорошей адгезией к частицам угольной пыли; не отжиматься при формовании и термообработке, исключая возможность блокировки поверхности частичек угольной пыли, отложения кокса на их поверхности и слипания гранул после формования; образовывать в достаточном объеме твердый углеродный каркас.

Связующее нагретое до 40–80°C из цеховых емкостей подается в дозирующее устройство, из которого сливается в приемник смесителя-гранулятора. В смесителе-грануляторе происходит смешение каменноугольной пыли со смолой, пластикация смеси, перемешивание и продавливание массы сквозь фильеры.

Формование угольно-смоляной композиции осуществляется на шнек-прессе, изображенном на рисунке 12.

Перемещение пастообразной композиции с температурой 30–80°C в шнек-прессе производится винтом Архимеда с переменным уменьшающимся к концу шагом, завершающимся пятой. Использование такой конструкции пресса способствует повышению однородности пасты как в процессе движения во внутренней полости шнека, так и в результате протирания угольно-смоляной композиции пятой шнека через калиброванные отверстия фильеры. Для улучшения процесса формования в шнек-пресс подается вода, расход которой устанавливается в зависимости от качества прессуемой пасты и нагрузки на электродвигателе пресса.

Затем сырые гранулы направляются на предварительную термообработку с принудительным окислением воздухом.

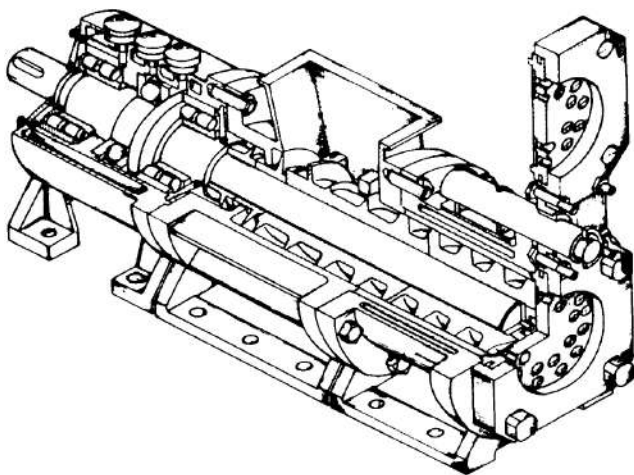


Рис. 12
Устройство шнекового гранулятора (пресса)

5. Предварительная термообработка (сушка) сырых гранул.

Сырые гранулы подаются на транспортер, затем поступают в промежуточный бункер, из которого подаются в сушильный барабан.

Цель сушки — удаление влаги из продукта, придание гранулам первоначальной прочности, повышение качества АУ.

Сушка производится во вращающейся барабанной печи длиной 12 м с шестисекторной насадкой, с двойным ходом материала и отдельной подачей теплоносителя и окислителя (рис. 13).

Между обечайкой $\varnothing 1,6$ м и внутренней трубой $\varnothing 1,2$ м смонтирована винтовая насадка из отдельных пластин, обеспечивающая продвижение угля вверх под углом 3° . Пластины образуют щели для прохода окислителя воздуха и в тоже время способствуют перемещению гранул. Во внутренней реторте для лучшего контакта дымовых газов и обрабатываемых гранул смонтирована секторная насадка.

Сырые гранулы непрерывно загружаются по течке в сушильный барабан и лопастями его заходной части пере-

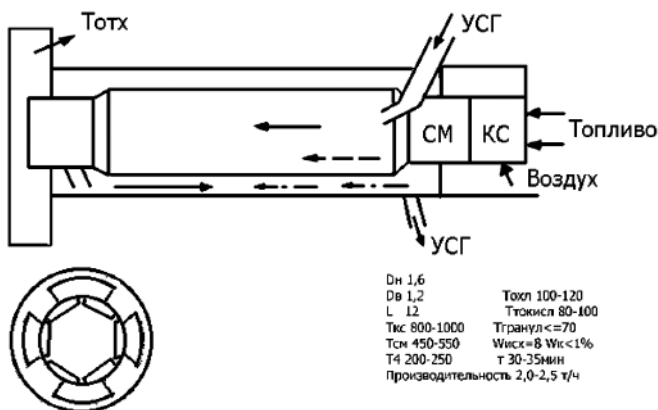


Рис. 13
Устройство барабанной печи с внешним обогревом

мещаются к внутренним полкам насадки и захватываются последними. Движение продукта и теплоносителя прямоточное. Гранулы во внутреннем барабане перемещаются за счет наклона к выходу и попадают в кольцевой зазор, образуемый внутренним и внешним барабаном.

С помощью насадки гранулы поднимаются по межтрубному пространству. При этом происходит их интенсивное окисление нагретым воздухом, который противотоком подается в кольцевое пространство кожуха. Процесс сушки и термоокисления проводится под разрежением в 5–10 мм вод. ст. Температура газов в топке — 800–1000°C, в камере смешения — 450–550°C, в реторте на расстоянии 1/3 от загрузочной камеры — 200–250°C, отходящих газов — 100–120°C. Указанные режимы обеспечивают выход гранул с температурой не более 70°C при температуре термоокисления 80–100°C и остаточной влажности не более 1%. Время пребывания продукта в печи 30–35 мин, при производительности 2,0–2,5 т/ч по готовому продукту.

Подсушенные гранулы по течке направляются в печь карбонизации. И использованные топочные газы, летучие и пары воды, выделившиеся из гранул, удаляются через трубу хвостовым вентилятором-эжектором, который создает разрежение в загрузочной камере 5–11 мм вод. ст. и сжигаются в котлах-утилизаторах.

6. Карбонизация, охлаждение гранул и рассев карбонизованного продукта.

Гранулы после сушки содержат около 22% летучих и поэтому не могут быть загружены в печь активации, так как это приведет к шлакованию продуктовых и газовых каналов печи. Кроме того, процесс карбонизации благоприятно влияет на формирование пористой структуры и прочностные свойства гранул при их последующей активации, при этом происходит удаление летучих до остаточного их содержания ~ 7%.

Процесс карбонизации осуществляется во вращающихся барабанных печах с внутренним обогревом (рис. 14).

Сухие гранулы непрерывно по течке загружаются в печь карбонизации, захватываются полками насадки и вследствие уклона печи перемещаются к выгрузочной камере.

Движение теплоносителя и продукта противоточное. Теплоносителем являются продукты сгорания топлива (природного газа). Температура топочных газов на входе в барабан — 1340°C, на выходе — 300°C, температура выходящего продукта — 700°C. Газы карбонизации сжигаются в котлах-утилизаторах.

В последнее время для повышения качества и прочностных характеристик активных углей процесс карбонизации рекомендуется осуществлять без доступа воздуха в барабанных печах с внешним обогревом и утилизацией тепла, образующегося при карбонизации летучих (рис. 15).

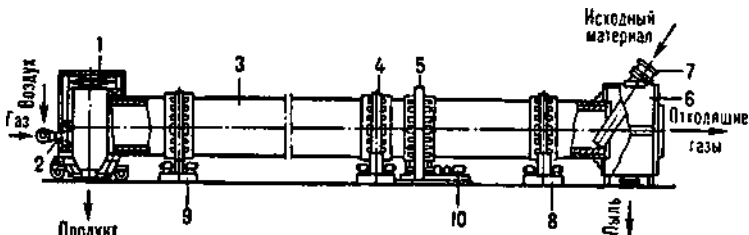


Рис. 14

Вращающаяся барабанная печь с внутренним обогревом:

1 — откатная головка; 2 — горелка; 3 — барабан; 4 — бандаж; 5 — венцовая шестерня; 6 — пыльная камера; 7 — наклонная течка; 8 — опорная станция; 9 — опорно-упорная станция; 10 — механизм привода.

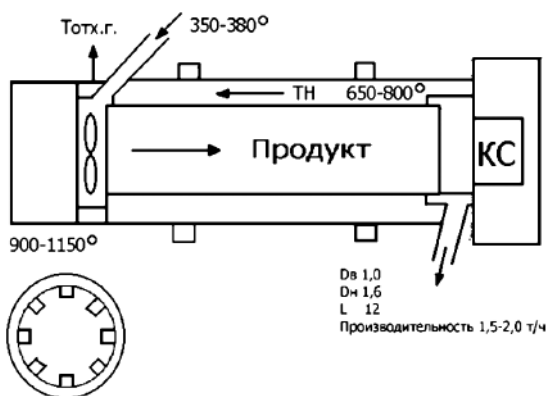


Рис. 15
Барабанная печь с внешним обогревом

Для этого используют муфельную печь и прямоточное движение теплоносителя и гранул.

Гранулы по течке поступают во внутреннюю реторту. Винтообразными лопастями в загрузочной части реторты гранулы перемещаются на полочную насадку продуктовой реторты, где подвергаются термообработке. Выгрузка карбонизованных гранул производится через выгрузочное окно в камере сгорания по течке в охлаждающий барабан.

Газы карбонизации, выделяющиеся из гранул во внутренней реторте поступают в камеру сгорания и далее в дополнительный газоход, где сжигаются и с температурой 650–850°C поступают в межтрубное пространство. Проходя по нему, они обогревают внутреннюю реторту и через дымовую трубу выбрасываются в атмосферу. Процесс ведется при температурах в камере сгорания 900–1150°C; на входе в межтрубное пространство 650–850°C; отходящих газов 300–380°C и гранул не менее 500°C и разрежении не менее 5 мм вод. ст. Производительность печи 1,5–2,0 т/ч по готовому продукту.

По окончании карбонизации уголь через выгрузочную камеру по течке поступает в охлаждающий барабан. По внутренней трубе барабана гранулы передвигаются к выгрузочной камере, охлаждаясь от 700 до 70°C. Охлаждающим агентом служит вода, прокачиваемая через межтрубное пространство барабана.

Таблица 23

**Характеристики карбонизованных гранул в производстве
углей АГ-3 и АГ-5, направляемых на активацию**

№	Показатель	АГ-3	АГ-5
1	Насыпная плотность, г/л	590–592	584–630
2	Пористость по воде, см ³ /г	0,48–0,45	0,41–0,47
3	Прочность, %:		
	по МИС 3	98,3–99,8	95–96
	по МИС 8	85,9–86,9	78–86
4	Летучие, %	5,1–5,2	4,1–6,3
5	Зернение, %:		
	2,75–2,0	84,6–87,1	—
	2,0–1,5	7,0–8,8	23–33
	1,5–1,0	—	62,2–70,4

В таблице 23 представлены характеристики карбонизованных гранул, направляемых на активацию, для производства углей АГ-3 и АГ-5.

Охлажденный уголь поступает в приемный ковш ленточного элеватора, которым транспортируется в бункер, затем подается на грохот, где отделяется пыль и мелочь. Фракция распределяется по бункерам над печами «СРЕП».

АКТИВАЦИЯ

Активирование гранул проводится при температурах 900–950°C в печах шахтного типа с внутренним обогревом. В качестве активирующего агента используется водяной пар и продукты дожигания газов активации.

В ходе процесса повышается степень доступности сформированного в неактивированном угле объема адсорбирующей пористости и увеличение размеров микропор. Структурные изменения и повышение активности являются результатом удаления из структуры угля углеродных фрагментов различной степени упорядоченности при его взаимодействии с парообразным активатором.

Для направленного развития в АУ адсорбирующей пористости и уменьшения доли поверхностного обгара необходимо активирование проводить в условиях обеспечивающих: точное поддержание температуры во внутреннем пространстве печи; эффективный теплообмен и компенсацию теплот реакции окислителя с углеродом; диффузию активирующего агента в зону реакции и отвод продуктов взаимодействия.

В отечественной промышленности для активирования гранулированных углей используют шахтную печь с внутренним обогревом, конструкция которой разработана французской фирмой «Общество по изысканию нефтеносных земель» («СРЕП») в 1930-х гг.

Печь активации (рис. 16) состоит из двух половин, работающих по направлению движения угля самостоятельно и параллельно, а по движению активирующего агента и теплоносителя последовательно. Каждая половина печи состоит из полупечи, верхнего соединительного борова и рекуператора. Камера сгорания, нижний соединительный боров, дымоходная камера, дымовой боров и труба являются общими для всей печи.

Собственно полупечь представляет собой камеру, выложенную из шамотного кирпича специальной формы. Конструктивно насадка полупечи в соответствии с ее технологическим назначением по ходу угля разделяется на три зоны.

I — зона подогрева и карбонизации высотой 2,8 м. Кирпичная кладка этой зоны образует систему горизонтальных каналов, по которым циркулируют газы, и вертикальных — по которым движется уголь. В этой зоне печи отсутствует непосредственный контакт теплоносителя и продукта и тепло передается углю через стенки кирпичной кладки (рис. 17).

II — зона активации высотой 3,6 м. Кирпичная кладка продуктовых ячеек зоны активации и дымовых каналов выложена шамотным кирпичем, форма которого обеспечивает непосредственный контакт активирующего агента с углем, его свободную диффузию в слой угля и обратно продуктов реакции в дымовые каналы. Для стабилизации

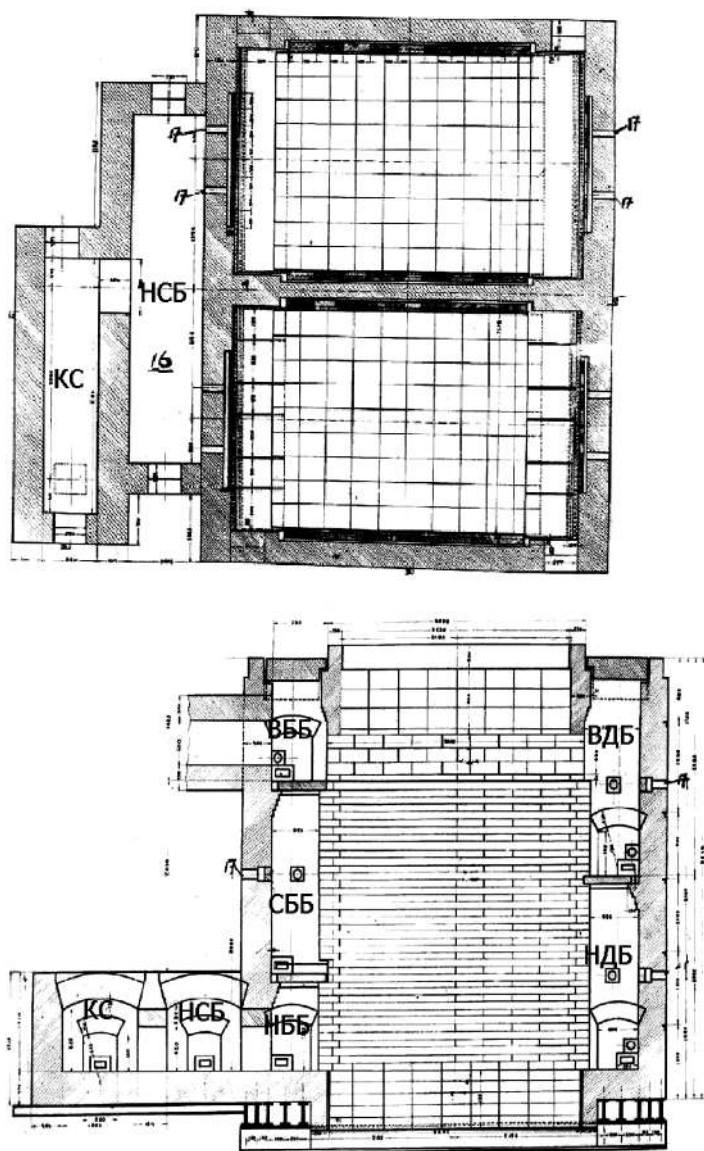


Рис. 16
Горизонтальный и вертикальный разрез печи активации «СРЕП»

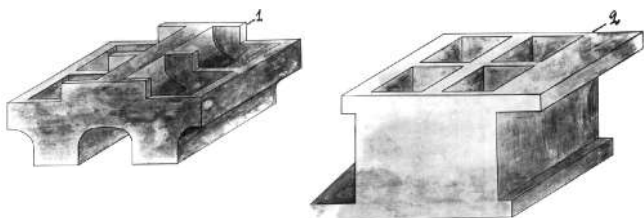


Рис. 17
Фасонные кирпичи «СРЕП»:

1 — зона активации; 2 — зона карбонизации.

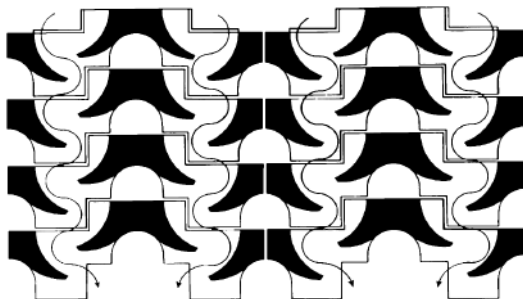


Рис. 18
Движение угля и активирующих газов в зоне активации печи «СРЕП»

условий активирования и повышения однородности характеристик получаемого угля форма каналов в продуктовых ячейках способствует перемешиванию угля в результате зигзагообразного движения (рис. 18).

III — зона охлаждения высотой 0,8 м. Выложена фасонным кирпичом со свободным проходом для движения активированного угля. В сплошной кладке предусмотрены каналы для прохода охлаждающего воздуха, который подается туда вентилятором.

В I и II зонах полупечи фасонный кирпич выложен по ширине полупечи полностью, а по длине со свободным пространством между стенками камер и кирпичной кладкой, образуя боковые борта. В ближних к камере сгорания бортах имеются два перекрытия, образующие нижний ближний бор (НББ), средний бор (СБ), верхний ближний бор (ВББ), в дальних — одно перекрытие, об-

разующее нижний дальний боров (НДБ) и верхний дальний боров (ВДБ).

В борах имеется подводка воздуха для сжигания газов, образующихся в процессе активации, с целью поддержания необходимого температурного режима и разности парциальных давлений газов в продуктовых и газовых каналах, благодаря чему обеспечиваются диффузионные процессы в шихте.

Процесс активирования в печах с внутренним обогревом организован таким образом, что тепловая энергия от стороннего источника, требуется только на стадии разогрева кладки печи и ее запуска после капитального ремонта. Для этих целей используется камера сгорания (КС), в которой сжигается жидкое или газообразное топливо. После разогрева кладок печи и рекуператоров функционирование и заданный тепловой режим в печи поддерживается за счет дожигания газов, образующихся в результате взаимодействия активирующего агента с углем и их утилизации в рекуператоре. Последняя реализуется путем изменения направления потоков теплоносителя в полупечах, т. е. их работы в режиме нагрева и охлаждения путем переключения направления движения газовых потоков.

В каждой половине полупечи (высота ~ 7,0 м, длина 6,2 м, ширина 3,9 м) фасонная кладка образует 288 продуктовых ячеек, которые сгруппированы в 18 продольных рядов (регистров) по 16 в каждом. В верхней части печи продуктовые ячейки объединены в 6 продуктовых секций (реторт). Над каждой полупечью расположены по два бункера, уголь из которых поступает во все шесть продуктовых реторт полупечи (рис. 19).

Организация процесса активирования в этих печах требует создания сплошного слоя угля в продуктовых ячейках, исключающего возможность возникновения конвекционных потоков активирующего агента-теплоносителя как по всей печи, так и между продуктовыми ячейками. Последнее достигается наличием в системе загрузки печи регулирующих устройств, прерывающих поток гранул при достаточной высоте слоя загрузки гранул в бункере. Высота слоя угля в загрузочных бункерах выбирается с учетом

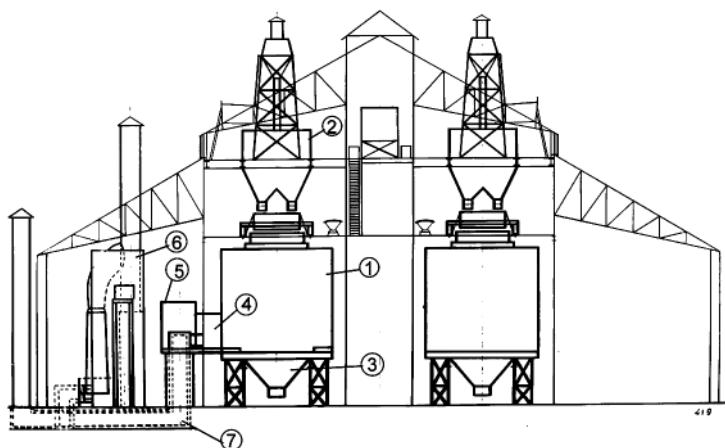


Рис. 19
Разрез печного отделения:

1 — печь «СРЕП»; 2 — загрузочный бункер; 3 — выгрузочный бункер; 4 — нижний соединительный боров; 5 — камера сгорания; 6 — рекуператор; 7 — дымовой боров.

необходимости обеспечения полного и плотного заполнения продуктовых ячеек и продвижения в них угля после его выгрузки, а также исключения выхода газов из внутреннего объема печи в цеховое помещение.

Рекуператор в составе печи предназначен для утилизации тепла отходящих дымовых газов путем нагрева кирпичной кладки и использования этого тепла на перегрев водяного пара. Рекуператор представляет собой прямоугольную шахту высотой 8,95 м, сечением 2,0×4,0 м, выложенную из шамотного кирпича. Внутри он, также как и печь, разделен капитальной стенкой на две равные части. В каждой части рекуператора размещена насадка, образующая по вертикали ступенчатые каналы, улучшающие теплообмен.

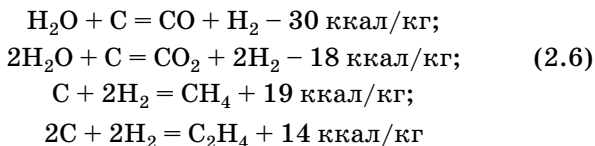
ДВИЖЕНИЕ ГАЗОВОЙ СМЕСИ В СИСТЕМЕ

Конструкция печей позволяет попеременно держать каждую половину печи под двумя режимами (с паровым дутьем и без него) и менять направление движения парогазовой смеси из одной полупечи в другую. Период, когда

в полупечи происходит интенсивное сжигание горючих веществ, образовавшихся при активации угля, а свежий пар не поступает, называется периодом нагрева. Период, когда в полупечь поступает перегретый в рекуператоре пар и производится дожигание летучих, называется периодом охлаждения. Периоды охлаждения и нагрева чередуются в каждой полупечи каждые 30 мин, что достигается перекрытием системы задвижек и шиберов.

Подача пара производится через дозировочный вентиль и далее через паровую задвижку в нижнюю часть рекуператора. Расход подаваемого пара регулируется по показаниям манометра. Пар, поднимаясь вверх, нагревается за счет нагретой насадки рекуператора до температуры 800–1000°C и по ВСБ поступает в печь. Перегретый пар проходит по горизонтальным газоходам зоны карбонизации, не соприкасаясь с углем, и поступает в ВДБ, где меняет направление. Далее пар идет по верхним газоходам зоны активации, где частично диссоциирует на раскаленном угле. Вместе с продуктами разложения пар поступает в СББ, где опять меняет направление, проходит по газоходам зоны активации и поступает в НДБ, снова меняет направление и по газоходам зоны активации идет в НББ и оттуда через нижний соединительный боров (НСБ) поступает в другую половину печи, находящуюся в этот момент в режиме нагрева.

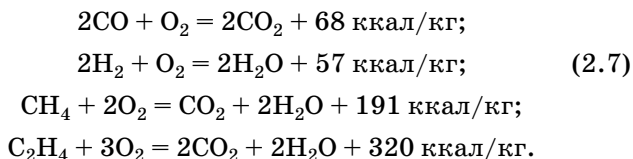
В процессе прохождения пара по газовым каналам зоны активации происходит взаимодействие его с углеродом неактивированного угля, находящегося в продуктовых каналах печи, по следующим реакциям:



и др.

Так как приведенные выше основные реакции взаимодействия с водяным паром являются эндотермическими, то этот период условно называют «охлаждением». Температура в период «охлаждения» поддерживается такая же,

как и в период «нагрева» за счет частичного сжигания газов активации в боровах, куда поступает воздух из байпасной линии по реакциям:



За счет сжигания газов активации в печи поддерживается температура 850–980°C.

Парогазовая смесь, поступающая в нижнюю часть второй полупечи, проходит ее в обратной последовательности. В процессе движения парогазовой смеси в полупечи, работающей в режиме нагрева происходит взаимодействие не разложившегося водяного пара с углем по схеме реакций (2.6), а в боровах дожигания продуктов реакции по схеме (2.7).

Ориентировочный состав газов в пространстве печи представлен в таблице 24.

Температурный режим в печи регулируется подачей воздуха в борова для сжигания газов активации. Воздух подается вентилятором в коллектор, из которого по двум линиям подводится к каждой половине печи. Расход воздуха на каждую полупечь регулируется установленными на каждой линии шиберами. Каждый воздуховод имеет отводы для подачи воздуха в борова печи. Ввод воздуха в каждый боров осуществляется двумя рукавами, заканчивающимися в печи распределительной решеткой, где разделяется на ряд мелких потоков. На случай отключения электроэнергии предусмотрена подача воздуха инжектором.

Таблица 24

Состав газов активации

Период	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
Охлаждения, % объем.	16–18	0,4–1,0	1–2	25–37	1–4	48–57
Нагрева, % объем.	17–20	0,1–0,2	0,1–0,4	5–17	1–4	60–75

Пар на печь подается по трубопроводу, который имеет два ответвления на каждую полупечь снабженных задвижками для переключения подачи пара. Расход пара контролируется манометром и расходомером.

Основные технологические параметры работы печи:

- 1) температура активации (замер в боровых печи) — 850–980°C;
- 2) температура верха рекуператора — 1000–1200°C;
- 3) температура низа рекуператора — 250–600°C;
- 4) расход пара на один килограмм выгружаемого угля 5–6 кг/кг;
- 5) давление в боровых печи 2–5 мм вод. ст.;
- 6) давление воздуха на входе в печь 60 мм вод. ст.;
- 7) содержание кислорода в газах активации не более 0,4%.

2.11. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ДРОБЛЕННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Дробленные АУ получают на основе переработки угля-сырца из древесины твердых пород (БАУ, АУП, ОУ, МД и ДКФ), а также из каменноугольного полукокса (КАД).

АУ БАУ применяется в автогенной промышленности для снаряжения ацетиленовых баллонов, в ряде отраслей для очистки конденсата от масел, для улавливания компонентов из газопаровоздушных смесей, а также в ликеро-водочной промышленности.

Уголь АУП применяется преимущественно в электро-технической промышленности для изготовления сухих элементов.

МД используется для очистки и осветления различных жидкостей и растворов, рафинирования масел, в производстве сахара.

ОУ (осветляющий уголь) применяется в медицинской промышленности: для очистки витаминных, бактериологических препаратов в химико-фармацевтической промышленности. Однако, основное назначение ОУ-А — пищевая и сахарная промышленность.

Сырьем для получения дробленых углей БАУ служит уголь-сырец марки ТЛ — древесный, ретортный. По ГОСТ он должен удовлетворять следующим требованиям:

- зольность не более 1 %;
- содержание летучих не менее 3 %;
- влажность не более 10 %.

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

1. Сортировка угля-сырца.

Поступающий на производство уголь-сырец подвергается предварительной сортировке через решетки 100×100 мм. Товарная фракция угля транспортером направляется на рассев. Расположенный над ним магнитный сепаратор служит для отделения примесей железа. Рассев производится на цилиндрическом грохоте, где уголь-сырец разделяется на три фракции:

- пыль и мелкий уголь с размером кусков до 20 мм;
- средний орешек 20–50 мм;
- крупный орешек 50–100 мм.

Пыль и мелочь поступают на дополнительный рассев, где разделяются на три фракции:

- пыль и мелочь до 1 мм;
- фракция 1–3,5 мм;
- мелкий орешек зернением 3,5–20 мм.

После отсева первая фракция направляется в парокотельную на сжигание, вторая — накапливается и используется для производства БАУ мелкого зернения, а третья — для производства полуфабриката БАУ.

2. Активация.

Для производства БАУ используется мелкая и средняя фракции (3,5–20 и 20–50 мм). Крупная фракция, как наиболее легко активируемая, используется для производства осветляющих углей, имеющих по сравнению с БАУ большую сорбционную емкость и суммарную пористость.

Активация проводится водяным паром при температуре 850–900°C в камерных печах с внешним обогревом.

Камерная печь с внешним обогревом представляет собой кирпичную кладку с вмурованными в нее шестью продуктовыми камерами (рис. 20). С лицевой стороны печи

находятся смотровые глазки и подводящие трубки пароперегревателя. Со стороны противоположной лицевой расположен первичный рекуператор, с внешней стороны которого видны пароподводящие трубки и выходящие наружу колена пароперегревателя. В нижней части продуктовой камеры расположен распределительный конус, под который подается пар. Каждая камера печи располагается между двумя огневыми каналами. Вверху, перед загрузочным устройством две камеры соединены между собой. Размеры продуктовой камеры: объем — $1,05 \text{ м}^3$, длина — $1,3 \text{ м}$, ширина — $0,15 \text{ м}$, высота — 5 м . Загружаемый уголь при помощи конуса распределяется по двум камерам. Обогрев камер производится продуктами горения газообразного топлива, которое поступает из подводящего газопровода через задвижку в распределительный канал. Воздух подводится к горелкам через воздушные каналы рекуператора, где он предварительно нагревается за счет отходящих дымовых газов. Пер-

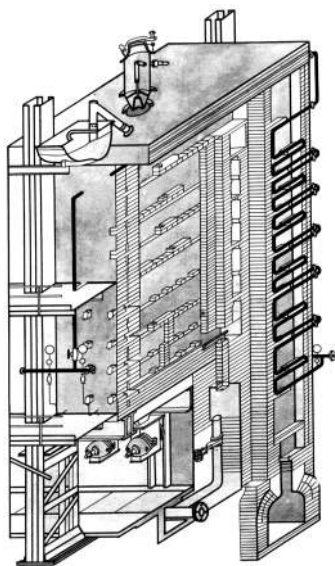


Рис. 20

Устройство камерной печи
«Дессау» с внешним обогревом

вичный рекуператор состоит из трех воздушных и четырех дымовых каналов. Движение нагреваемого воздуха и дымовых газов противоточное. Для улучшения теплообмена каналы первичного рекуператора снабжены перегородками изменяющими направление движения газов. Воздух из каналов первичного рекуператора поступает в каналы вторичного рекуператора, расположенные в виде узкой щели между первичным рекуператором и собственно печью. В нем происходит окончательный нагрев воздуха до температуры 450°C перед подачей к горелкам, расположенным в нижней части огневых каналов. Продукты горения

омывают стенки камеры, двигаясь в горизонтальном направлении до конца камеры, затем поднимаются во второй огневой канал и двигаются в обратном направлении. Греющие газы проходят печное пространство снизу вверх, меняя свое направление шесть раз, затем покидают печное пространство, уходя в дымовые каналы рекуператора. Из дымовых каналов рекуператора газы через боров и дымовую трубу выбрасываются в атмосферу. Водяной пар поступает в пароперегреватель, расположенный в дымовых каналах рекуператора и в перегретом до температуры 250–300°C состоянии подается в камеру под конус, расположенный в нижней части камеры. Часть пара поступает на охлаждение угля, а основная масса — на активацию. Водяной пар, пронизывая слой угольной шихты, реагирует с раскаленным углем, и газы активации, состоящие из CO_2 , CO , H_2 и CH_4 , выводятся при помощи эксгаустера в верхней части камеры через гидравлик и холодильник, и далее в аппаратное отделение. За время нахождения в продуктовых камерах уголь последовательно проходит через зоны:

- подсушки, где освобождается от влаги за счет отходящих газов активации;
- карбонизации, в которой при температуре 450–700°C из угля-сырца в виде летучих отгоняются смолистые и газообразные продукты;
- активации, в которой при взаимодействии с углем нагретым до 750–900°C перегретого водяного пара происходит развитие пористости и образуются газы активации;
- охлаждения раскаленного угля перегретым паром до температуры 300–400°C, с последующим охлаждением до 90–110°C в выгрузочных конусах и мерниках.

Условия активации:

- температура активации 850–900°C;
- температура в огневых каналах 1100–1200°C;
- суммарный расход перегретого пара на активацию 280–290 кг/ч, охлаждение 10–15 кг/ч;
- обгар угля 60%;
- давление в продуктовых камерах 5–15 мм вод. ст.;

- тяга в дымовых каналах рекуператора 7–10 мм вод. ст.;
- давление отопительного газа (газы активации), поступающего к горелкам 6–10 мм вод. ст.;
- отгрузка угля из камеры 100–140 л/ч (каждые полчаса); загрузка угля-сырца сразу после выгрузки.

Газ, образующийся в печах активации в результате взаимодействия водяного пара с углеродом, проходит через систему — гидравлический затвор — скруббер — вертикальный холодильник и поступает в аппаратное отделение.

Гидравлический затвор — сварной металлический сосуд, снабженный сифоном с подъемным носком для слива и регулировки уровня воды — служит для поддержания в камерах активации заданного давления и для частичной очистки газов от угольной пыли и смолянистых продуктов. Газовый стояк гидравлического затвора соединен со скруббером, служащим для дальнейшей очистки и охлаждения газов активации. Каждая печь активации снабжена одним гидравликом и скруббером. Пройдя задвижку под скруббером, газ поступает в общий газопровод и далее сверху вниз — в трубное пространство вертикального холодильника. По межтрубному пространству движется вода, служащая для охлаждения газов активации. Отсос газов из камер печей осуществляется пластинчатым роторным насосом. Под давлением газ подается в смолоотделитель, внутри которого подвешен сетчатый колокол, погруженный в водяной затвор. Стенки колокола состоят из четырех сеток, расположенных с таким расчетом, чтобы против отверстий одной была глухая стена другой. Проходя через аппарат, газ несколько раз меняет направление и скорость, вследствие чего происходит осаждение смолы. После смолоотделителя газ поступает в газольдер объемом 1000 м³, из которого поступает по мере необходимости на обогрев печей активации и к другим потребителям. Для слива водяного и смоляного конденсата в аппаратном отделении установлены смоляные гидрозатворы.

Основные гидравлические параметры газовой системы представлены в таблице 25.

Таблица 25

Основные гидравлические параметры в газовой системе

Участок газовой системы	Средние параметры
Камеры печей, гидрозатвор	$+P = 5\text{--}10$ мм вод. ст.
Скруббер	$-P = 10\text{--}20$ мм вод. ст.
Вертикальный холодильник	$-P = 50\text{--}80$ мм вод. ст.
Экссаустер (вход)	$-P = 60\text{--}150$ мм вод. ст.
Экссаустер (выход)	$+P = 160\text{--}180$ мм вод. ст.
Смолоотделитель	$+P = 130\text{--}160$ мм вод. ст.
Газгольдер	$+P = 110\text{--}120$ мм вод. ст.

3. Дробление и рассев.

После печей уголь ленточными транспортерами подается в бункеры-накопители и через шибера на валковую дробилку, где измельчается до размеров не более 20 мм. Из валковой дробилки уголь по течке подается на рассев, где разделяется на фракции 0–1 мм; 1,0–3,5 мм и больше 3,5 мм. Фракция более 3,5 мм поступает на дополнительное дробление. Товарная фракция БАУ 1,0–3,5 мм. Угольная мелочь подается в шаровую мельницу и по достижении порошкообразного состояния уголь идет на получение АУ марки МД. Готовая фракция 1,0–3,5 мм идет на укупорку.

Технология получения осветляющих углей марок ОУ-А и ОУ-Б практически идентична производству углей БАУ, за исключением использования для их производства более крупной фракции среднего (20–50 мм) и крупного (50–100 мм) орешка и дополнительных стадий измельчения на шаровой мельнице и выщелачивания для ОУ-Б.

Размол среднего и крупного орешка до фракции не более 5–10 мм осуществляется на валковой дробилке, из которой по течке попадает в барабан шаровой мельницы.

Размол угля осуществляется деревянными или бакелитовыми шарами. Из шаровой мельницы угольная пыль отсасывается вентилятором и проходит последовательно

сепаратор, батарейный циклон, а недомол по течке возвращается в мельницу. Переизмельченная пыль улавливается рукавным фильтром и вместе с пылью из циклона шнековым питателем подается в бункер, из которого затаривается в мешки и поставляется потребителям под маркой ОУ-А.

Осветляющий уголь марки ОУ-Б получается путем выщелачивания, отмывки и отжима угля ОУ-А. Угольная пыль из бункера передавливается сжатым воздухом при давлении 1,5–2,7 атм в реактор, снабженный двумя турбинными мешалками. В реактор предварительно заливается вода и подается острый пар для нагрева воды до 60–80°C. Угольная пыль смешивается с водой, образовавшаяся угольная суспензия перемешивается турбинными мешалками, после чего насосом подается в реактор выщелачивания. Реактор снабжен рубашкой, в которую подается глухой пар для нагрева реактора. Загруженная в реактор угольная суспензия заливается соляной кислотой из расчета на соответствующее содержание в ней кислоторастворимой золы. Процесс выщелачивания осуществляется в течение 3,0–3,5 ч при температуре 60–80°C и интенсивном перемешивании раствора. После выщелачивания угольная суспензия многократно отжимается и промывается на фильтр-прессе ФПАКМ.

Угольная паста, с влажностью не более 58%, подается в приемный бункер, заблокированный с автоматическими весами и заливочной машиной, с помощью которых затаривается в многослойные полиэтиленовые или ламинированные полиэтиленом бумажные мешки и под маркой ОУ-Б направляется потребителю.

Вода с фильтр-пресса нейтрализуется раствором соды и сбрасывается в канализацию.

Вода, используемая для охлаждения газов активации и в гидравлике, скруббере и смолоотделителе, содержащая некоторое количество фенолов и смол, собирается в отстойнике, где очищается коагуляцией хлоридом железа и после повторно используется на охлаждении газов. Потери воды за счет испарения компенсируются из технического водопровода.

2.12. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ АДсорбентов из бурых углей, модифицированных гидроокисью калия

Бурые угли относятся к витринитовым углям с содержанием витринита 85–92% и по степени углефикации занимают промежуточное положение между торфом и каменным углем. В отличие от торфа бурые угли отличаются отсутствием или незначительным содержанием неразложившихся остатков растений и входящих в их состав химических соединений, в отличие от каменных углей — у бурых углей в составе присутствуют гуминовые кислоты.

При анализе элементного состава торфа, бурого и каменного угля выявлено, что с углублением углефикации заметно убывает содержание водорода и кислорода, уголь становится гидрофобным, содержит меньше влаги, становится менее реакционноспособным, менее подвержен окислению при хранении на воздухе (выветриванию). Одно из важнейших свойств бурого угля — его высокая гидрофильность. С этим связаны многие физико-химические свойства и технологические особенности бурого угля: пористость, набухание, усадка, пластичность, сжимаемость, упрочнение при сжатии и другие. Исследованиями установлено, что около половины пор в бурых углях имеют размер $0,75 \cdot 10^{-5}$ см.

Основными химическими компонентами бурых углей являются битумы, гуминовые кислоты и нерастворимые в водных щелочных растворах, так называемые, остаточные угли или гумины. В зависимости от степени превращения растворимых остатков бурые угли разделяются по стадии диагенеза соответственно увеличению содержания углерода, уменьшению содержания гуминовых кислот, кислорода, гигроскопичности и т. д.

Гуматы щелочных металлов представляют собой гидрофильные полукolloидные системы со свойствами ксерогелей. При нагревании обработанный щелочами бурый уголь за счет спекания гуматов способен давать прочный кокс. Такие свойства одной из главных составляющих бу-

рых углей позволяют осуществлять модифицирование этих углей для различных технологических целей.

В таблице 26 представлено содержание функциональных групп во фракциях гуминовых кислот и состав гуминовых кислот Канско-Ачинского бассейна.

Наличие в составе бурых углей гуминовых кислот делает их способными вступать в реакцию с сильными щелочами, такими как гидроокись калия. Результатом взаимодействия является радикальное изменение природы исходного бурого угля, появление у щелочно-угольной композиции пластичности и формуемости, изменение характера разложения углеродсодержащих составляющих бурого угля при термообработке и формировании скелета угольного остатка.

Глубина и степень трансформации первичного материала и характеристики образующейся пористой структуры в угольном остатке зависят от многих факторов, основными из которых являются:

- предварительная подготовка бурого угля;
- количество вводимой гидроокиси калия и условия получения щелочно-угольной композиции;
- условия ее термообработки и отмывки от щелочного активатора.

Таблица 26

Содержание функциональных групп во фракциях гуминовых кислот бурого угля Назаровского месторождения Канско-Ачинского бассейна

Функциональные группы	Содержание функциональных групп во фракциях, мг-экв/г	
	растворимая	нерастворимая
Метоксильные	1,45	0,61
Альдегидные	0,25	0,91
Кетонные	2,58	1,43
Хиноидные	0,78	1,40
Карбоксильные	4,40	2,90
Фенольные	2,88	4,25

К достоинствам бурых углей как исходного сырья в производстве УА следует отнести и возможность его использования в рамках двух промышленных технологий:

- близкой к сернистокалиевой активации;
- смешанной активации с введением в бурый уголь небольших количеств активатора (гидроокись калия) для придания ему пластичности и формовости с последующей парогазовой активацией.

При производстве активных углей из бурых химическим модифицированием и смешанными методами активации можно выделить основные стадии, перечисленные в таблице 27.

Характеристики получаемых по этим технологиям углей в сравнении с промышленными углями из торфа и ископаемых углей представлены в таблице 28.

При взаимодействии бурого угля с раствором гидроокиси калия образуется щелочно-угольная композиция. Поведение щелочно-угольной композиции на всех стадиях переработки отличается от разложения сырья в производстве адсорбентов сернистокалиевой активацией. Это обусловлено физико-химическими особенностями бурого угля как сырья и различным характером разложения композиций. Влияние модификатора (гидроокиси калия) начинает проявляться с момента его введения в исходный бурый уголь, который представляет собой сложную пространственную структуру с большим числом зародышей ароматического характера, высокой реакционной способностью. Наличие гуминовых кислот и большого количества функциональных групп повышает реакционную способность материала, в результате чего бурый уголь активно откликается на обработку щелочными реагентами. При этом идут процессы диспергирования исходных структурных элементов маточного материала бурого угля за счет процессов, схожих с процессом омыления. Происходит значительный разогрев пасты. Имеет место глубокое химическое модифицирование исходного сырья, приводящее к образованию пластичной гелеобразной системы, обладающей высокой пространственной подвижностью. Равномерное распределение активатора по всему объему

Таблица 27

Основные стадии получения АУ из бурых углей

Стадии получения	Оборудование	Регулируемые параметры при получении адсорбентов	
		по химическому методу	по смешанному методу
Дробление и размол	Дробилка, виброили шаровая мельница	Дисперсность, $5 \text{ мкм} < d < 80 \text{ мкм}$	
Приготовление модифицированных растворов	Аппарат с мешалкой	Соотношение воды и модификатора (расчетное)	
Пастоприготовление и грануляция	Смеситель-гранулятор шнекового типа	Рецептура паст (б.ц.:К ⁺ :Н ₂ О)	
		100:8:92	100:22:160
		$T_{\text{гран}} = 60-80^{\circ}\text{C}$	
Сушка	Вращающаяся печь	Температура 80–120°C	
Карбонизация	Вращающаяся печь	$T_{\text{карб}} = 800^{\circ}\text{C}$, скорость подъема температуры — 10°C в минуту	
Активация	Вращающаяся печь	—	$T = 850^{\circ}\text{C}$, $w = 30\%$
Обеззоливание	Ионообменный фильтр	Способ отмывки	
		щелочной	кислотный
Дополнительная активация	Вращающаяся печь	$T = 850^{\circ}\text{C}$, $w = 5-10\%$	по необходимости

Таблица 28

Сравнительные характеристики УА из бурых углей и их промышленных аналогов

Марка угля	d , г/см ³	П по МИС 8, %	Объем пор, см ³ /см ³			$S_{\text{ме}}$, м ² /см ³	Структурные константы	
			ма	ме	ми		W_0 , см ³ /см ³	E_0 , кДж/моль
БК	0,80	86,7	0,14	0,10	0,40	50	0,40	24,8
БКС*	0,70	82,6	0,16	0,12	0,40	200	0,40	24,6
СКТ-С	0,80	78,0	0,20	0,07	0,36	50	0,36	24,2
АГ-5	0,73	75,0	0,40	0,08	0,23	150	0,21	20,4

Примечание. * Количество введенной гидроокиси калия не более 5%.

материала и большая вероятность образования соединений близких по природе к ПАВ способствует получению пластичной композиции с достаточной исходной прочностью, обусловленной действием сил адгезии. Увеличение количества модификатора улучшает пластические свойства системы, так как вместе с гуматами в процессе структурообразования принимает участие и непрореагировавшая с гуминовыми кислотами щелочь.

Качество паст образующихся при модификации бурых углей определяется характером связи между частицами твердой фазы. Так как это расстояние лежит в пределах от 8,2 до $19,9 \cdot 10^{-3}$ мм, силы межмолекулярного сцепления ничтожно малы, и главную роль в упрочении структуры играют в основном капиллярные силы.

Существенное влияние на качество паст оказывают рецептурные факторы: количество модификатора и влажность пасты. Практически для всех массовых долей модификатора (гидроокиси калия) с возрастанием влажности паст ее пластичность увеличивается и проходит через максимум, положение которого определяется диапазоном массовых долей введенного модификатора. Так как реологические характеристики паст имеют сложную зависимость от соотношения бурого угля, модификатора и массовой доли воды невозможно однозначное описание формуемости. Эмпирически было установлено, что зависимость критерия формуемости от массовых долей модификатора и влаги возрастает с повышением доли влаги в пасте до максимального значения, при превышении которого уменьшается в результате увеличения толщины прослоек жидкой фазы. Близкое к оптимальным значениям количество воды используемой для получения пластичной композиции можно определить с помощью эмпирического уравнения:

$$w_o = P_{\text{бу}} + 0,65a, \quad (2.8)$$

где w_o — количество воды в щелочно-угольной пасте; $P_{\text{бу}}$ — масса бурого угля; a — масса модификатора на единицу веса угля.

При предварительной сушке сырых гранул происходит удаление воды. Совместно протекают процессы капил-

лярного сжатия и уменьшения жидкой прослойки, что приводит к усадке системы и в результате образуются прочные гранулы. Процесс сжатия пластичного материала сопровождается и образованием первичной транспортной пористости. Это обусловлено тем, что на первом этапе удаление воды происходит из поверхностных слоев гранул. Капиллярное сжатие, происходящее при этом, приводит, с одной стороны, к образованию оболочки, прочность которой больше прочности сырого материала, с другой стороны, вода выдавливается из внутреннего объема в результате сжатия, что ускоряет обезвоживание материала. Полости, через которые мигрируют молекулы воды, не смыкаются, и образуется первичная транспортная пористость. На этом этапе гуматы играют роль склеивающих агентов, вероятность их разложения мала. В результате образуется структура из частиц остаточного бурого угля, как бы склеенных коллоидными частицами гуматов. Материал, в присутствии коллоидных частиц гуматов, после сушки сохраняет еще достаточную степень пространственной подвижности, что проявляется на последующих этапах термообработки.

В дальнейшем, в гранулах происходят сложные химические преобразования, которые сопровождаются процессами деструкции и поликонденсации. Являясь реакционным агентом, щелочь обладает деструкционным действием, а, с другой стороны, повышает пространственную сшитость материалов. В первом случае она способствует отщеплению от исходных структур модифицированного бурого угля радикалов с малым молекулярным весом и связыванию высокомолекулярных твердых остатков в первичные структурные элементы. Образуются малые по размеру кристаллиты угля, равномерно диспергированные во всем объеме гранул. Во втором случае щелочь способствует пространственному агрегированию этих структурных элементов в адсорбционные зоны с образованием прочного скелета. При действии щелочи происходит образование большого числа свободных валентностей, что способствует связыванию образующихся при термической обработке высокомолекулярных соединений. Механические

свойства щелочно-угольной композиции можно изучать методами оценки физико-механических характеристик строительных материалов.

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА

Технологическая схема производства углеродных адсорбентов из бурых углей, модифицированных гидроокисью калия, в аппаратурном отношении и технологической части во многом идентична производству углей из торфа методом сернистокалиевой активации.

РАЗМОЛ БУРОГО УГЛЯ

Перед размолом, в случае необходимости, бурый уголь подсушивается в барабанной сушилке. Предварительное дробление производится на валковой дробилке до размера кусков 25 мм. Последующее измельчение производится в молотковой дробилке, после чего бурый уголь пневмотранспортом подается в бункер через циклон-разделитель и затем на рассев. Буроугольная пыль поступает в бункер, затем в автовесы и далее в смеситель на приготовление пасты. Крупная фракция возвращается в молотковую дробилку.

СМЕШЕНИЕ И ГРАНУЛЯЦИЯ

Приготовление пасты производится в смесителе с двумя Z-образными лопастями. Смеситель снабжен паровой рубашкой, вакуумной системой и разгрузочным шнеком.

В смесителе в определенном соотношении смешиваются бурый уголь и раствор активатора. Время перемешивания пасты — 40 мин. В процессе перемешивания активатор взаимодействует с органическим веществом бурого угля, происходит равномерное распределение составляющих компонентов сырьевой массы. Готовая паста шнеком выгружается в пастоприемник и направляется на грануляцию.

По мере необходимости с целью очистки возвратных щелоков от соединений кремния в смеситель добавляется хлористый кальций. Кроме того, периодически в смеси-

тель добавляется шлам из системы мокрого пылеулавливания.

Грануляция пасты проводится на прессе-грануляторе через фильеры с диаметром отверстий 1,5 мм. Отпрессованные гранулы поступают на термообработку по стадиям (сушка, карбонизация и активация).

СУШКА ГРАНУЛ

Отпрессованные гранулы ленточным транспортером подаются на сушку в барабанную, вращающуюся, прямо-точную сушилку. Сушка гранул проводится дымовыми газами до остаточной влажности не более 5%. Время прохождения гранул по сушилке 1 ч. Дымовые газы подаются в загрузочную головку с температурой не более 500°C. Пыль от сушки сырых гранул собирается в циклоне, затем по мере накопления возвращается в смеситель.

КАРБОНИЗАЦИЯ И АКТИВАЦИЯ

Высушенные в сушилке гранулы пневмотранспортом направляются в бункер над совмещенной печью карбонизации-активации. Печь представляет собой барабанную, вращающуюся, противоточную муфельную печь с разделением зон карбонизации и активации, нагреваемые отдельными выносными топками. Обогрев печи производится дымовыми газами. Время прохождения гранул по печи составляет 6 ч. Зона карбонизации занимает первую треть печи. В ней поддерживается температура 550–600°C. В остальной зоне — активации, поддерживается температура 850–900°C.

Муфельные газы (летучие), содержащие продукты пиролиза сырья, направляются в печь дожигания.

ОХЛАЖДЕНИЕ

Активированные гранулы из печи карбонизации-активации самотеком поступают на охлаждение во вращающийся охладительный барабан с водяным охлаждением. Хладагентом служит оборотная вода. Температура гранул после охлаждения не более 70°C. Охлажденные гранулы подаются пневмотранспортом на выщелачивание и отмывку.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ И ОТМЫВКА

Активированные гранулы после охлаждающего барабана с помощью пневмотранспорта подаются в приемный бункер отделения выщелачивания и отмывки. С помощью дозатора гранулы подаются на отмывку в каскад последовательно соединенных барабанных вакуум-фильтров. Туда же, в ванну вакуум-фильтра, дозируется раствор щелочи, отфильтрованный на предыдущем вакуум-фильтре. Отжатый уголь транспортером направляется в последующий вакуум-фильтр каскада и так далее. В последнем вакуум-фильтре уголь промывается чистой водой, подогретой до 70–80°C. Процесс выщелачивания и отмывки производится при температуре 60–70°C. Для поддержания заданного режима промежуточные емкости снабжены рубашками. Обогрев осуществляется паром или горячей водой с температурой близкой к температуре кипения. Удаление выделяющихся газов производится путем их непрерывного отсоса через линии вытяжки вакуум-фильтров.

СУШКА ОТМЫТЫХ ГРАНУЛ

Уголь после выщелачивания с остаточной влажностью 50–60% транспортером направляется в сушильную печь, футерованную шамотным кирпичом. Сушка угля осуществляется при непосредственном его контакте с обогревающими дымовыми газами. Температура газа на входе 750°C, на выходе — 180°C. Время нахождения гранул в печи не менее 30 мин.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ

Высушенные гранулы по течке поступают на дополнительную активацию в барабанную, вращающуюся печь. Дополнительная активация производится водяным паром. Пар и уголь движутся в печи прямотоком, а обогревающие дымовые газы по отношению к ним — противотоком. Время прохождения гранул по печи 1,5 ч; температура обогревающих газов на входе — 900°C, на выходе — 250°C. Отходящие газы после печи дополнительной активации направляются на дожигание, утилизацию и далее в газгольдер.

ОХЛАЖДЕНИЕ ГОТОВОГО ПРОДУКТА

Производится во вращающемся охладительном барабане. Охлажденный продукт поступает на рассев.

РАССЕВ ГОТОВОГО ПРОДУКТА

Рассев производится на вибросите, после чего уголь упаковывается в жесткие герметичные контейнеры. Отходы с верхней сетки и пыль собираются в бункер, откуда затем поступают на дальнейшую переработку. Контейнеры с активным углем доставляются на склад готовой продукции.

2.13. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Возможность производства углей из отходов древесины известна с 1930-х гг. К преимуществам этого способа получения УА относится:

- высокие адсорбционные и механические характеристики получаемых УА;
- высокие дегидрирующие и фосфорилирующие свойства фосфорной кислоты, высокая термостойкость и малая летучесть, делающие ее одним из лучших модификаторов древесины;
- отходы древесины являются наиболее доступным сырьем, постоянно возобновляющимся в процессах фотосинтеза.

К недостаткам древесного сырья, ограничивающих их целевое использование в производстве УА без предварительного модифицирования, является их высокая первичная крупнопористость, обусловленная их клеточным строением, наличием нежелательных ингредиентов (гемицеллюлозы), не образующих пористый углерод, а также неоправданно большие потери ценных составляющих летучих при термообработке.

В настоящее время одним из эффективных способов улучшения химических, физико-механических и технологических свойств древесины является ее химическая модификация. Процесс модификации обычно сопровождается химическими изменениями структурных компонентов древесины.

Модификация древесины способствует устранению первичной структуры древесины (уменьшением объема макропор), снижает образование дегтя и других смолистых веществ.

В качестве модификатора используются серная кислота, фосфорная кислота, хлористый цинк, сульфиды щелочных металлов и др. Наиболее качественным и универсальным модификатором является фосфорная кислота.

Другим фактором, способствующим устранению нежелательных особенностей при производстве угля из древесины, является ее пластификация.

Пластификация древесины может быть осуществлена при действии на нее водой, водяным паром, щелочами, аммиаком и его соединениями, термической обработкой до 180°C. В результате таких действий древесина размягчается и переходит в состояние, при котором она легче поддается действию внешних механических сил, т. е. увеличивается склонность к деструкции клеточных стенок. В связи с растительным происхождением древесина имеет ряд недостатков: неоднородность строения, ярко выраженную анизотропность, способность изменять свои размеры и форму под действием влаги, а также низкую биостойкость. Мягкая древесина, в основном лиственных пород (ольха, осина, тополь), по сравнению с древесиной твердых пород (дуб, береза, ясень) имеет более низкие показатели физико-химических и физико-механических характеристик.

Основными компонентами древесного вещества являются целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. Именно их свойства и строение определяют основные направления химической переработки древесины.

Главной составной частью древесины (клеточных оболочек) является целлюлоза или клетчатка $(C_6H_{10}O_5)_n$, что

соответствует следующему ее составу: С — 44,2%, Н — 6,3%, О — 49,5%. Целлюлоза имеет волокнистое строение и представляет собой высокомолекулярное химическое соединение с большой и сложной циклической молекулой, насчитывающей до 10 тыс. и более звеньев. Это очень стойкое химическое соединение, не растворяющееся в воде, спирте, ацетоне и других обычных растворителях. В сухой древесине ее содержится от 40 до 50% по массе. При обработке целлюлозы гидролизующими агентами связи между остатками C_6 , осуществляющиеся при помощи одного или обоих остаточных кислородных атомов, нарушаются в большей или меньшей степени. Присоединение при этом молекул ведет к образованию новых свободных гидроксильных групп. Эта реакция может привести к полному расщеплению молекулы, и тогда целлюлоза количественно переводится в глюкозу.

Различные растворы солей оказывают сильное действие на целлюлозу. В концентрированных растворах хлористого цинка и особенно роданистого кальция целлюлоза сильно набухает и при продолжительном действии этих растворов в значительной степени разрушается.

Вторая часть углеродных соединений, входящих в состав древесины, объединена под термином «гемицеллюлоза». В отличие от целлюлозы гемицеллюлоза сравнительно легко подвергается гидролизу и растворяется в щелочах и кислотах. Продуктами гидролиза гемицеллюлозы являются гексозы. Некоторые гемицеллюлозы в качестве продуктов гидролиза дают также и пентозы — ксилозу и арабинозу. В хвойной древесине содержание гемицеллюлозы составляет 17–20%, а в лиственной — 30–35% (масс.).

Третьим, чрезвычайно важным продуктом, входящим в состав древесины является лигнин. Молекула лигнина представляет длинные цепи, состоящие из остатков замещенных фенолоспиртов: 3-метоксигидроксикоричного, или кониферилового (I), 3,5-диметокси-4-гидроксикоричного, или синапового (синапинового, II), и *n*-гидроксикоричного, или *n*-кумарового (III).

Результаты сухой перегонки целлюлозы, лигнина и древесины свидетельствуют, что выход угля из целлюлозы

наиболее низкий, из древесины выше, чем из целлюлозы, а из лигнина выше, чем из древесины.

Лигнин, в отличие от целлюлозы и гемицеллюлозы, будет взаимодействовать с сильными кислотами, в частности с ортофосфорной кислотой, несколько слабее. Однако в этом случае также реализуются реакции дегидратации, конденсации и фосфорелирования.

Для модифицирования древесного сырья (опилок, щепы, фрезерной стружки и т. д.) используется 85% ортофосфорная кислота. Выбор ортофосфорной кислоты обусловлен следующими обстоятельствами:

- высокой модифицирующей способностью при низких температурах и незначительной испаряемостью при повышенных;
- высокой растворимостью и устойчивостью в дегидратационных и деконденсационных условиях;
- возможность регенерации обычной водой многоступенчатой экстракцией в пригодном для повторного использования виде без предварительного концентрирования.

При химической модификации ортофосфорной кислотой древесных отходов (опилок, щепы, стружек) композиция приобретает пластические свойства, легко формуется экструзионным способом в гранулы. Для повышения реакционной активности кислоты, глубины модификации древесины и сокращения времени обработки процесс смешивания кислоты с древесными отходами необходимо проводить при температурах 120–130°C и соотношение модификатора и сырья 1,5:1,0 или 2:1, что обеспечивает получение материала с наилучшими формовочными свойствами.

Последующая термообработка полученных гранул при температуре 160–170°C приводила к внутрискруктурной перегруппировке древесного вещества, сопровождающейся его значительной усадкой и образованию пространственно сшитого каркаса со значительно пониженной по сравнению с исходной древесиной макропористостью.

Для максимального возврата ортофосфорной кислоты в производство и уменьшения влияния остаточного фос-

фора на процессы формирования пористой структуры при последующей карбонизации и активации экстракцию ортофосфорной кислоты проводят горячей водой с температурой 70–80°C, что повышает глубину извлечения ортофосфорной кислоты вплоть до остаточного содержания фосфора ниже 0,1 % (масс.).

Дальнейшая высокотемпературная обработка отмытых гранул обеспечивает образование неактивированного угля, характеризующегося высокой кажущейся плотностью, развитой суммарной пористостью, представленной в основном объемом ультрамикропор и низкой транспортной пористостью. Выход продукта на стадии карбонизации составлял от 46 до 52% от исходного.

Парогазовая активация неактивированного угля до обгаров 30%, сопровождающаяся уменьшением кажущейся плотности со значений 0,99–1,07 до 0,76–0,78 г/см³, приводила к получению УА с развитым объемом адсорбирующей пористости в пределах от 0,33–0,40 см³/см³ при оптимальных объемах транспортной пористости (0,18 см³/см³) и высокой механической прочности (табл. 29).

Таблица 29

Характеристики пористой структуры УА из древесного сырья (АДГ), модифицированного ортофосфорной кислотой

Марка УА	δ , г/см ³	d , г/см ³	Объем пор, см ³ /см ³		E_0 , кДж/моль	Прочность по МИС 8, %
			W_0	$V_{тр}$		
АДГ-1	0,59	0,99	0,33	0,19	23,7	> 85
АДГ-2	0,57	0,91	0,36	0,18	22,5	> 85
АДГ-3	0,50	0,78	0,40	0,21	18,5	> 85
СКТ-2Б	0,46	0,74	0,32	0,33	23,7	> 76

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА

Технологический процесс состоит из следующих стадий:

1. Древесные отходы. Подготовка сырья.
2. Сушка сырья до заданной влажности.
3. Обработка ортофосфорной кислотой.

4. Грануляция.
5. Термообработка 160–170°C.
6. Экстракция модификатора.
7. Предварительная сушка гранул 105–110°C.
8. Карбонизация.
9. Активация.
10. Упаковка и формирование партий готового продукта.

1. Подготовка сырья.

Используемое в производстве древесное сырье поступает на склад. Просеивается через решетки 40×40 мм в бункер исходного сырья. Из исходного материала, перед загрузкой его на транспортер для подачи в бункер, удаляются посторонние включения (кора, сучья и т. д.). Бункер рассчитан на объем сырья равный недельной работе цеха. Из бункера сырье ковшовым элеватором подается на предварительную сушку.

2. Сушка сырья.

Сушка проводится в барабанной сушилке при температуре 100–110°C до остаточной влажности не более 5% (масс.). Из сушилки древесное сырье поступает на ленточный конвейер, которым подается в молотковую дробилку.

В приводном барабане ленточного транспортера расположен электромагнитный сепаратор, предназначенный для улавливания металлических включений. Внутри корпуса дробилки крепится сетка 2,0–2,5 мм.

В молотковых дробилках материал измельчается насаженными на валу билами. Между решеткой и станиной мельницы имеется диффузор, который со стороны мотора имеет отверстие с дверкой для его чистки, а с противоположной стороны такое отверстие, которое патрубком соединено с всасывающим отверстием вентилятора высокого давления. Измельченный древесный материал из дробилки за счет разряжения в диффузоре, создаваемого вентилятором высокого давления, поступает через рабочую сетку в диффузор, далее транспортируется по трубопроводу в батарейный циклон, а затем принимается в промежуточный бункер. В случае достижения в бункере темпера-

туры древесного материала 50°C в одной из точек замера, зажигается лампочка. При этом надо прекратить размол древесных отходов, подачу их в бункер и выработать молотый материал из бункера.

Из бункера молотый материал равномерно тарельчатым питателем подается на вибрационное сито, имеющее сменные сетки с размерами ячеек от 0,5 до 2,5 мм.

На вибрационном сите происходит отделение крупных неразмолотых волокон от основной массы молотого древесного материала, которая по течке поступает в вертикальный ковшовый элеватор. Отходы с вибросита пневмотранспортом направляются через циклон в бункер, служащий для хранения отходов, которые по мере накопления вывозятся из цеха.

Ковшовым элеватором древесный материал подается в транспортирующий шнек, с помощью которого продвигается к бункеру-дозатору. Из бункера-дозатора материал с помощью тарельчатого питателя подается к бункерным весам, установленным непосредственно над смесителем. Из бункерных весов один раз в смену отбирается проба материала для определения влаги.

Бункерные весы тарируются в пределах 500–550 кг в зависимости от влажности материала. При достижении загрузки весы опускаются, рычаг нажимает на выключатель, и все моторы этого комплекса останавливаются. Дальнейшая подача молотого материала к весам прекращается.

3. Обработка ортофосфорной кислотой.

Смеситель состоит из поворотной корзины, установленной на станине. Внутри корзины имеются два горизонтально расположенных Z-образных ротора, вращающиеся в противоположные стороны с различными угловыми скоростями. Корзина закрыта крышкой. В крышке имеются два загрузочных устройства: одно — для подачи молотого материала, другое — для подачи раствора ортофосфорной кислоты.

Загрузка молотого материала в смеситель осуществляется через телескопическое устройство, соединенное с бункерными весами, путем открывания дросселя бункерных

весов. Перед подачей в смеситель раствора ортофосфорной кислоты и молотого древесного материала, пускаются в работу роторы, после чего загружается 500–550 кг молотого древесного материала, взвешенного бункерными весами, и из мерника через заливную трубу заливается ортофосфорная кислота в заданном соотношении 1:2.

Расчет количества сухого древесного материала и объема ортофосфорной кислоты, необходимых для загрузки одного смесителя, при изготовлении активных углей ведется следующим образом:

$$P_{\text{сух}} = \frac{P_{\text{вл}}(100 - W)}{100};$$
$$V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{10P_{\text{сух}}}{C_{\text{H}_3\text{PO}_4}},$$

где $P_{\text{сух}}$ — масса сухого древесного материала на одну загрузку, кг; $P_{\text{вл}}$ — масса влажного древесного материала на одну загрузку (задается при тарировке весов), кг; W — влажность древесного материала, %; $V_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ — объем раствора ортофосфорной кислоты для загрузки одного смесителя, л; $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ — концентрация ортофосфорной кислоты, % (масс.).

Продолжительность перемешивания компонентов оценивается по формуемости массы в зависимости от количества модификатора, температуры и продолжительности термообработки и длится от 90 до 120 мин.

В процессе взаимодействия фосфорной кислоты и древесного материала в результате нагрева цвет формирующейся массы изменяется от красного до черного. Конец перемешивания определяется визуально по достижению необходимой пластичности пасты, а также плотностью и цветом окраски пасты.

Перемешивание древесного материала и фосфорной кислоты сопровождается химической реакцией с выделением тепла, что приводит к разогреванию материала.

Температура реакционной смеси во время перемешивания контролируется для каждого замеса и должна быть не менее 130°C. В случае понижения температуры ниже

130°C паста подогревается с помощью пара, подаваемого в паровую рубашку смесителя. После этого паста выгружается в пастоприемник с транспортирующим шнеком.

4. Грануляция.

Грануляция проводится на шнековом пресс-грануляторе, снабженном винтом Архимеда с переменным и уменьшающимся к выходу шагом, обеспечивающем дополнительную гомогенизацию пасты, которая усиливается за счет ее протирания пятой шнека через фильеры. Диаметр отверстий фильер составляет 1,5–2,0 мм.

Далее сырые гранулы по течке поступают на предварительную термообработку в барабанную печь при температуре 160–180°C, где претерпевают внутрикристаллическую перегруппировку и усадку. Затем гранулы поступают на экстракцию.

5. Экстрагирование.

Гранулы по течке поступают в приемный бункер отделения экстрагирования. С помощью дозатора гранулы подаются на отмывку в каскад последовательно соединенных вакуум-фильтров. Туда же, в ванну вакуум-фильтра, дозируется кислота, отфильтрованная на предыдущем вакуум-фильтре. Отжатый уголь транспортером направляется в последующий вакуум-фильтр каскада и т. д. В последнем аппарате уголь промывается чистой водой, подогретой до 70–80°C.

Процесс экстрагирования производится при температуре 60–70°C. Обогрев емкостей осуществляется паром или горячей водой с температурой, близкой к температуре кипения. Удаление выделяющихся газов производится путем их непрерывного отсоса через линии вытяжки вакуум-фильтров.

Отмытые гранулы с помощью транспортера подаются в сушильный барабан на сушку.

6. Предварительная сушка сырых гранул.

После экстрагирования модификатора уголь-сырец горизонтальным ленточным транспортером подается через загрузочную воронку в барабанную сушилку. Сушилка снабжена секторно-лопастной насадкой и установлена под углом 2° к горизонту с наклоном в сторону выгрузки.

Сушка гранул производится продуктами сгорания природного газа, разбавленными воздухом, которые подаются в загрузочную головку с температурой не более 130°C и движутся прямотоком. Температура газов на выходе из сушилки не более 120°C. Время прохождения гранул через сушилку составляет 30–35 мин.

Подсушенные гранулы на выходе из сушилки анализируются один раз в смену на содержание влаги. Газы из сушильного барабана отсасываются вентилятором от пыли.

Гранулы из сушильного барабана пневмотранспортом подаются в циклон, расположенный над печью карбонизации.

7. Карбонизация.

Из циклона гранулы через секторный питатель по течке поступают в печь карбонизации. Печь карбонизации — футерованный вращающийся барабан, заключенный в неподвижные футерованные головки с загрузочным и разгрузочным устройствами.

Печь установлена под углом 2° к горизонту с уклоном в сторону разгрузочной головки. Для пересыпания гранул футеровка барабана имеет 7 выступов, идущих по всей длине барабана. Обогрев гранул осуществляется отходящими газами активации и дымовыми газами, получающимися в результате сжигания природного газа в горелке. Горелка установлена в разгрузочной головке печи, и теплоноситель — продукты сгорания газообразного топлива — подается в 12 дымовых каналов расположенных во внутренней обечайке барабана.

Движение гранул и газов происходит по принципу противотока без их непосредственного соприкосновения.

Замер температур производится в трех точках с помощью термопар, соединенных с гальванометрами. Одна точка установлена на вращающейся части печи и две — на неподвижной.

Температура в первой точке — зоне сгорания газа — 550–700°C, температура во второй точке — на выходе продукта из барабана — 500–650°C и в третьей точке — на выходе газов из загрузочной головки — не более 250°C.

Понижение температуры ниже нижнего установленного предела влечет за собой ухудшение пористости активного угля, а повышение температуры выше верхнего предела — понижение прочности угля, что на безопасность процесса влияние не оказывает.

Имеется световая и звуковая сигнализация: при температуре 650°C на выходе продукта из барабана загорается лампочка на щите КИП и включается звуковая сигнализация.

Время прохождения гранул по печи — 2–2,5 ч.

При карбонизации идет процесс обуглероживания продукта и формируется пористая структура угля.

Гранулы, пройдя печь карбонизации, поступают через разгрузочную головку в течку, откуда через секторный питатель по течке направляются в печь активации.

8. Активация.

Активация карбонизованных гранул осуществляется в печах шахтного типа при непосредственном контакте активатора-теплоносителя с продуктом. Промышленная и исследовательская практика свидетельствует, что выбранное аппаратное оформление стадии активации является оптимальным.

Печь активации «СРЕП» состоит из двух смежных полупечей, работающих самостоятельно и параллельно по направлению движения продукта и последовательно по направлению движения парогазовой смеси (см. (2.6)).

Карбонизованные гранулы распределяются в бункере печи «СРЕП». В нижней части бункера имеется шибер, открываемый автоматически. После шибера следует распределение угля на четыре рукава, по которым уголь подается в печь активации. Рукава приварены к герметично закрытой крышке печи активации.

Уголь постепенно продвигается в вертикальном направлении, проходя зоны нагрева и карбонизации, активации, охлаждения. Из зоны охлаждения продукт поступает по продольному транспортеру на рассев и упаковку готового продукта.

В процессе парогазовой активации карбонизованный уголь подвергается селективной термической и химической

обработке в соответствующих условиях. В результате высокотемпературного нагрева и взаимодействия с активатором в карбонизованных гранулах образуются многочисленные поры, щели и трещины, что приводит к увеличению площади поверхности пор на единицу массы.

9. Упаковка и формирование партий готового продукта.

Выгруженный из печи активный уголь подается на рассев. Рассев необходим с целью удаления из него крупных частиц, посторонних включений, мелочи. Крупная фракция и пыль собираются как отходы, затем направляются на размол.

Готовый продукт упаковывается в жесткие герметичные мешки-контейнеры объемом 0,05 м³.

2.14. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ПУТЕМ АКТИВИРОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

При получении УА методом парогазовой активации в качестве исходного вещества используется неактивированный уголь, пористая структура которого сформирована в процессе его получения. Развитие пористости в углесырце осуществляется в результате взаимодействия его с газообразным активирующим агентом. Этот процесс протекает во многом самопроизвольно и не поддается точному регулированию в желаемом направлении.

При активации неорганическими добавками воздействию подвергается неразложившееся органическое вещество, что дает возможность управлять процессом активирования с момента начала формирования структуры угольного скелета вплоть до ее завершения. В отличие от парогазовой активации в этом случае активирующий агент равномерно распределен во всей массе материала и его воздействие на процессы, происходящие в исходном углеродсодержащем материале проявляются на всех стадиях его превращения.

В присутствии неорганического активатора процесс формирования вторичной пористой структуры угля протекает в пределах пространства занимаемого продуктами разложения органического вещества и активирующим агентом, поэтому образование структурных элементов угля и их сочетание между собой зависит от количества, подвижности и химической активности молекул и ионов активирующего агента.

Качество получаемого этим методом активирования УА определяется тремя основными факторами:

- свойствами исходного углеродсодержащего материала;
- физико-химическими характеристиками активирующего агента;
- условиями активирования.

Используемые в качестве исходного сырья углеродсодержащие материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

- характеризоваться низкой степенью упорядоченности материала;
- обладать достаточной реакционной способностью в отношении неорганического активатора как на стадии образования с ним композиции углерод — неорганический активатор, так и в процессе последующей термообработки.

Режимы активирования должны обеспечить протекания процесса в условиях, способствующих увеличению выхода углеродного остатка и малому образованию летучих, а также образованию прочного каркаса УА.

Неорганический активатор в процессе совместной термообработки с исходным материалом одновременно выполняет несколько функций, косвенно или напрямую определяющих качество получаемого УА:

- теплофизическую — способствуя выравниванию температуры по массе материала; снижению влияния экзотермических эффектов в процессе его разложения; регулированию скорости нагрева и газовыделения;
- химическую — путем влияния на направленность и эффективность протекания процессов деструкции, поликонденсации и полимеризации, увеличению выхода

углеродного остатка и снижению газовой выделения; выделению летучих продуктов в виде соединений с малым молекулярным весом;

- структурную — придавая образующейся композиции из углеродсодержащего вещества пластичность и формуемость; способствуя образованию первичных структурных элементов строго упорядоченного строения и малых размеров; направленно влияя на пространственную ориентацию первичных структурных элементов, обеспечивая образование однородномикропористой структуры, параметры которой можно регулировать количеством неорганического активатора.

Таким образом, неорганический активатор должен удовлетворять следующим требованиям:

- иметь высокую растворимость, обеспечивающую возможность широкого варьирования концентрацией пропиточного раствора;
- иметь низкие температуры плавления и высокие кипения, а также обладать небольшими различиями в температурах перехода из одного агрегатного состояния в другое, т. е. из раствора минуя твердое состояние в расплав;
- иметь способность образовывать с исходным материалом пластичную и формуемую композицию;
- обладать доступностью, нетоксичностью, безопасностью с технологической и экологической точек зрения.

Развитие объема микропор способны обеспечить только те неорганические активаторы, которые сохраняют подвижность с момента начала формирования структуры вплоть до ее завершения.

В качестве сырья при активировании неорганическими веществами используются материалы растительного происхождения (торф, лигнин, отходы деревообработки, скорлупа орехов и плодов), а также бурые угли с высоким содержанием витринита.

Количественной мерой активирующей способности неорганического активатора является коэффициент пропитки, определяемый как отношение массы неорганиче-

ского активатора к массе сухого (без золы) углеродсодержащего сырья:

$$\alpha = P_{\text{соли}} / P_{\text{угл. сод. мат.}} \quad (2.9)$$

Активирующими агентами в наибольшей степени отвечающими сформулированным выше требованиям могут служить галогениды металлов I и II группы, а также гидроокиси и сернистые соединения щелочных металлов. Исследование активности хлоридов металлов I группы подтвердило четкую зависимость развития объема микропор от растворимости, температуры плавления и коэффициента пропитки. Однако их активирующая способность сравнительно невелика, что обусловлено изменением агрегатного состояний этих солей на начальных стадиях формирования каркаса угля и переходом их в твердую фазу. По активирующей способности хлориды I группы располагаются в следующий ряд: $\text{CsCl} > \text{RbCl} > \text{LiCl} > \text{KCl} > \text{NaCl}$ (рис. 21).

Подтверждает характер тех же зависимостей активности неорганического активатора от его растворимости и температуры плавления для хлоридов II группы (рис. 22).

Так, хлориды металлов подгруппы Zn (Zn, Cd, Hg) развивают объемы микропор в значительно большей степени, чем объемы макропор, в то время как для хлоридов Ca, Mg, Sr и Be характерно приращение суммарного объема преимущественно за счет развития макропор. Последнее непосредственно связано с увеличением растворимости и уменьшением разницы между температурой плавления соли и температурой перехода из водного раствора соли в твердое агре-

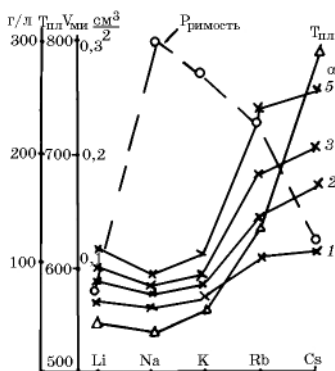


Рис. 21

Зависимость объема микропор от физико-химических свойств хлоридов металлов I группы и коэффициентов пропитки (α , мМ/г):

P — растворимость, г/л; $T_{\text{пл}}$ — температура плавления, °C; $V_{\text{ми}}$ — объем микропор, см³.

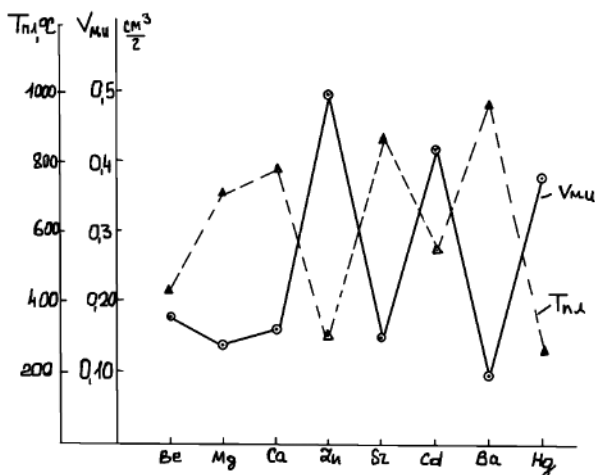


Рис. 22

Зависимость объема микропор от физико-химических свойств хлоридов металлов II группы ($T_{пл}$), $\alpha = 5$ мМ/г

гатное состояние. При этом хлориды подгруппы Zn развивают в 3–5 раз больший объем микропор, чем хлориды подгруппы Ca и в 6–8 раз больший, чем объем микропор для неактивированного угля. По степени развития удельных объемов микропор хлориды располагаются в следующий ряд:



Высокая растворимость и низкие температуры плавления гидроокисей щелочных металлов предполагают их высокую активирующую способность. Однако при использовании их в качестве неорганического активатора, следует учитывать те возможные превращения, которые они могут претерпевать при термическом разложении с углеродсодержащим материалом.

При термообработке модифицированного щелочью углеродного сырья, диоксид углерода, выделяющийся на начальных стадиях разложения еще до момента полного испарения воды, взаимодействует с гидроокисью, образуя карбонаты, и активирующее действие щелочей будет определяться свойствами их углекислых солей. Высокие тем-

температуры плавления карбонатов резко снижают их способность к развитию микропористой структуры. Температуры разложения карбонатов превышают температуры формирования углеродного каркаса, а объем выделяющегося диоксида и его активность в этих условиях недостаточна для заметного развития объема микропор (рис. 23).

Активирующее действие щелочей повышают путем введения в их состав свободной серы. При взаимодействии элементарной серы с водными растворами гидроокисей щелочных металлов образуется смесь сернистых соединений.

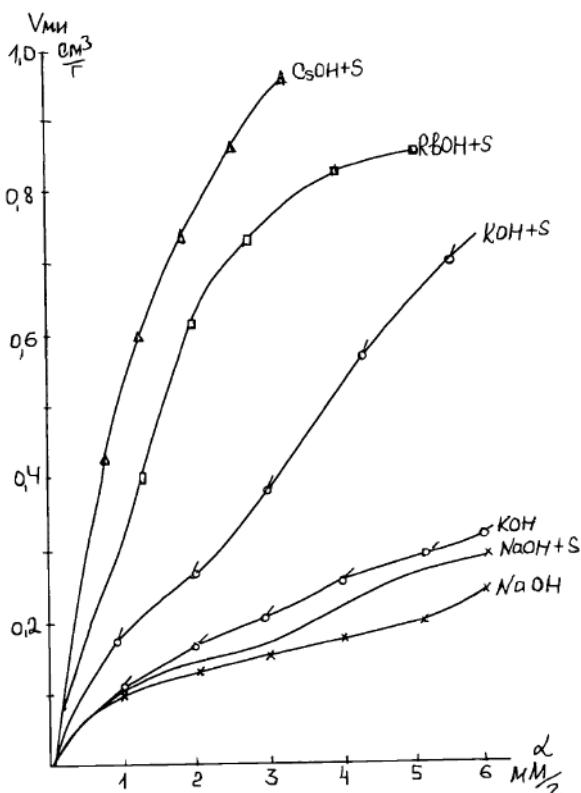
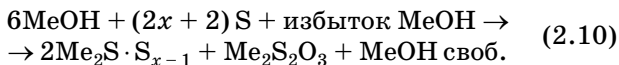


Рис. 23

Влияние природы и степени пропитки гидроокисями и сернистыми соединениями щелочных металлов на развитие объема микропор

При этом протекают реакции, которые в общем виде можно представить следующим образом:



Первая стадия реакции протекает с образованием сернистых и сернистоокислых соединений. Находящаяся в растворе сера присоединяется к Me_2SO_3 , образуя тиосульфат и к Me_2S , образуя полисульфиды. Образование полисульфидов в водном растворе щелочей зависит от концентрации основания, продолжительности реакции, температуры и относительного содержания серы и гидроокиси. Таким образом, активирующее действие растворов серы в щелочи определяется в большей степени действием сернистых, многосернистых соединений щелочных металлов и их тиосульфатов.

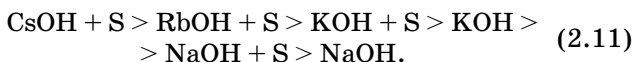
Тиосульфаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде, а при термической обработке разлагаются с образованием сульфитов, полисульфидов и свободной серы. Сульфиты в условиях термообработки в присутствии угля в свою очередь превращаются в сульфиды. Последние хорошо растворимы в воде и в водных растворах гидролизуются с образованием MeHS .

При нагреве сульфидов в значительной мере идет разложение до образования сероводорода. На воздухе сернистые соли металлов разлагаются с выделением полисульфидов и сероводорода. Таким образом, уже в водном растворе имеет место образование следующих соединений: MeHS , Me_2S_n , S , $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и ряда других производных соединений серы.

Полисульфиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде, плавятся при низких температурах или разлагаются при нагревании с выделением сероводорода, образованием серы и других легкоплавких продуктов.

Изучение активирующего действия гидроокисей щелочных металлов и их соединений показало, что увеличение концентрации раствора активирующего агента приводит к росту объема микропор, отнесенных к единице массы угля.

По активирующим свойствам щелочи и сернистые соединения щелочей располагаются в ряд:



При этом с возрастанием концентрации раствора активирующего агента происходит рост объемов пор и качественное перераспределение этого объема, вначале в большей степени путем развития объема микропор, а затем дальнейшее повышение концентрации раствора приводит к замедлению роста объема микропор и увеличению объема макропор.

Химически хлориды инертны при конечных температурах термообработки, а сернистые соединения щелочей — химически активны. Для соединений, вступающих в химическое взаимодействие с углеродом, вещества УА, условия и режимы проведения процесса термообработки заметно влияют на пористость образующегося угля.

Повышение температуры термообработки с 450 до 750°C практически не сказывается на кажущейся плотности и объемах пор угля, полученного активированием ZnCl_2 , в то время как для сернистых соединений калия подъем температуры приводит к резкому падению кажущейся плотности при сохранении постоянного объема микропор в единице объема угля. Дальнейшее повышение температуры термообработки с 750 до 950°C в случае сернистых соединений сопровождается резким снижением кажущейся плотности и объема микропор.

Для УА, полученных с использованием в качестве активаторов хлористого цинка и сернистых соединений калия, значения кажущейся плотности которых находятся в пределах 0,76–0,65 г/см³, различия в величинах характерных разновидностей пор практически не наблюдается. Изменение условий активирования, приводящее к снижению кажущейся плотности получаемого угля ниже 0,6 г/см³, сопровождается увеличением объемов макропор, уменьшением объемов адсорбирующей пористости и резким падением прочностных характеристик.

Средние нормы расхода на производство 1 т угля газового типа из торфа при использовании в качестве неорга-

Таблица 30

**Расходные нормы получения активных углей
K₂S- и ZnCl₂-активацией торфа**

Активатор	Торф, т	Электроэнергия, кВт·ч	Водяной пар, т	HCl, т	H ₂ O,	Активатор, т
K ₂ S _y	3,5	1400	18	0,3	230	0,369–0,372
ZnCl ₂	3,5	1700	9,4	1,29	286	0,4–0,7

Таблица 31

**Расходные нормы получения активных углей
ZnCl₂-активацией древесных опилок**

Тип угля	Древесина, т	Электроэнергия, кВт·ч	Водяной пар, т	HCl, т	H ₂ O,	Активатор, т
Газовый гранулиров.	2,9–3,2	1200	9,4	1,2	280	0,4–0,7
Осветляющий	3,0–3,2	300	10,0	1,2	250	1,4–1,8

нического активатора сернистых соединений калия и хлористого цинка представлены в таблицах 30 и 31.

В таблице 31 приведены средние нормы расхода на 1 т углей газового и осветляющего типа из древесных опилок, полученных активацией хлористым цинком.

Таким образом, оптимальные условия активирования, обеспечивающие получение УА из растительного сырья с повышенными адсорбционными и прочностными характеристиками, достигаются при значениях коэффициентов пропитки для хлоридов цинка в пределах 0,6–0,8 г/г и сернистых соединений калия 0,30–0,35 г/г при температурах термообработки в интервале 450–800°C.

2.15.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕЙ ИЗ ТОРФА МЕТОДОМ СЕРНИСТОКАЛИЕВОЙ АКТИВАЦИИ

1. Общая характеристика производства.

Активные угли типа СКТ изготавливаются методом химической активации торфа. В качестве активирующего агента используют раствор серы в гидроокиси калия. Изготовление активных углей производится путем прессо-

вания и грануляции пасты, приготовленной из предварительно измельченного торфа и раствора сернистого калия, с последующей термической обработкой гранул, отмывкой их от неорганического активатора и минеральных примесей, сушкой и дополнительной парогазовой активацией.

Производство активных углей сернистокалиевой активацией типа СКТ введено в эксплуатацию в 1955 г. на базе демонтированного трофейного оборудования в Германии. Производство состоит из одного технологического потока, размещенного в двух корпусах. В корпусе I производится дробление торфа, рассев молотого торфа, приготовление и прессование пасты, сушка сырых гранул, карбонизация и активация. В корпусе II — выщелачивание, кислотная обработка, предварительная сушка, прокалка или дополнительная активация, рассев и упаковка, а также установка для нейтрализации сточных вод. Достигнутая мощность цеха по выпуску углей в пересчете на марку СКТ составляет 1350 т в год.

2. Характеристика изготавливаемой продукции.

Активные гранулированные угли марок СКТ представляют собой гранулы цилиндрической формы различного диаметра от 1 до 5 мм. Длина гранул составляет 1–3 мм.

Для изготовления углей типа СКТ применяется кусковой или фрезерный торф, удовлетворяющий следующим требованиям: зольностью не более 6%, степенью разложения не менее 28%; влажностью не более 50%.

3. Описание технологического процесса.

3.1. Подготовка сырья.

Торф с разгрузочной площадки подвозится к цеху на машинах и разгружается в дробильно-размолочном отделении. Торф загружается в одну из валковых дробилок при помощи наклонного скребкового транспортера. Из торфа перед загрузкой его на транспортер удаляются вручную посторонние предметы. Раздробленный до размеров куска 40–60 мм торф из валковых дробилок наклонным ленточным транспортером подается в молотковые дробилки. Искусственно обезвоженный и фрезерный торф посредством скребкового и ленточного транспортеров подается, минуя валковую дробилку в молотковую.

В приводном барабане ленточного транспортера расположен электромагнитный сепаратор, предназначенный для улавливания металлических предметов. Внутри корпуса мельницы крепится сменная рабочая сетка. Диаметр отверстий сетки 2,3–30 мм (в зависимости от размеров гранул получаемого угля и влажности торфа). В случае выхода из строя рабочая сетка заменяется новой. В молотковых дробилках торф измельчается насаженными на валу пилами, вращающимися со скоростью 2900 об/мин. Молотый торф из мельницы, за счет разряжения в диффузоре, создаваемого вентилятором высокого давления, поступает через рабочую сетку в диффузор, далее в вентилятор и транспортируется по трубопроводу в циклоны батарейного типа, а затем принимается в бункер.

Из бункера молотый торф равномерно тарельчатым питателем подается на вибрационное сито, имеющее сменные плетеные сетки с размерами ячеек от 0,9 до 3,5 мм в зависимости от влажности торфа и диаметра отверстий в фильерах при грануляции. На вибрационном сите происходит отделение крупных неразложившихся волокон от основной массы молотого торфа, которая по течке поступает в вертикальный ковшовый элеватор. Отходы на вибросите пневмотранспортом направляются через циклон в бункер, служащий для хранения отходов, и по мере накопления вывозятся из цеха.

Ковшовым элеватором молотый торф подается в транспортирующий шнек, с помощью которого он подводится к бункерным весам, установленным непосредственно над каждым смесителем. Из бункерных весов один раз в смену отбирается проба торфа для определения влаги, зольности и степени разложения.

Аппараты, питающие молотым торфом смесители, — тарельчатый питатель, вибросито, ковшовый элеватор, транспортирующий шнек и бункерные весы имеют электрическую блокировку. При остановке одного из моторов указанных аппаратов останавливаются все остальные. Бункерные весы тарируются в пределах 350–550 кг в зависимости от влажности торфа.

3.2. Раствор готовится из расчета:

- содержание калия 250–450 г/л;
- содержание серы 125–225 г/л.

При соотношении калия к сере в растворе 2:1, отклонение по содержанию серы допускается не более +15%. Плотность рабочих растворов сернистого калия лежит в пределах 1,30–1,50 г/см³.

Раствор сернистого калия готовится в растворителе. Растворитель представляет собой стальную емкость с коническим дном и мешалкой рамного типа.

Приготовление раствора сернистого калия без использования возвратных щелоков (первичное) производится следующим образом: барабаны с едким калием и сера в мешках поднимаются на третий этаж при помощи электротельфера в количествах необходимых для приготовления суточного раствора сернистого калия.

В растворитель заливается вода в количестве 2,5–3,0 м³. Освобожденный от оболочки едкий калий помещается в специально приготовленную разъемную корзину и при помощи тельфера загружается в растворитель.

При растворении едкого калия происходит разогрев раствора до температуры 80–90°C. По окончании растворения едкого калия включается мешалка и в раствор из мешков вручную засыпается сера из расчета на две весовые части калия одна весовая часть серы. Перемешивание компонентов длится до полного растворения серы (2–3 ч), которое контролируется визуально. По окончании растворения серы из растворителя отбирается проба, замеряется ее плотность и раствор анализируется на содержание калия и серы. При удовлетворительных результатах анализа раствор сливается в расположенную ниже емкость, из которой по мере надобности центробежным насосом перекачивается в мерник.

При использовании возвратных щелоков раствор сернистого калия готовится следующим образом: щелока в количестве 3–3,6 м³ после выщелачивания угля из емкостей второго корпуса передаются при помощи горизонтального монжуса или центробежного насоса в монжус первого корпуса. От поданного в монжус раствора отбирается

проба на определение содержания калия и серы. При достижении температуры раствора 60–90°C он перекачивается в реактор, куда загружается недостающее количество серы, рассчитанное по результатам анализа. По окончании растворения серы проводится повторный анализ раствора. При удовлетворительных результатах анализа раствор из реактора сливается в нижнюю емкость для хранения растворов. При поступлении возвратных щелоков с содержанием калия меньше 260 г/л раствор укрепляется в растворителе добавлением калия и серы.

3.3. Приготовление пасты.

С целью получения однородной тестообразной массы, пригодной к прессованию и грануляции, смешение молотого торфа с раствором сернистого калия производится в специальном аппарате — смесителе.

Смеситель состоит из поворотной корзины, установленной на станине. Корзина снабжена паровой рубашкой для подогрева пасты с целью ускорения химического взаимодействия раствора сернистого калия с торфом. Внутри корзины имеются два горизонтально расположенных Z-образных ротора, вращающихся в противоположные стороны с различными угловыми скоростями. Корзина закрывается крышкой, которая открывается во время опрокидывания для выгрузки пасты. Загрузка молотого торфа в смеситель осуществляется через телескопическое устройство, соединенное с бункерами весами, путем открывания дросселя бункерных весов. Перед загрузкой в смеситель раствора сернистого калия и молотого торфа запускаются роторы, после чего загружается 350–550 кг молотого торфа, взвешенного бункерными весами, и из мерника через заливную трубу заливается расчетное количество раствора сернистого калия.

Рецептура пасты для различных марок угля находится в следующих пределах:

- для угля без добавки каменноугольной пыли количество активирующих агентов вводимых в пасту на 100 частей сухой торфяной пыли составляет:
 - калия — 19–22 вес. частей;
 - серы — 9,5–11 вес. частей.

В общем случае для получения угля с развитой пористостью и высокой динамической активностью по парам бензола (марка А) дозировка калия и серы должна увеличиваться, а количество вводимой угольной пыли уменьшается. Для получения более мелкопористых углей с высокой насыпной плотностью, механической прочностью (марка Б) дозировка калия и серы уменьшается, каменноугольной пыли увеличивается. Более точные значения рецептур подбираются в зависимости от вида и качества торфа.

При приготовлении пасты угля марки СКТ с целью уменьшения содержания диоксида кремния в возвратных щелоках в смеситель периодически добавляется хлорид кальция из расчета 1–2 вес. части кальция на 100 вес. частей сухого торфа или 7–15 кг хлорида кальция на один смеситель.

Для более эффективной очистки возвратных щелоков от диоксида кремния желательно при приготовлении пасты с добавкой хлорида кальция использовать растворы с минимальной концентрацией калия и серы.

Хлорид кальция добавляют в смеситель через 10–15 мин после заливки раствора сернистого калия. Продолжительность перемешивания компонентов зависит от качества торфа (степени разложения, влажности) и длится от 25 до 60 мин. Низкая степень разложения и влажность торфа требует большего времени перемешивания. Конец перемешивания определяется визуально по достижению необходимой пластичности пасты и влажности не более 55%.

Температура реакционной смеси во время перемешивания контролируется для каждого замеса и должна быть не менее 50°C. В случае понижения температуры ниже 50°C паста подогревается с помощью пара, подаваемого в паровую рубашку смесителя.

После этого паста выгружается в пастоприемник с транспортирующим шнеком.

Один раз в смену из трех точек приемного корыта смесителя отбирается проба на определение содержания калия и влаги.

3.4. Прессование.

Прессование пасты производится в горизонтальных или вертикальных гидравлических прессах.

Гидравлический пресс состоит из следующих основных частей:

а) гидравлического цилиндра с рабочим плунжером и головкой для прессования, двух вспомогательных цилиндров для подъема плунжера и прижимных бабок для поджима цилиндров-пастоприемников;

б) двух поворотных цилиндров-пастоприемников;

в) патрон-вальцов, служащих для уплотнения пасты в цилиндрах-пастоприемниках;

г) прессового стола с набором матриц, установленных в специально предназначенных отверстиях стола под плунжером, в отверстия матриц вставляются фильеры;

д) двух металлических станин с укрепленными на них двумя металлическими колоннами;

е) системы управления, состоящей из:

- вентиля подачи эмульсии высокого давления в дистрибутор;
- дистрибутора с рычажной системой, с клапанами и чекой, определяющей нижнее нейтральное положение плунжера;
- тяги с ограничителями, предназначенными для переключения клапанов дистрибутора, определяющих работу плунжера и его верхнее нейтральное положение;
- рукоятки для включения рабочего давления из дистрибутора в пресс.

Паста из приемного корыта шнеком подается по течке через цилиндр патрон-вальцев в пастоприемник пресса, где уплотняется вращающимися вальцами. Наполненный пастой пастоприемник вручную подводится под головку плунжера, пустой — под патрон-вальцы, где наполняется.

Выпрессовывание пасты через отверстия фильер в твердые нити производится под давлением 100–200 атм.

Система работы гидропрессов сблокирована с насосом высокого давления. При давлении меньше 80 атм насос автоматически включается в работу, а при 200 атм насос выключается.

Фильеры могут изготавливаться из твердых сплавов, инструментальной стали или фарфора. Для изготовления различных марок активных углей используются фильеры с диаметром отверстий 1,5–1,7 мм — для марок СКТ-6 и СКТ-М и 2,0–2,5 мм — для СКТ-2 и СКТ-4.

3.5. Сушка сырых гранул.

После прессования полученные из пасты нити поступают на горизонтальный ленточный транспортер, затем на наклонный ленточный транспортер. При транспортировке до сушильного барабана нити ломаются. Для уменьшения нагрузки на печь карбонизации сырые гранулы подвергаются сушке. Гранулы подаются через загрузочную воронку во вращающуюся барабанную сушилку диаметром 1,6 и длиной 10 м. Скорость вращения барабана 3,15 об/мин. Сушилка снабжена секторно-лопастной насадкой и установлена под углом 2° к горизонту с наклоном в сторону выгрузки. Сушка гранул производится продуктами сгорания природного газа, разбавленными воздухом. Теплоноситель с температурой не более 700°C подается в загрузочную головку и движется прямококом с гранулами.

Температура газов на выходе из сушилки не более 150°C. Время прохождения гранул через сушилку составляет 30–35 мин. Гранулы на выходе из сушилки должны иметь остаточную влажность не более 20%.

Замер температур осуществляется с помощью термпар с регистрирующими гальваномерами. Температурный режим регулируется путем повышения или понижения подачи газа.

Высушенные гранулы при выходе из сушилки анализируются один раз в смену на содержание влаги. Газы из сушильного барабана отсасываются вентилятором и очищаются от пыли. Гранулы из сушильного барабана пневмотранспортом подаются в циклон, расположенный под печью карбонизации.

3.6. Стадия карбонизации.

Из циклона гранулы через секторный питатель по течке поступают в печь карбонизации. Печь карбонизации представляет собой футерованный вращающийся барабан, заключенный в неподвижные футерованные головки с за-

грузочными устройствами. Длина барабана — 16 м, внутренний диаметр — 1,19 м. Скорость — вращения 1 об/мин.

Печь установлена под углом 2° к горизонту с уклоном в сторону разгрузочной головки. Для пересыпания гранул, с целью более полного контакта с газами, футеровка барабана имеет семь выступов, идущих по всей длине барабана. Обогрев гранул осуществляется отходящими газами активации и дымовыми газами, получающимися в результате сжигания природного газа в горелке. Горелка установлена в разгрузочной головке печи.

Движение гранул и газов происходит по принципу противотока при их непосредственном соприкосновении. Замер температур производится в трех точках с помощью термопар, соединенных с гальванометрами. Одна точка установлена на вращающейся части печи и две — на неподвижной. Температура в первой точке — зона сгорания газа — $550\text{--}700^\circ\text{C}$; во второй точке — на выходе продукта из барабана — $500\text{--}650^\circ\text{C}$ и в третьей точке — на выходе газов из загрузочной головки — не более 250°C . Понижение температуры ниже нижнего установочного предела влечет за собой ухудшение пористости активного угля, а повышение температуры выше верхнего предела — понижение прочности угля, что на безопасность процесса влияния не оказывает.

Имеется световая и звуковая сигнализация: при температуре 650°C на выходе продукта из барабана зажигается лампочка на щите КИП и включается звуковая сигнализация.

Время прохождения гранул по печи — 2–2,5 ч.

В процессе прохождения гранул по всей длине печи происходит термическое разложение органической массы в присутствии сернистого калия. При этом удаляется остаточная влага и выделяются летучие вещества в виде легких и тяжелых погоннов.

В среднем на 1 кг сухих гранул выделяется: 0,24 кг H_2O разложения, 0,035 кг дегтя и 0,24 кг газов карбонизации, плотностью $1,34\text{ кг/м}^3$ содержащих:

- CO_2 — 47–54%;
- CO — 6%;

- $\text{CH}_4 + \text{C}_n\text{H}_m$ — 11–18% ;
- H_2 — 15–22% ;
- H_2S — 5–11% ;
- N — 1% .

Кроме того, в газах термической обработки присутствуют сероорганические соединения в виде меркаптанов и сероводорода, придающие газам неприятный запах.

Таким образом, при карбонизации идет процесс обуглероживания продукта и начинается формирование пористой структуры угля. Остаточное содержание летучих веществ в гранулах после карбонизации составляет 8–15% .

В процессе карбонизации сера сернистого калия взаимодействует с продуктами термического разложения органического вещества торфа и действует на продукты разложения торфа дегидратирующим образом. В процессе карбонизации около 40% серы, введенных в пасту, удаляется с газами карбонизации. В гранулах после карбонизации содержание калия составляет 23–30% , серы — 6–11% .

С целью очистки газов от сероорганических соединений газы из печи карбонизации поступают в печь дожигания, где сжигаются при помощи эжектора и выбрасываются в атмосферу.

Для нормального режима работы печей карбонизации, активации и печи дожигания создается разрежение эжекционной установкой. В борове печи дожигания, через которую проходят все дымовые газы, разрежение не менее 4 мм вод. ст., в конце печи карбонизации по ходу газа до 6 мм вод. ст.

Для обеспечения полного сгорания сероорганических соединений температура в печи дожигания должна быть не менее 900°C.

При температуре ниже 900°C зажигается лампочка на щите КИП и включается звуковой сигнал. При температуре ниже 900°C происходит неполное сгорание газов карбонизации и активации и загрязнение атмосферы сероорганическими соединениями с неприятным запахом.

Гранулы, пройдя печь карбонизации, поступают через разгрузочную головку в течку, откуда через секторный питатель по течке направляются в печь активации.

3.7. Стадия активации.

Активация карбонизованных гранул осуществляется в горизонтально вращающейся муфельной печи, представляющей собой вращающийся барабан с разгрузочными и загрузочными головками. Внутри барабан имеет огнеупорную футеровку с двенадцатью обогревающими каналами. Муфель обогревается продуктами сгорания природного газа. Газы активации удаляются из муфеля через загрузочную головку в печь карбонизации.

Горячие дымовые газы двигаются по огневым каналам, отдавая свое тепло через стенки муфеля продукту. Температурный контроль производится с помощью термопар с регистрирующими гольванометрами. На выходе газа температура должна быть 790–860°C, в зоне активации — не более 600°C. Регулирование температурного режима осуществляется путем увеличения или уменьшения подачи воздуха и газа на горение.

Понижение температуры ниже установленного предела влечет за собой ухудшение пористости и прочности активного угля, а повышение ее выше верхнего предела — к спеканию угля в печи, что на безопасность процесса влияния не оказывает.

Движение продукта в муфеле и обогревающего муфель газа в газовых каналах осуществляется противотоком.

В процессе сернистокалиевой активации продукты термического превращения сернистых соединений калия вступают в химические реакции с углеродом и кремнеземом зольных элементов угля. Калий восстанавливается до металлического и при высоких температурах внедряется в кристаллиты угля, а сера вступает в химическое взаимодействие с зольными элементами органического вещества. Таким образом, после термообработки в угле находятся металлический калий, его сернистые соединения, свободная сера и ее соединения с зольными элементами.

В процессе активации происходит окончательное облетучивание углеродсодержащего материала, его дальнейшее обогащение углеродом, уплотнение и повышение прочности гранул, а также заканчивается формирование пористой структуры угля.

В процессе активации из карбонизованных гранул выделяется деготь (0,07 т на 1 т карбонизованных гранул) и газ (0,09 т на 1 т карбонизованных гранул), состоящий из CO_2 (5–15%), CO (5–17%), $\text{CH}_2 + \text{C}_n\text{H}_m$ (2–9%), H_2 (23–38%), H_2S (45%), его плотность 0,95 кг/м³. В процессе активации из гранул выделяется сера в виде сероуглерода в количестве 0,02 т на 1 т готового продукта и частично происходит испарение металлического калия (0,03 т на 1 т готового продукта). Гранулы после активации в зависимости от рецептуры пасты содержат 24–32% калия, 6–11% серы и 10% зольных элементов.

Во избежание горения продукта за счет возможного подсоса в муфель, газы печи активации не отсасываются, а уходят в печь карбонизации. Таким образом, в муфеле создается небольшое избыточное давление. Для исключения горения продукта содержание кислорода в печи активации должно быть не более 0,5%.

Время прохождения гранул через печь активации составляет 4 ч. Раскаленные гранулы из печи активации по течке поступают непосредственно в охлаждающий барабан, заключенный в металлический кожух, в который подается водопроводная вода. В барабане охлаждения температура гранул снижается до 70°C. Температуру гранул измеряют один раз в смену техническим термометром в пробоотборнике.

Охлажденные гранулы через загрузочную улитку подаются пневмотранспортом непосредственно в бункер отделения выщелачивания и отмывки. Во избежание загорания гранул, имеющих в своем составе металлический калий, хранение их в бункере допускается только в аварийных ситуациях и в течение не более 12 ч, при этом бункер не должен переполняться.

3.8.1. Стадии выщелачивания и отмывки водой.

После активации охлажденные гранулы пневмотранспортом через циклон и приемный бункер подаются на выщелачивание. Из приемного бункера гранулы поступают на горизонтальный ленточный транспортер, откуда сыплются в загрузочный бункер колонны выщелачивания, снабженный секторным питателем.

Колонна выщелачивания представляет собой вертикальную цилиндрическую емкость, снабженную наверху электродвигателем с кулачковым приводом центрального вала, проходящего через центральную ось колонны. На валу насажены «тарелки», снабженные отверстием для прохода жидкой фазы и срезом для ссыпания гранул. Перемещение гранул сверху вниз, а также пульсирующая подача жидкости через отверстия тарелки осуществляется вибрацией тарелок, насаженных на вращающийся вал. За счет пульсации жидкости и гранул в зазоре между тарелками осуществляется режим перемешивания, способствующий экстракции содержащихся в активированных гранулах калий-сернистых соединений и растворения их в воде.

Выщелоченные гранулы разгружаются внизу колонны и гидротранспортом подаются в колонну водной отмывки.

Между двумя колоннами (выщелачивания и отмывки) осуществляется рецикл по воде. Гранулы с выщелачивания вместе с рециркулирующей водой подаются в верхнюю часть колонны водной обмывки аналогичного устройства.

После выщелачивания и отмывки водой в угле содержится калия в среднем 7% , серы — 1,5% , золы — 11–14%.

Из колонны водной отмывки гранулы гидротранспортом подаются в колонну кислотной обработки.

3.8.2. Кислотная обработка и промывка.

Для проведения кислотной обработки имеется экстракционная колонна, аналогичная по устройству с колонной выщелачивания и водной отмывки. Колонна изнутри имеет эмалированную поверхность, предотвращающую коррозию конструктивных элементов. В нижнюю часть колонны подается 5% -ный раствор соляной кислоты. Раствор готовится предварительно в двух емкостях, куда заливается вода и расчетное количество технической соляной кислоты (30–33%). Раствор из емкости подается в теплообменник, где нагревается до 80–90°C и направляется в колонну на вторую снизу тарелку. Растворные емкости работают попеременно (первая — приготовление раствора, вторая — на его подачу в колонну и наоборот).

Из колонны кислотной обработки гранулы гидротранспортом подаются в колонну водной отмывки и отмытые гранулы из последней колонны подаются на транспортер и далее элеватором — на сушку.

3.9. Сушка угля.

Ленточным горизонтальным транспортером уголь с 60% влажностью через воронку подается на элеватор, а затем в приемный бункер. Из бункера уголь тарельчатым питателем равномерно через загрузочную точку загружается в барабанную сушилку. Сушилка представляет собой металлический барабан, установленный под углом 2° к горизонту с наклоном в сторону выгрузки, с разгрузочными и загрузочными головками.

Сушка угля производится дымовыми газами, полученными при сжигании природного газа в выносной топке, которые подаются в загрузочную головку сушилки и движутся прямотоком. Температура дымовых газов на выходе из топки не более 700°C , на входе в загрузочную головку — не более 600°C . Время прохождения материала через сушилку 0,5 ч. Из сушильного барабана продукт через разгрузочную точку поступает в прокалочную печь, где окончательно происходит сушка до влажности 1–5%.

Уголь из печи выгружается в улитку, где он охлаждается и затем небольшими порциями высыпается в течку, по которой поступает на сито для рассеивания. Регулирование температуры процесса термической обработки угля осуществляется путем увеличения и уменьшения подачи газа и воздуха в печь.

В печь подается водяной пар из расчета 1–2 кг пара на 1 кг угля.

В результате прокаливания активного угля с водяным паром при высокой температуре происходит изменение характера поверхностных окислов. Кроме того, идет некоторое развитие объема всех характерных типов пор.

3.10. Рассев и упаковка готового продукта.

После сушки уголь подается на рассев. Рассев производится на наклонных виброситах.

Сито представляет собой две прямоугольные рамы, на которые натянуты две сетки: верхняя и нижняя. При рас-

сее применяют сетки: размер отверстий верхнего сита равен 1,7 — 2,0 мм, нижнего — 0,7 — 0,9 мм.

Механические примеси и крупный продукт с верхней сетки по течке направляются в механические барабаны. Механические примеси вывозятся на свалку, а крупный продукт используется в производстве.

При рассеве угля пыль, прошедшая через нижнюю сетку вентилятором по трубопроводу транспортируется через циклон в бункер и в дальнейшем также используется в производстве.

Товарная фракция направляется по течке в приемную тару-бочку или в другую тару, обеспечивающую сохранность продукта при длительном хранении.

3.11. Утилизация отходов производства, сточных вод и выбросов в атмосферу.

Отходы пыли из циклонов сушильного барабана, прокалочной печи и при рассеве готовой продукции составляют 10–17% от выпускаемой готовой продукции. Эти отходы направляются на вторичное использование в процесс приготовления пасты.

Сточные воды из нейтрализатора после отдувки сероводорода имеют кислую реакцию ($\text{pH} < 4$) и содержат сульфидов не более 20 мг/л.

Сточные воды из колонны кислотной отмывки имеют слабокислую реакцию и составляют примерно 21 м³ на тонну готового продукта.

Сточные воды из нейтрализатора и кислотной колонны направляются на общезаводские очистные сооружения.

Выбросы из сушилки гранул и из прокалочной печи (продукты горения природного газа и влаги) в количестве 130 000 м³ на тонну готового продукта, а также воздух из оросителя с содержанием сероводорода ниже ПДК, в количестве 40 000 м³ на тонну готового продукта, поступают в печь дожигания, где вместе с газами от печей активации и карбонизации подвергаются термическому разложению, сернистые соединения до окислов серы. Из печи дожигания газы в количестве 160 000 м³ на тонну готового продукта направляются в каталитическую башню, где очищаются от окислов серы и выбрасываются в атмосфе-

ру. От сушильного барабана и печи дополнительной активации воздух с частичками пыли, проходя очистку в системе циклонов, сбрасывается в атмосферу.

**2.16.
ПРОИЗВОДСТВО ДРОБЛЕННЫХ
АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ
ИЗ ИСКОПАЕМОГО СЫРЬЯ
ФИРМОЙ CALGON CARBON CORP.
(г. ПИТТСБУРГ, США)**

Calgon Carbon Corp. — одна из старейших и ведущих фирм в США и мире по производству АУ. Суммарные производственные мощности превышают 90 тыс. т/г. Основное производство расположено в г. Питтсбург, штат Пенсильвания, где выпускается ~ 50 тыс. т/г. угля из ископаемого сырья и от 20 до 30 тыс. т/г. подвергается реактивации.

В состав корпорации, помимо вышеуказанной, входят фирма «Хемвирон» (Бельгия), производящая ~ 20 тыс. т/г. АУ из битуминозного угля и скорлупы кокосового ореха, и фирма «Дегусса» (Германия), выпускающая ~ 10 тыс. т/г. угля на основе торфа и древесины.

Техническая политика фирмы не предусматривает поставку потребителям активных углей россыпью, он используется для снаряжения изделий различного назначения. Фирма осуществляет изготовление средств и систем, их монтаж и сервисное обслуживание, замену и переснаряжение, а также утилизацию отработанного в системах материала. Переработка угля после использования для производителей выгодна, так как оплачивается потребителем. Себестоимость реактивированного угля используемого для поглощения нетоксичных веществ без заметной потери качества не превышает ~ 75% от себестоимости свежего угля. В случае поглощения вредных или токсичных веществ расходы на утилизацию возрастают в десятки раз.

В качестве исходного сырья в производстве активных углей используется битуминозный ископаемый уголь с содержанием витринита не менее 80%.

Качество угля жестко контролируется по следующим базовым параметрам:

- содержание витринита, выше 80% ;
- влажность, не более 5% ;
- содержание летучих 27–39% ;
- содержание серы, не более 0,5% ;
- содержание золы, не более 3,0% ;
- и ее температура плавления выше 137°С.

Состав исходной рецептуры угля включает 94% битуминозного угля и 6% каменноугольного пека, а также до 10% ретура. Каменноугольный пек используется в качестве связующего. Производство активных углей основано на использовании типовых технологических модулей единичной производительностью ~ 10 тыс. т/г. по готовому продукту.

Технологическая схема модуля представлена на рисунке 24 и включает следующие стадии:

1. Подготовка исходной рецептуры и получение рабочей фракции.
2. Термообработка угольно-смоляной композиции.
3. Активирование угля-сырца.
4. Рассев и упаковка готового продукта.

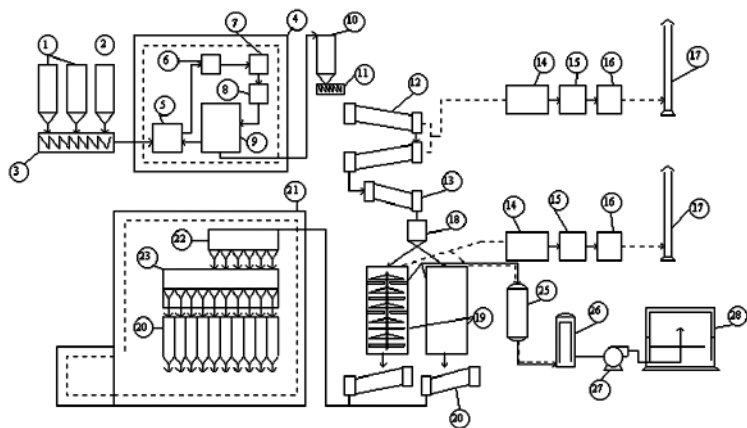


Рис. 24
Технологическая схема получения активных углей

Получение, переработка и перемещение продуктовых переделов осуществляется по непрерывной технологической цепочке, исключаяющей их контакт с окружающей средой в условиях полной герметизации аппаратуры.

Помещения, в которых производится обработка углеродсодержащих материалов (стадии формования исходных ингредиентов и отсева готового угля), помимо полной капсюляции аппаратуры предусматривают дополнительную герметизацию цеховых помещений, а также тщательную очистку газовых и жидких отходов. Эксплуатация агрегатов технологической цепочки осуществляется в полном автоматическом режиме и нуждается только в периодическом визуальном контроле и обслуживании для смазки движущихся частей в строгом соответствии с сетевым графиком.

1. Подготовка исходной рецептуры и получение рабочей фракции.

Исходные компоненты битуминозный уголь и каменноугольный пек в весовом соотношении 94:6 из бункеров 1 и 2, шнековым питателем подаются во внутреннюю полость кольцевой центробежной мельницы 5. Совместное измельчение угля и пека до пылевидного состояния обеспечивает получение однородной композиции. Полученная композиция из мельницы поступает на нагрев в термopечь 6, из которой направляется на брикетирование на термовальцах 7. Полученные при температуре 150°C и давлении ~ 100 МПа брикеты дробятся на валковой дробилке 8 и получаемая «дробленка» рассеивается на фракции 0,5–6,0 мм — рабочая и меньше 0,5 мм идет на возврат в качестве ретурa в мельницу 5. Исполъзованное на стадии подготовки сырья оборудование и внутренние поверхности отделения 4 выкрашены в белый цвет, полностью автоматизировано и обслуживается персоналом в спецодежде белого цвета. Из отделения подготовки сырья полученная «дробленка» направляется в загрузочные бункера 10 печей карбонизации.

2. Термообработка угольно-смоляной композиции.

В производстве для термообработки используются две последовательно соединенные по ходу продукта вращаю-

щиеся муфельные печи (каждая длиной 50 м). Использование барабанных печей с внешним обогревом обеспечивает плавный и медленный нагрев углеродсодержащего материала до 900°C без непосредственного контакта теплоносителя и продукта. Последнее способствует формированию прочного каркаса угля-сырца из высокореакционного углеродсодержащего материала, использование которого в условиях отечественных промышленных технологий не представляется возможным.

Рабочая фракция из бункера 10 шнековым питателем 11 подается во внутреннюю полость первой барабанной печи 12, пройдя которую переходит во вторую. На выходе из второй печи раскаленная «дробленка» поступает в охлаждающий барабан 13, в котором ее температура снижается до нормальной. Охлажденный уголь-сырец по герметичному трубопроводу направляется в загрузочный бункер 18 печей активации.

Выделяющиеся в процессе термообработки летучие продукты деструкции из внутренней полости печи направляются в печь дожигания 14. Отходящие дымовые газы из печей карбонизации 12 и печи дожигания 14, поступают в бойлер 15 для утилизации тепла. После бойлера дымовые газы подвергаются обработке диспергированным раствором соды в скрубере мокрой очистки 16 и через дымовую трубу 17 выбрасываются в атмосферу.

3. Активирование угля-сырца.

Для активирования угля используются модернизированные шахтные девятиполочные печи Гересгофа 19. Печь цилиндрической формы диаметром около 6 м и высотой ~ 18 м. По центру печи проходит полый вращающийся вал, на образующей которого закреплены лопасти со скребками для перемешивания продукта на полках и перемещения его с полки на полку. Для перемещения продукта по высоте печи на полках расположены отверстия попеременно у центра и по периферии. Последнее способствует улучшению контакта продукта в печи с активирующим агентом. Во внутренних полостях полок расположены газовые горелки, управление тепловыми режимами работы которых осуществляет компьютер, что обеспечивает высокую

точность регулирования температуры. Степень активирования регулируется скоростью вращения вала и обеспечивает продолжительность пребывания продукта в печи от 3 до 24 ч. Раскаленный уголь из печи поступает в охлаждающий барабан 20, на выходе из которого направляется в отделение рассева 21.

Производительность печи Гересгофа составляет не менее 5000 т/год, т. е. примерно 5–6 печей с внутренним обогревом «СРЕП», используемых в отечественной промышленности. В связи с напряженным тепловым режимом печи срок ее эксплуатации составляет одиннадцать месяцев, по истечении которых производится, в течение месяца, ее плановый капитальный ремонт с одновременной профилактикой других агрегатов технологического модуля.

Использование для активирования широкой по зернению фракции угля-сырца приводит к различию в величинах обгаров, максимального для мелкой и уменьшаемого с ростом размера частиц угля.

Различие в активности получаемого угля нивелируется при последующем расसेве на узкие фракции, что обеспечивает получение партии активированного угля, стабильность значений насыпной плотности которого лежит в пределах $\pm 0,1\%$.

4. Рассев и упаковка продукта.

На стадии рассева и упаковки задействовано наибольшее количество персонала, так как на ней собираются все материальные потоки от всех технологических модулей.

Стадия полностью автоматизирована, предусмотрена полная герметизация грохотов 22 и 23, трубопроводов, операций расфасовки 24 и упаковочных устройств, а также дополнительная изоляция помещения 21.

Из 50 тыс. т/г. производимого угля примерно 10 тыс. т обрабатывается кислотой для снижения до минимума зольности угля.

Параллельно с основным производством активированных углей на фирме производится реактивация отработанного в изделиях угля. Используемая технология реактивации схематически представлена на рисунке 25.

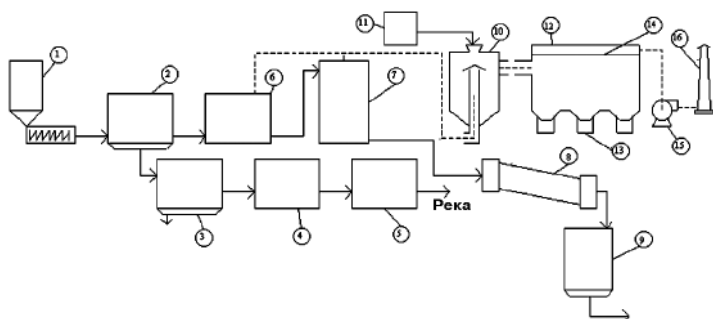


Рис. 25

Технологическая схема реактивации отработанного активного угля

Отработанный после использования в средствах очистки уголь из загрузочного бункера 1 переносится в промежуточную емкость 2, в которой производится его промывка горячей водой. Образующиеся при промывке сточные воды направляются в отстойник 3, в котором происходит отделение посторонних включений. Осветленные воды поступают в два последовательно соединенных адсорбера 4 и 5 с АУ для удаления растворенных в воде примесей, после чего сточные воды сбрасываются в реку. Промытый уголь из емкости 2 после обезвоживания на вакуумных фильтр-прессах 6, направляется в многополочную шахтную печь 7, в которой подвергается парогазовой реактивации. После охлаждения в охлаждающем барабане 8 реактивированный уголь помещается в бункер 9 для последующего использования. Образующиеся в процессе реактивации угля газы поступают в мокрый скруббер 10 для нейтрализации дисперсией содового раствора 11. Твердые продукты взаимодействия направляются в распылительную сушилку 12, где происходит их осаждение, фракционирование и сбор, газовая составляющая после доочистки на фильтрах тонкой очистки 14 вентилятором высокого давления 15 через дымовую трубу 16 сбрасывается в атмосферу.

В качестве примера в таблице 32 представлено сопоставление некоторых характеристик отдельных типов АУ, производимых из ископаемого угля на отечественных предприятиях и близких им по фракционному составу и назначению в Calgon Carbon Corp.

Таблица 32

**Сравнительные технические характеристики
активных углей**

Страна, фирма	Марка угля	Фракция, мм	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{\text{мн}}$, см ³ /г	Проч- ность по МИС 8, %	Зола, %
Россия, УПО «Сорбент»	AP-A	2,8–5,0	0,70– 0,75	0,32– 0,34	65–70	13– 14
США, ССС	BPL	2,8–5,0	0,67– 0,69	0,39– 0,40	81–83	6–7
	BPL	0,5–1,5	0,94	0,44	78	9
Россия, ПО «Заря»	АГ-3	1,0–2,8	0,80– 1,00	0,24– 0,28	75–78	13– 14
США, ССС	F-300	1,0–2,8	0,65– 0,70	0,32– 0,34	78–83	7–8
	F-400	0,5–2,0	0,97	0,51	78	10
Россия, НПО «Неорганика»	АКБ	1,0–2,8	0,80– 0,82	0,42– 0,44	80–83	13– 14
	АЦБ	1,0–2,8	0,65– 0,70	0,38– 0,42	80–86	6–8
	АЦБ	0,5–2,0	0,97	0,55	81	10

Как видно, некоторые различия в качестве отечественных углей обусловлены незначительно меньшей степенью развития объемов микропор и большим содержанием зольных элементов, что в первую очередь обусловлено видом использованного сырья.

К несомненным преимуществам рассмотренного производства следует отнести высокий уровень рентабельности, как по величине чистой прибыли, так и чистой прибыли на одну акцию. Представленная примерная калькуляция свидетельствует о высокой привлекательности таких производств для инвесторов (табл. 33).

Таблица 33

**Сводная калькуляция деятельности
Calgon Carbon Corp. по производству активных углей**

Показатели	1986	1987	1988
Объем реализованной продукции, млн \$	138,2	170,7	226,1
Себестоимость продукции без учета амортизационных расходов, млн \$	76,0	92,3	125,8
Амортизационные расходы, млн \$	5,4	6,0	7,9
Торговые издержки и расходы на управление, млн \$	21,9	29,3	36,8
Расходы на науку, млн \$	2,8	2,9	4,5
Прибыль от деятельности предприятий, млн \$	32,0	39,2	51,1
Резерв для уплаты подоходного налога, млн \$	12,4	15,2	19,0
Другие расходы, млн \$	8,6	7,0	2,6
Чистая прибыль, млн \$	11,4	17,0	29,5
Чистая прибыль на одну акцию, \$	0,58	0,92	1,47

При суммарной производительности в 1986–1988 гг. в 15–16 тыс. т/г. в производстве на ПО «Заря» занято около 1500 чел. В СССР при годовом выпуске ~ 50 тыс. т/г. свежего и 20 тыс. т/г. реактивированного угля в производстве принимает участие 274 чел., из которых 61 чел. — штатные сотрудники и 213 чел. привлекаются на условиях почасовой оплаты.

Структура управления производством выглядит так, как представлено на рисунке 26.

Руководство предприятием осуществляют пять инженерно-технических работников, включая директора, главного инженера и трех инженеров, остальные — техники и рабочие. Из 274 чел., занятых в производстве и сбыте, техников и рабочих — 150 чел., ремонтников — 70 чел. Из каждых 10 чел., работающих на фирме, 3 чел. непосредственно заняты в технологическом процессе, а 7 чел. — в организации сбыта и обслуживании потребителей.

Фирма осуществляет агрессивную маркетинговую политику, направленную на активное внедрение изделий и

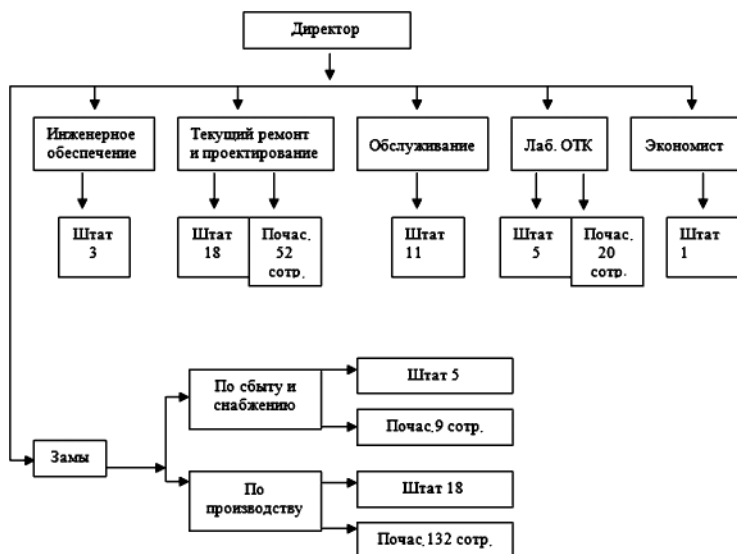


Рис. 26
Организация управления и штатное расписание
фирмы Calgon Carbon Corp.

технологий, использующих производимый ею продукт и расширение числа его потребителей. Низкая себестоимость производимого угля и высокая отпускная цена в изделиях позволяет затрачивать большие суммы на рекламу, которые достигают 40% от его продажной цены.

2.17. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ

Прогресс в химической технологии, который позволил реализовать на основе синтетических цеолитов (МС — молекулярных сит) процессы по сепарации молекул по критическим размерам, очистки и осушки газовых сред, получения веществ высокой степени чистоты, короткоциклового безнагревной адсорбции вызвал интерес к технологии их производства и изучению свойств. Являясь минеральными телами заданного химического состава,

кристаллическая структура которых формируется в условиях гидротермального синтеза, они характеризуются однородной структурой со строго заданным размером внутренних полостей, входы в которые можно регулировать путем ионного обмена. К сожалению, несомненные преимущества синтетических цеолитов существенно нивелируются присущими им недостатками. К ним относятся:

- отравляемость парами воды, практически исключающая их использование в процессах при наличии в газовых средах следов влаги;
- высокая каталитическая активность, обусловленная химической природой и высоким энергетическим потенциалом в объеме полостей.

С целью устранения недостатков синтетических цеолитов и использования их несомненных преимуществ в процессах адсорбционной технологии предпринимались попытки воспроизвести их свойства при использовании однородных по химической природе, обладающих меньшим сродством к парам воды и термически более устойчивых молекулярных сит на основе углерода. Предполагалось, что последние будут характеризоваться большей гидрофобностью, термической и химической устойчивостью, обеспечивающими стабильность углеродных молекулярных сит (УМС) в процессах цикловой работы.

Разработки технологии производства УМС пытались реализовать путем использования различных видов сырья и изыскания способов формирования структуры, обеспечивающих получение углеродных адсорбентов с преимущественным развитием объема адсорбирующей пористости, доступность которого можно регулировать в заданных пределах. Здесь уместно отметить, что молекулярно-ситовыми свойствами обладает большинство неактивированных углей. Но, к сожалению, их характеризует малая степень развития объема микропористости, полимодальное распределение размеров входов в микропоры и сложность их регулирования.

Поэтому, за редким исключением, в производстве УМС ориентируются на синтетические полимеры, обеспечивающие по сравнению с растительными и ископаемыми мате-

риалами относительно более высокую степень однородности первичного сырья. Последнее экономически оправдано, так как УМС выпускаются в условиях малотоннажного производства и ограниченного спроса для использования в процессах, реализация которых без УМС невозможна.

Для получения УМС применяются, в основном, два способа:

- *первый* — ориентированный на использование в качестве исходного сырья промышленных активированных углей, подвергнутых механическому измельчению для подавления транспортной пористости, вторичному формованию и термообработке, с последующим созданием на внешней поверхности гранулы полимерной оболочки с заданной проницаемостью;
- *второй* — ориентированный на использование однородного по исходному составу, молекулярному и пространственному строению сырья, термообработка которого обеспечивает получение углеродного остатка с развитым объемом микропористости, характер развития которой предполагает высокую степень ее однородности и блокировки входов неупорядоченным углеродом. В процессе последующего деликатного активирования мягкими окислителями обеспечивается дискретное регулирование доступности этого объема для молекул с различным критическим размером.

Синтетические полимеры, используемые для УМС, должны удовлетворять следующим требованиям:

- обладать высокой однородностью молекулярных фрагментов синтетического материала, обеспечивающего в процессе термического отверждения получение скелета полимера пространственно-сетчатого строения с высокой плотностью сшивающих групп и упаковкой продольных полимерных цепей друг относительно друга, с минимальным количеством нерегулярностей дефектов сетки и упаковки;
- характеризоваться высокой степенью термореактивности, исключающей возможность перехода в расплав отдельных фрагментов и элементов полимерного каркаса;

- способствовать, в процессе последующей термообработки, образованию скелета углеродного материала с высокой степенью развития объема микропор с однородной микроструктурой;
- не должен содержать неорганических включений.

Полученный после термообработки углеродный остаток, обрабатывается при температурах 700–750°C водяным паром или диоксидом углерода до обгара, величина которого регулирует степень доступности внутреннего объема скелета и определяет соответственно тип УМС. Предельные величины обгара, как правило, не превышают 10%, а сопровождаемые ими изменения в степени доступности объема адсорбирующей пористости представлены в таблице 34 для УМС на основе промышленной фенолформальдегидной смолы (ФФС).

Исходная резольная фенолформальдегидная смола помещается в смеситель, снабженный обогреваемой рубашкой и лопастной мешалкой. При достижении в смесителе температуры 60–80°C в смолу при постоянном перемешивании медленно подается дибутилфталат, используемый в качестве пластификатора. Перемешивание смолы с пла-

Таблица 34

**Изменение предельных объемов
адсорбирующей пористости УМС из ФФС
для молекул с различным критическим
размером в процессе прогрессирующего
активирования W_0 , см³/см³**

ω, %	He, 2,2 Å	H ₂ O, 3,8 Å	CH ₃ OH, 4,4 Å	C ₆ H ₆ , 5,8 Å	C ₆ H ₁₂ , 6,2 Å	Изо- октан, 6,7 Å	CCl ₄ , 6,8 Å	θ, мин	
								бен- зол	изо- октан
0,0	0,49	0,39	0,19	0,09	0,02	0,02	0,02	—	—
1,1	0,57	0,41	0,20	0,10	0,02	0,02	0,02	14	0
2,2	0,52	0,44	0,21	0,13	0,04	0,03	0,03	21	0
3,3	0,54	0,46	0,25	0,19	0,05	0,04	0,04	48	1
6,5	0,56	0,49	0,26	0,23	0,15	0,13	0,14	58	5

стификатором производится до получения однородной композиции.

Полученная композиция смолы и ДБФ, равномерно размещается на противнях слоем заданной толщины.

Противни переносятся в электрошкаф с регулируемой температурой, в котором композиция отверждается при температуре 180°C в течение 24 ч при получении УМС-6 А. Разогрев до заданной температуры термоотверждения в зависимости от типа используемых смолы, пластификатора и УМС осуществляется с темпом подъема температуры от 15 до 80°C/ч.

Термоотвержденные плоские блоки полимера подвергаются дроблению на валковой дробилке с отсевом рабочей фракции от 1,5 до 3,0 мм. Мелочь и пыль, собираемая в процессе рассева в качестве ретура, возвращается на стадию смешения.

Отобранная фракция полимера подвергается термообработке в муфельных барабанных печах с внешним обогревом при медленном нагреве до 750–800°C, темп нагрева не выше 80°C/ч.

Активация производится в атмосфере водяного пара при температуре 700–750°C в течение 24–30–60 ч. Продолжительность активации определяется типом получаемого УМС. После активации УМС охлаждается в инертной атмосфере до нормальной температуры и подвергается рассеву на узкие фракции: I 0,5–1,0; II 1,0–1,5; III 1,5–2,0; IV > 2,0 мм. После проверки молекулярно-ситовых свойств по модельной смеси метанол, бензол и изеооктан, полученное УМС классифицируется по типу и направляется заказчику.

В качестве примера в таблице 35 приведены параметры пористой структуры промышленных УМС зарубежного (Япония) и отечественного производства. В таблице 36 приведены их молекулярно-ситовые свойства по модельной смеси.

Как видно из представленных в таблицах 35 и 36 данных, как по параметрам вторичной пористой структуры, так и по разделительным свойствам отечественные и зарубежные УМС практически не отличаются друг от друга.

Таблица 35

**Параметры вторичной пористой структуры образцов УМС
зарубежного (Япония) и отечественного производства**

	δ , г/см ³	d , г/см ³	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г			E_0 , ккал/моль
			$V_{\text{ма}}$	$V_{\text{ме}}$	$V_{\text{ми}}$	
MSC-A	1,10	1,80	0,21	—	0,13	—
MSC-5A	0,90	1,80	0,38	—	0,18	—
MSC-B 6A	0,88	1,80	0,38	—	0,21	—
MSC-C 7A	0,86	1,80	0,38	—	0,23	—
Дробл УМС	0,80	—	0,14	0,01	0,21	6,0
Гранул УМС	1,0	1,61	0,19	0,01	0,18	6,2
Сфер УМС	0,95	1,72	0,26	0,02	0,19	6,1

Таблица 36

**Молекулярно-ситовые свойства в процессе разделения
компонентов модельной смеси образцами УМС**

Тип	$\theta^{0,001}$ мин CH_3OH	$\theta^{0,001}$ мин C_6H_6	$\theta^{0,001}$ мин C_8H_{18}
MSC-A	20	МГН	МГН
MSC-5A	61	76	МГН
MSC-B	35	168	МГН
УМС-4A	4	МГН	МГН
УМС-6A	21	172	МГН
УМС-7A	14	163	54



ГЛАВА 3

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОТИВОГАЗОВЫХ УГЛЕЙ-КАТАЛИЗАТОРОВ

3.1. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОТИВОГАЗОВЫХ УГЛЕЙ-КАТАЛИЗАТОРОВ

Возможность применения ОВ в качестве одного из видов оружия массового поражения (ОМП) заставляет создавать и совершенствовать средства противохимической защиты (ПХЗ).

Эффективным средством защиты органов дыхания от ОВ по сей день служит угольный фильтрующий противогаз, изобретенный в России акад. Н. Д. Зелинским. Последний показал, что многие газообразные и парообразные отравляющие вещества могут быть обезврежены АУ, задерживающим их в результате физической адсорбции. Однако, являясь поливалентным адсорбентом, АУ не обеспечивает шихтой противогаза необходимой и надежной защиты по ряду высокотоксичных ОВ, обладающих высокой упругостью насыщенных паров и низкими температурами кипения.

Для повышения защитных характеристик противогаза по таким ОВ, в пористую структуру АУ вводят компоненты, обеспечивающие их избирательную детоксикацию путем превращения либо в нелетучие продукты, либо в относительно нетоксичные соединения. Поэтому современные АУ, применяемые для снаряжения фильтрующих противогазов должны обладать одновременно адсорбционной, хемосорбционной и каталитической активностью.

Практически это достигается нанесением на угольную основу активных добавок в виде окислов металлов с переменной валентностью и карбонатов щелочных металлов.

В результате получают угли-катализаторы, которые наряду с сохранением адсорбционной способности приобретают дополнительную каталитическую и хемосорбционную активность по ряду ОВ, физическая адсорбция которых является недостаточной для средств ПХЗ.

Следует отметить, что каталитической активностью обладают не только окислы металлов, нанесенные на поверхность АУ, но и сам уголь. Последний способен при обычной температуре катализировать реакции гидролиза хлора, фосгена и других галоидопроизводных, а также реакции окисления гидридов мышьяка и фосфора. Однако каталитическая активность чистых углей в динамических условиях несущественна. Нанесение на угольную основу активных окислов металлов приводит к увеличению каталитической активности противогазовых углей, которые можно рассматривать, как смешанные угли-катализаторы.

Защитные свойства таких углей-катализаторов зависят от многих факторов, основными из которых являются:

- адсорбционные свойства и пористая структура угольной основы;
- природа поверхности угля, определяющая его гидрофильные свойства;
- состав и количество вводимых в угольную основу каталитически активных добавок;
- условия и способы внесения этих добавок, распределение их на поверхности характерных пор угля, их фазовое состояние, а также многих других не менее важных факторов.

Если объем и характер распределения микропористой структуры определяет исключительно адсорбционную способность активного угля, то развитие объемов мезо- и макропор является важной характеристикой при применении углей в качестве носителей каталитически-активных добавок. В противогазовых углях эти добавки целесообразно вносить в объем транспортных пор, чтобы сохранить микропоры для процессов физической адсорбции.

Специфика использования угля-катализатора в средствах противохимической защиты требует обеспечения необходимых защитных характеристик в малых слоях угольной шихты по отравляющим веществам с разными физико-химическими свойствами и высокой удерживающей способностью по этим ОВ, а также их применимости в широком диапазоне температур, относительной влажности и расходов газозвдушного потока в условиях равновесно увлажненной шихты.

Эффективность процессов ПХЗ во многом определяется характером адсорбции паров воды на углях-катализаторах, влияющей на кинетику адсорбции ОВ, снижающей их емкостные свойства и удерживающую способность АУ в отношении всех ОВ нерастворимых в воде. Введение гидрофильных каталитических и хемосорбционных добавок приводит к еще большему снижению адсорбционной способности углей-катализаторов по сравнению с исходными углями.

Стремление получить высококачественные противогазовые угли, как адсорбенты и носители каталитических и хемосорбционных добавок, упирается в проблему их гидрофобизации, которая тесно связана с пористой структурой и химической природой поверхности активного угля.

Кинетику этого процесса определяет скорость массового обмена между молекулами ОВ и парами воды в объеме адсорбирующей пористости, т. е. условия конкуренции паров воды и органического вещества. Последнее зависит от характера микропористой структуры и химии поверхности угольной основы. Размер микропор определяет положение области основного подъема изотермы адсорбции паров воды, а кислородные поверхностные окислы являются первичными центрами адсорбции паров воды и характеризуются повышенным сродством к ее молекулам.

Ранее предлагаемые способы повышения гидрофобных свойств угольной основы путем разрушения поверхностных кислородных окислов обработкой АУ химическими реагентами (водородом, фтором, аммиаком, гидрофобными жидкостями на основе силиконов) не приводили

к успеху, из-за недостаточной устойчивости новых образований в течение длительного времени.

Более перспективным, проще технологически реализуемым, является развитие в исходной угольной основе такой адсорбирующей пористости, характер которой обеспечивает оптимальные условия для эффективной конкуренции молекул ОВ с парами воды. Последнее достигается развитием в активном угле двух типов микропор. Первый находится в интервале характеристических энергий адсорбции $E_{01} = 20\text{--}22$ кДж/моль, обеспечивающей эффективную физическую адсорбцию нейтральных ОВ на равновесно увлажненной шихте. Второй (в интервале $E_{02} = 10\text{--}12$ кДж/моль), предназначенный для адсорбции высококипящих ОВ типа зарин, зоман с большими критическими размерами молекул, кинетика адсорбции которых лимитируется стерическими факторами.

Создание оптимальной пористой структуры исходной угольной основы реализуется путем подбора оптимальной рецептуры, методов ее обработки и активирования, обеспечивающих получение АУ с высокими значениями суммарной пористости (V_{Σ}) определенным соотношением характерных пор, при наличии в адсорбирующей пористости развитого объема более крупных микропор. Последнее обуславливает сдвиг наибольшего подъема изотермы паров воды в сторону больших относительных давлений, и, следовательно, к улучшению адсорбируемости нейтральных ОВ в малых концентрациях. Такая структура АУ является и оптимальной при использовании его в качестве носителя каталитических и хемосорбционных добавок.

Таким образом, противогазовые угли-катализаторы должны иметь сбалансированное распределение в объеме адсорбирующей пористости микро- и супермикропор, развитый объем транспортной пористости и определенное количество каталитических добавок.

Современные угли катализаторы К-5–К-14 и т. д., используемые для снаряжения индивидуальных и коллективных средств противохимической защиты, представляет собой АУ с нанесенными на его поверхность окислами меди, хрома и серебра.

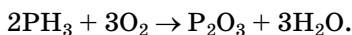
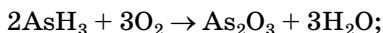
Наличие фазовых переходов между этими окислами и АУ приводит к образованию разнородных активных центров, на которых и осуществляется необходимая предварительная стадия гетерогенного катализа — незавершенная активированная адсорбция. Одновременная активированная адсорбция на разнородных активных центрах поверхности угля и окислах меди, хрома и серебра приводит к взаимному усилению действия катализаторов, благодаря чему, угли-катализаторы проявляют значительно более высокую активность, чем активность их отдельных составляющих компонентов.

Активные окислы меди, будучи нанесенными на поверхность АУ, существенно ускоряют реакции окисления гидридов мышьяка и фосфора и увеличивают поглощение синильной кислоты путем ее химического связывания и полимеризации.

Оксид хрома способствует повышению защитных характеристик угля-катализатора по хлорциану. Серебро вводится в поглотитель с целью промотирования активных окислов меди и хрома и повышению эффективности поглотителя при окислении гидридов в условиях повышенной влажности воздуха.

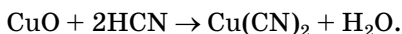
Каталитические добавки способствуют снижению энергии активации активированной адсорбции паров ОВ, препятствуют спеканию катализатора при повышенных температурах и повышают его активность в боевых условиях.

Реакции окисления гидридов мышьяка и фосфора в присутствии окислов меди протекают по следующей схеме:

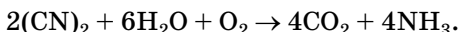
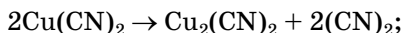


Образовавшиеся трехокиси в присутствии воздуха медленно окисляются до пятиокисей.

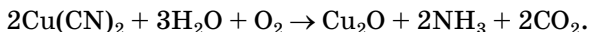
Поглощение синильной кислоты происходит в результате ее хемосорбции на активных центрах и структура исходной угольной основы существенной роли не играет. Возможная схема реакции:



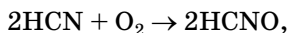
Образовавшийся цианид двухвалентной меди распадается до цианида одновалентной меди с выделением дициана, который под действием влаги и кислорода разлагается на поверхности угля до аммиака и диоксида углерода:



В дальнейшем цианид одновалентной меди под воздействием влаги и кислорода разлагается до закиси меди, аммиака и диоксида углерода:



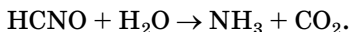
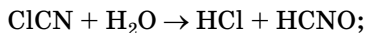
Одновременно с этим на поверхности угля идет окисление синильной кислоты кислородом воздуха до циановой кислоты:



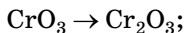
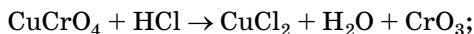
большая часть которой в дальнейшем разлагается до аммиака и диоксида углерода, а меньшая — подвергается каталитической полимеризации с образованием цианамида.

Химизм поглощения хлорциана имеет сложный характер и состоит из ряда параллельно протекающих реакций:

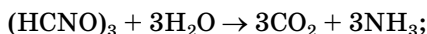
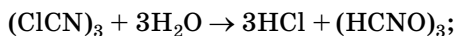
1) активированной адсорбции на активных центрах угля-катализатора с разложением на хлористый водород и циановую кислоту с последующим гидролизом последней до аммиака и диоксида углерода:



Соляная кислота взаимодействует с соединениями меди и хрома с выделением CrO_3 и восстановлением его до трехвалентного хрома по следующей схеме:



2) на активных центрах протекает полимеризация хлорциана в цианхлорид, с последующим гидролизом цианхлорида до аммиака и диоксида углерода:



3) каталитическая сорбция ClCN с последующим гидролизом и образованием хлористого аммония.

Необходимые и сбалансированные защитные характеристики углей-катализаторов для средств противохимической защиты обеспечиваются подбором рациональной пористой структуры исходной угольной основы и оптимальным соотношением активных добавок, нанесенных на поверхность транспортных пор. Учитывая роль последних в каталитических и хемосорбционных процессах, в современном угле-катализаторе соотношение основных компонентов составляет: $\text{Cu}^{2+} \approx 5-7\%$; $\text{Cr}^{6+} \approx 1,6-2,0\%$; $\text{Ag}^+ \approx 0,1\%$ (масс.).

Влияние угольной основы на защитные характеристики углей-катализаторов полученных из разного сырья по хлорэтилу и хлорциану представлено в таблице 37. Защитные характеристики углей-катализаторов по нейтральным плохосорбируемым ОВ (имитатор хлорэтил (ХЭ))

Таблица 37

**Влияние пористой угольной основы
на защитные характеристики углей-катализаторов
по хлорэтилу и хлорциану**

Тип угля	Зерне- ние, мм	δ , г/см ³	V_{Σ} , см ³ /см ³ / см ³ /г	Объемы основных пор			$B \cdot 10^{-6}$	θ , мин	
				ми	ме	ма		ХЭ	ХЦ
АГ-4	1,0– 1,5	0,82	0,65/0,79	0,32	0,07	0,26	0,74	70	80
АГ-5	1,0– 1,5	0,74	0,63/0,85	0,25	0,09	0,29	0,63	54	74
АГ-7	0,75– 1,25	0,78	0,64/0,82	0,23	0,11	0,30	0,70	56	92
СКТ-МД	1,0– 1,5	0,64	0,69/0,94	0,31	0,16	0,13	0,80	120	120
СКТЛ-МД	1,0– 1,5	0,61	0,65/1,07	0,25	0,12	0,28	0,50	85	108

Таблица 38

**Сравнительные характеристики и составы серийных
углей-катализаторов зёрнения 1,0–1,5 мм**

Уголь-	Состав, % вес				θ, мин		
	Cu	Cr	Ag	K ₂ CO ₃	HCN	AsH ₃	ClCN
К-5 (Россия)	6,0	1,6	0,08	—	100	174	80
США	5,6	1,2	0,08	—	96	80	70
Германия	0,67	—	0,07	5,72	17	40	10

определяются объемом и характеристикой адсорбирующей пористости, а по хлорциану объемом и соотношением мезо- и макропор. Следует отметить, что все представленные в таблице 38 угольные основы обеспечивают достаточно высокие защитные характеристики средств ПХЗ, не уступающие используемым в зарубежных изделиях.

В условиях промышленного производства средств ПХЗ при выборе исходной угольной основы помимо защитных характеристик в первую очередь учитываются стоимостные показатели, так как они играют определяющую роль в условиях крупномасштабного производства изделий, вероятность использования которых является проблематичной.

3.2.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ПРОТИВОГАЗОВЫХ УГЛЕЙ-КАТАЛИЗАТОРОВ

В производстве углей-катализаторов, в качестве угольной основы используются промышленные угли типа АГ-3 и АГ-5. Угли-катализаторы, получаемые на основе АГ-3, предназначаются для снаряжения коллективных, на АГ-5 — индивидуальных средств ПХЗ. Технологическая схема производства состоит из следующих основных стадий:

- приготовление исходных растворов активных компонентов;
- смешивание исходных растворов и приготовление пропиточного раствора;

- пропитка угольной основы раствором активных компонентов;
- термообработка пропитанного угля.

Для приготовления пропиточных растворов используется 25% водный раствор аммиака, который перед употреблением разбавляют до 14–18%. Активные комплексы серебра и хрома готовятся путем растворения в водном растворе аммиака азотнокислого серебра и хромового ангидрида. Последнее осуществляется в растворных баках, снабженных мешалками. Полученные растворы азотнокислого аммиаката серебра $[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$ и хромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ после контроля концентрации из растворных баков насосом перекачиваются в промежуточные емкости отделения пропитки. Углекислотный аммиакат меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2\text{CO}_3$ получают в реакторах путем взаимодействия раствора аммиака и топочных газов с медной стружкой, предварительно прокаленной при температуре 450–500°C. В верхнюю часть реактора подается раствор аммиака, под нижнюю решетку реактора периодически продукты горения, содержащие кислород. Стекая по медной насадке, аммиак взаимодействует с медью и продуктами горения, в результате реакции образуется медно-аммиачный комплекс $\text{Cu}[(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$, который собирается в нижней части реактора. Процесс ведется при температуре $55 \pm 5^\circ\text{C}$, которая обеспечивается электрообогревом реактора. После контроля концентрации полученного раствора на содержание меди производится его перекачка в промежуточную емкость отделения пропитки.

Пропиточный раствор готовится путем смешивания растворов отдельных компонентов в соотношениях, обеспечивающих заданное содержание в готовом катализаторе активных компонентов.

Для пропитки угля используются бетономешалки, внутренняя поверхность которых покрыта эмалью. В бетономешалку при вращении ротора загружается партия угля и медленно подается пропиточный раствор. Объем подаваемого пропиточного раствора корректируется с учетом обеспечения в готовом угле-катализаторе заданного количества активных компонентов и исключения его проник-

новения в объем микропор. Этот объем равняется соответственно сумме объемов транспортных пор и объема, необходимого для смачивания внешней поверхности гранул пропитываемого угля. Пропитанный раствором уголь направляется в закрытый бункер на вылеживание в течение 2–3 ч. В течение этого времени происходит равномерное распределение пропиточного раствора в исходной угольной основе.

После вылеживания влажный уголь направляется на термообработку, при проведении которой необходимо удалить влагу, разложить аммиачные комплексы до соединений меди, хрома, серебра в виде активных контактов CuO ; CuCrO_4 и $\text{CuCr}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ размером от 3 до 100 нм. Примерно 70% образующихся активных контактов распределяются в объеме пор радиусом более 10 000 нм, остальные — в интервале от 10 000 до 100 нм.

Аппаратурное оформление и режимы термообработки должны обеспечить равномерный нагрев влажного угля до температуры 150–170°C в условиях, исключающих его перегрев. Последнее, как правило, приводит к снижению активности угля-катализатора из-за уменьшения в составе контакта содержания шестивалентного хрома, из которого не менее 80% должно быть представлено в виде CuCrO_4 , а в последнем — не менее 70% в виде $\text{CuCrO}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Термообработка пропитанного угля осуществляется в барабанных печах с внутренним обогревом при прямоточном движении теплоносителя и продукта. Топочные газы с наибольшей температурой контактируют с наиболее влажным углем, что снижает вероятность перегрева угля и потерь его каталитической и хемосорбционной активности. Время пребывания продукта в печи 15–20 мин.

В последнее время для термообработки углей катализаторов используются горизонтальные пятиполочные печи кипящего слоя, которые обеспечивают более точное регулирование температуры нагрева угля и соответственно большую стабильность характеристик получаемого угля-катализатора.

Полученный уголь катализатор испытывается на динамическую активность по хлорциану и синильной кис-

лоте. На каждую партию составляется паспорт, и она направляется на снаряжение средств ПХЗ.

В производстве углей-катализаторов используются экологически вредные реагенты, к которым относится аммиак, соли меди, хрома и серебра, а также угольная пыль, содержащая эти элементы. Это требует эффективной капсуляции аппаратуры, а также глубокой очистки воздушных потоков для снижения токсичности выбросов в окружающую среду до безопасного уровня.



ГЛАВА 4

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ ФИЛЬТРУЮЩИХ И ФИЛЬТРУЮЩЕ-СОРБИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ФИЛЬТРУЮЩЕ-СОРБИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Используемые в настоящее время в качестве средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) от ОМП общевойсковые и гражданские противогазы достаточно сложны конструктивно, состоят из большого количества элементов, включающих шлем-маску, противогазовую коробку и устройств, обеспечивающих циркуляцию воздуха.

Специфика использования СИЗОД определяет повышенные требования к качеству используемых в них материалов, конструкции и условиям сборки, обеспечивающим их надежность и эффективность. Совершенствование ПХЗ связано с решением комплекса взаимоисключающих проблем, обусловленных необходимостью оптимизации и повышения защитных характеристик СИЗОД по штатным и перспективным ОВ и аэрозолям, а также максимальным упрощением и удешевлением технологии.

Защитные характеристики противогазов в первую очередь определяются свойствами компонентов, используемых для снаряжения противогазовой коробки. Учитывая эти обстоятельства, основные усилия в усовершенствовании СИЗОД были направлены на создание новых видов

поглощающих материалов с улучшенными защитными характеристиками, обеспечивающими комплексную очистку воздуха от паров и аэрозолей. Эксплуатационные и механические характеристики таких фильтрующе-сорбирующих материалов (ФСМ) должны были обеспечивать возможность создания бескоробочного противогаса:

- обеспечивать высокие защитные характеристики по аэрозольам и парам ОВ в малых слоях материала;
- обладать высокими механическими характеристиками в процессе эксплуатации и хранения;
- обеспечивать умеренное сопротивление вдыхаемому воздуху в широком диапазоне изменения его скоростей;
- обладать необходимой эластичностью, прочностью на изгиб и способностью сохранять форму.

Первые попытки разработки технологии изготовления ФСМ относятся к 1938–1940 гг. В основу их была положена технология бумагоделательного производства фильтрукартонов. Была разработана рецептура ФСМ марки «Ч» на основе целлюлозы, активированного угля и асбеста из которых формовался материал в виде фильтрукартона. В связи с началом ВОВ работы по ФСМ были прекращены и повторно возобновились только в 1958 г. Разработки производились в двух направлениях:

- первое — ориентированное на использование смешанной композиции угля и фильтрующего материала и технологии бумагоделательного производства фильтрукартонов;
- второе — создание технологии производства тканых и нетканых материалов на основе ультратонких волокон, пористая структура которых обеспечивала поглощение паров, а плетение и текстура материала — защиту от аэрозолей.

С использованием технологии бумагоделательного производства выпускались два вида материалов: ФСЧ-1 и ФСЧ-2. Первый получался путем введения в пульпу с содержанием целлюлозы 6–7% в воде порошкообразного угля. Соотношение размеров порошка угля и длины волокон целлюлозы составляло 1:300. Смешанная с углем пульпа формовалась в материал толщиной ~ 7,0 мм. К сожалению,

способ введения угля в пульпу и формования композиции не обеспечивал получение однородного по защитным свойствам материала.

ФСЧ-2 получался по измененной по сравнению с ФСЧ-1 технологии. Отличие заключалось в способе нанесения угля и в текстуре полученного материала. На целлюлозу, находящуюся на сетке бумагоделательной машины и частично отжатую от воды, наносился слой порошкообразного УА. Поверх угольного слоя формовался еще один слой целлюлозы. Получался ФСМ в виде слоеного пирога толщиной от 7 до 12 мм. Данный способ получения ФСМ, хотя и повышал, по сравнению с ФСЧ-1, однородность материала, однако не обеспечивал требований для СИЗОД.

Второе направление реализовывалось на основе использования в качестве исходного сырья тканного и нетканого синтетического материала на основе ультратонких угольных волокон $\varnothing 17\text{--}20$ мкм. В основы технологии производства были положены приемы и способы, используемые при получении углей методом парогазовой активации.

Первые образцы ФСМ на основе угольных волокон характеризовались высокими защитными характеристиками по парообразным ОВ и аэрозолям и высокими прочностными характеристиками. Емкостные характеристики по бензолу и хлорэтилу, соответственно, 320–325 и 200 мг/г при объеме адсорбционного пространства 0,35–0,39 см³/г и $E_0 \sim 24\text{--}26$ кДж/моль. К сожалению, объем транспортных пор в этих материалах был недостаточно развит для нанесения активных добавок в необходимых количествах. Дальнейшими исследованиями удалось, при сохранении необходимого объема адсорбирующей пористости, приблизить суммарный объем пор и объем транспортной пористости к уровню, предъявляемому для угольной основы противогазовых углей-катализаторов.

В качестве примера можно привести некоторые характеристики современных угольных основ для производства ФСМ:

1) на основе тканевых угольных волокон: $V_{\Sigma} = 0,75$ см³/г; $W_0 = 0,33$ см³/г; $E_0 \approx 22$ кДж/моль; $V_{\text{ме}} = 0,08$ см³/г;

2) на основе нетканых угольных волокон: $V_{\Sigma} = 0,75 \text{ см}^3/\text{г}$; $W_0 = 0,30 \text{ см}^3/\text{г}$; $E_0 \cong 20 \text{ кДж/моль}$; $V_{\text{ме}} = 0,08 \text{ см}^3/\text{г}$.

В настоящее время имеются образцы ФСМ на основе угольных волокон с $V_{\Sigma} = 0,85 \text{ см}^3/\text{г}$ и $W_0 = 0,35 \text{ см}^3/\text{г}$, которые вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым к угольной основе для средств ПХЗ. Однако высокая стоимость исходного сырья и сложность технологии получения делают их неконкурентоспособными при использовании в СИЗОД по сравнению с разработанными на основе клееных композиций.

В рамках конверсии оборонных производств и материалов, ФСМ на основе угольных волокон находит широкое применение в медицине при лечении ожоговых и химических поражений кожи, при полостных операциях, в системах тонкой очистки воды, локализации утечек вредных токсичных продуктов из трубопроводов и т. д.

Современные ФСМ, как в отечественной, так и в зарубежной практике, получают на основе композиции из слоев фильтрующего материала с закрепленным между ними с помощью латекса порошкообразного угля-катализатора.

В состав отечественного ФСМ входит:

- аэрозольный фильтр на основе текстильного штапельного волокна из хлорина и вискозы в соотношении 1:1 и ультратонких стеклянных волокон $\varnothing 0,6\text{--}0,8 \text{ мкм}$ — 9–10%;
- порошкообразный уголь-катализатор 74–85%;
- водоэмульсионный латекс 15–16%.

Состав материала США:

- уголь-катализатор до 80%;
- аэрозольный фильтр:
 - синтетическое волокно 15%;
 - стекловолокно 5%.

В таблице 39 представлены сравнительные характеристики различных ФСМ. Как видно из представленных данных, ФСМ характеризуются близкими защитными и прочностными характеристиками.

Принципиальная схема установки для получения подобных ФСМ приведена на рисунке 27.

Таблица 39

Сравнительные характеристики фильтрующе-сорбирующих материалов

Показатель	АХЗ	ФСЧ-2	ФАМ-1	ФСК	Материал США
R , мм вод. ст.	14–15	16–18	14–16	12–14	12–14
K , %	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
T , мм	7,5–8,0	7,6–8,8	8,0–9,2	7,8–9,2	7,6–8,4
γ , г/см ²	0,30–0,33	0,30–0,34	0,27–0,30	0,22–0,26	0,24–0,30
P , кг/см ²	—	> 2	> 5	> 3	8–10
$\theta_{\text{зд}}$, мин	> 8	> 8	> 8	> 8	9,0–9,5

Примечание. K — коэффициент проскока по масляному туману;
 θ — время защитного действия по хлорциану.

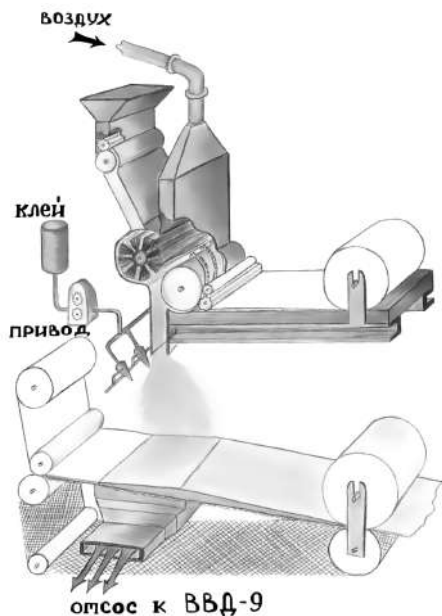


Рис. 27
Принципиальная схема установки
для производства ФСМ

Мелкодисперсный уголь двумя последовательно расположенными щеточными питателями, обеспечивающими равномерную по ширине подачу угольной пыли, подается в щелевидный зазор, где подхватывается воздушным потоком. Воздушный поток используется для создания направленного движения угольной пыли к нижнему полотну.

В процессе транспорта в щелевидном зазоре угольно-воздушная масса из форсунок орошается латексом. В качестве связующего используется водоэмульсионный латекс, физико-химические и технологические характеристики которого в первую очередь определяют защитные и эксплуатационные параметры получаемого материала. Суспензия латекса должна обеспечивать: хорошую адгезию к угольной пыли и синтетической основе; минимальное выделение парообразных летучих веществ; быстрое время схватывания; низкую температуру термоотверждения.

Под действием гидравлического напора, усиливаемого отсосом воздуха с нижней части фильтровального полотна вентилятором высокого давления (ВВД), угольная масса фиксируется на подложке и накрывается верхним полотном. Рулонный материал, с нанесенным на нем углем-катализатором, перемещается к прижимному ролику, где происходит прижим и окончательная фиксация верхнего и нижнего полотна с углем и латексом.

Полученный ФСМ направляется на термообработку для удаления следов воды из латекса и окончательного закрепления материала. После контроля качественных показателей и их соответствия требованиям ТУ материал упаковывается в герметичную тару и направляется на изготовление бескоробочных противогазов.

4.2. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ НЕТКАНЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Решающий перелом в развитии и практической реализации метода электроформования волокнистых материалов (ЭФВ) наступил в 1938 г., когда в Московском научно-исследовательском физико-химическом институте

им. Л. Я. Карпова (НИФХИ), в лаборатории аэрозолей, руководимой проф. Н. А. Фуксом, его сотрудники Н. Д. Розенблюм и И. В. Петрянов-Соколов при попытке получить твердые сферические монодисперсные аэрозоли нитроцеллюлозы из ее раствора в ацетоне методом электрораспыления жидкостей (ЭРЖ) неожиданно натолкнулись на парадоксальное явление: ожидая получить в электрическом поле высокого напряжения монодисперсные частицы, вместо них обнаружили тончайшие микроволокна.

В 1939 г. И. В. Петрянов завершил свою первую серьезную научную работу в области электроформования волокнистых материалов. Ученый совет института, рассмотрев ее, рекомендовал присудить автору ученую степень не кандидата, а доктора наук.

Основным достижением его исследования явилось использование в качестве рабочей жидкости высокомолекулярных волокнообразующих полимерных растворов, что позволило перейти от известного ранее электрораспыления жидкостей к электроформованию тончайших полимерных волокон. Именно разница между мономерными и высокомолекулярными жидкостями, обусловленная аномальными реологическими свойствами полимеров, приводила к гашению капиллярных волн в образующихся электрозаряженных жидких струях, а также к повышению их устойчивости к деформационным нагрузкам. Это обстоятельство и обеспечивало превращение жидких струй в волокна при испарении растворителя и образование волокнистого слоя с регулируемыми в широком диапазоне микро- и макроскопическими свойствами.

На рисунке 28 изображена типичная для этих процессов схема технологической установки. Операции, указанные на схеме слева, относятся к ЭРЖ-процессу, а справа — к ЭФВ-процессу.

К рабочей жидкости подводится регулируемый, высокий электрический потенциал от источника 1. Из емкости 2 под действием силы тяжести или избыточного давления газа поступает рабочая жидкость с заданным объемом расходом через капилляр 3. Действие электрических сил создает ускоряющиеся и утончающиеся свободные

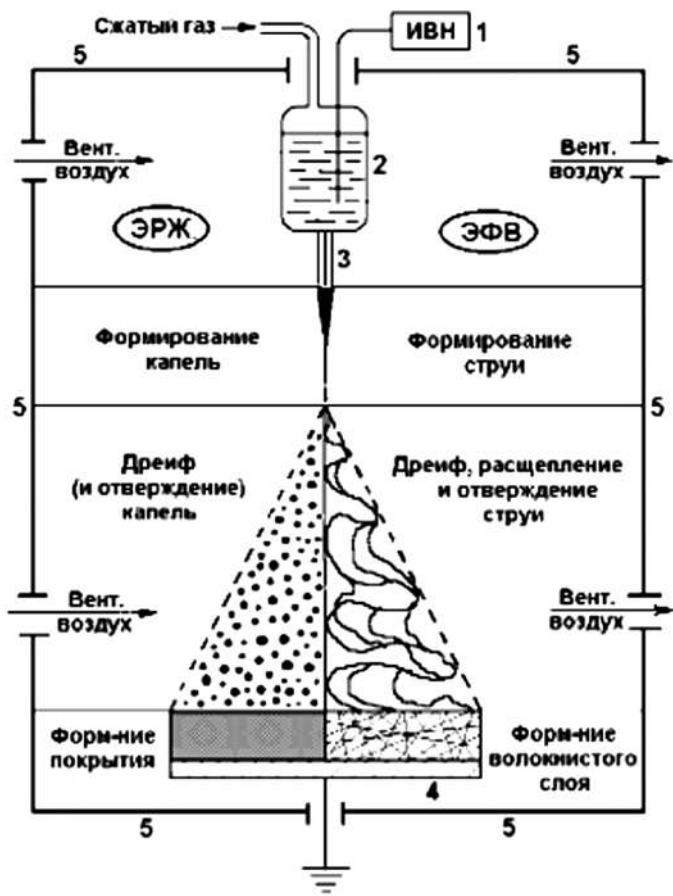


Рис. 28
Схема установки для осуществления процессов электроформования и электрораспыления

струи, ось которых совпадает с направлением электрического поля. Одновременно происходит интенсивное испарение растворителя, сопровождающееся отверждением струй. Образующиеся волокна дрейфуют во внешнем электрическом поле на осадительный электрод 4, образуя на нем неоднородные по порозности слои нетканого материала, обладающего уникальными фильтрующими свойствами.

В свое время этот материал был признан лучшим противодымным фильтром. Первое свое название он получил именно в соответствии с этой задачей — «БФ» (Боевой фильтр), а его разработчики — И. В. Петрянов и Н. Д. Розенблюм — были удостоены в 1941 г. Сталинской премии. Небезынтересно, что перед войной И. В. Петрянову было присвоено воинское звание комбрига, а в 1943 г. он был награжден орденом Ленина.

Фильтрующие свойства материалов «фильтр Петрянова» (ФП) в значительной степени определяются их аэродинамическими характеристиками — функционально связанными со средним диаметром волокон и плотностью их упаковки. Отличительной особенностью ФП является высокая равномерность распределения волокон в слое. Именно это отличает эти фильтрматериалы от других известных волокнистых фильтров и определяет их высокие фильтрующие свойства (рис. 29).

Известно, что основной закон фильтрации однородным фильтром монодисперсного аэрозоля формулируется так: каждый элементарный слой фильтра улавливает одну и ту же долю поступающих на него частиц.

Эта доля зависит от диаметров частиц и волокон, скорости фильтрации и некоторых других параметров фильтра и среды. Этот закон предопределяет экспоненциаль-

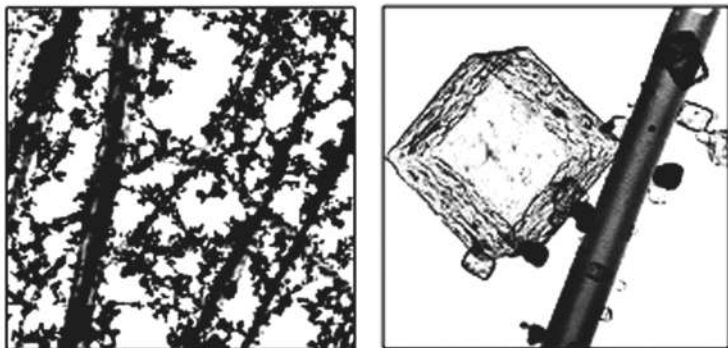


Рис. 29

Слева — материал ФП с уловленным аэрозолем.
Справа — частица хлорида натрия на волокне диаметром 200 нм

ный вид зависимости коэффициента проскока (K) от толщины фильтра, которая, в свою очередь, пропорциональна его массовой плотности или удельному аэродинамическому сопротивлению.

На основе материалов ФП разработаны средства улавливания и анализа высокодисперсных аэрозолей, нашедшие широкое применение как в народном хозяйстве, так и в оборонной технике. В первую очередь сюда относятся фильтры тонкой очистки воздуха для средства индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания (фильтрующие респираторы и противогазы), фильтры и фильтрующие ленты для анализа аэрозолей.

По своему характеру и аппаратурному оформлению ЭФВ-процесс является сухим бесфильтренным способом, в котором формование из исходного полимерного (прядельного) раствора жидких нитей, транспорт отверждающихся из них при испарении растворителя волокон и образование нетканого волокнистого материала осуществляется исключительно электрическими силами в едином воздушном рабочем пространстве между двумя высоковольтными электродами.

В качестве исходных компонентов для прядельных растворов в ЭФВ-процессе используются растворимые волокнообразующие полимеры линейного строения с молекулярной массой 10^4 – 10^6 а. е., соответствующие растворители с температурой кипения 40–200°C и давлением насыщенного пара при нормальных условиях 0,0005–0,5 атм, а также различные совместимо растворимые добавки технологического и функционального назначения.

Основные характеристики этих компонентов, определяющие технологические режимы и свойства продукции ЭФВ-процесса, а также его взрыво-, пожаро- и физиологическую опасность, приведены в таблицах 40–42.

На рисунке 30 представлена принципиальная технологическая схема ЭФВ-процесса. Его первая стадия — приготовление прядельного раствора — включает подготовку исходных компонентов: размол и подсушку полимеров, твердых добавок, а также очистку растворителей. Затем производится их смешивание и растворение.

Таблица 40

Характеристики волокнообразующих полимеров

Наименование	Характер основной цепи (бок. и шарнир. групп)	Молекулярная масса (степень полимер.)	Температура пред. проч. волокна, °С	Химическая и радиационная стойкость (группы)	Отношение к влаге	Раство- римость (№ см. в табл. 41)	Возм. спивки и карбон.
Триацетцеллюлоза				(н)	—	3–5, 5 + 8	карб.
Диацетцеллюлоза	Г, ГЦ	(200–500)	120–150	(н)	+	5, 9, 13, 14	карб.
Тринитроцеллюлоза	(П, Ш)			(г)	—	9, 11, 15	—
Ацетбутират целлюлозы				м, (г)	—	1–5, 11, 14	карб.
Полистерол	К (Р)	5·10 ⁵ –2·10 ⁶	60	ш, (г)	—	2, 5, 14, 15	—
Полиметилакрилат	К (П)	10 ⁵ –10 ⁶	50	к, ш, (г)	—	5, 9–11, 14	спив.
Полиакрилонитрил	К (П)	(4–7)·10	180	ш, (г)	—	17–19	карб.
Поливинилацетат	К (П)	10 ⁵ –2·10 ⁵	50	(г)	—	1, 3, 7, 11	—
Поливиниловый спирт	К (П)	5·10 ³ –10 ⁵	120	ш, (г)	+	15, 17	спив.
Резольная смола	К, КЦ	(600–1000)	60–100	к, (г)	—	8, 9	спив.
Новолачная смола	(П)			ш, (г)	—	1, 8, 13	—

Продолжение табл. 40

Наименование	Характер основной цепи (бок. и шарнир. групп)	Молекулярная масса (степень полимер.)	Температура пред. проч. волокну, °С	Химическая и радиационная стойкость (горючесть)	Отношение к влаге	Раствор- имость (№ см. в табл. 41)	Возм. сшивки и карбон.
Перхлорвинил*	КЦП	(4-8)·10 ⁴	70	к, о, (г)	—	3-6, 9-11	—
Поливинилбутираль	КЦП, ГЦК	(500-1600)	110	(г)	—	3-5, 8, 9	сшив.
Фторопласт-2	К	> 10 ⁵	150	к, ш, о, (г)	—	17-19	—
Фторопласт-42	К (П)	> 2·10 ⁵	130	к, ш, о, (н)	—	9-11	—
Фторопласт-26	К (П)	> 10 ⁵	250	к, ш, о, (н)	—	9-11, 17	—
Трифторстирол*	К (Р)	> 5·10 ⁵	180	к, ш, г, (г)	—	1, 3, 5, 9, 17	сшив.
Полиарилат Ф-2	КЦ, Г (Р, Ш)	< 10 ⁵	260	к, ш	—	4, 5, 13	—
Полисульфон	КЦ, Г (Р, Ш)	< 10 ⁵	150	к, ш, о, и, (г)	—	5, 9, 13, 17	—
Полифениленоксид	КЦ, Г (Р, Ш)	< 10 ⁵	150	к, ш, о, г, (г)	—	5, 9, 13, 17	—
Полиарилд	КЦ (Р)	< 10 ⁵	350	к, ш, г, (г)	—	5, 9-11, 17	сшив.
Полиамид	ГЦ, Г (Р)	5·10 ⁴ -2·10 ⁵	200	и, (г)	—	5	—
Поликарбонат	КЦ, Г (Р, Ш)	< 10 ⁵	150	к, ф, п, (г)	—	5, 11-13	—

Продолжение табл. 40

Наименование	Характер основной цепи (бок. и шарнир. групп)	Молекулярная масса (степень полимер.)	Температура пред. проч. волокна, °С	Химическая стойкость (горючесть)	Отношение к влаге	Растворимость (№ см. в табл. 41)	Возм. сшивки и карбон.
Полиметилениоксид	К	$3 \cdot 10^4 - 10^5$	120**	к, ш, о, (г)	—	17	—
Винилпирролидон*	К (П)	$4 \cdot 10^4 - 10^6$	130	(г)	+	1, 2, 7-11	—
Полиэтиленоксид	К	$5 \cdot 10^5 - 10^7$	50**	(г)	+	5, 6, 16	—
Эпоксидные смолы	Г	(800-8000)	30-100	к, ш, о, (г)	—	5 + 8	сшив.

Примечания. Характер основной молекулярной цепи полимера: К — карбоцепной; Г — гетероцепной; КЦ — карбоциклический; ГЦ — гетероциклический. Характер боковых и находящихся в основной цепи функциональных групп (в скобках): П — боковые полиарные; Р — боковые разрыхляющие; Ш — шарнирные в основной цепи. Химическая и радиационная стойкость: к — к кислотам; ш — к щелочам; о — к термоокислению; г — к термолитическому разложению; и — к ионизирующему излучению. Горючесть: (г) — горюч; (н) — не горюч. Индексы: * — мономерное звено; ** — разлагается с образованием газообразных продуктов.

Таблица 41

Характеристики растворителей

№	Наименование	Температура кипения (вспышки), °С	Пределы воспламенения, объемные %	Давление насыщ. пара при норм. усл., атм	Коэфф. поверх. натяжения, Н/м	Отн. диэлектр. проницаемость	ПДК в рабочем помещении, мг/м³
Ароматические углеводороды							
1	Бензол	80,1 (-11)	1,4-7,1	0,099	0,029	2,3	5
2	Толуол	111 (4)	1,3-6,7	0,029	0,029	2,4	50
Хлорированные углеводороды							
3	Метиленхлорид	40,0 (не горюч)		0,46	0,028	—	50
4	Хлороформ	61,2 (не горюч)		0,21	0,027	4,7	250
5	1,2-Дихлорэтан	83,5 (9)	6,2-16,0	0,086	0,032	10	10
6	Трихлорэтилен	87,2 (не горюч)		0,077	0,029	3,4	10
Спирты							
7	Метанол	64,5 (8)	6,0-34,7	0,125	0,023	33	5
8	Этанол	78,3 (13)	3,6-19,0	0,058	0,022	24	1000
Кетоны							
9	Ацетон	58,2 (-18)	2,2-13,0	0,24	0,023	21	200

Продолжение табл. 41

№	Наименование	Температура кипения (выпшки), °С	Пределы воспламенения, объемные %	Давление насыщ. пара при норм. усл., атм	Коэфф. поверх. натяжения, Н/м	Отн. диэлектр. проницаемость	ПДК в рабочем помещении, мг/м ³
10	Метилэтилкетон	79,5 (-6)	1,9-10,0	0,10	0,024	24	200
11	Циклогексанон	156 (40)	0,92-3,5	0,0092	0,035	18	10
Простые эфиры							
12	Тетрагидрофуран	65,7 (-20)	—	—	0,024	7,6	100
13	1,4-Диоксан	101 (11)	1,8-23,4	0,036	0,033	2,2	10
Сложные эфиры							
14	Этилацетат	77,1 (2)	3,5-16,8	0,097	0,024	6,0	200
15	Бутилацетат	88,2 (29)	22,2-14,7	0,024	0,025	5,0	200
Прочие							
16	Вода	100 (не горюч)		0,030	0,072	80	Безвр.
17	Диметил-формамид	153 (59)	4,9-13,6	0,0045	0,036	37	10
18	Диметил-ацетамид	165	—	—	0,052	38	—
19	Диметил-сульфоксид	189	—	—	0,0005	0,043	—

Таблица 42

Характеристики технологических и функциональных добавок

Наименование	Назначение
Технологические	
Хлориды лития и железа	Регуляторы электропроводности пряильных растворов
Роданиды натрия, калия и аммония Тетраалкиламмонийиодиды	
Различные совместимые растворители и полимеры	Регуляторы реологических свойств пряильных растворов
Функциональные	
Различные трудно летучие растворители Глицерин Костровое масло	Пластификаторы волокон
Эфиры фосфорной и дикарбоновых кислот Паратолуолсульфокислота и ее хлорид	Сшивающие агенты
Серная и другие многоосновные кислоты	
Ди- и триамины или аминокислоты	
Моноолеат глицерина Бутилстеарат Контакт Петрова ОП-7 и ОП-10	Смачиватели
Паста РАС	
Твердые сульфокислоты	Химические поглотители
Твердые и многоосновные карбоновые кислоты	
Бикарбонат натрия Твердые амины	
Твердые антисептики Твердые лекарственные вещества	Биологическая активность



Рис. 30
Технологическая схема ЭФВ-процесса

На второй стадии проводится окончательная коррекция необходимых для получения того или иного волокнистого материала рецептуры и свойств исходного прядильного раствора. На третьей стадии его очищают путем фильтрации от гелеобразных и твердых включений. На четвертой стадии осуществляется собственно формование волокнистого материала. Оно включает инъекцию прядильного раствора в межэлектродное пространство, формование из него жидких нитей, одновременные отверждение и дрейф последних к осадительному электроду и формирование на нем волокнистого слоя. Для очистки аспирационного воздуха от паров растворителя и его возврата в технологическую схему ее дополняют их рекуперацией. Иногда задействуется и стадия приготовления насыщенного парами растворителя воздуха, используемого для локальной обдувки инжекторов прядильного раствора для повышения надежности их работы.

Поясним назначение, устройство, характеристики и работу основного технологического оборудования, которое используется непосредственно для формования из прядильного раствора волокнистого материала. Это оборудование включает инжекторы прядильного раствора (ИПР), осадительные электроды, прядильные камеры и источники высокого напряжения.

На рисунке 31 показано устройство одного из первых, но до сих пор широко используемых ИПР, состоящего из двух впаянных одна в другую соосных стеклянных трубок 1 и 2 со штуцерами 3 и 4, через которые подается соответственно прядильный раствор и обдувочная смесь воздуха, насыщенного парами растворителя. В нижней части трубки 1 и 2 приклеены к цилиндрической фасонной металлической головке 5. Последняя имеет внешнюю резьбу, четыре боковых и одно центральное сквозное отверстие с резьбой, куда ввернут сменный металлический патрон 7 со впаянным дозирующим капилляром 8. Снаружи на головку 5 наварен бакелитовый колпачок 6. Множество одноструйных ИПР, соединенных через штуцера 3 с находящимся под высоковольтным потенциалом коллектором прядильного раствора 10, через штуцеры 4 — с обдувочным коллектором 11, образуют единый прядильный узел, в котором расположены и работают параллель-

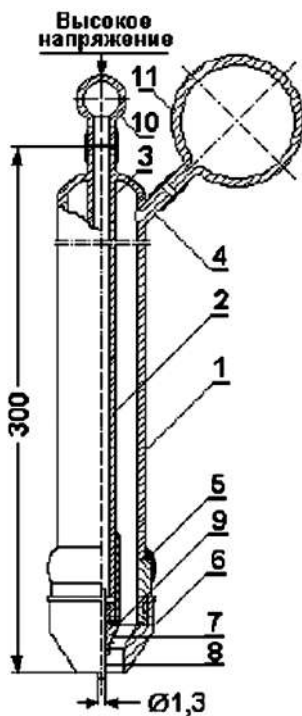


Рис. 31
Одноструйный стеклянный инжектор со сменным капилляром:

1 — внешняя трубка для подачи паровоздушной обдувочной смеси; 2 — трубка для подачи прядильного раствора; 3, 4 — штуцера; 5 — головка; 6 — колпачок; 7 — патрон; 8 — капилляр; 9 — герметизирующая прокладка; 10 — коллектор прядильного раствора; 11 — коллектор паровоздушной смеси.

но все одноструйные ИПР. Обладая малой, но легко регулируемой единичной производительностью, подобный одноструйный ИПР, как и его более поздние модификации могут использоваться при получении волокон с любыми реализуемыми в ЭФВ-процессе диаметрами (0,01–10 мкм).

На рисунке 32 показан основной элемент известного в технологии электроокраски центробежного распылителя, с успехом используемого в ЭФВ-процессе в качестве многоструйного ИПР. Последний представляет собой вращающуюся вокруг своей оси круглую металлическую чашку с заостренной кромкой и центральным цилиндрическим каналом для подачи прядильного раствора. Под действием центробежной силы раствор растекается по внутренней поверхности чашки и, срываясь с кромки, образует множество первичных струй. Вращение чашки осуществляется электродвигателем через изолирующую муфту или воздушной турбиной, питаемой через диэлектрический шланг. В качестве многоструйных ИПР также используют вихревые форсунки. Обладая высокой производительностью, многоструйные инжекторы работают, однако, в более узком, чем одноструйные, диапазоне технологических параметров и генерируют волокна с более широким спектром диаметров, обычно в границах 1–3 мкм.

Устройство и работа осадительных электродов (ОЭ) достаточно просты. Кроме функций второго электрода и подложки, на которой формируется волокнистый материал, они должны обеспечивать его безопасный съем, и, главное, возможность собственного непрерывного двумерного перемещения относительно ИПР. Как экспериментально установлено, без этого невозможно получить однородным по толщине материал ФП.

Если такое перемещение в одном направлении осуществлять периодическим движением ИПК, как показано на рисунках 33 и 34, то

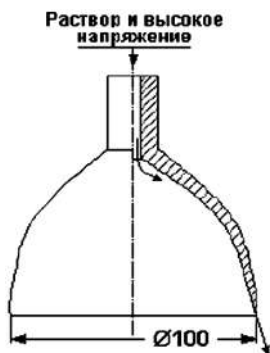


Рис. 32
Электроцентробежный
многоструйный
инжектор

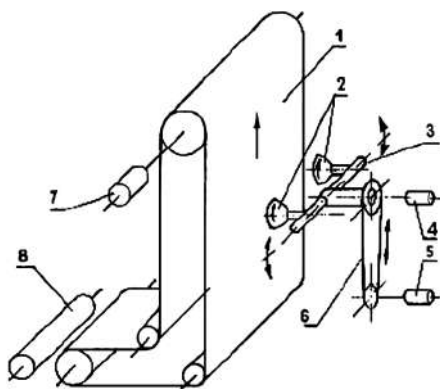


Рис. 33

Кинематическая схема относительного перемещения электроинерционных инжекторов и вертикального осадительного электрода-транспортера:

1 — осадительный электрод; 2 — инжекторы; 3 — качающаяся штанга; 4 — привод вращения инжекторов; 5 — привод качания инжекторов; 6 — передача качания; 7 — привод транспортной ленты; 8 — приемное устройство.

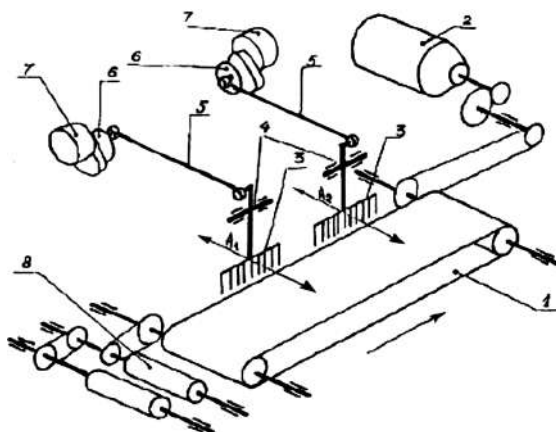


Рис. 34

Кинематическая схема относительного перемещения коллекторов одноструйных инжекторов и горизонтального осадительного электрода-транспортера:

1 — осадительный электрод-транспортер; 2 — привод транспортной ленты; 3 — инжекторные коллекторы; 4 — вращающиеся опоры; 5 — качающиеся штанги; 6 — эксцентрики; 7 — привод качания; 8 — приемное устройство.

в качестве ОЭ, реализующего второе направление перемещения, может служить непрерывно движущийся горизонтальный или вертикальный транспортер с проводящей заземленной лентой. В этом случае непрерывный съем готовой продукции в виде рулона шириной до 1 м осуществляют на выходе транспортера из прядильной камеры.

На рисунках 35 и 36 показан другой способ двумерного относительного перемещения электродов. Он реализуется с помощью барабанных ОЭ, вращающихся вокруг своей оси,двигающихся вдоль нее и расположенных с обеих сторон неподвижных рядов одноструйных или многоструйных ИПР.

Перейдем к краткому описанию функций и устройства прядильной камеры (ПК). Ее роль в ЭФВ-процессе двояка. С одной стороны, она является опорой для находящегося в ней оборудования, с другой — частью вентиляционного

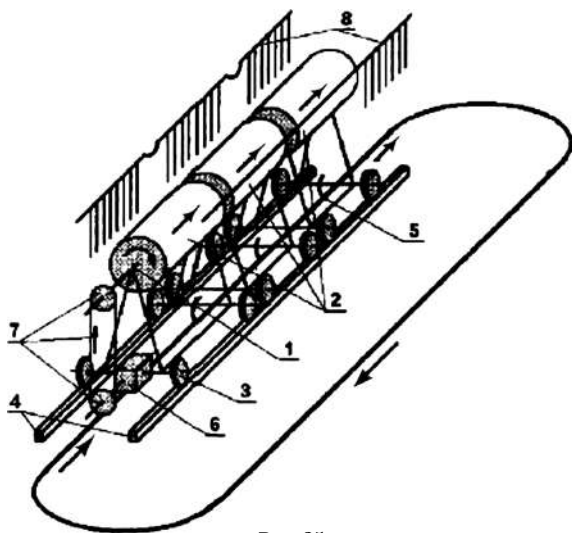


Рис. 35

Кинематическая схема перемещения барабанных осадительных электродов относительно неподвижных инжекторов:

1 — вращающаяся опора; 2 — осадительный электрод; 3 — колесо тележки; 4 — направляющие; 5 — цепной транспортер с захватами тележек; 6 — редуктор; 7 — передача; 8 — инжекторные коллекторы.



Рис. 36

Съем готовой продукции с барабанных электродов



Рис. 37

Общий вид прядильной камеры с горизонтальным осадительным электродом-транспортёр

контура и преградой, отделяющей электро-, взрыво-, пожаро- и физиологически опасную технологическую зону от обслуживающего персонала. Чаще всего ПК представляет собой установленный на изоляторах и окрашенный огнезащитной краской деревянный каркас, обшитый в нижней части и по торцам фанерными, а в верхней — застекленными прозрачными панелями. Форма и размеры ПК определяются геометрией межэлектродного пространства и габаритами находящегося в нем оборудования. Она оборудуется вентиляционными и транспортными проемами, а также открывающимися секционными застекленными фрамугами и изолированными помостами для оперативного обслуживания ИПР. Общий вид и детали конструкции ПК видны на рисунке 37.

Перечень основного оборудования завершают источники регулируемого высокого постоянного напряжения (ИВН). Для установок с большой единичной производительностью (барабанных и ленточных конвейеров) в качестве ИВН обычно используются трансформаторные преобразователи с максимальным выходным напряжением 150 кВ и током 5 мА, а для маломощных стационарных (однобарабанных, пилотных и лабораторных), а также передвижных и портативных установок — более удобные и безопасные каскадные преобразователи с максимальными выходными напряжениями 50–100 кВ и токами 0,05–0,5 мА. Тактико-технические варианты и характеристики технологических установок для получения волокнистых материалов ФП и их аналогов с использованием описанного оборудования приведены в таблице 43.

В таблице 44 суммированы контролируемые технологические параметры и зависящие от них нормы внутренних режимов и технические характеристики продукции ЭФВ-процесса.

Достигнутый к настоящему моменту уровень управляемости ЭФВ-процессами реализован в соответствующем ассортименте его продукции, что демонстрирует таблица 45.

По способам маркировки эту продукцию можно разделить на три группы. К двум первым относятся наиболее распространенные отечественные волокнистые материалы ФП и недавно созданные его аналоги СУПЕРПОР, к третьей — их отечественный аналог РФМ и зарубежный РС. Наиболее содержательна маркировка материалов ФП. Ее первые две буквы, означающие «фильтр Петрянова», являются одновременно синонимом наименования фирмы-разработчика материала — ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, а остальные — являются начальными в названиях мономеров, из которых состоит волокнообразующий полимер. Иногда эти буквы сочетаются с цифрами, соответствующими положениям в мономерах различных атомов-заместителей, как, например, у фторполимеров.

Отделенное дефисом первое число соответствует среднему или максимальному значению диаметра волокон

Таблица 43
Характеристики технологических установок для получения волокнистых материалов ФП и их аналогов

Максимальная производи- тельность, м ² /ч	Габарит: l — длина, b — ширина, h — высота, м	Диаметр барабанного или ширина ленточного, м	Максимальный объемный расход ИПР, см ³ /мин, на их число	Вид и скорость относительного перемещения ИПР и ОЭ, м/с	Вид и максимальная скорость перемещения ОЭ, см/с	Максимальное напряжение, кВ	Максимальный ток, мА
Установка непрерывного действия с конвейером из 40 барабанных ОЭ и расположенными с их обеих сторон неподвижными одноструйными ИПР							
300	$l = 30$ $b = 2,5$ $h = 3,5$	0,5	0,5 · 1400	Вращение, ОЭ, 1,5	По оси ОЭ 8,3	140	2,0
Установка непрерывного действия с горизонтальным ленточным ОЭ и неподвижными коллекторами одноструйных ИПР							
200	$l = 15$ $b = 2,5$ $h = 4,0$	1,0	0,5 · 1000	Поперечное качение ИПР, 1,0	5,5	140	5,0
Установка непрерывного действия с вертикальным ленточным ОЭ и неподвижными центробежными многоструйными ИПР							
150	$l = 4,0$ $b = 3,0$ $h = 4,0$	1,2	100 · 4	Качение ИПР, 1,0	4,5	150	1,0

Продолжение табл. 43

Максимальная производи- тельность, м ² /ч	Габарит: l — длина, b — ширина, h — высота, м	Диаметр барабанного или ширина ленточного, м	Максимальный объемный расход ИПР, см ³ /мин, умноженное на их число	Вид и скорость относительного перемещения ИПР и ОЭ, м/с	Вид скорости перемещения ОЭ, см/с	напряжение, кВ	Максимальный ток, мА
Установка периодического действия с одним барабанным ОЭ, расположенным между двумя коллекторами одноструйных ИПР							
3,0	$l = 2,0$ $b = 1,6$ $h = 2,5$	0,5	0,5 · 40	Вращение ОЭ, 1,5	Качание ОЭ вдоль оси, 4,0	100	1,0
Портативная установка периодического действия с одним, управляемым вручную одноструйным ИПР, для нанесения волокнистых покрытий на заземленные объекты							
0,075	$l = 0,4$ $b = 0,3$ $h = 0,1$	—	0,5	Произвольное		40	0,05

Таблица 44

Типичные технологические параметры ЭФВ-процесса

Параметр	Диапазон
Входные (задаваемые)	
Молекулярная масс волокнообразующего полимера, а. е.	10^4 – 10^6
Концентрация волокнообразующего полимера, вес. %	1–20
Давление насыщенного пара растворителя при нормальных условиях, атм	0,0005–0,5
Плотность прядильного раствора, г/см ³	1,0–1,5
Динамическая вязкость прядильного раствора, пз	0,3–10
Коэффициент поверхностного натяжения прядильного раствора, Н/м	0,01–0,08
Относительная диэлектрическая проницаемость прядильного раствора, б/р	2–80
Удельная объемная электропроводность прядильного раствора, 1/(Ом·см)	10^{-6} – 10^{-4}
Объемный расход через одноструйный ИПР (в первичной струе), см ³ /мин	0,01–1
Расстояние между электродами, см	10–100
Начальное напряжение между электродами, кВ	10–50
Рабочее напряжение между электродами, кВ	15–150
Внутренние (зависимые)	
Электрический ток с одноструйного ИПР (в первичной струе), мкА	0,1–10
Максимальный продольный градиент скорости (макс. скорость деформации) первичной струи, 1/с	$5 \cdot 10^3$ – $3 \cdot 10^5$
Максимальное ускорение первичной струи, в ед. <i>g</i>	$2 \cdot 10^2$ – $2 \cdot 10^5$
Максимальный продольный градиент давления в первичной струе, кгс/см ³	2–50
Максимальная скорость первичной струи, м/с	5–25
Конечный диаметр первичной струи, мкм	10–40
Число дочерних жидких нитей, б/р	2–100

Продолжение табл. 44

Параметр		Диапазон
Диаметр дочерних жидких нитей, мкм		0,2–25
Эффективная скорость волокнообразования, м/с		50–5000
Кратность, б/р	в первичной струе	20–100
	при расщеплении	1,4–10
	при отверждении	2–5
Скорость дрейфа отверждаемых жидких нитей		2–20
Итоговые (зависимые)		
Диаметр волокон, мкм		0,1–10
Плотность упаковки волокон		2–10
Объемная плотность остаточного электрического заряда волокон, Кл/см ³		$(1-5) \cdot 10^{-4}$
Напряженность электрического поля в волокнистом материале, кВ/см		10–50
Толщина волокнистого слоя, мм		0,01–2
Стандартное гидродинамическое сопротивление волокнистого слоя, (мм вод. ст.) · с/см		0,03–10
Продолжительность производственного цикла, мин		1–100

Таблица 45

Ассортимент и основные свойства волокнистых материалов ФП и их аналогов

Марка и вид материала*	Вещество волокон**	Средний диаметр волокон, мкм	Плотность упаковки, %***	Стандартное динамическое сопротивление, мм вод. ст. (см/с)	Стандартное КДФ**** В скобках для заряженных металлов мм вод. ст. (см/с)	Назначение и область применения
Волокнистые материалы ФП						
ФПП-15-1,7 (П)	Перхлорвиниловая смола	1,5	3,0 (30)	1,7	1,0 (2,5) 0,9 (2,5)	ФГ, СИЗОД ФГ, СИЗОД
ФПП-15-1,5Р (Р)		1,5	3,0 (30)	1,5		
ФПП-70-0,5 (П)			2,0 (45)	0,5		
ФПП-70-0,5Р (Р)		4,0	2,0 (45)	0,5	0,3 (6,0)	СИЗОД
ФПП-70-0,2 (П)			2,0 (25)	0,2		
ФПП-Д-4 (П)		0,5/4	1,0 (45)	1,1	0,5 (2,0)	ФЖ ФГ, ФЖ
ФРР-3/20-3,0 (П)		0,3/2	3,0 (50)	3,0	1,4 (2,5)	
ФПП-20С (П)		1,7	3,0 (40)	2,0	0,9 (2,5)	
ФПП-20СГ (П)		1,7	3,0 (40)	2,0	0,8	
ФПП-10СГ (П)		0,7	3,0 (20)	2,0	1,0	ХИТ АМ АМ
ФПП-НЭЛ (П, Л)		1,5	5,0 (15)	1,6	0,9	
ФПП-ЛФС (П, Л)		1/4	3,0 (35)	1,6	0,9	
ФПС-15-1,5 (П)		1,5	3,0 (30)	1,5	0,9 (3,5)	ФГ, СИЗОД
ФПМНС-15-1,5 (П)	Сополимер стирола, ММА и АН	1,5	3,0 (30)	1,5	0,9 (3,5)	ФГ, СИЗОД ФГ, СИЗОД
ФПМНС-70-0,5 (П)		4	1,7 (40)	0,5	0,3 (8,0)	

Продолжение табл. 45

Марка и вид материала*	Вещество волокон**	Средний диаметр волокон, мкм	Плотность упаковки, %***	Стандартное динамическое сопротивление, мм вод. ст. (см/с)	Стандартное КДФ**** В скобках для заряжен- ных металлов мм вод. ст. (см/с)	Назначение и область применения
ФПА-15-2,0 (П)	Дицетат целлюлозы	1,7	3,0 (32)	2,0	0,8	ФГ
ФПА-100-0,2 (П)		7	1,5 (20)	0,2	0,2	ФГ
ФПАН-10-3,0 (П)	ПАН	1,0	5,0 (30)	3,0	1,0 (2,0)	ФГ, СИЗОД
ФПАР-15-1,5 (П)	Полиарилат	1,5	3,0 (30)	1,5	0,8 (2,5)	ФГ
ФПАР-70-0,5 (П)		4	2,0 (50)	0,5	0,3 (5,0)	ФГ
ФПАР-АТ-3 (П)		1,5	3,0 (60)	3,0	0,8 (2,0)	АМ
ФП-«Байка-2» (Л)		1,5	—	—	—	АМ
ФПФС-15-1,5 (П)	Политри- фторстирол	1,5	3,0 (30)	1,5	0,9 (2,5)	ФГ, БОГ
ФПФС-7-0,5 (П)		4	3,0 (55)	0,5	0,3 (5,0)	ФГ, БОГ
ФПФ26-10-3,0 (П)	Фторопласт Ф-26	1,0	7,0 (30)	3,0	1,0 (2,0)	ФЖ
ФПФ42-10-3,0 (П)	Фторопласт Ф-42					
ФПФ4226-10-3,0 (П)	Соп-р Ф-26 и Ф-42					
ФПАД-15-1,5 (П)	Полиарилд	1,5	3,0 (30)	1,5	0,8 (2,5)	ФГ, ФЖ, БОГ
ФПИД-15-1,5 (П)	Полиимид					

Продолжение табл. 45

Марка и вид материала*	Вещество волокон**	Средний диаметр волокон, мкм	Плотность упаковки, %***	Стандартное динамическое сопротивление, мм вод. ст. (см/с)	Стандартное КДФ*** В скобках для заряженных металлов мм вод. ст. (см/с)	Назначение и область применения
ФПФО-15-1,5	П-фениленоксид	1,5	3,0 (30)	1,5	0,8 (2,5)	ФГ, ФЖ, БОГ
ФПСФ-15-1,5 (П)	Полисульфон					
ФПМ-15-1,5	ПММА					
ФПК-10-2,0 (П)	Поликарбонат	1,0	3,0 (25)	2,0	0,9 (2,5)	ФГ
ФПК-100-0,2 (П)		8	2,0 (35)	0,2	0,2 (8,0)	ФГ
Волокнистые материалы СУПЕРПОР						
С-10 (П)	Резол и поливинил-бутираль				1,0 (2,5)	ФГ
С-11 (П)						СИЗОТ
С-40, С-41, С-42 (П) С-50, С-51 (П)					1,0 (2,5)	ХС, СИЗОТ БОГ, АП
С-52, С-53, С-54 (П)						ГЗ
С-55		1-3	3,0 (30)	1,5	1,8	КП
С-60 (П) С-61 (П)	Резол и поливинилбутираль, ПВП					ЛП ЛП

Продолжение табл. 45

Марка и вид материала*	Вещество волокон**	Средний диаметр волокон, мкм	Плотность упаковки, %***	Стандартное динамическое сопротивление, мм вод. ст. (см/с)	Стандартное КДФ**** В скобках для зарядных металлов мм вод. ст. (см/с)	Назначение и область применения
C-20 (П)	Резит (250)					ФГ, ФЖ
C-30 (П)	Графит (450)					ФГ, ФЖ, ФС
C-12 (П)	Резол и поливинилбутираль				0,3 (6,0)	ФГ
C-13 (П)					0,3 (6,0)	СИЗОТ
C-21 (П)	Резит (250)	1-6	2,0 (45)	0,5	0,3	ФГ, ФЖ
C-31 (П)	Графит (450)				0,3	ФГ, ФЖ, ФС
Другие волокнистые материалы-аналоги						
РФМ (Р)	Перхлорвиниловая смола	1,5	3,0 (25)	1,5	0,8 (2,5)	ФГ
РС (Р) (Словакия)		1,5	3,0 (25)	1,5	0,8 (2,5)	ФГ, АМ

Примечания. * (П) — отдельные полотна размером 0,6×1,5 м; (Р) — рулон шириной 1 м и длиной 50 м; (Л) — лента шириной 50 мм и длиной 10 м. ** Термостойкость см. таблицу 40, для других максимальная температура указана в скобках. *** В скобках дана поверхностная плотность, г/м². **** Стандартный коэффициент фильтрующего действия (КДФ) измерен по туману турбинного масла марки «Л» со средним радиусом частиц 0,15 мкм. Вещество волокон: ММА — метилметакрилат; ПМПА — полиметилметакрилат; АН — акрилонитрил; ПАН — полиакрилонитрил; ПВП — поливинилпирролидон. Области применения: ФГ — фильтрация газов; СИЗОД — средняя индивидуальной защиты органов дыхания; ФЖ — фильтрация жидкостей; ФС — физическая сорбция; ХС — хемосорбция; ХИТ — химические источники тока; БОГ — бактериальная очистка газов; КП — консервирующие покрытия; АП — антисептические покрытия; ЛПП — лечебные покрытия и повязки; АМ — аэрозольный мониторинг.

в десятых долях мкм, а дробь означает смесь волокон с разными средними диаметрами. Второе, отделенное дефисом, число выражает стандартное аэродинамическое сопротивление материала в мм водного столба. Иногда вместо чисел или дополнительно к ним введены буквы, означающие наличие у материалов ФП особых свойства или указывающие специальную область их применения. Маркировка материалов СУПЕРПОР более проста. Буква «С» является сокращением их названия, а число — условным номером, где первая цифра определяется свойствами материала и областью применения. Если материал СУПЕРПОР является аэрозольным фильтром, то в зависимости от нарастания термостойкости его номер увеличивается, начиная с цифры 1, 2 и т. д. Если материал содержит хемосорбирующие добавки, то используется начальная цифра 4, при наличии же асептических или консервирующих добавок — цифра 5, а лекарственных — цифра 6. Маркировка РФМ означает — «рулонный фильтрующий материал», а РС является просто товарным знаком продукции.



ГЛАВА 5

ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В одной из материаловедческих подотраслей химической промышленности — химии и технологии сорбентов — в последние годы успешно развивается новое направление: технология композиционных сорбционно-активных материалов (КСАМ). Композиты относятся к материалам матричного строения, так как они обычно состоят из конструкционной основы — матрицы и включения — наполнителей, доступных для смешивания и последующего формования. Матрица выполняет роль связующего компонентов материала, определяет его физико-механические свойства как единого целого при воздействии нагрузок различной природы. В случае КСАМ наполнителями являются сорбенты. Их состав, структура, дисперсность, содержание в композиции не только определяют сорбционные свойства КСАМ, но влияют также и на их эксплуатационные характеристики.

Достоинства и перспективность композитов определяются тем, что они обладают свойствами, не присущими ни одному из компонентов.

Создание КСАМ преследует следующие цели: а) расширение ассортимента сорбционных материалов по составу, пористой структуре, свойствам и физической форме; б) направленное регулирование сорбционных, каталити-

ческих, прочностных, теплофизических, электрических и других эксплуатационных свойств.

Распространенным и достаточно известным методом получения сорбционных материалов является метод, основанный на формировании тонкодисперсных частиц сорбентов в гранулы, таблетки, трубки, изделия, различные конструкционные элементы с помощью связующего. Строго говоря, этим методом уже давно получают гранулированные активные угли и носители катализаторов из каменноугольной пыли и смолы с последующей карбонизацией и активацией, например угли марок АГ.

Широкое применение получил этот метод для получения гранулированных минеральных адсорбентов. Это продиктовано: а) необходимостью устранения некоторых недостатков, органически присущих традиционным (классическим) методам получения минеральных адсорбентов; б) тем обстоятельством, что такие уникальные адсорбенты, как синтетические цеолиты, обычно получают в виде кристаллических частиц микронных размеров и для промышленного применения они должны быть сформованы в гранулы или таблетки.

Из самого принципа получения КСАМ этим методом следует, что такие материалы представляют собой пористые тела сложения, состоящие из двух видов пористых структур: первичной, принадлежащей исходным формуемым частицам, и вторичной, создаваемой промежутками между сформованными частицами.

Этот вид вторичной пористости можно назвать сформованной вторичной пористой структурой в отличие от вторичной пористости, которой могут обладать сами частицы некоторых исходных адсорбентов, например природные активные глины, природные цеолиты. Соответствующей термической обработкой сформованных гранул, изделий (например, в случае активных углей — карбонизацией и активацией) можно изменять не только сформованную вторичную структуру пористых тел, но и структуру (первичную и вторичную) самих формуемых частиц. Исходные формуемые частицы адсорбента определяют в основном адсорбционные свойства КСАМ, а сформованная

вторичная пористость КСАМ выполняет в основном транспортную функцию; ее параметры определяются дисперсностью частиц, их формой и плотностью упаковки. В каталитических процессах роль сформованной вторичной пористости не ограничивается только транспортной функцией; в некоторых случаях (особенно для каталитических реакций, характеризующихся высокими значениями констант скорости) поверхность вторичных пор играет роль работающей каталитической поверхности, определяющей эффективность каталитического процесса.

Целенаправленное регулирование параметров пористой структуры, адсорбционных и прочностных свойств КСАМ, получаемых с помощью связующих, достигается использованием нескольких групп факторов.

Прежде всего — это свойства, структура, дисперсность самих исходных формуемых частиц, способ и условия их диспергирования. Тонкое диспергирование частиц приводит к уменьшению их дефектности и упрочнению вследствие действия масштабного фактора и к их механохимическому активированию. Последнее способствует расширению спектра (по составу) тонкодисперсных частиц, поддающихся формованию, и повышению прочностных свойств сформованных изделий.

Ко второй большей группе факторов относятся: природа связующего, его дисперсность, агрегатное состояние, содержание в формуемой массе, ее реологические свойства, характер связи между частицами адсорбента и связующим и между частицами самой матрицы-связующего. Наиболее прочными являются контакты кристаллизационно-конденсационного характера, т. е. связи, возникающие в результате химических реакций поликонденсации, полимеризации, спекания, цементации, кристаллизации и их сочетания. Помимо этого частицы пластичных формуемых масс находятся под уплотняющим воздействием отрицательного капиллярного давления. Этот вид взаимодействия характеризуется существенными усилиями (в сотни атмосфер) для частиц размером до 20 нм. Связь между спрессованными частицами обусловлена вандерваальсовыми силами притяжения. При расстоянии меж-

ду сухими твердыми частицами 10^{-10} – 10^{-9} м и их размере 1,0–0,1 мкм прочность соединения частиц под воздействием молекулярных сил колеблется в пределах $981\text{--}4,9 \cdot 10^4$ Н/м² ($0,001\text{--}5$ кгс/см²).

Третья группа факторов — условия формования. Формование пластичной массы должно происходить при условиях сжатия со сдвигом без нарушения сплошности и дислокации первоначальной структуры, т. е. в каждый данный момент деформации модуль сжатия массы должен быть равен модулю сдвига. При соблюдении этого условия обеспечивается надежная воспроизводимость структуры и свойств сформованного изделия независимо от конструкции формующего аппарата.

Наконец, факторами, определяющими структуру и свойства готовых КСАМ, на связующем, являются (при прочих одинаковых условиях их получения) условия и режим дегидратации и последующей конечной термической обработки «сырых» сформованных изделий.

Что касается прочностных свойств КСАМ, то они зависят от числа прочных единичных контактов, приходящихся на единицу контактного сечения материала. В соответствии с этим повышение прочностных свойств достигается увеличением дисперсности связующего и формуемых частиц, плотности их упаковки и использованием оптимального содержания связующего, обеспечивающего прочные контакты кристаллизационно-конденсационного типа.

Небезынтересно отметить, что связующее рациональнее трактовать как «матрицу» (углеродную, полимерную, неорганическую или металлическую), определяющую такие важные эксплуатационные свойства КСАМ, как, например, прочность или теплопроводность.

В доступной научно-технической литературе описаны способы получения и исследования изделий и конструктивных элементов в виде микрокапсул и блоков на основе активных углей, неорганических оболочек и связующих, блоков активных углей и цеолитов в металлических и полимерных матрицах, пластин для тонкослойной хроматографии.



Рис. 38
Принципиальная схема получения композиционных сорбционно-активных материалов

Из представленной на рисунке 38 схемы следует, что, варьируя условиями получения КСАМ и различными комбинациями сорбентов и связующих, возможно получение широчайшей номенклатуры КСАМ.

5.1. АКТИВНЫЕ УГЛИ ТИПА ФАС ИЗ ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ

Активные угли типа ФАС, получаемые ступенчатой карбонизацией и последующей парогазовой активацией фурфурольного сополимера ГФС-98 (ТУ 11903-537-90) в электрических вращающихся печах, представлены сферическими зернами черного цвета преимущественно с гладкой блестящей поверхностью. Эта угли предназначены для очистки разнообразных жидких и газовых сред, а также для детоксикации организма человека путем очистки крови, плазмы и лимфы.

Характеристика параметров пористой структуры активных углей типа ФАС — объем пор, см³/г:

- суммарный — 0,8–1,0;
- микропор — 0,4–0,5;
- мезопор — 0,40–0,45.

Гранулы ГФС из бункера направляют в промежуточный бункер, откуда питателем подают в первую печь карбонизации, где гранулы последовательно проходят три зоны нагрева до температуры 450–500°C. Продукт карбонизации поступает во вторую печь, где также последовательно подвергается термообработке в трех зонах до температуры 800–850°C.

Карбонизированный продукт накапливается в герметично присоединенном к печи барабане, который после заполнения отсоединяют от печи, закрывают заглушкой и отправляют в отделение активации.

Активацию карбонизата проводят водяным паром и диоксидом углерода во вращающейся электропечи при температуре 850±20°C в течение 5–6 ч. Из печи активации продукт поступает в барабан, из которого активный

уголь перегружают в бункер и из него — на барабанный магнитный сепаратор для отделения металлических включений. Оставшийся материал поступает на грохот. Уголь с размером зерна меньше 5,0 мм и больше 3,5 мм аккумулируют в специальном металлическом барабане и используют в качестве товарного активного угля ФАС в различных технологических процессах.

Основную фракцию активного угля с размером зерен 0,5–3,5 мм направляют на отмывку горячей водой в эмалированный реактор с мешалкой, отмывтый уголь — на виброгрохот, затем — в камерную сушилку. Высушенный материал — гемсорбент углеродный ФАС, соответствующий ТУ 6-16-3096-89, упаковывают (по 5 кг) в двойные полиэтиленовые мешки.

5.2. ДРОБЛЕННЫЕ АКТИВНЫЕ УГЛИ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ С ТКАНЕВЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ (ТЕКСТОЛИТОМ)

Технология разработана в 1976–1980 гг. в Электростальском научно-исследовательском технологическом институте под руководством И. Д. Зубовой и Ю. М. Федорова.

Исходным сырьем служат отходы текстолита, получаемые при пропитке различных тканей (хлопчатобумажной, вязкой, стекловолокнистой и др.) резольной фенолформальдегидной смолой с последующим совместным прессованием под давлением 1500–2500 кг/см².

Отходы текстолита карбонизируют в шахтной печи с пронизыванием при температуре 250–750°C и скоростью подъема температуры 30–50°C/ч. Карбонизат дробят в валковой дробилке и активируют в печи «СРЕП». После рассева активный продукт загружают в мешки или стальные барабаны.

Дробленый активный уголь из текстолита характеризуется следующими показателями: $V_{\text{ми}}$ — 0,45–0,55 см³/г,

прочность — 85–90%, зольность — 1%; адсорбционная емкость по йоду — 110–115%.

Угли типа ФТД применяют в медицине (гемо- и энтеросорбция) и при глубокой очистке жидких сред.

5.3. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА

Основы производства АУ-продукта, который по современным представлениям по праву должен быть отнесен к числу нанопористых материалов, были заложены столетие тому назад и не претерпели принципиальных изменений до настоящего времени.

Учитывая все возрастающее применение АУ, прежде всего в целях химической защиты человека и окружающей среды, непрестанно предпринимаются усилия, для того чтобы улучшить положение дел в этой важной отрасли.

Анализ мирового опыта показывает, что наиболее перспективны следующие решения:

1) модернизация, техническое перевооружение отдельных переделов производства;

2) изыскание новых видов сырья в рамках традиционной технологии;

3) кооперация с другими технологиями с целью использования побочных продуктов различных производств для получения активного угля;

4) поиск новых процессов в сочетании с новыми видами сырья, обеспечивающими получение нанопористого углерода;

5) использование различных, преимущественно химических воздействий на готовый продукт с целью придания ему специфических свойств и расширения ассортимента нанопористых углеродных материалов;

6) создание на основе нанопористого углерода композиционных сорбирующих материалов с различными матрицами.

В течение последнего десятилетия отечественной сорбционной наукой осуществлен цикл исследований, охватывающий все вышеуказанные направления. Наибольшее внимание уделялось модернизации парогазового метода получения АУ, в частности, определяющей стадии в этом методе — активации.

Реализованы несколько вариантов усовершенствования этой наиболее сложной технологической стадии:

- 1) реагентное воздействие;
- 2) электрофизическое воздействие;
- 3) совмещение стадий активации и карбонизации;
- 4) отказ от традиционного варианта технологии и исключение стадии активации как таковой.

5.4. РЕЗЕРВЫ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ПАРОГАЗОВОЙ АКТИВАЦИИ

Сопоставление основных технологических операций, используемой аппаратуры и исходного сырья для производства различных типов АУ, в том числе и типа АГ, показывает, что они достаточно близки. Это позволяет использовать существующую аппаратурно-технологическую базу для изготовления широкой гаммы АУ парогазовой активации.

Два важнейших свойства активных углей типа АГ (прочность и рациональная пористая структура) зависят от сырья и соблюдения параметров технологических режимов.

Совершенствование химического оружия стимулировало во всем мире с 1930-х гг. разработку гранулированных противогазовых углей на основе каменноугольного сырья. По сравнению с древесным активным углем они обладают рядом преимуществ, важнейшие из которых: повышенный объем микропор в общем объеме пористой структуры, развитая транспортная пористость, высокая механическая прочность и обширный выбор сырья.

СЫРЬЕ

В производстве отечественных гранулированных активных углей газового типа применяют шихту, состоящую из полукокса марки ПК-1 (ГОСТ 5442-74) и каменного угля марок СС или Т (ГОСТ 10355-76) в соотношении 70:30 (табл. 40 и 41).

В конце 1980-х гг. добыча сырья, соответствующего ГОСТ 10355-76, составляла 5652 тыс. т, потребность отрасли в углях марок СС и Т составляла 39 тыс. т или 0,62% объема добычи. В то же время потребность в каменных углях марок ДКО и ДМ для производства полукокса марки ПК-1 составляла 144 тыс. т или 31% общего объема добычи (442 тыс. т). Таким образом, сырьевая база производства активных газовых углей достаточно устойчива. В качестве связующего в производстве отечественных газовых углей применяют смесь смол лесохимической перепарированной (ТУ 81-05-91-75) и каменноугольной (ГОСТ 4492-69) в соотношении 70:30. Отечественные ресурсы лесохимической смолы в 1980–1985 гг. составляли 17 тыс. т при потребности отрасли для производства активных углей 16,4 тыс. т, т. е. находились на предельном уровне. Ресурсы каменноугольной смолы в этот же период составляли 261 тыс. т при потребности отрасли 7 тыс. т или 2,7% общего объема ее производства. В целом сырьевая база связующего, прежде всего, каменноугольной смолы, была достаточно устойчива (табл. 46).

Таблица 46

Показатели качества полукокса разных марок

Показатель	Марка полукокса			ГОСТ
	ПК-1	ПК-2	ПК-3	
Зольность, %, не более	7,5	11,0	12,0	11022-75
Выход летучих веществ, %, не более	10	12	—	6382-65
Содержание, %, не более:				
общей серы	0,5	0,5	0,5	8606-72
рабочей влаги	9,0	9,0	9,0	11014-70
Размер кусков, мм	10–100	10–100	0–10	—

АППАРАТУРА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ

Технологическая схема производства активных гранулированных углей на каменноугольной основе приведена ранее; влияние основных стадий технологического процесса и оборудования на формирование свойств получаемого АУ — в таблице 47.

Анализ результатов расчета (табл. 48) показывает, что стадии подготовки сырья, получения смеси смол, приготовления угольно-смоляной пасты, ее грануляции, карбонизации и активации гранул являются определяющими при формировании свойств готового продукта. Поэтому на разработке и исследовании именно этих стадий технологического процесса должно быть сосредоточено основное внимание при реализации новых технологий в производстве активных углей типа АГ.

Гибкое изменение технологии обеспечивает возможность получения широкого ассортимента активных углей парогазовой активации различного назначения без корен-

Таблица 47

Показатели качества каменного угля разных марок

Показатель	Каменный уголь			ГОСТ
	шахта Центральная	шахта Красно- бродская (пласт Горелый)	шахта им. 50-летия Октября (пласт Мощный)	
Зольность, %, не более	6	6	6	11022-75 11055-67
Содержание, %, не более:				11014-70
рабочей влаги	10,0	10,0	10,0	11056-67
общей серы	0,5	0,5	0,5	8606-72
Выход летучих веществ, %, не более	17	14	22	6382-72
Размер кусков, мм	13–100	50–100	25–300	2093-69

Таблица 48

**Доля вклада технологических стадий процесса
в формирование свойств активного газового угля**

Стадия процесса	Оборудование	Доля вклада свойств АУ типа АГ, %
Подготовка сырья	Система бункеров, дозаторов, транспортеров	25–30
Дробление сырья	Зубчатые и валковые дробилки	0–1
Размол сырья	Шаровые мельницы	2–5
Получение смеси смола	Система емкостей, насосов, мерников	15–20
Приготовление угольно-смоляной пасты	Объемные дозаторы смолы и пыли, смесители	5–10
Грануляция пасты	Шнековые прессы	5–10
Карбонизация гранул	Барабанные печи карбонизации	20–25
Активация гранул	Многоканальные печи активации	10–15
Рассев гранул	Виброгрохоты	3–5
Дробление, размол гранул	Вальцевые станки типа ЗРШ, мельницы	2–4

ного переоборудования действующего производства и кардинальных изменений режимов эксплуатации соответствующих аппаратов. В таблице 49 представлены технологические операции, влияющие на качество углей типа АГ.

Рассмотренные промышленные технологии получения активных углей охватывают более 98% их общего производства и более 90% их номенклатуры, остальное — опытные партии.

Сопоставительное сравнение исходного сырья, технологических режимов и используемой аппаратуры для производства рассмотренных типов и марок активных углей

Таблица 49

**Пределы изменений параметров технологических операций
в производстве активных углей типа АГ**

Стадия	Операция	Границы варьирования
Подготовка углерод- содержащего сырья	Шихтование сырья	0–100%
Подготовка связующего	Получение смеси смол	0–100%
Приготовление угольно-смоляной пасты	Состав пасты (доля связующего) Температура связующего	25–35% 40–80%
Грануляция угольно-смоляной пасты	Размер гранул Производительность пресса	1–5 мм 1–5 т/ч
Карбонизация гранул	Температура Скорость подъема температуры	450–750°C 10–40°C/мин
Активация гранул	Температура Производительность Время термообработки Расход активирующих агентов	850–1000°C 0,1–6,0 т/сут 24–72 ч 2–15 кг/кг
Рассев	Размер гранул	0,5–5,0 мм
Дробление	Размер зерен	0,1–1,5 мм
Размол	Остаток на сите N 01	1–10%

позволяет сделать вывод, что технология производства углей типа АГ является наиболее универсальной и гибкой. Это позволяет использовать аппаратно-технологическую базу их производства для синтеза широкой гаммы новых составов активных углей различного экологического и технологического назначений, а также для комплексной утилизации твердых отходов производства активных углей.

5.5. НЕТРАДИЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

5.5.1. УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА

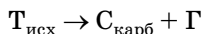
Как было показано выше, существующие технологии углеродных сорбентов включают два последовательных этапа на пути превращения исходного растительного, ископаемого или синтетического углеродсодержащего сырья в активный уголь:

- **подготовительный** — высокотемпературная карбонизация углеродсодержащего материала, приводящая к деструкции исходных веществ и образованию пористой углеродной основы;
- **заключительный** — активирование карбонизированного продукта, обеспечивающее освобождение полученной основы от включенных в нее и блокирующих поры аморфного углерода и углеродсодержащих веществ путем их окисления, выжигания и газификации. В технологиях получения активных углей, реализуемых в отечественной промышленности, используется преимущественно парогазовый способ активации с применением в качестве активирующих агентов кислорода, водяного пара и диоксида углерода. Чаще всего используют водяной пар.

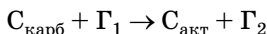
При такой двухэтапной термохимической обработке расход исходного сырья весьма велик, а выход готового продукта очень мал. Это, естественно, стимулирует работу специалистов в направлении поиска путей увеличения выхода конечного продукта и повышения его качества. Обычно такие разработки выполняются в рамках существующей технологии за счет усовершенствования отдельных стадий производственного процесса.

В соответствии с традиционной технологией формирование пористой структуры активных углей является результатом частичного удаления некоторых составляющих

исходных углеродсодержащих материалов за счет их термического разложения на стадии карбонизации:

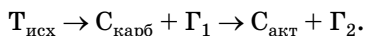


и удаления части углерода из карбонизованного продукта:



при его химическом взаимодействии с газообразным активатором.

Учитывая это процесс получения активного угля можно описать схемой:



Известно, что в качестве исходных углеродсодержащих веществ можно использовать карбиды и карбонитриды, а процесса, обеспечивающего превращения карбидов и карбонитридов в углерод, — реакцию галогенирования этих веществ, в частности, хлорирование. В пользу данного нетрадиционного подхода свидетельствуют следующие соображения:

1) стабильность химического состава и структуры исходных веществ, а также закономерное распределение в исходном углеродсодержащем веществе компонентов, удаляемых при его обработке;

2) хлорирование карбидов металлов при высоких температурах относится к числу достаточно хорошо изученных и освоенных процессов в цветной металлургии и химической промышленности;

3) безотходность процессов хлорирования карбидов (помимо активных углей образуются технически ценные продукты — галогениды соответствующих металлов SiCl_4 , TiCl_4 , BCl_3 и др.);

4) наличие большого ассортимента карбидов, выпускаемых в промышленных масштабах, что открывает перспективы для получения широкой гаммы новых углеродных сорбентов.

Условия хлорирования карбидов были определены на основе комплекса расчетных и экспериментальных исследований, включающих термодинамический анализ реак-

ций и экспериментальное изучение их кинетики в зависимости от таких факторов, как температура, соотношение реагентов, дисперсность карбидов, условий контакта карбидов с хлором. В итоге были найдены оптимальные параметры комплексной технологии одновременного получения активных углей и галогенидов.

При отработке режима хлорирования было выявлено, что из солеобразных карбидов CaC_2 и Al_4C_3 , которые хотя и удается хлорировать, выделить углерод в чистом виде весьма затруднительно. Причиной тому является переход образующихся хлоридов кальция и алюминия в расплавленное состояние с последующей кристаллизацией и получением спека, содержащего углерод и хлорид. Во всех других случаях образуются, наряду с углеродом, хлориды, имеющие низкие температуры кипения и высокую летучесть, вследствие чего отвод их из реакционной системы не представляет каких-либо технологических трудностей.

Сопоставляя полученные угли с углями типа СКТ и БАУ — лучшими из промышленно выпускаемых активных углей — можно заключить, что «карбидные» угли и по параметрам пористой структуры, и по механической прочности не уступают промышленным активным углям и могут быть использованы для решения различных задач в сорбционной технике.

Из данных, приведенных в таблице 50, следует, что на основе карбидов может быть получено семейство углеродных адсорбентов с развитой пористостью, превышающей эту характеристику для большинства известных промышленных углей. Наибольшего внимания заслуживают угли, получаемые из алмазоподобных и металлоподобных карбидов.

Метод хлорирования карбидов позволяет получить не только зерновые и волокнистые формы углеродных адсорбентов, а также сквозномикropористые материалы и принципиально новую разновидность углеродных сорбентов — поверхностно-пористые углеродные адсорбенты (ППС). Формирование структуры такого типа сорбентов в процессе хлорирования достигается в результате послойности

Прoдoлжeниe тaбл. 50

Состав	Исходный карбид			Параметры пористой структуры угля									
				расчетные				экспериментальные					
	ρ , г/см ³	[C], % (масс.)	пористость, % (об.)	δ , г/см ³	V_{Σ} , см ³ /см ³	δ , г/см ³	ρ , г/см ³	V_{Σ} , см ³ /см ³	$V_{mа}$, см ³ /см ³	$V_{mе}$, см ³ /см ³	$V_{mи}$, см ³ /см ³	W_0 , см ³ /см ³	E_0 , кДж/моль
ZrC	6,70	11,6	9	0,78	0,61	0,77	2,20	0,85	0,11	0,09	0,65	0,66	22,1
ZrC-M*			0			0,85	2,14	0,71	0,00	0,03	0,69	0,69	21,8
HfC	12,70	6,3		0,77	0,62								
UC	5,46	19,1	12	1,04	0,48	0,90	2,08	0,63	0,13	0,06	0,44	0,47	24,3
NbC	7,82	11,4	12	0,90	0,55	0,77	2,02	0,80	0,15	0,12	0,53	0,55	22,3
NbC-M*			0			0,93	2,10	0,60	0,00	0,03	0,57	0,57	22,2
Mo2C	8,90	5,9	16	0,53	0,74	0,49	1,08	0,89	0,31	0,92	0,26	0,27	15,1
Cr2C3	6,68	13,3	10	0,89	0,55								
TiNxCy	4,62	8,0	9	0,37	0,81								
TaC						0,84	2,15	0,73	0,12	0,11	0,50	0,51	21,9
WC						0,86	2,10	0,69	0,11	0,09	0,49	0,50	21,5

Примечания. * Монокристалл. ρ — насыпная плотность, δ — кажущаяся плотность, V_K — суммарный объем пор, V_{Me} , V_{Mi} — объем соответственно макропор, мезопор, микропор, W_0 — предельный объем адсорбционно-го пространства, E_0 — характеристическая энергия адсорбции (пары бензола, 297 К).

хлорирования зерен карбидов и сохранения генетической связи между образовавшимся на поверхности слоем углерода и непрореагировавшей частью исходного зерна. Следует отметить, что процесс образования поверхностных слоев при частичном обуглероживании зерен карбидов существенно отличается от процесса полного обуглероживания, при котором исходное зерно подвергается превращению на всю глубину вследствие весьма интенсивного теплоотвода.

Это указывает на перспективность применения ППС в хроматографии, в частности для разделения газовых смесей с малым размером молекул. Экспериментально установлено, что значение высоты эквивалентной теоретической тарелки для хроматографической колонки, заполненной сорбентами такого типа, намного ниже, чем при использовании активных углей, полученных в результате полного обуглероживания исходных карбидов. Для обеспечения высокой эффективности разделения толщина поверхностного слоя углерода должна быть не менее 100 нм и вместе с тем не должна превышать 1000 нм, в противном случае увеличиваются полуширина пиков и удерживаемый объем.

Таким образом, технология, основанная на хлорировании алмазоподобных карбидов, предоставляет возможность изготовления поверхностно-активных углеродных сорбентов, которые не могут быть получены традиционными промышленными способами.

Из представленных в таблице 50 данных также следует, что термохимическая обработка монокристаллов карбидов Ti, Zr и Nb приводит к формированию микропористого углерода, содержащего в небольшом количестве мезопоры при практически полном отсутствии макропор. Значения кажущейся плотности и суммарного объема пор углеродного материала, полученного из монокристаллов, находятся в хорошем соответствии с теоретически ожидаемыми.

Иная структура формируется при использовании в качестве исходных материалов спеченных образцов карбидов. По сравнению с активным углем, полученным из мо-

нокристаллов карбидов, уголь на основе спеченных образцов имеет более низкую кажущуюся плотность и более высокий суммарный объем пор, что обусловлено появлением в нем макропор, суммарный объем которых соответствует пористости исходных спеченных образцов. Это означает, что пористость карбидных изделий, изготавливаемых методом порошковой металлургии, представленная определенным объемом макропор, не изменяется в процессе хлорирования и, таким образом, она может задаваться и регулироваться заранее, на стадии получения спеченных образцов карбидов.

Пористость углеродных материалов, получаемых хлорированием металлоподобных карбидов, весьма высока ($0,50\text{--}1,18\text{ см}^3/\text{г}$) и представлена, главным образом, микропорами. У образцов, синтезированных из карбидов Ti, Zr, U, Nb, Ta и W, объем микропор составляет в среднем $82\text{--}90\%$ суммарного объема сорбирующих пор. Пористая структура углерода, выделенного из Mo_2C , в отличие от других образцов, характеризуется развитым объемом мезопор.

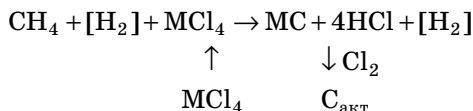
При определении адсорбционной емкости синтезированных активных углей в динамических условиях выявили их способность избирательно поглощать бензол из смеси с трикрезилфосфатом. С помощью углеродных адсорбентов на основе TiC и HfC в условиях динамического опыта было осуществлено разделение модельной паровоздушной смеси бензол-трикрезилфосфат и, таким образом, установлено наличие молекулярно-ситовых свойств у «карбидных» углей.

Немаловажен и тот факт, что данная технология открывает реальные возможности получения углеродных адсорбентов с заранее заданными пористой структурой и свойствами в достаточно широких пределах. Как было отмечено выше, система макропор может быть направленно сформирована на стадии высокотемпературного спекания порошков исходных карбидов путем варьирования их дисперсности, давления прессования и температуры спекания. Объем и характеристические размеры микро- и мезопор могут быть теоретически спрогнозированы и достигнуты

путем выбора в качестве исходного сырья тех или иных конкретных карбидов (или их смеси) на стадии синтеза карбидного изделия, а также варьированием параметров его последующей термохимической обработки.

Следует особо подчеркнуть, что хлорирование металлоподобных карбидов, в отличие от всех других известных технологий производства углеродных адсорбентов, предоставляет уникальную возможность направленного регулирования размеров сорбирующих пор с шагом, составляющим всего лишь сотые доли нанометра, за счет использования явления изоморфизма и образования твердых растворов.

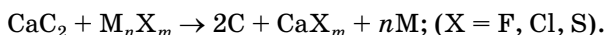
На основе реакции хлорирования карбидов представляются возможными и другие, помимо рассмотренных, технологические решения по производству углеродных сорбентов. В частности, имеются реальные предпосылки для получения микропористого углерода непосредственно из природного газа. Соответствующая технология может быть реализована как циклический процесс, протекающий согласно следующей схеме:



Данная схема предполагает получение карбидов путем осаждения из парогазовой фазы. Основным носителем углерода в начале производственного цикла является метан, другим расходуемым реагентом — хлор. Начальная стадия этого цикла уже реализована в материаловедении для получения карбидов в виде нетканых материалов, нитевидных кристаллов и всевозможных изделий. Все эти формы активного угля могут быть использованы для приготовления фильтрующе-сорбирующих материалов, либо ультрапористых мембран, либо элементов-концентраторов газов и паров.

Также выявлена возможность использования иных схем выделения из солеобразных карбидов углерода в сорбционно-активном состоянии, основанных на взаимодей-

ствии карбидов данного типа с реагентами, приводящими к образованию элементного углерода. Такими реагентами могут быть хлориды, фториды и сульфиды ряда элементов. Принципиальная схема этих реакций с участием, например, карбида кальция такова:



Если солью являются хлориды или фториды щелочных металлов, то эти металлы выделяются в парообразном состоянии. Если же соль представлена хлоридами двух- и более высокочarged элементов, то металл выделяется в конденсированном состоянии.

Наиболее детально были изучены реакции карбида с хлоридами, поскольку практика получения активных углей методом химической активации позволяет рассчитывать на выделение углерода в данном случае не в инертном, а в сорбционно-активном состоянии.

Установлено, что результатом взаимодействия карбидов и хлоридов действительно является образование угля с хорошо развитым объемом сорбирующих пор, среди которых преобладают мезопоры. Соотношение микро- и мезопор, также как и их суммарный объем, зависят от природы хлорида. Так, при переходе от лития к калию имеет место значительное увеличение объема микро- и особенно мезопор.

Наблюдается довольно выраженная взаимосвязь объема сорбирующих пор с размером катиона металла. В рядах $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{AlCl}_3$ и $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{LiCl}$ соответственно уменьшению размера катиона снижается и объем сорбирующих пор. И наоборот, увеличение размера катиона в ряду переходных металлов $\text{Ni} - \text{Mn} - \text{Co}$ приводит к возрастанию объема сорбирующих пор и их размеров.

Выявляется определенная тенденция в отношении связи положения катиона, образующего хлорид, в Периодической системе элементов с выходом углерода. По мере перехода от первой группы элементов ко второй (магний) и третьей (алюминий) выход углерода увеличивается и достигает максимума для хлоридов металлов четвертой группы (свинец, олово).

Успешные результаты по синтезу активного углерода и сорбционно-активных материалов были получены также при использовании вместо хлоридов щелочных фторидов, карбонатов и целого ряда сульфидов двухвалентных элементов. В частности, спеканием карбида кальция с сульфидом цинка выделен пористый углерод, у которого объем микро- и мезопор достигает соответственно 0,46 и 0,52 см³/г, что характеризует данный материал как высокоэффективный сорбент (табл. 51).

На основании проведенных исследований можно заключить, что высокотемпературное спекание солеобразных карбидов в смеси с солями элементов I–IV групп Периодической системы является многообещающим методом получения активных углей и сорбционно-активных материалов. Хорошо развитая мезопористая структура получаемых углей в сочетании с заметным объемом микропор позволяет рассчитывать на их успешную работу в процессах жидкофазной адсорбции.

Следует особо подчеркнуть, что для практического использования пригодны, наряду с углеродом, и получае-

Таблица 51

Параметры пористой структуры углерода, получаемого при взаимодействии карбида кальция с хлоридами металлов

Хлорид	Выход (теор.) C, %	V _{мп} , см ³ /г	V _{мс} , см ³ /г	S _{мс} , м ² /г	W ₀ , см ³ /г	E ₀ , кДж/моль
LiCl	—	—	0,23	—	—	—
NaCl	22	0,15	0,43	125	0,15	21,5
KCl	80	0,32	0,83	296	0,32	16,2
MgCl ₂	39	0,11	0,41	115	—	—
AlCl ₃	76	0,02	0,46	127	—	—
SnCl ₂	85	0,27	0,42	94	—	—
PbCl ₂	82	0,39	0,49	111	—	—
ZnCl ₂	73	0,21	0,58	382	0,20	18,6
MnCl ₂	42	0,14	0,41	101	0,15	14,8
CoCl ₂	35	0,16	0,38	95	0,17	18,6
NiCl ₂	30	0,14	0,24	87	0,13	19,2

мые непосредственно при спекании композиции, представляющие собой сочетание С и CaCl_2 . Перспективной областью применения таких композиционных материалов может стать сельское хозяйство. В испытаниях, проведенных ВИЗР (г. Пушкин, Ленинградская обл.) и СКНИИФ (г. Краснодар), эти композиции отлично зарекомендовали себя как сорбенты-детоксиканты почвенных гербицидов.

5.5.2. ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Вышеописанные углеродные адсорбенты, хотя и получены нетрадиционным путем, по принципу формирования пористой структуры не отличаются от известных активных углей и относятся к так называемым губчатым телам, полученных методом «вычитания».

Новую разновидность разработанных нами пористых тел составляют углеродные пористые тела глобулярной структуры. Эти материалы получают методом «сложения» формования или спекания ультрадисперсных порошков различных веществ. В основу технологии производства таких пористых тел положены теоретические работы В. П. Карнаухова и других исследователей по геометрическому моделированию структуры адсорбентов.

По В. П. Карнаухову, глобулярная модель — совокупность одинаковых контактирующих сферических частиц, приблизительно эквивалентная по геометрическим, адсорбционным, механическим и иным свойствам рассматриваемому корпускулярному телу. В этой модели размер пор является сложной функцией размера глобул, плотности их упаковки, расстояния от точек контакта глобул.

Таким образом, рассмотренная модель свидетельствует, что технология получения корпускулярных пористых веществ должна включать стадии создания частиц заданного размера и формы, желательно сферической, а также их упаковки с заданной плотностью. Как правило, подобные задачи решаются в едином технологическом цикле, наиболее ярко представленном в технологии силикагеля. Однако возможен и иной вариант, в котором эти стадии

разделяются и во времени, и в пространстве. Именно такой вариант реализуется в методе получения углеродных сорбентов путем формования технического углерода со связующим.

Технический углерод (сажа) — продукт неполного сгорания углеродсодержащих материалов, состоящий в основном из углерода, который образует частицы практически сферической формы. Этот продукт, хотя и относится к полидисперсным системам, имеет узкое распределение частиц по размерам (в пределах одной марки). Именно сферическая или близкая к ней форма частиц технического углерода и их узкое распределение по размерам являются двумя основополагающими факторами, позволяющими организовать закономерное расположение углеродных частиц в пространстве и прочную связь между ними.

В результате экспериментальной отработки основных стадий формования и отверждения была предложена технология, возможности которой иллюстрируют данные таблицы 52. Из приведенных данных видно, что получаемые продукты сочетают достаточно хорошо развитую пористость с высокой механической прочностью.

Сопоставление порометрических объемов и суммарного объема пористости выявляет их равенство, что указывает на отсутствие пор с радиусом менее 3,0 нм. В образцах полностью отсутствуют макропоры. Параметрические кривые, представленные на рисунке 39, указывают на узкое распределение пор по эквивалентным радиусам, что

Таблица 52

**Характеристики пористости при правильной упаковке
сферических частиц радиусом R**

Упаковка	Координаци-	Пористость, см ³ /см ³	Радиус пор	
			в устье	в полости
Гексагональная плотнейшая	12	0,259	0,155 R	0,225 R
Объемно-центриро- ванная, кубическая	8	0,312	0,225 R	0,291 R
Простая, кубическая	6	0,476	0,414 R	0,732 R
Тетраэдрическая	4	0,660	0,915 R	1,000 R

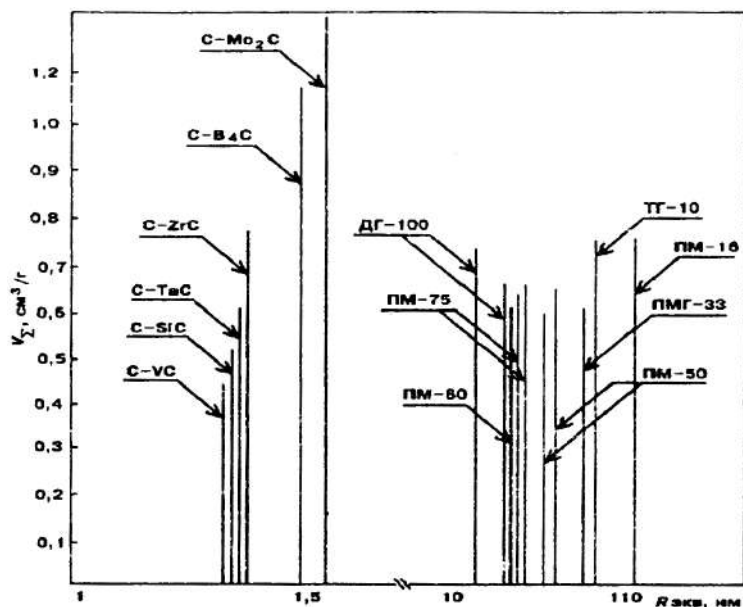


Рис. 39

Диаграмма суммарных объемов и эквивалентных радиусов пор углеродных адсорбентов на основе карбидов (C—VC, C—SiC и т. д.) и технического углерода (ПМ-16, ПМ-33 и т. д.)

свидетельствует о высокой геометрической однородности пористой структуры. Размер пор углеродного продукта корпускулярной структуры зависит от размера частиц исходного технического углерода (табл. 53).

Выявлена определенная корреляция между размерами частиц исходной сажи ($R_{исх}$) и размерами пор формирующейся пористой структуры (R_0), для большинства изученных композиции справедливо соотношение:

$$R_0 = (0,90-0,95)R_{исх} + (0,1-0,2),$$

что находится в соответствии с теоретически ожидаемыми параметрами для упаковки частиц с координационными числами 6 и 4.

Для адсорбентов, полученных путем прессования при прочих равных условиях, отмечена зависимость как объема пор, так их размера от давления прессования и размера

Таблица 53

Физико-химические свойства и параметры пористой структуры углеродного материала, полученного методом экструзии технического углерода со связующим (полиакриламид)

Технический углерод (промышленная марка)	ρ (C ₆ H ₆), г/см ³	δ , г/см ³	W_0 , см ³ /г	$R_{\text{экв}}$, нм	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{\text{ан}}$, см ³ /г	$V_{\text{хес}}$, см ³ /г	$V_{\text{хас}}$, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	Прочность на истирание, %
ТГ-10	1,90	1,01	0,46	100	0,46	0,00	0,43	0,03	10	98
ПМГ-33	1,80	1,01	0,54	43	0,54	0,00	0,54	0,00	26	95
ПМ-75	1,70	0,72	0,74	22	0,74	0,01	0,74	0,00	62	88
ПМ-80Э	1,60	0,71	0,78	19	0,78	0,00	0,78	0,00	70	86
ДГ-100	1,58	0,85	0,54	12	0,54	0,01	0,54	0,00	86	81

исходных частиц. Эмпирически установлено следующее соотношение:

$$R_0 = R_{\text{исх}}(\lg p)^{-0,13},$$

где p — давление прессования, ат.

Из вышеизложенного со всей очевидностью следует, что нетрадиционные решения и подходы в технологии углеродных адсорбентов оказываются весьма плодотворными. Это наглядно и убедительно иллюстрирует рисунок 39, где в координатах $V_{\Sigma}-R_{\text{экв}}$ суммирована приведенная в статье информация. Нетрадиционные решения позволяют получать сорбенты с качественно новой структурой и свойствами, которые в состоянии обеспечить высокую эффективность процессов сорбционной техники.

5.6. СИБУНИТЫ

Сибуниты — это новый класс углеродных материалов, разработанный в Институте катализа СО РАН совместно с отделом ИКСО РАН и КТИТУ СО РАН, перспективный в качестве адсорбентов и носителей катализаторов. Сибу-

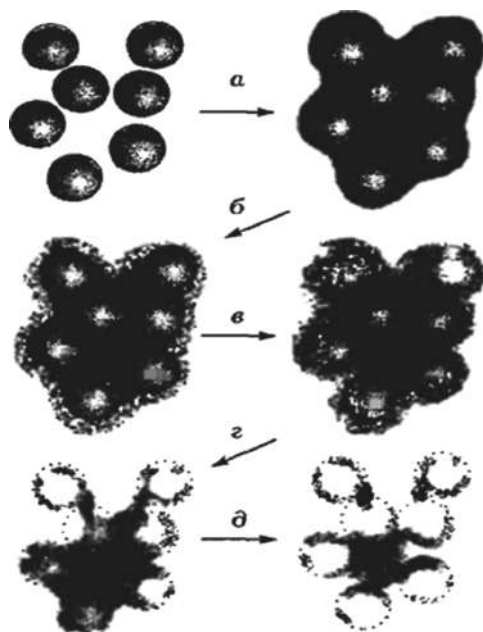


Рис. 40

Схема формирования пористости сибунита путем нанесения пироуглерода на гранулированную сажу (а); б-д — последовательные стадии активации

ниты получают осаждением продуктов пиролиза бутан-пропановой смеси при 800–900°C на гранулированную сажу (технический углерод (ТУ)) в реакторе кипящего слоя с последующей активацией в присутствии CO_2 или паров воды.

Принципиальная схема формирования и активации сибунитов показана на рисунке 40.

Стадию осаждения НПУ на пористые гранулы сажи называют стадией уплотнения (стадия а). В ходе этой стадии пористое пространство исходных гранул сажи может быть заполнено НПУ при желании практически полностью.

Наблюдаемые изменения объема пор описываются уравнением:

$$V_{\Sigma} = V_{\Sigma 0} - \xi Y / p_c,$$

где V_{Σ} и $V_{\Sigma 0}$ — суммарный объем пор в гранулах сибунита и исходных гранулах сажи соответственно, отнесенный к массе исходного ТУ; Y — масса осажденного НПУ в г на исходный ТУ; p_c — плотность НПУ; ξ — доля НПУ, осажденного в объеме гранул (остальное — на внешней поверхности).

Кинетический режим осаждения в реакторе кипящего слоя позволяет распределять ПУ достаточно равномерно по всей поверхности первичных глобул ТУ в виде графенов или кластеров, образовавшихся в газовой фазе.

Изменения текстуры при возрастающей степени обгара β_A показаны на рисунке 40б–д. На начальной стадии активации б образуются преимущественно микропоры размера $\sim 1,2$ нм. Это результат выгорания наиболее дефектных кластеров НПУ, состоящих в среднем из трех графеновых слоев. Но, когда образующиеся поры достигают поверхности частиц ТУ, преимущественно начинает выгорать именно последняя. Этот эффект обусловлен тем, что исходный ТУ получен при 1600–1800°C и имеет более разупорядоченную структуру, чем слои НПУ на их поверхности (рис. 40е). При больших степенях обгара частицы сажи могут выгореть практически полностью с образованием губчатых структур (рис. 40д). На этих стадиях происходит развитие объема пор и удельной поверхности, которые также описываются простыми соотношениями.

Технология синтеза сибунитов позволяет направленное изменять их структурные характеристики практически во всем диапазоне, важном для задач катализа и адсорбции. Так, выбор дисперсности, условий механической обработки и формовки исходной сажи позволяет варьировать размер макропор в диапазоне 10^2 – 10^4 нм, мезопор — в диапазоне 10^1 – 10^2 нм, причем объем мезопор также регулируется количеством осажденного НПУ и степенью активации. В результате удельная поверхность сибунитов может изменяться в диапазоне 1–800 м²/г. Все это позволяет рассматривать сибуниты именно как новый класс пористых углеродных материалов широкого назначения.

5.7.

ОКИСЛЕННЫЙ АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ

Одним из направлений расширения ассортимента активированных углей является воздействие на уже готовый активированный уголь химическими, механическими, физическими средствами. Наиболее распространено использование химического воздействия. Химические средства включают в частности, окисление активированного угля, импрегнирование, микрокапсулирование и т. п.

Окисление углей может быть проведено практически любыми окислителями. Однако следует помнить, что при обработке активного угля или другого углеродного материала окислителями обычно идет несколько параллельных процессов — каталитическое разложение окислителя, окислительно-восстановительное взаимодействие с углем с образованием поверхностных и фазовых окислов, а также частичное разрушение структуры с образованием веществ гуминового характера, которые в дальнейшем могут переходить в раствор.

Реально получение окисленных углей достигается обработкой исходных углей в водных растворах азотной, соляной кислот, гипохлоритом Na и кислородом воздуха. Наиболее подробно и обстоятельно условия получения и применение окисленных углей изложено И. В. Тарковской в монографии «Окисленный уголь».

Наиболее технологически близок к рассматриваемым технологиям классический способ окисления углей воздухом, состоящий в том, что через слой АУ пропускают воздух при температуре 200–400°C. Процесс длится 20–30 ч. В результате получают сорбент с катионообменной емкостью 2–2,5 мг-экв/г и с выходом примерно 35–50%. Уменьшение массы (обгар) угля происходит из-за того, что в этом температурном интервале наряду с поверхностными образуются и фазовые окислы (в основном CO_2).

Единственным окисленным углем (катионообменником), выпускаемым в промышленных масштабах, является сульфуголь.

Технология его получения состоит в том, что каменноугольную крупку подвергают обработке олеумом в суль-

фураторе, который представляет собой шнековый одно-
вальный смеситель. При этом оптимальная температура
сульфирования в зависимости от качества угля колеблет-
ся в пределах 110–140°C, а продолжительность сульфиро-
вания составляет 10 мин. Из шнекового одновального сме-
сителя сульфомасса поступает в репульпатор на отмывку
от кислоты, отделяемый диоксид серы передают в серноки-
слотное производство. В процессе перемешивания в сме-
теле сульфомасса, подвергается измельчению. В сульфора-
торе образуется существенная доля мелкой фракции (мень-
ше 0,3 мм) 10–15%, которая уменьшает выход целевого
продукта, затрудняет дальнейший процесс отмывки и, в
конечном итоге, образует отход — сульфоугольную пыль.

К числу недостатков этого способа получения сульфо-
угля следует отнести также и то, что при этом не пред-
ставляется возможным повысить единичную мощность
технологической линии сульфирования, которая может
достигать 8–10 тыс. т в год по готовому продукту. Это
объясняется тем, что для перемешивания значительной
массы реагентов требуется увеличение геометрических
размеров сульфуратора, что приводит к еще большему из-
мельчению сульфомассы. Инженерным решением по ин-
тенсификации процесса может быть повышение выхода
целевого продукта за счет проведения сульфирования в
движущемся плотном слое во вращающемся в барабанном
грануляторе, а так как процесс сульфирования — экзотер-
мический и происходит со значительным выделением аг-
рессивных газов — оксидов серы, то необходимо обеспе-
чить герметичность барабанного гранулятора, что дости-
гается путем его оборудования герметичным загрузочным
устройством. При продолжительности сульфирования ме-
нее 3 мин сульфирование не завершается полностью, о чем
свидетельствует пониженная динамическая обменная ем-
кость (ДОЕ) сульфоугля, а процесс сульфирования продол-
жительностью более 5 мин — вести нецелесообразно, так
как сульфирование уже завершено, о чем свидетельствует
неизменность ДОЕ. В соответствии с ГОСТ 5696-74 пока-
затели качества сульфоугля должны соответствовать нор-
мам и требованиям, указанным в таблице 54.

Таблица 54

Показатели качества сульфогля

Наименование показателя	Норма для марки		Метод испытания
	СК 21 6216 0100	СМ ОКП 21 6216 0200	
1) Динамическая обменная емкость с заданным расходом регенерирующего вещества, мг·моль/дм ³ , не менее	240	290	По ГОСТ 20255.2
2) Гранулометрический состав, %, массовая доля зерен размером:			По ГОСТ 10900
св. 1,25 мм, не менее	10	—	
св. 0,7 мм, не более	—	15	
менее 0,25 мм, не более	5	5	
3) Массовая доля влаги, %	35±5	35±5	По ГОСТ 5696-74
4) Способность к пептизации	Фильтрат не должен давать мути и окрашиваться		По ГОСТ 5696-74

Еще в 1960-е гг. в Институте физической химии АН УССР было предложено применять для удаления следов примесей многих металлов (главным образом многозарядных) комплексообразующий катионообменник — окисленный уголь. Строение его поверхности обеспечивает возможность образования прочных поверхностных комплексов и высокую ионообменную селективность. Было обнаружено, что окисленные угли в определенных условиях могут полностью извлекать микро-, нано- и пикограммовые количества отдельных элементов из весьма концентрированных 100–300 г/дм³ растворов ряда неорганических гидроксидов и солей. Установление этих фактов, разработка теоретических основ ионообменной избирательности, путей управления ею, условий, повышающих селективность разделения, позволили широко использовать окисленные

угли для глубокой очистки различных препаратов. Были разработаны методики и технологии получения многих особо чистых препаратов. Среди них такие продукты, как дигидрофосфаты щелочных металлов — исходное сырье для получения особо чистых метафосфатов, необходимых в производстве специальных стекол; молибдаты и вольфраматы аммония, соли редкоземельных элементов — исходные вещества для получения пьезо- и сегнетоэлектриков; гидроксид лития, карбонаты натрия, соли кальция и стронция, фториды различных металлов — исходные вещества для получения монокристаллов; карбонат аммония, хлорид кальция, сульфат цинка — исходные вещества, необходимые для производства катодолюминофоров и др. Ряд названных и других препаратов получается с использованием очистки на окисленных углях и в промышленном масштабе.

ЧАСТЬ II

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
СОРБЕНТЫ



ГЛАВА 6

СИЛИКАГЕЛИ

Одним из наиболее распространенных в промышленной практике минеральных адсорбентов является силикагель, который обладает хорошо развитой пористостью.

По внешнему виду силикагель представляет собой твердые зерна: прозрачные или матовые, бесцветные или светло-коричневые.

Силикагель выпускается в виде шариков, таблеток или кусочков неправильной формы, с зернами размером в пределах 0,1–7,0 мм.

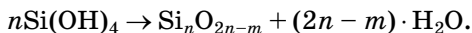
В зависимости от аппаратного оформления можно рекомендовать следующий гранулометрический состав силикагеля:

- 0,1–0,25 мм — для процессов с кипящим слоем адсорбента;
- 0,50–2,0 мм — для жидкофазных процессов и процессов с движущимся слоем адсорбента;
- 2,0–7,0 мм — для процессов в газовой фазе со стационарным слоем адсорбента.

Силикагели получают на основе двуокиси кремния, которая, как известно, существует в кристаллической (кварц, тридимит, кристобалит) и аморфной формах.

Силикагель по своей химической природе является гидратированным аморфным кремнеземом ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Гидратированный аморфный кремнезем — реакционно-способное соединение переменного состава, превращения его протекают по механизму поликонденсации:



Процесс поликонденсации приводит к образованию частиц коллоидных размеров, причем эти частицы имеют форму, близкую к сферической, и размер в пределах 20–200 Å (при специальных методах обработки могут быть получены частицы и значительно больших размеров).

При высушивании гидрогеля кремневой кислоты структурная сетка из связанных между собой сферических частиц сохраняется. В результате увеличения числа частиц и возникновения прочных связей между ними образуется жесткий кремнекислородный каркас. Поры этого каркаса рассматриваются как зазоры между частицами. Основные характеристики пористой структуры определяются размером частиц и плотностью их упаковки. На химические и адсорбционные свойства силикагеля в значительной мере оказывает влияние наличие группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$. OH-группы занимают в основном вершины тетраэдров, выходящие на поверхность скелета силикагеля.

Силикагель — один из самых первых минеральных синтетических адсорбентов, нашедших широкое применение в промышленной практике. Несмотря на то, что в последние годы бурно развиваются адсорбционные процессы с использованием уникальных кристаллических сорбентов — цеолитов, силикагель не потерял своего промышленного значения. Более того, ожидается существенный рост спроса на силикагели.

Основные преимущества силикагелей:

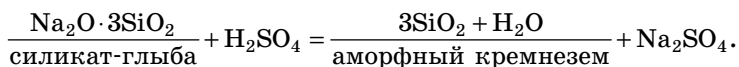
- низкая температура, требуемая для регенерации (110–200°C) и, как следствие, более низкие энергозатраты, чем при регенерации других промышленных минеральных сорбентов (окись алюминия, цеолиты);
- возможность синтеза силикагелей в широком интервале заданных структурных характеристик при использовании достаточно простых технологических приемов;

- низкая себестоимость при крупнотоннажном промышленном производстве;
- высокая механическая прочность по отношению к истиранию и раздавливанию.

6.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКАГЕЛЕЙ

Известны различные методы получения силикагелей: осаждением аморфного кремнезема из силикатов щелочных металлов минеральными кислотами; смешением силикатов щелочных металлов с легко гидролизующимися солями; гидролизом галогеновых соединений кремния. Однако практически все промышленное производство силикагелей в мире основано на первом из этих методов.

Кремнийсодержащим сырьем при получении силикагеля является твердый силикат натрия (силикат-глыба), а в качестве минеральной кислоты используется, как правило, наиболее дешевая серная кислота:



Промышленное производство силикагелей осуществляется по двум принципиально различным направлениям: производство кускового и производство гранулированного (шарикового) силикагеля. В производстве кускового силикагеля гелеобразующие растворы сравнительно низких концентраций сливают в таких отношениях, чтобы полученный золь имел кислую реакцию и не застудневал в короткое время. Такой золь тщательно гомогенизируют и оставляют в покое до образования геля. Гель разрезают на куски и в кусках промывают, а затем сушат, размалывают и рассеивают на нужные фракции.

Широкое распространение получили гранулированные силикагели. Принципиальная технологическая схема этого производства показана на рисунке 41.

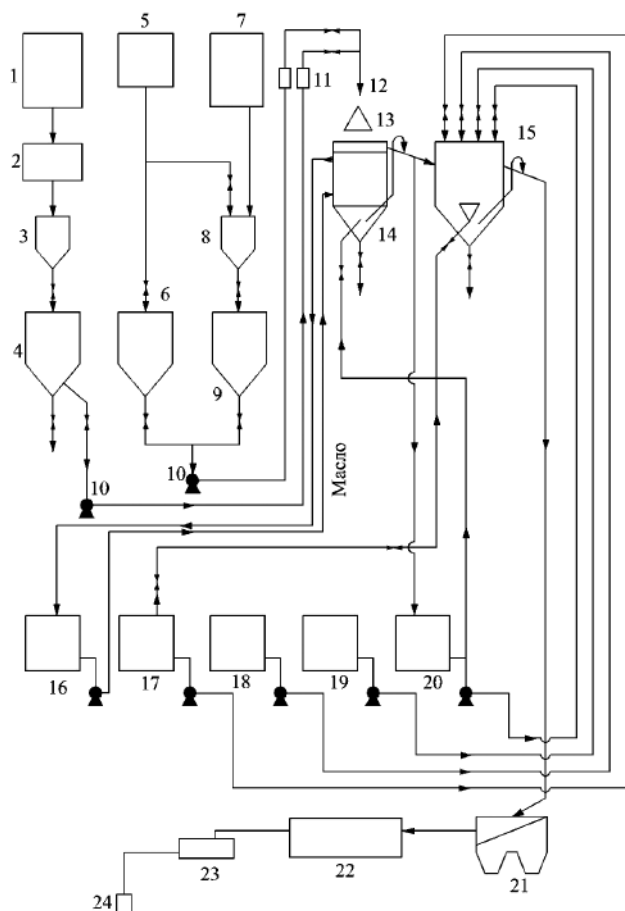


Рис. 41

Схема получения гранулированных силикагелей:

1 — склад силикат-глыб; 2 — дробилка; 3 — автоклав для разварки силикат-глыбы; 4 — емкость для жидкого стекла; 5 — емкость для концентрированной серной кислоты; 6 — емкость для раствора серной кислоты; 7 — склад тригидрата окиси алюминия; 8 — реактор для получения сернокислого алюминия; 9 — емкость для раствора сернокислого алюминия; 10 — насосы; 11 — ротаметры; 12 — смеситель; 13 — формовочный конус; 14 — формовочная колонна; 15 — колонна для мокрой обработки; 16 — сборник масла; 17 — сборник синерезисной жидкости; 18 — сборник для активирующего раствора; 19 — сборник для промывной воды; 20 — сборник для транспортной воды; 21 — сепаратор; 22 — сушильный агрегат; 23 — классификатор; 24 — узел затаривания силикагеля.

Силикатная глыба из склада 1 подается на измельчение в щековые дробилки 2, а затем в автоклаве 3 растворяется в горячей воде под избыточным давлением $(4-6) \times 10^5$ Па ($4-6$ кгс/см²) при 130–140°C. Концентрированный раствор силиката натрия (жидкого стекла) разводится в емкости 4 до заданной концентрации. Аморфный кремнезем из жидкого стекла осаждается серной кислотой или подкисленным раствором сернокислого алюминия. Во втором случае (при производстве гранулированного силикагеля КСМ) в гель в качестве упрочающей добавки вводится 4–10% Al_2O_3 . Для приготовления кислого раствора концентрированная серная кислота из резервуара 5 подается в емкость 6 для разбавления до заданной концентрации или в реактор 8 для растворения тригидрата окиси алюминия, который дозируется в реактор 8 из бункера 7.

Концентрированный раствор сернокислого алюминия разбавляется в емкости 9 до заданной концентрации. Жидкое стекло и серная кислота или сернокислый алюминий (так называемые рабочие растворы) насосами 10 через ротаметры 11 точно дозируются в смеситель 12, в котором образуется золя кремневой кислоты. Длительность жизни золя до коагуляции составляет 4–10 с, что достигается подбором условий его получения (концентрация рабочих растворов, их температура и соотношение). Струя золя из смесителя попадает на формовочный конус с желобками 13, изготавливаемый обычно из органического стекла или фторопласта. Тонкие струйки золя с конуса 13 падают на поверхность масла в формовочной колонне 14 и разбиваются на капли. Капли золя коагулируют в слое масла и под действием поверхностного натяжения принимают форму, близкую к сферической.

Образовавшийся шариковый гидрогель выносится из формовочной колонны потоком транспортной жидкости, подаваемой из емкости 20. Гель по наклонному перфорированному лотку транспортируется в колонну для так называемых мокрых обработок 15, а отделяющаяся на лотке транспортная жидкость возвращается в емкость 20. В колонне 15 протекают следующие стадии процесса: созревание (синерезис), активация и промывка. При созревании через гидрогель из емкости 17 прокачивается си-

нерезисный (маточный) раствор, который представляет собой 5–6% -ный раствор сульфата натрия. Длительность этой операции, а также температура и pH циркулирующего раствора строго регламентируются. Затем шариковый гидрогель «активируют» — обрабатывают его слабым раствором серной кислоты с целью удаления катионов металлов, в первую очередь натрия. Активирующий раствор готовится в емкости 18, забирается оттуда насосом и прокачивается через гель в колонне 15. Завершающей операцией «мокрых обработок» является промывка геля водой для удаления сульфата натрия и серной кислоты.

Операции «мокрых обработок» осуществляются по полунепрерывной схеме, для чего на установке используется одновременно несколько колонн, чаще всего 10–12. Примерное распределение колонн: формовка геля — 1; синерезис — 4; активация — 2; промывка — 3; выгрузка геля — 1; резерв — 1. Через строго заданное время (длительность цикла) осуществляют переключение потоков в колоннах; обычно это время составляет 4–6 ч. Прошедший «мокрые обработки» шариковый гель выгружается из колонны 15 транспортной водой, в сепараторе 21 эта вода отделяется от шарикового геля, который поступает на сушку. Для сушки используются ленточные или шахтные сушилки 22, процесс проводят при 130–170°C в атмосфере влажного воздуха. Сухой силикагель рассеивается на фракции 23 и затаривается в бидоны или крафт-мешки 24.

По описанной выше технологии получают шариковый силикагель с зернами размером 1,0–5,0 мм. Продукты такого фракционного состава удовлетворяют требованиям процессов со стационарным слоем адсорбента. Существует возможность регулировать фракционный состав и получать более узкие фракции шарикового силикагеля (например, 1,0–2,5; 2,0–4,0 или 3,0–5,0 мм). Это может достигаться за счет изменения числа желобков на конусе, высоты его расположения над формовочной колонной или вязкости масла в колонне.

Описанный выше технологический процесс получения гранулированных силикагелей позволяет в довольно широких пределах регулировать их пористость.

Силикагели имеют корпускулярное строение: их поры образованы промежутками между элементарными частицами. Эти частицы в случае силикагеля имеют сферическую форму — форму глобул. Свойства глобулярных структур определяются размером их частиц и средним числом касаний, приходящихся на каждую частицу. Мелкие частицы при плотной упаковке образуют структуру мелкопористых силикагелей, крупные частицы при рыхлой упаковке — структуру крупнопористых силикагелей.

В связи с этим косвенной характеристикой структуры силикагелей является насыпная плотность: у крупнопористых силикагелей она равна $0,4\text{--}0,5\text{ г/см}^3$, у мелкопористых — $0,7\text{--}0,8\text{ г/см}^3$. Для мелкопористых силикагелей кажущаяся плотность составляет $1,1\text{ г/см}^3$, истинная плотность — $2,25\text{ г/см}^3$. Мелкопористая структура механически более прочная, чем крупнопористая. Показатель прочности, определенный по устойчивости к истиранию во вращающемся барабане со стальными мелющими телами, для крупнопористых силикагелей находится в пределах $60\text{--}85\%$, а для мелкопористых — $85\text{--}95\%$.

В промышленной практике регулирование параметров структуры осуществляется двумя основными методами: изменением условий созревания гидрогеля (увеличение общего объема и размера пор силикагелей достигается повышением температуры, длительности синерезиса и pH среды) и изменением условий промывки (при повышении температуры промывочной воды и увеличении ее жесткости, т. е. содержания в ней солей щелочноземельных металлов, растет общий объем и размер пор силикагеля). Структурные характеристики силикагелей обычно изменяют в следующих пределах:

- объем пор — $0,3\text{--}1,2\text{ см}^3/\text{г}$;
- удельная поверхность — $300\text{--}750\text{ м}^2/\text{г}$;
- средний радиус пор — $10\text{--}70\text{ \AA}$;
- насыпная плотность — $0,4\text{--}0,9\text{ г/см}^3$.

Дополнительные возможности регулирования пористой структуры представляются при замене воды в отмытом гидрогеле различными органическими веществами и при гидротермальной обработке силикагелей.

В первом случае удается получить продукт с общим объемом пор до $2,0\text{--}2,5\text{ см}^3/\text{г}$ и развитой поверхностью, причем насыпная плотность силикагеля может быть снижена до $0,08\text{--}0,10\text{ г}/\text{см}^3$. Такой продукт изготавливается промышленностью под названием аэросил и используется в качестве изоляционного материала.

Гидротермальной обработке в автоклавах при избыточных давлениях водяного пара до $3 \cdot 10^7\text{ Па}$ ($300\text{ кгс}/\text{см}^2$) могут подвергаться как гидрогели, так и сухие силикагели. Такая обработка позволяет получать силикагели удельной поверхностью до $5\text{ м}^2/\text{г}$ и средним радиусом пор несколько тысяч ангстрем. Полученные таким образом силикагели эффективно используются в качестве адсорбентов для хроматографического разделения, а также как носители катализаторов. Аналогичного эффекта можно добиться, прокаливая силикагель в среде водяного пара при температурах выше 650°C .

Силикагели разрушаются под действием капельной влаги. Существуют методы получения водостойких сортов силикагелей. Однако водостойкие силикагели обладают пониженной влагоемкостью, а технология их изготовления сложнее, поэтому только обычные силикагели выпускаются промышленностью в крупнотоннажном масштабе. Чтобы предотвратить разрушение силикагелей при эксплуатации в тех случаях, когда возможно проникание в адсорбер капельной влаги, в небольшом защитном слое используют другие водостойкие типы промышленных адсорбентов, например активную окись алюминия.

6.2. ТИПЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ

В настоящее время в РФ производятся следующие силикагели: кусковые и гранулированные силикагели (ГОСТ 3956-76); силикагель-индикатор (ГОСТ 8984-75).

Силикагели по ГОСТ 3956-75 представляют собой твердые стекловидные прозрачные или матовые зерна насыпной плотностью в пределах $0,4\text{--}0,9\text{ г}/\text{см}^3$. В зависимости

от формы зерна они делятся на две модификации: кусковой силикагель (зерна неправильной формы) и гранулированный силикагель (зерна сферической или овальной формы). В зависимости от характера пористой структуры кусковые и гранулированные силикагели делятся на крупно- и мелкопористые. Первые из них характеризуются средним радиусом пор $\approx 50 \text{ \AA}$, а вторые — $10\text{--}15 \text{ \AA}$. Промежуточную структуру составляют среднепористые силикагели. В зависимости от размера зерна каждый вид кускового силикагеля подразделяется на 4 марки (2,7–7,0; 1,5–3,5; 0,25–2,0 и 0,2–0,5 мм), а каждый вид гранулированного силикагеля — на 2 марки (2,7–7,0 и 1,0–3,5 мм). Гранулированные мелкопористые силикагели содержат в своем составе в качестве упрочняющей добавки 4–10% окиси алюминия.

Силикагели в зависимости от гранулометрического состава и характера пористости обозначают тремя буквами: первая буква характеризует размер гранул, последняя — размер пор. Так, крупный силикагель мелкопористый обозначают КСМ, мелкий силикагель среднепористый — МСС, мелкий силикагель мелкопористый МСМ. Средние фракции силикагелей называют «шихтой» и соответственно обозначают: ШСК, ШСС или ШСМ.

Индикаторный силикагель (ГОСТ 8984-75) представляет собой мелкопористый силикагель типа ШСМ, пропитанный солями кобальта. В зависимости от влажности среды он изменяет цвет от светло-голубого до розового.

Набор шариковых силикагелей разной пористой структуры состоит из восьми марок силикагелей с зернами размером от 1,5 до 5 мм, различающихся величиной среднего радиуса пор в пределах от 10 до 100 \AA (табл. 55).

При использовании этого набора исследователь должен иметь в виду, что все силикагели, кроме КСМ № 6с, в процессе изготовления прокаливались при $550\text{--}600^\circ\text{C}$, в результате чего их гидрофильность понижена. Поэтому целесообразно проводить на них работы по осушке газов и жидкостей. Для этих целей, а также при необходимости

Таблица 55

**Набор шариковых силикагелей
для исследования
по адсорбции, хроматографии и катализу**

Тип силикагеля	Марка силикагеля	Насынная плотность, г/см ³	Характеристика пористой структуры		
			суммарный объем пор, см ³ /г	удельная поверхность, м ² /г	средний радиус пор, А
Крупно- пористый	КСК № 1	0,42	1,10	300	80–100
	КСК № 2	0,38–0,45	1,05–1,25	300–350	60–75
	КСК № 2,5	0,44–0,49	0,90–1,10	30–450	45–58
Средне- пористый	КСС № 3	0,50–0,55	0,76–0,85	500–600	26–35
	КСС № 4	0,56–0,65	0,61–0,75	550–650	18–25
Мелко- пористый	КСМ № 5	0,65–0,75	0,46–0,60	580–680	15–20
	КСМ № 6п	0,8	0,25–0,45	400–550	10–14
	КСМ № 6с	0,8	0,25–0,38	600–750	8–12

тонкой осушки вещества для подготовки к анализу должен использоваться только силикагель КСМ № 6с.

Теплоемкость силикагелей составляет 0,92 кДж/(кг·К) [0,22 ккал/(кг·°С)], теплопроводность при 30°С — 0,11 кДж/(м·ч·К) [0,17 ккал/(м·ч·°С)]. Теплота адсорбции паров воды на силикагелях равна в среднем 2650 кДж/кг воды (630 ккал/кг).

Изменение адсорбционных свойств силикагелей может быть достигнуто в результате химического модифицирования его поверхности — введения в состав силикагеля amino-, сульфо- и нитрильных групп, атомов фтора, алкильных и алкенильных радикалов. Модифицирование позволяет получить силикагели с качественно новыми

свойствами. Например, хемосорбция насыщенных при комнатной температуре паров олефиносиланов на поверхности аэросила привела к синтезу наполнителя полимеров с повышенными термохимическими и механическими свойствами; эти качества система приобрела в результате химического взаимодействия между олефинсодержащими группами модифицированных кремнеземов и макромолекулами полимеров.

Заменой гидроксильных радикалов на атомы водорода удалось получить водородный силикагель — гидридполисилоксан. Адсорбция на этом адсорбенте не сопровождается образованием водородной связи, вследствие чего он гидрофобен. В то же время адсорбция органических паров на гидридполисилоксане происходит в тех же количествах, что и на гидроксيليrowанном силикагеле той же пористой структуры. Сочетание таких свойств, как гидрофобность, негорючесть и достаточно высокая адсорбционная емкость по органическим парам, позволяет рассматривать водородный силикагель как перспективный адсорбент для целей рекуперации и обезвреживания газовых выбросов.

6.3. АКТИВНАЯ ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ

Другим типом неорганических адсорбентов, широко применяемых в технике для осушки различных сред и для других целей, является активная окись алюминия и алюмогели.

Рост потребности в активной окиси алюминия обусловлен развитием таких процессов нефтепереработки, как риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг (в которых используются катализаторы, содержащие 80–99% окиси алюминия), а также широким применением ее в процессах адсорбции. Достоинства окиси алюминия (термодинамическая стабильность, относительная легкость получения, а также доступность сырья и др.) обеспечивают возможность широкого применения ее наряду с такими адсорбентами, как силикагели и цеолиты.

Окись алюминия получают прокаливанием гидроокисей алюминия: тригидратов (гиббсита, байерита, нордстрандита) и моногидратов (diaspora, окристаллизованного бемита и гелеобразного бемита, так называемого псевдобемита). Термическая обработка гидроокисей алюминия приводит к образованию различных форм окиси алюминия. Структура окиси алюминия зависит от типа исходной гидроокиси, остаточного содержания воды, наличия окислов щелочных и щелочноземельных металлов, а также от условий термической обработки.

Различают следующие группы:

- низкотемпературные окиси алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), в которых $0 < n < 0,6$; при температурах не выше 600°C получают так называемые γ -, а также ρ -, χ - и η -окиси алюминия;
- высокотемпературные окиси алюминия (почти безводные), получаемые при температуре $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ — δ -окиси алюминия, а также группу χ - и θ -окиси алюминия;
- при температурах 1000°C и выше получают инертную α -окись алюминия (корунд).

Промышленные сорта активной окиси алюминия содержат обычно $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, реже $\chi - \text{Al}_2\text{O}_3$. Эти модификации являются разновидностями дефектной шпинельной структуры, стабилизированной небольшим количеством воды. Первичные кристаллические частицы размером $30\text{--}80 \text{ \AA}$ упакованы так, что поры, образуемые ими, имеют либо щелевидную, либо бутылкообразную форму. $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ получают прокаливанием гиббсита и бемита (псевдобемита), а $\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$ — прокаливанием байерита.

Многообразие областей применения активной окиси алюминия определяет необходимость производства широкой гаммы ее сортов. Основные области применения активной окиси алюминия — адсорбента показаны ниже.

1. Адсорбционная осушка газов. Высокая активность окиси алюминия при взаимодействии с полярными адсорбатами (прежде всего, парами воды) обеспечивает глубокую осушку газов до точки росы (-60°C) и ниже. В производстве жидкого кислорода весьма существенна также

способность окиси алюминия интенсифицировать конденсацию непредельных углеводородов, образующихся при крекинге компрессорных масел. Возможность многократной высокотемпературной регенерации путем выжига коксовых отложений обеспечивает долговременную работу адсорбента.

Важной положительной особенностью окиси алюминия является ее водостойкость. Именно этот показатель часто предопределяет выбор окиси алюминия в качестве адсорбента для осушки и переработки сред, в которых присутствует капельная влага.

2. Адсорбционная очистка масел, прежде всего трансформаторных. Амфотерный характер окиси алюминия делает ее эффективным адсорбентом кислот — продуктов окисления масел, накопление которых снижает диэлектрические свойства масла.

3. Применение в статических адсорбционных системах. Активная окись алюминия находит применение как эффективный осушитель при консервации приборов и оборудования, а также для таких систем, как дыхательные клапаны цистерн, трансформаторы и т. д.

4. Адсорбционная очистка газовых и жидкостных потоков от соединений, содержащих фторионы. Способность окиси алюминия хемосорбировать фторионы используется для очистки вод с повышенным содержанием фтора, улавливания паров HF из газов суперфосфатных и электролизных производств и т. д.

Очевидно, что такое разнообразие типов адсорбционных процессов требует производства адсорбентов, различающихся по ряду параметров.

Химический состав активной окиси алюминия (адсорбента) обычно жестко не регламентируется. Такие примеси, как окись кремния, обычно не изменяют характеристик продукта, даже если их содержание составляет несколько процентов. Наличие железа ухудшает товарный вид продукта, и потому его содержание обычно невелико (менее 0,2%). Существенное значение имеет содержание солей натрия: присутствие щелочи понижает термическую стабильность адсорбентов и кислотность их поверхности

(последнее отражается на качестве адсорбента, применяемого при осушке воздуха и очистке его от непредельных углеводородов в производстве жидкого кислорода).

В мировой практике отмечается тенденция к переходу на сферическую грануляцию активной окиси алюминия. Рекомендуемый размер гранул адсорбента непосредственно связан с линейной скоростью потока в аппарате. Если адсорбент работает при высоком давлении и небольших линейных скоростях, изменение диаметра гранул не оказывает существенного влияния на потерю напора; в этом случае обычно применяются гранулы диаметром 2–4 мм. Для систем, работающих при невысоком давлении и значительных линейных скоростях, рекомендуются гранулы диаметром 6 мм и более.

Для глубокой осушки технологических потоков обычно применяют мелкопористую окись алюминия удельной поверхностью 350–400 м²/г. В этих системах активность адсорбента пропорциональна удельной поверхности. Развитие переходных пор 0,1–0,2 см³/г вполне достаточно, чтобы обеспечить интенсивный транспорт адсорбата внутрь гранул окиси алюминия.

Наличие крупных пор (радиус сотни и тысячи ангстрем) весьма полезно в адсорбентах, используемых для очистки и осушки масел. В системах статической адсорбции оптимальный радиус пор выбирается в соответствии с заданной равновесной относительной концентрацией адсорбтива в окружающей среде.

Помимо соображений эффективности работы адсорбента приходится учитывать и такой фактор, как низкая устойчивость тонкопористой окиси алюминия к капельной влаге. Увеличение водостойкости окиси алюминия достигается обычно за счет создания бидисперсной пористой структуры, в которой представлены крупные поры размером не менее 500 Å.

Некоторые характеристики отечественных типов окиси алюминия, известных на мировом рынке, приведены в таблице 56. Как видно из таблицы, все выпускаемые промышленностью сорта представляют собой гранулы цилиндрической формы удельной поверхностью около 200 м²/г.

Таблица 56

**Некоторые характеристики отечественной активной окиси алюминия
(гранулы цилиндрической формы)**

Марка (сорт)	ГОСТ (ТУ)	Размер гранул, мм	Насыпная плотность, г/л	Удельная поверх- ность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Преобла- дающий радиус пор, А	Содержание примесей, % (масс.) не более		
							Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂
A-1	ГОСТ 8136-56	$d = 4-6,$ $l = 5-25$	400-550	180-220	0,8-1,0	70 и 3000	0,1	—	—
A-2	ГОСТ 8136-56	$d = 4-6,$ $l = 5-25$	550-750	—	—	—	0,1	—	—
A-15	ГОСТ 8136-56	$d = 2,6-3,0,$ $l = 3-7$	600±50	200	0,7	60-100	0,02	0,03	—
A-64	ГОСТ 8136-56	$d = 1,5-2,0,$ $l = 3-7$	600±50	200	0,7	60-100	0,02	0,02	—
A	ТУ 38-101-190-71	$d = 4,5,$ $l = 3,5$	610-630	200-170	—	—	0,15-0,20	0,1	1,0-1,5
B	ТУ 38-101-190-71	$d = 2,8,$ $l = 3,5$	610-630	200-170	—	—	0,35-0,45	0,3-0,4	0,03- 0,15
АС-64	ВТУ 1-42-66	$d = 4-5,$ $l = 4-7$	600-700	200	0,6	—	0,02	0,1	1,0

Примечание. * Показатели, характеризующие пористую структуру в действующих ГОСТ (ТУ) не нормированы. Приводятся результаты измерений ряда образцов.

Таблица 57

Характеристика ряда марок активной окиси алюминия, выпускаемой за рубежом

Фирма	Марка	Форма и размер гранул, мм	Насыпная плотность, г/л	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Преобладающий размер пор, Å	Содержание примесей, % (масс) не более			Назначение продукта
							Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	
Гудри Хоппе, ФРГ	H0401	Цилиндры: 1,6; 2,4; 3,2; 4,0; 2,8	900	200	0,42	85	—	0,4	0,05	Носитель катали- заторов
	H0415		800	160	0,45	110	—	0,7	0,05	
	H0416		880	300	0,44	60	—	0,6	0,05	
	H0417		830	300	0,47	60	—	0,1	0,05	Адсорбент, носитель катали- заторов
БАСФ, ФРГ	H0403	Цилиндры: 2,0-4,0; 3,7-7,0	816- 840	300- 350	0,5- 0,65	—	—	0,5	0,05	Осушитель
	A	Цилиндры, кольца, шарики: 3-10; 1-20	500- 800	200- 300	0,4- 1,0	—	0,1	0,1	0,1	Катали- затор и носи- тель ката- лизаторов

Продолжение табл. 57

Фирма	Марка	Форма и размер гранул, мм	Насыпная плотность, г/л	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Преобладающий размер пор, Å	Содержание примесей, % (масс) не более			Назначение продукта
							Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	
Пешине- Сент- Гобэн, Франция	GCS-300	Цилиндры: 1,2–2,0	700	300	0,55	75	0,01	0,02	0,02	Носитель
	GDS-300	Цилиндры: 1,2–2,0	700	300	0,55	75	0,045	0,09	0,15	
	SCM-250	Шарики: 2–6	650	250	0,67	110	0,025	0,06	0,02	
Харшоу, США	Al-0104T	Таблетки: 3,2	815	90	0,28– 0,33	70	—	—	—	Осушитель газов и жид- костей, ката- лизатор, носи- тель, средство для обесфтори- вания алки- латов, нейтра- лизаций сма- зочных масел
	Al-04104T		815	190	0,42– 0,51	50	—	—	—	

Продолжение табл. 57

Фирма	Марка	Форма и размер гранул, мм	Насыпная плотность, г/л	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Преобладающий размер пор, Å	Содержание примесей, % (масс) не более			Назначение продукта
							Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	
Кайзер Алюминум, США	KA-201	Шарики: 0,6-6,0	720	380	0,51	50	0,02	0,3	0,2 TiO ₂ -0,02 Cl-0,001	Осушитель, носитель
							0,02	0,5	0,1 TiO ₂ -0,02	Осушитель газов и жид- костей, носи- тель катали- заторов
Алкоа, США	F-1, F-3, F-7	Гранулы: 7-12	830	210	—	—	0,08	0,9	0,09	Осушитель
		Порошок: 0,05	875	210	—	—				Осушитель, носитель ката- лизатора, ката- лизатор
		Гранулы: 2,4-6,0								

Продолжение табл. 57

Фирма	Марка	Форма и размер гранул, мм	Насыпная плотность, г/л	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Преобладающий размер пор, Å	Содержание примесей, % (масс) не более			Назначение продукта
							Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	
Алкоа, США	Р-20, Р-21	Гранулы: 0,17–0,075	1080	210	—	—	0,08	0,9	0,09	Насадка при хроматографии
	Н-151	Шарики: 3,0–6,0	810	390	—	—	0,13	1,6	2,2	Осушитель (под высоким давлением)

Основным типом адсорбента является окись алюминия типа А-1, хотя применение такого адсорбента для осушки технологических потоков недостаточно эффективно; ее удельная поверхность, также как и других сортов, не превышает $200 \text{ м}^2/\text{г}$.

В ближайшие годы в промышленности должны быть реализованы технологические схемы, позволяющие производить широкий набор сортов активной окиси алюминия включая гранулы сферической и кольцевой форм. В этот ассортимент войдут сорта продукта удельной поверхностью 200, 300 и $400 \text{ м}^3/\text{г}$, обладающего как монодисперсной, так и бидисперсной пористой структурой.

В таблице 57 приводятся данные о ряде сортов окиси алюминия, известных на мировом рынке.

6.3.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

Все технологические схемы, реализованные в настоящее время отечественной промышленностью, основаны на получении гидроокиси алюминия требуемого химического и фазового состава путем переосаждения гидрата глинозема. Схема такого процесса включает растворение гидрата глинозема в кислотах (серной, азотной) или в щелочи (едком натре) с последующим гидролизом при нейтрализации соответственно основанием или кислотой. Процесс переосаждения гидроокиси алюминия связан с большими затратами кислот или оснований ($2\text{--}4 \text{ т/т}$ окиси алюминия), которые практически не регенерируются. Исключение составляет нитратная технология (растворение гидрата глинозема в азотной кислоте и нейтрализации аммиаком), которая в случае привязки к заводу, имеющему комплекс производства аммиачной селитры, позволяет практически полностью использовать затраченные реагенты.

В производстве ряда типов адсорбентов целесообразно использовать схемы, основанные на формировании смесей переосажденной гидроокиси алюминия (или других связующих) и гидрата глинозема, что существенно удешевит адсорбенты без ухудшения их качества. Это направ-

ление должно стать основным в производстве рядовых сортов осушителей.

Иногда окись алюминия готовят в шариковой форме, и тогда технология ее приготовления напоминает технологию приготовления шариковых силикагелей. В качестве исходного сырья применяют гидроокись алюминия, которую отмывают от примесей. После добавки к сырью 0,15–0,20 моль соляной кислоты на 1 моль Al_2O_3 образуется однородная пластичная и подвижная пульпа. Формование шариков происходит после прохождения пульпы через фильеры и свободного падения в слое керосина. Затем образовавшиеся капли проходят через слой аммиачного раствора, где происходит нейтрализация основной соли алюминия и закрепление полимерной структуры адсорбента. В шарике остается хлористый алюминий (0,2 моль на 1 моль Al_2O_3). Его удаляют при прокаливании шариков. В качестве примесей шариковая окись алюминия, изготавливаемая в РФ, Японии, Франции, содержит 0,1–0,6% (масс.) Na_2O ; 0,1–1,0% SiO_2 ; 0,1–0,4% Fe_2O_3 . Средний диаметр частиц 3–4 мм, насыпная плотность 0,6–0,9 г/см³, суммарный объем пор 0,4–0,7 см³/г, средний радиус пор 30–40 Å.

Стадии формования гранул, сушки и прокаливании являются общими для любых схем производства активной окиси алюминия. Технология и аппаратное оформление этих стадий процесса должны быть существенно изменены. Применяемая в настоящее время многостадийная и трудоемкая технология подготовки массы, механического формования, конвективной сушки нуждается в коренном усовершенствовании.

Одним из возможных решений комплекса задач по созданию аппаратно-технологического оформления этих стадий процесса является разработанная в последние годы технология производства гаммы сортов активной окиси алюминия «Сфераль». Единая технологическая линия включает непрерывно действующие узлы жидкостного формования, безградиентной инфракрасной сушки, интенсивного прокаливании и аэродинамической сепарации сферических гранул. Схема рассчитана на выпуск широ-

кого ряда сортов продукта, различающегося формой и размером гранул (от 0,5 до 4 мм) и пористой структурой. Регулирование пористой структуры (удельной поверхности, суммарного объема и распределения пор по эффективным радиусам) осуществляется путем введения в жидкотекучие формуемые массы добавок порошков гидроокисей алюминия или малых добавок органических веществ (спиртов, кислот, аминов, полимеров и т. д.).

6.4. ЦЕОЛИТЫ

Сравнительно новый тип промышленных адсорбентов-цеолитов может быть разделен на две категории: природные цеолиты и синтетические цеолиты.

6.4.1. ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ

Цеолиты — алюмосиликаты, содержащие в своем составе окислы щелочных и щелочноземельных металлов, отличающиеся строго регулярной структурой пор, которые в обычных температурных условиях заполнены молекулами воды. Эта вода, названная цеолитной, при нагреве выделяется, цеолиты «кипят», отсюда и произошло сочетание двух греческих слоев «цео» и «лит», т. е. «кипящие камни». Термин «цеолиты» введен в минералогию свыше 200 лет назад шведским ученым Кронштедом. Свойства природных цеолитов изучены и систематизированы в трудах академиков Ферсмана и Вернадского. Общая химическая формула цеолитов $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \times yH_2O$, где Me — катион щелочного металла, n — его валентность. В природе в качестве катионов обычно в состав цеолитов входят натрий, калий, кальций, реже барий, стронций и магний. Кристаллическая структура цеолитов образована тетраэдрами SiO_4 и AlO_4 . Катионы компенсируют избыточный отрицательный заряд анионной части алюмосиликатного скелета цеолита.

Самую простую структуру имеет каркасный силикат — содалит. В земной коре обнаружено пять модификаций

этого вещества: хлорсодалит ($6\text{NaSiAlO}_4 \cdot \text{NaCl}_4$), гидросодалит ($6\text{NaSiAlO}_4 \cdot 2\text{NaOH}_4$), лазурит ($4\text{NaSiAlO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$), гаюин ($6\text{NaSiAlO}_4 \cdot 2\text{Ca}_2\text{SO}_4$) и нозеан ($6\text{NaSiAlO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$).

Содалит является строительным блоком для разнообразных форм природных и синтетических цеолитов. Плотная упаковка кубооктаэдров (содалитовых единиц) в структуре этого цеолита приводит к образованию адсорбционных полостей, которые по форме являются кубооктаэдрами, и, следовательно, в каждой полости может объемно поместиться дополнительный «строительный камень». Элементарную ячейку содалита можно представить, если в куб вписать кубооктаэдр. Она состоит, таким образом, из кубооктаэдра и восьми восьмушек соседних кубооктаэдров, т. е. из двух кубооктаэдров. Входными окнами в адсорбционные полости содалита являются шестичленные кислородные кольца со свободным диаметром $2,2 \text{ \AA}$. Из-за таких узких входов содалит практически не адсорбирует компоненты промышленных газов и применения в технике не получил. Лишь вода проникает в некоторые формы содалита, но этот процесс протекает очень медленно: адсорбционное равновесие устанавливается в течение нескольких месяцев.

Молекулярно-ситовые свойства цеолитов были впервые обнаружены в 1925 г. Вейгелем и Штейнгофом у природного минерала — шабазита. Она построена по ромбоэдрическому закону из шестерных колец кремнеалюмо-кислородных тетраэдров. Шестерные кольца сдвоены и образуют гексагональные призмы. Их сочетанием образованы адсорбционные полости. Каждая полость имеет шесть восьмиугольных окон, образованных восьмерными кольцами, и два гексагональных окна, которые построены из сдвоенных шестерных колец. Гексагональные окна расположены на вершине и у основания каждой полости.

Размер восьмиугольных окон, по данным Мак-Бена, составляет около 5 \AA , и он определяет возможность проникания поглощаемых молекул в адсорбционную полость. Через такое окно проникают и поглощаются молекулы воды, метилового и этилового спиртов, муравьиной кислоты. В то же время более крупные молекулы бензола, ацетона, эфира шабазитом не адсорбируются.

Преимущественными катионами, входящими в состав клиноптилолита, являются кальций, натрий и калий; соотношение окиси кремния к окиси алюминия в адсорбенте около 10. Термогравиметрические исследования показывают, что максимальное удаление воды при нагревании клиноптилолита достигается при 170°C, предельная влагоемкость составляет 13,2% (масс.). Нагрев клиноптилолита выше 450°C приводит к последовательному уменьшению способности регидратации, что связано с разрушением решетки цеолита.

После нагрева до 750°C клиноптилолит полностью теряет свои адсорбционные свойства по воде.

Клиноптилолит в мощных залежах найден также в Армении, Азербайджане, Закарпатье, на Сахалине. Промышленные месторождения высококремнистых осадочных пород открыты в США, Японии, Восточной Африке, Венгрии, Болгарии.

В таблице 58 приведены данные об адсорбционной способности клиноптилолитовой породы по парам воды при разных температурах и давлениях. В динамических условиях слой клиноптилолитовой породы обеспечивает осушку газа до точки росы и ниже -40°C.

Процесс очистки отходящих промышленных газов от двуокиси серы с помощью клиноптилолита и природного морденита может осуществляться в широком диапазоне температур от 20 до 150°C.

Таблица 58

**Адсорбционная способность клиноптилолита
(месторождение Дзевги, Грузия) по парам воды (в г/100)**

Температура, °C	Давление, Па (мм рт. ст.)									
	133 (1)	266 (2)	399 (3)	532 (4)	665 (5)	798 (6)	931 (7)	1064 (8)	1194 (9)	1330 (10)
20	6,7	8,4	9,4	10,1	10,6	10,9	11,2	11,4	11,6	11,7
40	5,1	7,0	8,1	8,8	9,3	9,6	9,9	10,0	10,1	10,2
60	4,2	5,9	7,0	7,5	8,0	8,3	8,5	8,6	8,7	8,8
80	3,3	5,0	6,0	6,6	7,0	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7

В Японии добываемый клиноптилолит используют в основном для обработки удобрений. Кроме того, его применяют для осушки и очистки газа, разделения воздуха, в качестве наполнителя и отбеливателя бумаги, для ликвидации запаха на скотных дворах.

В США разработаны методы с применением клиноптилолита для извлечения цезия из радиоактивных отходов и удаления аммиака из сточных вод.

Клиноптилолит эффективно улавливает аммиак из газовой фазы и соединения аммония из сточных вод. Вследствие этого его стали использовать на животноводческих, в частности свиноводческих, фермах. Система адсорбционной доочистки сточных вод с использованием клиноптилолита, подключенная после системы биохимической очистки, позволяет практически полностью удалить аммиак: степень очистки достигает 99%.

Наряду с адсорбционными свойствами клиноптилолит обладает высокой каталитической активностью в некоторых процессах нефтепереработки и органического синтеза, например, при гидрировании бензола в циклогексан, окислении этилена, dealкилировании толуола, риформинге и гидрокрекинге. Природные цеолиты с учетом общности их структурного строения объединены в группы. Так,

Таблица 59

**Классификация природных цеолитов
по структурному признаку**

Структурные группы	Идеализированный химический состав	Число тетраэдров, образующих «окна»	Размер окон, Å
Группа анальцима			
Анальцим	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$		
Группа натролита			
Натролит	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8	2,6–3,9
Томсонит	$\text{NaCa}_2(\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8	2,6–3,9
Эдингтонит	$\text{Ba}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8	3,5–3,9

Продолжение табл. 59

Структурные группы и цеолиты	Идеализированный химический состав	Число тетраэдров, образующих «окна»	Размер окон, Å
Группа Шабазита			
Шабазит	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	8	3,7–5,0
Гмелинит	$\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12	6,9
Эрионит	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Mg})_{4+5}(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	8	3,6–4,8
Левинит	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8	3,5–5,1
Группа филлипсита			
Филлипсит	$(\text{K}, \text{Na})_5(\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	8	2,8–4,8
Жисмондит	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8	2,8–4,9
Группа гейландита			
Брюстерит	—	8	2,3–5,0
Гейландит	—	8	2,4–6,1
Стильбит	—	8	2,7–5,7
Группа морденита			
Морденит	$\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12	6,7–7,0
		8	2,9–5,7
Дакиардит	$(\text{Na}_2\text{Ca})_2(\text{Al}_4\text{Si}_{20}\text{O}_{48}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	10	3,7–6,7
		8	3,6–4,8
Эпистальбит	—	10	3,2–5,3
		8	3,7–4,4
Феррьерит	—	10	4,3–5,5
		8	3,4–4,8
Бикиатит	—	8	3,2–4,9
Группа фожазита			
Фожазит	$(\text{Na}_2\text{Ca})_{30}(\text{Al}, \text{Si})_{192}\text{O}_{384} \cdot 260\text{H}_2\text{O}$	12	7,4
Полингит		8	3,9

для структуры цеолитов группы натролита характерным является наличие цепочек тетраэдров. Структура группы шабазита, как указывалось, составлена из шестичленных колец тетраэдров, филлипсита — образована сочетанием четырех и восьмичленных колец тетраэдров, морденита — цепями из пятичленных колец тетраэдров.

В таблице 59 приведена классификация природных цеолитов по структурному признаку с указанием идеализированного состава и размера окон.

6.4.2. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЦЕОЛИТЫ

Первые попытки получить цеолиты синтетическим путем были сделаны более 100 лет назад. В 1862 г. Сент-Клер Девиль в результате нагревания в запаянной стеклянной трубке смеси силиката и алюмината калия при 200°C получил синтетический калиевый филлипсит. В близких условиях, при нагреве силиката калия и алюмината натрия до 170°C был получен синтетический шабазит. Проведенные затем многочисленные опыты, преследовавшие целью синтез аналогов природных цеолитов, проводились в условиях высоких температур ($250\text{--}450^{\circ}\text{C}$) и давлений до $3 \cdot 10^8$ Па (3000 кгс/см²).

Большая заслуга в деле развития проблемы синтеза цеолитов принадлежит английскому физикохимику проф. Барреру. Им в 1948 г. были начаты систематические поиски путей синтеза, которые увенчались крупными достижениями. В лаборатории Баррера был осуществлен синтез морденита, шабазита, анальцима, филлипсита, фожазита, стронциевых и бариевых цеолитов. Работами Баррера и его сотрудников были намечены пути синтеза в условиях пониженных температур (100°C) при нормальном давлении.

Следуя этим путем, Брек и другие исследователи американской фирмы Линде нашли условия получения основных цеолитов общего назначения типа NaA и NaX, широко используемых в промышленности.

В отечественной литературе свойства синтетических цеолитов были описаны в 1957 г.

С 1964 г. предприятия отечественной химической промышленности начали в промышленном масштабе выпускать цеолиты общего назначения: KA, NaA, CaA, CaX, NaX.

Структура цеолитов типа A состоит из больших и малых (содалитовых) адсорбционных полостей. Химическая формула цеолита NaA: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. В состав элементарной ячейки входит одна большая и одна малая полость. Большая полость имеет практически сферическую форму диаметром 11,4 Å.

Она соединена с шестью соседними большими полостями восьмичленными кислородными кольцами диаметром 4,2 Å и с восемью малыми полостями шестичленными кислородными кольцами диаметром 2,2 Å.

Объем большой полости составляет $V_6 = 776 \text{ Å}^3$. В ней при полном заполнении помещается 24 молекулы воды. Малая полость — также сферической формы, ее диаметр 6,6 Å, объем $V_m = 150 \text{ Å}^3$.

Поскольку на каждую большую адсорбционную полость приходится одна малая адсорбционная полость, доля объема больших полостей составляет 0,84. Пористость кристалла составляет 50,2%. Входы в малые адсорбционные полости цеолитов типа A настолько малы, что практически в них не проникают молекулы адсорбируемых веществ (кроме воды). Поэтому предельный адсорбционный объем кристаллита типа A, вычисленный из изотерм адсорбции паров, только в случае воды (0,325 см³/г) соответствует теоретическому объему кристаллов (0,334 см³/г). Адсорбционный объем, заполняемый азотом, близок к суммарному объему больших полостей цеолитов (0,280 см³/г).

Цеолиты типа A относятся к низкокремнистым формам. В них отношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ не выше 2. Кислотостойкость цеолитов последовательно повышается с увеличением этого показателя. Вследствие этого цеолиты A разрушаются в кислой среде. В состав цеолита входят катионы, являющиеся адсорбционными центрами, которые определяют в ряде случаев форму изотермы и избирательность адсорбции. В цеолите NaA отношение $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ теоретически равно 1, а практически колеблется от 0,85 до 0,93. В одной элементарной ячейке находится 12 одновалент-

ных катионов: восемь катионов натрия расположены в центре шестичленных кислородных колец, а четыре — на гранях, вблизи восьмичленных кислородных колец. Цеолиты типа *X* имеют в дегидратированном виде состав $\text{Na}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$. Мольное отношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ может изменяться от 2,2 до 3,3. Каждая большая полость имеет четыре входа, образованных 12-членными кислородными кольцами диаметром 8–9 Å. Вследствие этого структура цеолитов такого типа более открыта и доступна для поглощаемых молекул.

Объем большой адсорбционной полости цеолита *NaX* лишь незначительно отличается от соответствующей полости в цеолите *NaA* и равен 822 Å^3 . Малые полости имеют тот же объем, т. е. 150 Å^3 . Комплексы больших и малых полостей составляют элементарные ячейки. В каждой элементарной ячейке цеолита *NaX* содержится по 8 больших и 8 малых полостей. Элементарная ячейка содержит 192 иона алюминия и кремния, а также 384 иона кислорода; ее объем равен 7776 Å^3 . Она вмещает 256 молекул воды. Малые полости цеолитов типа *X* доступны для молекул азота и других газов. Поэтому предельный адсорбционный объем кристаллита типа *X*, вычисленный из адсорбционных измерений, близок к рассчитанному на основе геометрических размеров элементарных ячеек, т. е. $0,356 (\text{NaX})$ или $0,362 (\text{CaX}) \text{ см}^3/\text{г}$. Этим объясняется большая адсорбционная способность цеолитов типа *X* по сравнению с цеолитами типа *A*, достигаемая при относительно высоких степенях заполнения.

Цеолиты типа *Y* относятся к типу фожазита, и их структура идентична структуре цеолитов типа *X*. Однако в элементарной ячейке цеолита типа *Y* содержится вдвое меньше тетраэдров AlO_4 и катионов по сравнению с цеолитом типа *X*. Мольное соотношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитах типа *Y* колеблется от 3,1 до 6,0; они отличаются повышенной кислотостойкостью, термостойкостью и каталитической активностью в реакциях крекинга, изомеризации, алкилирования и других процессов. Именно высокая реакционная способность предопределила высокий спрос нефтехимии на этот вид цеолитов.

6.4.3. МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ

Цеолиты являются молекулярными ситами. В 1945 г. было показано, что они могут быть использованы для разделения веществ не только на основе избирательности адсорбции, но и на основе разницы в размерах и форме поглощаемых молекул. Для того чтобы проникнуть в адсорбционную полость, критический диаметр молекулы адсорбата должен быть меньше размера входного окна.

Промышленностью выпускается пять типов цеолитов общего назначения. В основу классификации, принятой еще в Советском Союзе, положено двузначное обозначение; вначале указывается катион, преимущественно входящий в решетку цеолита (K, Na, Ca), а затем тип кристаллической решетки цеолита (A или X). Если калиевая, магниевая или иная форма цеолита получена из натриевой и катионный обмен проведен не полностью, цеолит обозначают KNaA, MgNaA и т. д.

Классификация цеолитов в США и ряде других стран предусматривает указание определяющего размера цеолита (диаметра входного окна). Это соответствие соблюдается, однако, только для цеолитов типа A. В таблице 59 и ниже приведена характеристика цеолитов общего назначения:

Классификация РФ	KA	NaA	CaA	CaX	NaX
Классификация США	3A	4A	5A	10X	13X
Диаметр входного окна, Å	3A	4	5	8	9

Размер входных окон, определяющий молекулярно-ситовые свойства цеолитов, зависит от расположения кислородных колец цеолита и от числа атомов кислорода в кольце. Рисунок 42 дает представление о строении кислородных колец основных типов природных и синтетических цеолитов.

Размер катиона, входящего в состав цеолита, и его расположение также оказывают влияние на размер окна.

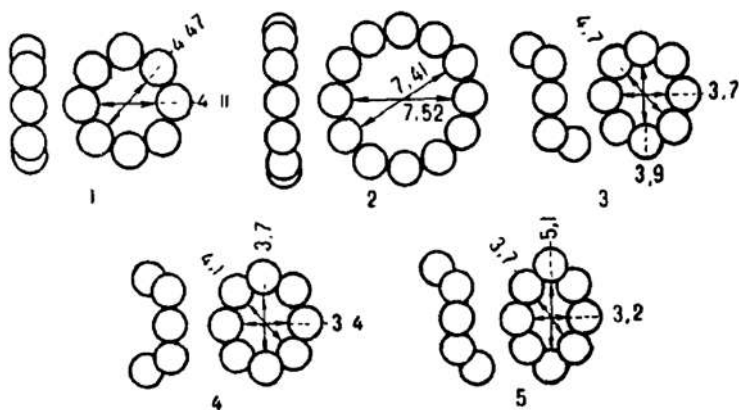


Рис. 42

Строение кислородных колец в цеолитах:

1 — тип А; 2 — тип Х и фожазит; 3 — шабазит; 4 — галенит; 5 — левинит.

Катион, расположенный вблизи окна, блокирует вход молекул. При катионном обмене, в котором два катиона натрия замещаются одним катионом кальция, входное окно расширяется; вследствие этого цеолит NaA имеет размер входного окна 4 Å, а цеолит CaA — 5 Å. Аналогичный обмен в цеолите типа X приводит к некоторому сужению окна.

Классификация цеолитов в соответствии с их молекулярно-ситовым действием была выполнена Баррером. Все цеолиты по этой классификации в порядке уменьшения размера входного окна разбиты на 5 групп. В приведенной на рисунке 43 классификации изменена первая группа классификации Баррера, поскольку для технологических целей основное значение приобрел цеолит KA, а не кальциевые или бариевые — морденит и левинит.

Цеолит KA при обычной температуре в значительных количествах поглощает только воду. Это свойство предопределило широкое применение его для осушки нестойких веществ, склонных к реакциям полимеризации.

Цеолит NaA адсорбирует большинство компонентов промышленных газов, критический размер молекул которых не превышает 4 Å: сероводород, сероуглерод, двуокись

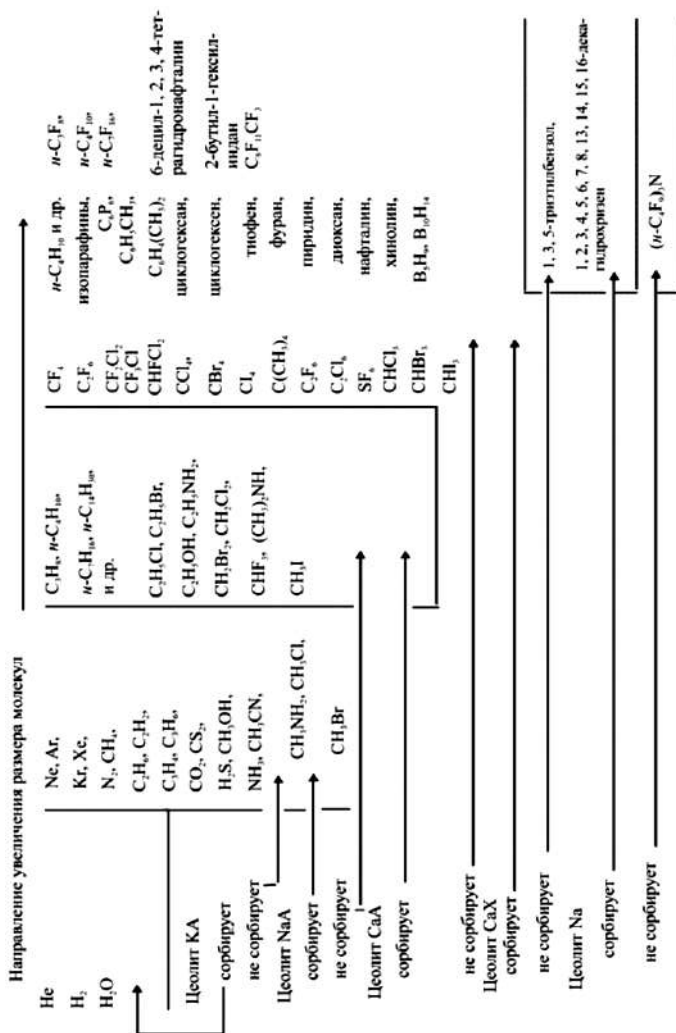


Рис. 43
Классификация цеолитов

углерода, аммиак, низшие диеновые и ацетиленовые углеводороды, этан, этилен, пропилен, органические соединения с одной метильной группой в молекуле, а также метан, неон, аргон, криптон, ксенон, кислород, азот, окись углерода. Последняя группа веществ в значительных количествах поглощается только при низких температурах. Пропан и органические соединения с числом атомов углерода в молекуле более 3 не адсорбируются цеолитом и таким образом при осушке и очистке не подавляют адсорбцию указанных выше примесей.

Цеолит СаА адсорбирует углеводороды и спирты (только нормального строения (независимо от длины цепи)), в связи с чем широко используется в процессах разделения многокомпонентных органических веществ на молекулярно-ситовой основе. Разделение смеси *n*-гексана и бензола на цеолите СаА иллюстрирует рисунок 44. Кроме того, це-

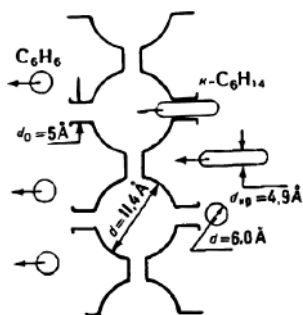


Рис. 44
Схема разделения смеси
n-гексана и бензола
на цеолите СаА

олитом СаА поглощаются метил- и этилмеркаптаны, органические соединения с числом атомов углерода в молекуле 2 (этиловый спирт, этиламин), диборан и др. Среди цеолитов общего назначения тип СаА отличается повышенной стойкостью в слабокислой среде и поэтому его используют в процессах сероочистки и декарбонизации газов.

Цеолиты типа X имеют достаточно широкие входные окна и адсорбируют подавляющее большинство компонентов сложных смесей: все типы углеводородов органические сернистые, азотистые и кислородные соединения (меркаптаны, тиофен, фуран, хинолин, пиридин, диоксан и др.), галоидозамещенные углеводороды (хлороформ, четыреххлористый углеводород, фреоны), пентаборан и декаборан. Применение цеолитов СаX и NaX основано на избирательности адсорбции, а не на молекулярно-ситовых свойствах. При полном замещении катиона натрия на кальций цеолит СаX, в отличие от цеолита

NaX, не адсорбирует ароматические углеводороды или их производные с разветвленными радикалами, например 1,3,5-триэтилбензол и метадихлорбензол. На этом свойстве основан метод идентификации цеолитов этих двух типов и установление полноты ионного обмена при получении цеолита CaX.

В случае если критический диаметр молекулы близок к диаметру входного окна, процесс адсорбции происходит с большой энергией активации и адсорбируемая молекула должна обладать определенным запасом кинетической энергии для преодоления энергетического барьера. Кинетическая энергия молекул повышается с ростом температуры. Одновременно повышение температуры приводит к усилению термической пульсации решетки цеолита, что облегчает проникание молекулы в адсорбционную полость. Таким образом, изменением температурного режима можно достигнуть такого рубежа, при котором молекулы адсорбтива начнут поглощаться цеолитом.

Характерным примером такого случая является адсорбция некоторых газов на цеолите NaA при низких температурах. Изобары сорбции криптона, метана, азота и аргона представлены на рисунке 45.

Известно, температура начала сорбции для этих газов составляет соответственно -94 , -139 , -155 и -165°C . Из

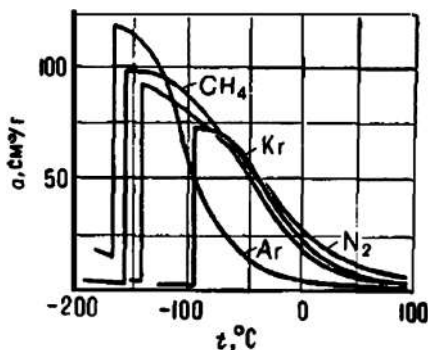


Рис. 45

Изобары адсорбции газов с различным критическим диаметром молекул на цеолите NaA

этого примера следует вывод о некоторой условности приведенной выше классификации. Если размеры молекул близки к размерам пор, коэффициент диффузии определяется температурой в системе согласно уравнению Аррениуса:

$$D = D_0 \exp - (E/RT). \quad (6.1)$$

В таблице 60 показано как изменяются коэффициенты диффузии D и энергия активации E при поглощении газов в зависимости от критического диаметра молекул. В качестве адсорбента использован k -морденит. k -ионы создают энергетический барьер, ограничивая широкие параллельные каналы морденита, и, таким образом, скорость адсорбции становится очень чувствительной к размеру молекул.

Разницу в кинетике адсорбции веществ, размеры молекул которых близки к размерам входных окон, можно использовать для их разделения. Например, из смеси азота и метана при равновесии цеолитом NaA преимущественно сорбируется метан, но молекулы азота, имеющие несколько меньшие размеры, диффундируют внутрь кристаллита быстрее, благодаря этому можно подобрать такие условия, когда достигается значительное обогащение адсорбированной фазы азотом.

Таблица 60

**Коэффициент диффузии D и энергия активации E
в процессе поглощения газов k -морденитом
при температуре -78°C**

Молекула	Критический диаметр, Å	D , см ² /с	E	
			кДж/моль	ккал/моль
Kr	3,9	$1,8 \cdot 10^{-18}$	41,90	10,00
Ar	3,8	$2,4 \cdot 10^{-16}$	35,20	8,40
N ₂	3,7	$9,2 \cdot 10^{-16}$	20,11	4,80
O ₂	3,4	$2,0 \cdot 10^{-15}$	18,44	4,40
H ₂	2,4	$2,7 \cdot 10^{-13}$	10,48	2,50

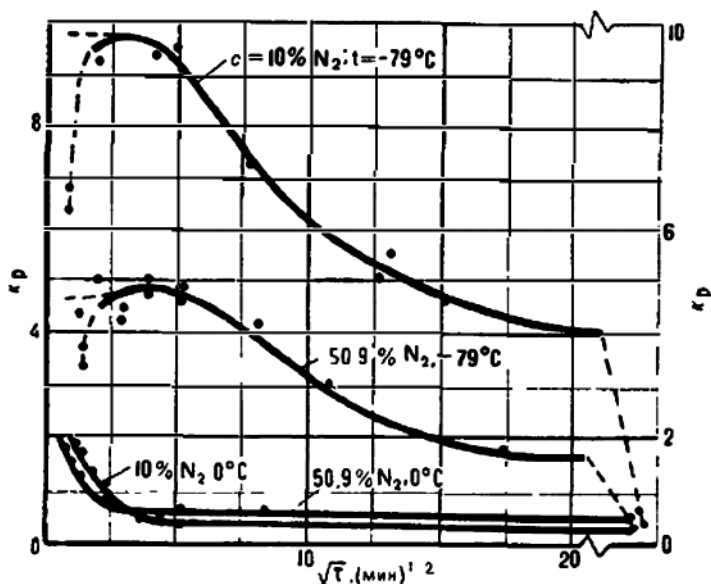


Рис. 46

Изменение коэффициента разделения смеси «азот — метан» на цеолите NaA во времени

На рисунке 46 представлено изменение коэффициента разделения (за лучше адсорбирующийся компонент принят азот) в зависимости от времени контакта для двух температур и двух концентраций. При времени контакта 4 мин, концентрации азота в газовой фазе 10% и температуре -79°C значение коэффициента разделения достигает 10.

Критические диаметры основных компонентов промышленных газов содержатся в таблице 61. Высокомолекулярные соединения, указанные в таблице, могут быть применены в качестве молекулярных щупов для распознавания типа «широкопористого» цеолита. Так, цеолит NaX ($d_0 = 9 \text{ \AA}$) адсорбирует трипропиламин, но не адсорбирует триперфторбутиламин. В то же время морденит ($d_0 = 10 \text{ \AA}$) в водородной форме триперфторбутиламин поглощает. Цеолит NaY ($d_0 = 9 \text{ \AA}$) адсорбирует 1,3,5-триэтилбензол, а цеолит CaX его не поглощает.

Таблица 61

**Критические диаметры $d_{кр}$ и длины $l_{мол}$
молекул различных веществ (в Å)**

Вещество	$d_{кр}$	$l_{мол}$	Вещество	$d_{кр}$	$l_{мол}$
Редкие газы			Бензол	6,0	—
Гелий	2,0	—	Толуол	6,7	—
Неон	3,2	—	Изобутан	5,6	—
Аргон	3,8	—	Изопентан	5,6	—
Криптон	3,9	—	Компоненты промышленных газов		
Ксенон	4,4	—	Водород	2,4	3,1
Углеводороды			Кислород	3,4	3,9
Метан	3,8	—	Азот	3,7	4,1
Этан	4,0	4,6	Сероуглерод	3,7	—
Пропан	4,9	6,5	Окись-закись азота	5,0	—
<i>n</i> -Бутан	4,9	7,8	Окись углерода	2,8	4,1
<i>n</i> -Пентан	4,9	9,0	Двуокись углерода	3,1	4,1
<i>n</i> -Гексан	4,9	10,3	Аммиак	3,6	—
<i>n</i> -Гептан	4,9	11,5	Вода	2,7	—
Все другие нормальные парафины	4,9	—	Кислородсодержащие органические вещества		
Неопентан	6,9	—	Метиловый спирт	4,0	—
Этилен	4,0	4,6	Этиловый спирт	4,7	5,9
Пропилен	4,0	6,5	Бутиловый спирт	5,8	—
<i>n</i> -Бутен-1	4,9	—	Уксусная кислота	5,1	—
Бутен-2	4,9	—	Этиловый эфир	5,1	—
1-3-Бутадиен	5,2	—	Ацетальдегид	4,4	—
Циклопропан	4,9	—	Окись этилена	4,2	—
Циклогексан	6,1	—	Галлоиды и их производные		
Ацетилен	2,4	—	Бром	3,9	—

Продолжение табл. 61

Вещество	$d_{кр}$	$l_{мол}$	Вещество	$d_{кр}$	$l_{мол}$
Йод	4,3	—	CF_3Cl_2	4,9	—
$CHCl_3$	6,9	—	CF_3H	4,8	—
CF_4	5,5	—	CF_2ClH	4,9	—
CCl_4	6,9	7,1	Другие вещества		
CBr_4	7,5	7,7	1,3,5-триэтилбензол	8,2	—
Cl_4	8,2	8,5	Диперфторэтил пропиламин	8,7	—
$C(CH_3)_4$	6,9	7,1	Трипропиламин	9,1	—
C_2F_6	5,3	—	Гексаэтилбензол	10,0	—
C_2Cl_6	6,9	—	Триперфторбутиламин	11,5	—
CF_3Cl	4,9	—	Трифенилметанол	14,0	—

6.4.4. ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ

Принципиальная схема получения гранулированных цеолитов представлена на рисунке 47. Сырьем для получения натриевой формы цеолитов являются силикат-глыба, гидроокись алюминия и едкий натр. Гидроокись алюминия

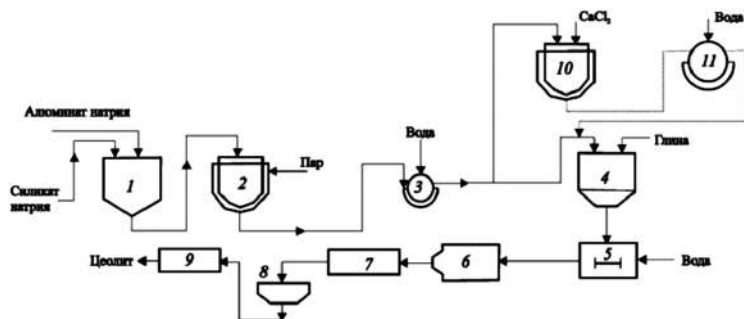


Рис. 47

Схема получения гранулированных цеолитов:

1 — смеситель; 2 — кристаллизатор; 3, 11 — фильтры; 4 — бегуны; 5 — увлажнитель; 6 — гранулятор; 7 — сушилка; 8 — сито; 9 — печь; 10 — реактор.

растворяют в кипящем растворе едкого натра, разбавляют и таким образом получают рабочий раствор алюмината натрия. Силикат-глыбу разваривают острым паром, после чего раствор жидкого стекла разбавляют водой для получения требуемой концентрации.

Смесь растворов силиката и алюмината натрия поступает в смеситель 1, где при интенсивном перемешивании образуется гидрогель. Этот гидрогель направляют в кристаллизатор 2. При получении цеолита типа А температура в кристаллизаторе составляет 80–90°C, а время пребывания 6 ч; при получении цеолита типа X соответствующие показатели равны 95–100°C и 12 ч. Нагрев геля в кристаллизаторе осуществляют глухим или острым паром. Последний применяют при большой производительности кристаллизатора.

Образовавшийся кристаллит отделяют от маточного раствора в фильтр-прессе 3, где одновременно происходит отмывка избытка щелочи водой. Маточный раствор иногда повторно используют для получения рабочих растворов. Выделение кристаллита из раствора может быть осуществлено также центрифугированием. Частицы кристаллита имеют размер от 1 до 15 нм и за редким исключением не могут применяться как адсорбенты технологических процессов. Поэтому в качестве связующего в бегунах 4 к кристаллиту добавляется 15–20% пластичной каолиновой или бентонитовой глины, обладающей высокой проницаемостью. Время замеса составляет 30–40 мин.

Выходящая из бегунов паста имеет влажность около 35%, что обеспечивает консистенцию, которая необходима для грануляции. В некоторых случаях пасту дополнительно увлажняют в аппарате 5. В таблеточной машине 6 получают гранулы требуемого размера, обычно от 2 до 4 мм. Гранулирование может быть проведено на машинах различного типа, например, барабанного типа.

Гранулы подвергают сушке при 120–150°C в аппарате ленточного или иного типа 7. В барабанном вращающемся сите 8 от высушенных гранул отвеивают мелочь и возвращают ее на повторный замес. Для придания гранулам термической и механической прочности их подвергают

прокалке во вращающейся или шахтной печи 9 при 575–650°C. Длительность прокалки от 6 до 24 ч. В печи гранулы движутся противотоком к дымовому газу, получаемому в результате сжигания бессернистого природного газа. Готовые гранулированные цеолиты упаковывают в герметичную тару.

При получении кальциевой формы цеолита кристаллит с фильтра 3 направляют в реактор 10, где происходит катионный обмен в среде раствора хлористого кальция. Кальцевый кристаллит выделяют на фильтре 11, после чего гранулируют по описанной выше схеме.

Основное различие в технологическом регламенте при получении цеолитов типа А и Х заключается не только в температурном режиме стадии кристаллизации, но и в условиях приготовления гидрогеля. Гидрогель цеолита NaX должен отличаться относительно высоким содержанием окиси кремния и щелочи. Мольное отношение SiO_2 : Al_2O_3 в гидрогеле перед кристаллизацией составляет при получении цеолита А 1,7–1,9, при получении цеолита Х 2,4–4,0. Мольное соотношение Na_2O : Al_2O_3 соответственно составляет 2,3–2,5 и 2,7–5,2.

В процессе получения цеолита типа Х особое внимание уделяют мерам, исключающим параллельное образование цеолита другого типа — филлипсита. С этой целью, в частности, гидрогель при кристаллизации не подвергают перемешиванию. В таблице 62 приведены показатели качества отечественных гранулированных цеолитов.

Таблица 62

Характеристика гранулированных цеолитов

Показатель	Тип цеолита	
	А	Х
Насыпная плотность, г/см ³	0,68–0,78	0,62–0,72
Диаметр зерна цеолита (цилиндры, таблетки, шарики), мм	2–4	2–4
Предел прочности гранул при сжатии, кгс/мм ²	0,8–1,5	0,6–1,2
Динамическая влагоемкость, мг/см ³	90–140	100–160
Динамическая емкость по парам бензола, мг/см ³	—	60–90

Плотность гидратированного кристаллита равна 2,00 г/см³, активированного кристаллита — 1,55 г/см³, насыщенная плотность кристаллита — 0,525 г/см³. Удельная теплоемкость c_p гранул изменяется в зависимости от температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	20	40	250
$c_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$	830	850	1000

Наряду с теплоемкостью, одним из основных показателей, на которых базируются расчеты стадий регенерации и охлаждения, является теплопроводность. Теплопроводность также как и теплоемкость изменяется при изменении температуры. Зависимость коэффициента теплопроводности цеолитов CaA и NaX, установленная методом стационарного потока в сферической прослойке, приведена на рисунке 48. На теплопроводность адсорбента оказывает влияние теплопроводность среды и адсорбированного вещества. Так, при 100°C теплопроводность цеолита CaA в атмосфере воздуха составляет 0,67, а в атмосфере CO₂ только 0,50 кДж/(м·ч·К). Существенные коррективы в значение эффективного коэффициента теплопроводности может вносить конвекция тепла десорбатом, выделяющимся в стадии регенерации из твердой фазы. Теплопро-

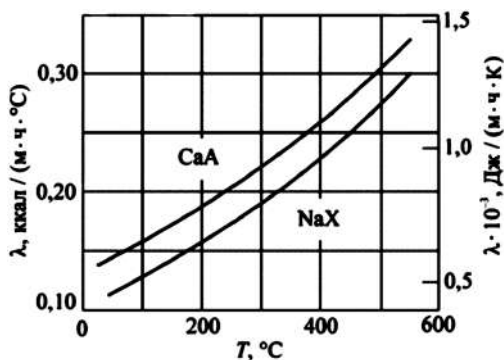


Рис. 48
Зависимость коэффициента теплопроводности λ цеолитов CaA и NaX от температуры

водность дегидратированных кристаллов при обычной температуре составляет 2,1 кДж/(м³·К).

Как указано, при гранулировании в цеолит добавляют связующее, которое обеспечивает дополнительную, вторичную пористость. В зависимости от процесса, в котором применяют цеолит, к качеству связующего предъявляются различные требования. Адсорбция на поверхности связующего не является специфической и обычно стремятся, чтобы удельная поверхность связующего не превышала 10 м²/г. Часто в качестве связующего применяются глины. В тех случаях, когда переработке подвергаются легко полимеризующиеся продукты, связующее должно быть каталитически не активным; к таким типам связующего относятся крымский кил и цемент.

Вычисление предельного адсорбционного объема отечественных и американских гранулированных цеолитов, проведенное на основании обработки результатов адсорбционных измерений, позволило установить средние значения предельного адсорбционного объема основных типов цеолитов (в см³/г): NaA — 0,205; CaA — 0,223; CaX — 0,235; NaX — 0,238. Эти показатели на 30% ниже предельных объемов пор кристаллита.

Большое внимание уделяется разработке методов получения цеолитов повышенной прочности, имеющих сферическую форму и пригодных для использования в установках не только со стационарным, но и с движущимся слоем адсорбента. Одно из направлений предусматривает метод закатки. При изготовлении шариковых цеолитов этим методом цеолитовый порошок и связующее смешивают, увлажняют и в тарельчатом грануляторе окатывают в шарики заданного размера. Шарики влажностью 15–18% по обычной методике подвергают сушке и прокаливанию. В качестве связующего используют алюминат натрия (который разлагается при обработке дымовыми газами в окись алюминия), гексаметилен-тетраамин, бакелит и бакелитовый лак, цемент, известь. В последнем случае цеолит формируется в гранулы с негашеной известью, а механическая прочность гранул достигается обработкой водяным паром при давлении $(8-16) \cdot 10^5$ Па в течение 12 ч.

Другим направлением является гранулирование из геолообразной смеси цеолита и жидкого стекла, которая, опускаясь через слой масла, принимает форму шаров, а затем коагулирует в растворе хлорида натрия. По одной из методик цеолитовый порошок перед подачей в органическую жидкость смешивают с кремнезолом и с тонкоизмельченной окисью магния.

6.5. ПРИРОДНЫЕ ГЛИНИСТЫЕ ПОРОДЫ

Среди промышленных адсорбентов особое место занимают глинистые породы, в состав которых обычно входят минералы с регулярной структурой.

Глинистые минералы, классифицируя, можно разбить на три основные группы.

1. Слоистые минералы с расширяющейся решеткой. Основными представителями этой группы являются монтмориллонит и вермикулит. Они относятся к мелкопористым сорбентам. Их структура имеет, по аналогии с гранулированными цеолитами, первичную и вторичную пористость. Первичная пористость обусловлена кристаллическим строением минералов, вторичные поры образованы зазорами между контактирующими частицами. При адсорбции полярных веществ решетка первичных пор расширяется и в межпакетное пространство внедряется один или несколько слоев молекул адсорбата. Удельная поверхность первичных пор достигает $420\text{--}470\text{ м}^2/\text{г}$. Азот и углеводороды этими порами практически не сорбируются. Преимущественный радиус вторичных пор составляет $50\text{--}100\text{ \AA}$, их удельная поверхность не превышает $60\text{ м}^2/\text{г}$.

2. Слоисто-ленточные минералы. Типичными представителями их являются палыгорскит и сепиолит. Первичные поры слоисто-ленточной группы представлены цеолитными каналами $3,7\cdot 6,4$ и $5,6\cdot 11,0\text{ \AA}$ соответственно. В эти каналы проникают молекулы воды, метанола, аммиака, но не углеводородов. Поверхность вторичных пор этих минералов достаточно хорошо развита, в связи с чем адсорбенты активно поглощают высокомолекулярные вещества, в частности, углеводороды.

3. Слоистые минералы с жесткой решеткой. Основными представителями их являются тальк, пиррофиллит, гидрослюда, каолинит. Пористость этих минералов обусловлена зазорами между контактирующими частицами, микропоры отсутствуют, удельная поверхность не превышает $150 \text{ м}^2/\text{г}$.

Структурная характеристика основных глинистых минералов представлена в таблице 63.

В обиходе под термином «глина» понимают землистый материал с размером частиц не выше 1 мкм , который в своем составе имеет большое количество глинистых минералов и способен давать пастообразные массы различной консистенции. В зависимости от преобладающего минерала, конкретную глинистую породу относят к тому или иному типу. Так, монтмориллонит является основным минералом бентонитовых глин и отбеливающих земель (гумбрина, асканита и т. д.).

Таблица 63

Характеристика отечественных глинистых минералов

Характеристики			Минерал			
			монтморил- лонит пыжевский	вермикулит ковдорский	пальгорскит черкасский	каолинит глуховский
Удельная поверхность (м²/г), вычисленная по адсорбции		N₂	39	12	224	70
		n-C₆H₁₄	36	14	153	69
Суммарный адсорбционный объем VΣ, см³/г			0,37	0,18	0,45	0,17
Структура пор	Переходные поры	Vпер, см³/г	0,05	0,03	0,29	0,17
		Sпер, м²/г	39	12	153	80
		rпер, Å	45	90	80	40
	Vми, см³/г		0,32	0,15	0,16	—
	rми, Å		4,8	2,8	5,0	—
Vми/VΣ			0,86	0,83	0,36	0

Основное применение глинистые материалы находят для очистки различных жидких сред от примесей. Как правило, очистка жидких сред сопровождается удалением окрашенных веществ, в результате чего продукт обесцвечивается. Отсюда произошло название «отбеливающая земля», хотя в некоторых современных процессах применение этих адсорбентов ограничено удалением лишь бесцветных веществ. Часть глинистых природных адсорбентов обладает высокой активностью в естественном виде, их подготовка к использованию в промышленности заключается лишь в соответствующей термической обработке. К этой группе относятся фуллеровы земли и флоридины, а в России — гумбрины и нальчикины. Другая часть глинистых пород (бентониты; в нашей стране — асканит, ханларит, гиляби) приобретают высокие адсорбционные свойства после химической активации. Трепелы и опоки активации поддаются слабо. Они перед применением лишь прокаливаются для удаления адсорбционной влаги.

Природные глинистые адсорбенты являются полиминеральными высокодисперсными системами со сложным химическим составом, колеблющимся в широких пределах. Состав отбеливающих глин: 40–72% SiO_2 , 5–33% Al_2O_3 , 1,2–15% Fe_2O_3 , до 7% CaO , до 8% MgO , 4–15% окислов щелочных и других металлов, а также вода. Состав диатомитовых земель, трепелов, опок: 75–90% SiO_2 , 1,5–9% Al_2O_3 , остальное — окислы Fe, Ca, Mg, Ха, К и др., а также вода.

Однозначной связи между химико-минералогическим составом и адсорбционно-отбеливающими свойствами природных адсорбентов пока не установлено. Адсорбционные и отбеливающие свойства природных адсорбентов и оптимальные условия их термической или химической активации определяются на основе исследования комплекса физико-химических и адсорбционно-структурных свойств. Конечным этапом лабораторных испытаний является установление пригодности адсорбентов для конкретного технологического процесса.

Наиболее распространенным видом активации природных глин является их обработка минеральными кислотами. Чаще всего применяют $\approx 20\%$ -ные серную и соляную кислоты. В результате кислотной обработки из глины полностью или частично удаляются окислы кальция, магния, железа, алюминия и других металлов. Одновременно с этим при химической обработке повышается кислотность глин, происходит образование дополнительных пор, увеличивается удельная поверхность и объем пор. Удельная поверхность белорусских активированных глин, по данным Комарова, колеблется от 20 до 100 м²/г, но может достигать 200 м²/г; средний эффективный радиус пор изменяется от 30 до 95 Å.

Модифицирование поверхности и структуры глин может быть достигнуто в результате обработки не только кислотами, но и другими реагентами.

По наблюдениям отбеливающая способность активированных глин тем выше, чем больше катионообменная емкость исходной глины. Высокая отбеливающая способность активированных монтмориллонитовых глин связана с наличием минерала монтмориллонита, обладающего кислыми свойствами, т. е. содержащего в обменном положении ионы H^+ и Al^{3+} . Удаление азот-, серо- и кислородсодержащих соединений происходит вследствие хемосорбции на кислотных центрах поверхности адсорбента.

Замена катионов, входящих в состав монтмориллонита, на катионы больших размеров приводит к «раскрытию» межслоевого пространства, которое становится доступным для молекул углеводов. Так, внедрение катионов K^+ , NH_4^+ , Rb^+ в решетку пыжевского монтмориллонита увеличивает адсорбционную емкость этого минерала по *n*-гексану в 1,5 раза, а внедрение катионов Cs^+ — в 4,5 раза.

Принципиальная схема механо-химической активации и грануляции бентонитовых глин представлена на рисунке 49. В ковш 2 грейферного крана с бентонитовой глиной объемным дозатором 1 добавляется кальцинированная сода, после чего она интенсивно перемешивается на площадке до получения однородной смеси и загружается в сырьевой бункер 3. Смесь глины с содой из бункера

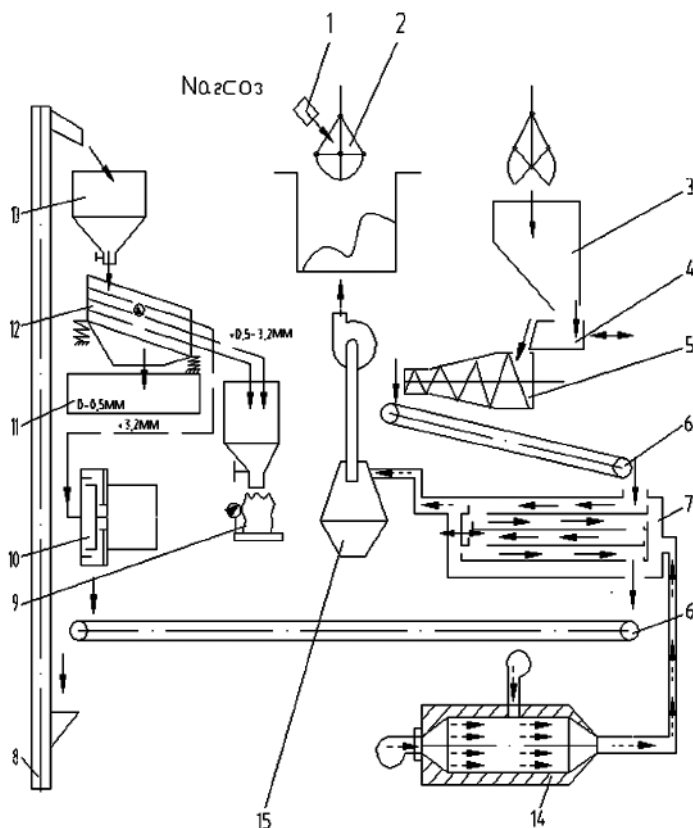


Рис. 49

Технологическая схема механо-химической активации глин:

1 — дозатор; 2 — грейфер; 3 — сырьевой бункер; 4 — качающийся питатель; 5 — пресс; 6 — ленточный конвейер; 7 — вибросушилка; 8 — элеватор; 9 — фасовочное устройство; 10 — роторная дробилка; 11 — емкость; 12 — инерционный грохот; 13 — накопительный бункер; 14 — теплогенератор; 15 — аспирационная система.

подается качающимся питателем 4 в шнековый гранулирующий пресс 5, который превращает ее в однородную пластичную массу и гранулирует при продавливании через решетку. Сушка бентогранул производится в вибросушилке 7 с подачей и уборкой материала ленточными конвейерами 6. Сухой полуфабрикат поднимается ковшевым

элеватором 8 в накопительный бункер для последующей классификации на инерционном грохоте 12. Крупная фракция поступает на дробление в роторную дробилку 10, мелкая собирается в емкость 11 для последующей добавки во влажное сырье, а продукт фасуется в полипропиленовые мешки 9. Линия оснащена теплогенератором 14 на природном газе с автоматическим управлением газовой горелкой, а также системами аспирации 15, рекуперации и охлаждения. Схема цепи аппаратов постоянно изменяется: модернизируется оборудование с целью повышения надежности и износостойкости, оптимизируются режимы технологических процессов для снижения их энергоемкости.

В результате механической активации уже при 3-х минутах активирования происходит изменение интенсивности и уширение спектральных линий рентгенодифрактограмм. Дальнейший процесс диспергирования приводит к уменьшению размеров частиц измельчаемого вещества и к глубоким физико-химическим преобразованиям — нарушениям исходной структуры вплоть до достижения рентгеноаморфного состояния.

Химическая (кислотная) активация глин (рис. 50) сопровождается вымыванием окиси Al, Fe, щелочей и щелочных земель, при этом образуются межслоевые полости с большой активной поверхностью, что повышает сорбционные характеристики глины, увеличивается и количество SiO₂ по сравнению с исходной пробой (табл. 64). На этом

Таблица 64

**Содержание основных оксидов
в исходной и активированной глине**

Место- рождение	Порода	Содержание оксидов, %					
		SiO ₂		Fe ₂ O ₃		Al ₂ O ₃	
		исходн.	активир.	исходн.	активир.	исходн.	активир.
Красный Яр	Глины	57,5	78,5	8,8	5,6	15,81	7,40
Сулпакское	Глины	52,7	73,7	9,2	5,2	16,70	7,40
Бий-Хемское	Суглинки	58,9	79,2	10,2	6,2	16,07	7,27

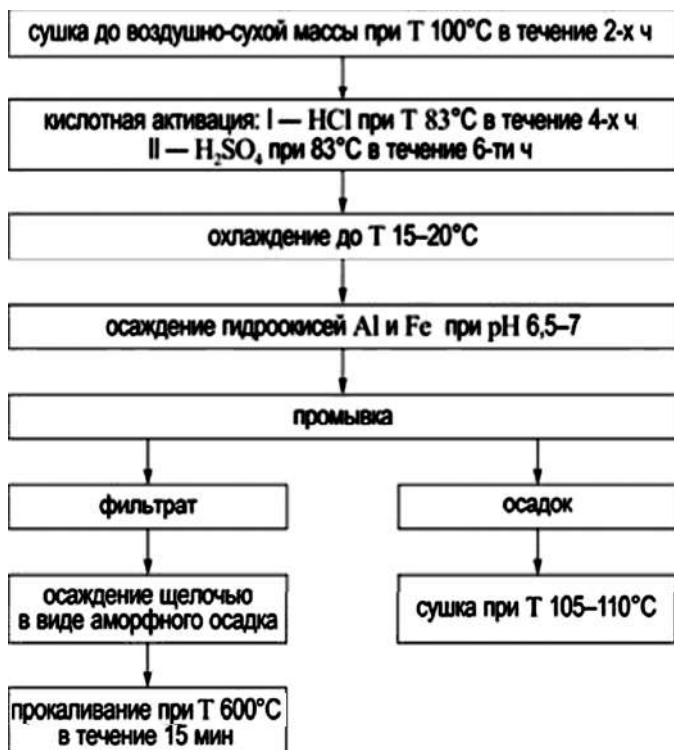


Рис. 50
Схема кислотной активации глинистых пород

основании можно сделать вывод, что при обработке глинистых пород горячими кислотами решетка глинистого минерала разрушается, в результате чего образуется высокодисперсный кремнезем, который является аморфным.

В технологии производства адсорбентов и катализаторов на основе глинистых минералов одной из наиболее важных физико-химических характеристик является удельная поверхность сырья, определяющая технологичность и качество готового продукта. Величина удельной поверхности для любого дисперсного тела характеризуется наряду с пористостью и его кристаллохимической структурой, а также реакционной способностью. Анализ адсорб-

Таблица 65

**Определение удельной поверхности методом адсорбции
метилового голубого**

Место- рождение	Порода	Величина емкости обмена E , мг/экв на 100 г			Величина удельной поверхности S , м ² /г		
		исходн.	МА	КА	исходн.	МА	КА
Красный Яр	Глины	14,9	19,0	27,3	85,2	108,8	156,1
Сулпакское	Глины	17,3	21,5	33,1	98,9	123,0	189,3
Бий-Хемское	Суглинки	16,5	17,3	24,8	94,3	99,4	141,8

Примечание. МА — механическая активация, КА — кислотная активация.

ционных данных показывает, что наиболее сильное воздействие на кристаллическую структуру глинистых минералов оказывает кислотная активация (табл. 65).

Таким образом, термическая, механическая и кислотная активации могут управлять физико-химическими свойствами глинистых минералов. С их помощью можно значительно увеличить их удельную поверхность, пористость, реакционную способность — важнейших параметров материалов для адсорбционных и каталитических процессов.

Природные адсорбенты применяются главным образом в нефтеперерабатывающей промышленности для очистки и регенерации смазочных, трансформаторных и других специальных масел, для тонкой очистки и повышения качества жидких топлив.

ЧАСТЬ III

ХЕМОСОРБЕНТЫ
И ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ
КИСЛОРОДА

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Одним из основных продуктов жизнедеятельности экипажа, регулирование которого обязательно, является диоксид углерода. При средних скоростях его выделения в пределах 1,0 кг/сут·чел. его концентрация в стандартном объеме помещения в течение нескольких часов достигает уровней, исключающих нормальную жизнедеятельность.

Регулирование содержания диоксида углерода осуществляется, в основном, в результате хемосорбции на щелочных поглотителях.

Хемосорбция — процесс поглощения вещества в результате его химического взаимодействия с материалом поглотителя с образованием новой объемной фазы продуктов реакции. Как правило, это многостадийный процесс, в котором сама реакция взаимодействия является одной из нескольких и не всегда завершающей стадией процесса.

Первые хемосорбенты разрабатывались для защиты от отравляющих веществ кислого характера (хлора, хлорпикрина, синильной кислоты) и использовались в комбинации с АУ для снаряжения противогазов. Первый промышленный химически поглотитель кислых газов был предложен Вильсоном, Лэмбом и Чаннеем в 1920 г. на основе 96% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 4% NaOH и до настоящего времени используется в этих целях.

На базе этой композиции в СССР был разработан ряд химпоглотителей, некоторые из которых (ХП-3 и ХП-4) входили в состав комбинированной шихты противогазов.

ХП-3 состоял из 58% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 8% NaOH , 6% CuO , 18% глины и 10% воды. Окись меди в ХП-3 вводилась для усиления его защитных свойств по синильной кислоте.

Позднее, из-за снижения активности химпоглотителя при хранении, противогазы с ХП-3 и ХП-4 были сняты с вооружения и в дальнейшем эти химпоглотители использовались в изолирующих противогазах, применяемых в системах очистки воздуха на объектах гражданской обороны и промпротивогазах. В последнее время всплеск интереса к химпоглотителям связан с разработкой систем и устройств, обеспечивающих проведение работ по освоению морского шельфа, и аварийно-спасательных операций, созданию и обслуживанию подводных объектов, в системах регулирования газовой среды в водолазных барокомплексах. Необходимо отметить, что, несмотря на насущную потребность в использовании поглотителей диоксида углерода для этих целей, до настоящего времени эта проблема далека от эффективного решения. Последнее обусловлено исключительной сложностью явлений происходящих в веществе химпоглотителя при взаимодействии с компонентами атмосферы.

Первые и практически единственные монографии по хемосорбции относятся к концу 1930 гг.: Мельников «Основы хемосорбции»; Дубинин «Физико-химические основы противогазового дела» и Трепнел «Теория хемосорбции». Производимые в настоящее время химпоглотители подразделяются на нерегенерируемые, т. е. одноразового использования, и регенерируемые, т. е. работающие в циклах поглощение-регенерация. Они могут быть массивными и на пористой основе. Выпускаются в виде зерен, гранул, таблеток, блоков и эластичных пластин путем сухого прессования, либо жидкостного формования. В последнем случае в роли связующего используются сами щелочные продукты. При жидкостном формовании химпоглотитель подвергается сушке с последующим дроблением.

Современный химпоглотитель должен удовлетворять следующим требованиям:

- иметь высокую стехеометрическую емкость по диоксиду углерода;

- обладать удовлетворительной кинетикой его поглощения, обеспечивающей степень использования стехиометрической емкости;
- иметь минимальные объемные изменения в процессе получения и использования;
- иметь стабильность параметров пористой структуры и механической прочности, обеспечивающих сохранение формы продукта в процессе использования;
- иметь минимальные тепловые эффекты реакций;
- обладать минимальным поглощением, кроме диоксида углерода, других компонентов атмосферы.

Несмотря на сравнительно большое количество химических соединений способных в присутствии паров воды реагировать с диоксидом углерода (табл. 66), требованиям, предъявляемым к химическим поглотителям, удовлетворяют немногие химические вещества.

Большинство окислов, представленных в таблице 66, использовать практически невозможно из-за больших объемных изменений, которые они претерпевают при переходе в гидроксиды и карбонаты и которые невозможно компенсировать созданием соответствующей пористой структуры. Наибольшей активностью в отношении CO_2

Таблица 66

**Физико-химические свойства окисей и гидроксидов
в реакциях взаимодействия с диоксидом углерода**

Соединения	Стехиометр. емкость		Объемные изменения, %	
	л/кг	л/л	гидрат	карбон
Li_2O	747	1503	2,25	2,35
Na_2O	361	819	1,38	1,53
K_2O	238	552	1,36	1,42
MgO	565	2062	2,19	2,50
CaO	400	1360	1,92	2,22
LiOH	467	668	—	1,05
NaOH	280	560	—	1,40
KOH	200	400	—	1,04
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	521	994	—	—
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	395	926	—	1,14
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	304	709	—	1,16

обладают окиси и гидроокиси натрия и калия, но процесс их взаимодействия сопровождается высокими тепловыми эффектами, оплыванием исходных и конечных продуктов и образованием аэрозолей щелочей, приводящих к химическим ожогам органов дыхания.

Гидроокись лития характеризуется высокой емкостью и в отличие от гидроокисей натрия и калия не образует низкоплавких эвтектик, не расплывается в воде, но образует устойчивые до температур 150–170°C кристаллогидраты $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, имеющие несколько больший, чем исходный LiOH объем.

Гидроокиси Ba и Ca в присутствии в их составе гидроокисей натрия или калия обладают достаточной реакционной способностью и используются в составе штатных химпоглотителей диоксида углерода с торговым названием «Баролайн» и «Содасорб».

Основную сложность при получении химпоглотителей представляет развитие в объеме массивного материала необходимой пористости, характер которой обеспечивал бы необходимую кинетику поглощения диоксида углерода, компенсацию объемных изменений и поддержание заданных соотношений реагентов в зоне реакции в процессе обработки материала химпоглотителя.

Новыми направлениями в технологии известкового химического поглотителя (ХПИ) стали как его химическая модификация (Г. К. Ивахнюк и др., серия статей ЖПХ, 1987–1990), так и создание его новых физических форм (Н. Ф. Гладышев, С. Б. Путин и др., монографии авторов, Тамбов НИХИ, 2000–2010).

7.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗВЕСТКОВОГО ХИМИЧЕСКОГО ПОГЛОТИТЕЛЯ (ХПИ)

Производство ХПИ было введено в эксплуатацию в 1940 г. для оборонных нужд страны на заводе «Заря» в г. Дзержинск. Со времени основания производства технологическая схема претерпела незначительные изменения,

направленные на улучшение качества продукции. Достигнув устойчивого исполнения ГОСТ и ввиду временного затруднения со сбытом продукции дальнейшее усовершенствование производства фактически не производилось с 1945 г. Существующий технологический процесс устарел, маломеханизирован, трудоемок, связан с применением ручного труда, оборудование крайне несовершенно и физически и морально устарело.

Характеристика готового продукта. ХПИ представляет собой гранулы белого или светло-серого цвета. Окраска определяется качеством исходного сырья. Преобладающий размер гранул — 2,75–5,55 мм, наличие гранул с размерами 5,5–6,5 и менее 2,75–1,0 мм допускается не более 5–10%. Вес литра поглотителя определяется качеством исходного сырья и колеблется в пределах 850–950 г/л. Механическая прочность ХПИ должна быть не менее 65%. Наличие в ХПИ гигроскопичного вещества — NaOH требует хранения в герметичной таре, так как увлажнение ХПИ свыше 18% приводит к потере механической прочности и разрушению гранул.

Хемосорбционная способность ХПИ при стандартных условиях испытаний (30 л/мин — 4% CO_2) оценивается по измерению концентрации CO_2 на выходе:

- через 40 мин — не более 0,1% об.;
- через 120 мин — не более 0,5% об.

При этом температура входящего воздуха не должна превышать 50°C.

В готовом ХПИ допускается содержание карбонатов не более 5%, окиси магния — не более 1,5%.

Стехиометрическая емкость ХПИ составляет 220–230 л CO_2 /кг. Практически используется 40–50% этой емкости (~ 100 л CO_2 /кг ХПИ).

Получаемый на заводе «Заря» ХПИ в основном применяется для снаряжения изолирующих противогазов КИП-5, используемых на химических предприятиях, в горнодобывающей промышленности и в пожарных подразделениях.

Требования к сырью. Сырьем для производства ХПИ являются негашеная известь и техническая гидроокись

натрия. Негашенная известь получается в результате обжига чистых известняков при температуре 900–1100°C. Представляет собой белое вещество в виде кусков различной величины. Удельный вес — 3,4 г/см³. Исходная негашенная известь не должна содержать примесей шлака, MgO, FeO, остекленения, пережога. Особенно нежелательной примесью является MgCO₃, который разлагается при более низкой температуре и в процессе получения влияет на качество готового продукта.

Известь, используемая для гашения, подразделяется на тощую и жирную, в зависимости от количества примесей. Жирная известь — известь с малым содержанием примесей. При замешивании с водой она дает тесто жирное на ощупь, хорошо формуемое. Тощая известь — известь с большим содержанием посторонних примесей (до 10%) плохо гасится, дает шероховатое на ощупь тесто. Используемая в производстве негашенная известь должна отвечать следующим требованиям:

- содержание активной CaO не менее 90% ;
- содержание MgO не более 1,5% ;
- содержание недогаса не более 7,5% ;
- скорость гашения 20 мин.

Едкий натрий технический представляет собой густую с синим оттенком жидкость с удельным весом 1,4–1,5 г/см³ и концентрацией 42–45% .

7.1.1. ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ХПИ

ХПИ получают методом гранулирования водной пасты (рис. 51), составленной из Ca(OH)₂ и NaOH с последующей сушкой, рассевом и увлажнением полученных гранул.

Гашение извести. Исходный материал — известь — поступает в железнодорожных вагонах и разгружается вручную на цеховом складе, где подвергается тщательной разборке. *Куски негашенной извести очищаются от шлака, остекленения и других примесей и измельчаются до размеров менее 15–20 мм.* После разбраковки и измельчения негашенная известь поступает на гашение. Загаска извести производится в гасильном аппарате Шультесса

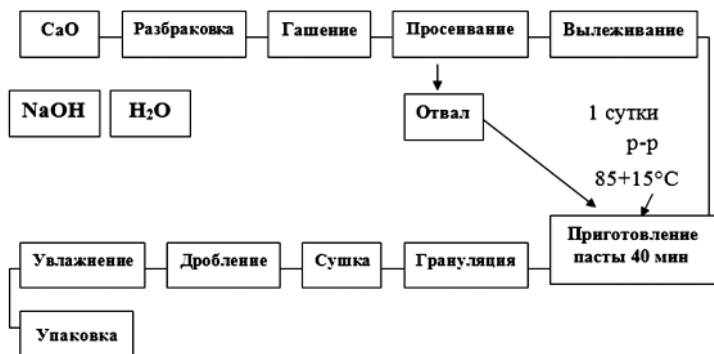


Рис. 51

Принципиальная технологическая схема производства известкового поглотителя (ХПИ)

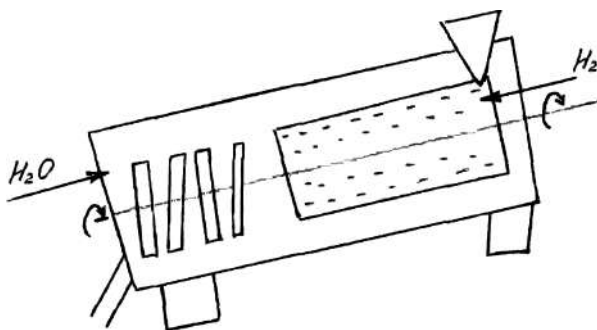


Рис. 52

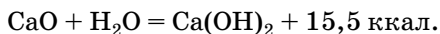
Аппарат Шульцесса для гашения оксида кальция

(рис. 52). Аппарат представляет из себя стальной барабан $\varnothing 1,3$ м, длиной 9 м.

Аппарат условно можно разделить на две части: барабанную и лопастную. Внутри цилиндра имеется вал, приводимый во вращение электромотором. По длине вала с одной его стороны насажены лопасти: прямые для перемешивания и скошенные для перемещения; с другой — барабан, имеющий по всей длине отверстия. На внешней стороне барабана приварена винтообразная лента. Для улучшения гашения лопастная часть имеет обогревательную рубашку, а барабанная часть — теплоизоляцию.

Известь из бункера непрерывно подается в барабанную часть. Одновременно с ней через две трубки подается вода с температурой не менее 85°C, которая через отверстия по длине трубок орошает известь внутри барабана.

При контакте с водой пересыпающаяся известь в большей степени разгашивается и превращается в пушонку, реакция идет с выделением тепла:



Пушонка и мелкие кусочки извести проваливаются через отверстия барабана и попадают в лопастную часть. Посторонние примеси, недожег периодически удаляются через передний торец барабана.

В лопастной части аппарата частицы вторично орошаются горячей водой с целью максимального разгашения извести. Количество подаваемой воды создает избыток влаги в пушонке не более 1–5%.

Избыток воды ведет к потерям за счет комкования пушонки и отсева, а также затиранию отверстий барабана. При недостатке воды происходит неполное разгашение извести.

Из лопастной части аппарата Шультесса пушенка скошенными лопастями перемещается к выгрузочному отверстию для просеивания на сите-бурате через сетку № 0,8–0,9 мм, для удаления посторонних примесей, неразгашенной извести, частиц недожога.

После рассева пушонка подается на вылеживание в течение суток в бункер. Цель вылеживания в более равномерном распределении влаги в массе и окончательном разгашении извести. После вылеживания пушонка подается в весовые бункера-дозаторы на смешение и приготовление пасты.

Смешение и грануляция. Процесс приготовления пасты химпоглотителя заключается в тщательном смешении в определенных соотношениях пушонки, едкого натра и горячей воды.

Приготовление пасты ведется в смесителях (малоксерах) периодического действия. Малоксеры представляют собой изготовленную из чугуна коробку квадратного

сечения, в нижней части имеющую два совмещенных полуцилиндра, в которых расположены валы с лопастями.

Пушонка с весового дозатора загружается в смеситель и в него подается горячая вода. Через 20 мин после начала перемешивания пушонки с водой в смеситель вводится едкий натр. Вводимый едкий натр медленно заливается по всей поверхности пасты в смесителе и процесс смешения продолжается еще 20 мин дополнительно.

После перемешивания смеситель поворачивается на 90° и паста выгружается в тележку вручную деревянной лопатой.

Полученная паста загружается в гранулятор. Влажность пасты колеблется от 35 до 42%. Грануляция пасты осуществляется с помощью протирочной машины. В нижней части станины протирочной машины имеется диск с отверстиями, в верхней — вертикальный вал с лопастями, расположенными под углом 45° . При вращении вала лопасти протирают пасту через отверстия.

Паста в виде нитей собирается на противни. Противни с пастой помещаются на стеллажи вагонетки и направляются на сушку.

Приготовление пасты химвоспитателя является наиболее ответственной операцией в производстве ХПИ. Несоблюдение рецептуры и режима смешения компонентов ведет к ухудшению качества готового продукта.

Введение в замес меньшего количества пушонки, чем нужно по рецептуре, нарушает процентное содержание компонентов в сторону увеличения содержания едкого натра, что приводит к получению прочного продукта с пониженной активностью по CO_2 . Избыток пушонки благоприятно отражается на активности, но вызывает снижение механической прочности.

Избыток едкого натра делает продукт гигроскопичным, вызывает расплывание сырых гранул.

Недостаток влаги и уменьшение времени перемешивания приводит к неоднородности продукта. Избыток влаги делает пасту расплывчатой, неподдающейся грануляции, вследствие чего снижается прочность готового продукта.

Сушка гранул. Сушка полученных гранул осуществляется в туннельных сушилках (длиной 14,4 м, шириной 1,4 м и высотой 1,9 м), внутри которых проложен узкоколейный путь, по которому движутся вагонетки с продуктом. Подогрев воздуха, подающегося во внутреннюю полость сушилки, осуществляется в калориферах обогреваемых паром. Процесс сушки заключается в обдуве гранул горячим воздухом при их движении по длине сушилки. Вагонетки с продуктом при движении по сушилке проходят последовательно зоны нагрева и охлаждения. При условиях сушки: $T_{\text{пара}} = 140\text{--}150^\circ\text{C}$ и воздуха $120\text{--}130^\circ\text{C}$ — продолжительность сушки составляет 20 ч.

Выходящий после сушки ХПИ содержит 2% влаги, что свидетельствует о завершении структурообразования ХПИ и увеличение его прочности.

Дробление и рассев. Дробление и рассев полученных гранул производится на двухвалковой дробилке.

Увлажнение продукта. Гранулы с влажностью 2% подаются на увлажнение. Увлажнение ХПИ производится на установке непрерывного действия, которая состоит из бункера-дозатора, увлажнителя и распределительного диска. Увлажнитель представляет собой вертикальную металлическую трубу, в которой расположена форсунка для распыления воды. В нижней части увлажнителя приварены четыре тарелки под углом 45° для лучшего перемешивания продукта.

Продукт из бункера поступает на распределительный диск, который при вращении направляет поток по стенкам увлажнителя. Производительность задается изменением размера рабочей щели между распределителем и патрубком дозатора. Одновременно с подачей продукта в форсунку под давлением подается вода для увлажнения продукта до $18 \pm 2,5\%$.

Увлажненный продукт подается на вылеживание продолжительностью не менее 6 ч.

После вылеживания продукт засыпается в барабаны $V = 70$ л и комплектуется в партии.

Образующиеся в процессе производства ХПИ отходы в виде мелкой фракции и пыли высушиваются до оста-

точной влажности менее 2% и направляются на размол в шаровой мельнице. Получаемая в результате размола пыль используется в качестве добавки к основной рецептуре.

Сырье, применяемое в производстве ХПИ, является опасным для обслуживающего персонала и окружающей среды.

В производстве ХПИ предусматривается очистка всего технологического воздуха в центробежных скрубберах, что практически исключает вредные выбросы в атмосферу.

7.2. ТЕХНОЛОГИЯ ЛИТИЕВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ

Литиевые поглотители диоксида углерода по сравнению с поглотителями на основе гидроокисей кальция и бария существенно превышают их по активности. Стехиометрическая емкость LiOH составляет 467 л $\text{CO}_2/\text{кг}$ и Li_2O 740 л $\text{CO}_2/\text{кг}$ по сравнению с Ca(OH)_2 230 л/кг. До 1950-х гг. возможность использования соединений лития для производства химпоглотителей представлялась проблематичной из-за высокой их стоимости. Создание мощностей по производству лития и его изотопов для атомной энергетики резко снизило стоимость соединений лития, что позволило использовать его гидроокись в производстве химпоглотителя для специальных целей.

Литиевые поглотители получают небольшими партиями. Технология относительно проста в аппаратном отношении и открывает большие возможности для варьирования рецептурой, условиями получения и физической формой продукта.

Поглотитель получают либо на основе чистой гидроокиси лития, либо в композиции с окисью лития. Существенную роль играют подготовка исходного сырья и условия формования продукта, определяющие его пористую структуру. Характер и степень развития последней определяют кинетические характеристики, степень использования стехиометрической емкости и прочностные свойства химпоглотителя в условиях эксплуатации и их ста-

бильность при колебаниях параметров газовой воздушной смеси. Последнее связано с необходимостью компенсации объемных изменений, происходящих в поглотителе в процессе взаимодействия с диоксидом углерода, которые обусловлены кристаллохимическими переходами $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} \rightarrow \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3$. Фазовые переходы сопровождаются изменениями не только типа, но и размеров кристаллов, т. е. кубическая для $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow$ тетрагональная для LiOH с увеличением объема в 2,25 раза \rightarrow моноклинная $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с увеличением в 1,37 раза по сравнению с $\text{LiOH} \rightarrow$ моноклинная Li_2CO_3 в 1,05 раза.

В качестве исходного сырья используют обезвоженную гидроокись лития. Последнее необходимо из-за плохой формуемости моногидрата лития и возможности разгаширования ею окиси лития. Размер частиц определяется требованиями к пористой структуре получаемого поглотителя, обеспечивающей развитие суммарной пористости в массивном поглотителе в пределах 30%. Как правило, используют фракции 200–300 мкм.

Химпоглотитель получают либо путем сухого прессования, либо методом жидкостного формования в форме гранул, таблеток, блоков, пластин, зерен. Несмотря на относительную простоту технологии получения литиевых химпоглотителей, технология их производства требует строгого соблюдения временных, влажностных параметров технологического процесса, так как они существенно влияют на емкостные и кинетические характеристики получаемого химпоглотителя.

Технология производства литиевого химпоглотителя путем сухого прессования состоит из следующих стадий:

- предварительная термообработка для удаления кристаллизационной влаги;
- дробление и, в случае подшихтовки Li_2O , смешивание исходных компонентов;
- прессование;
- жидкостное увлажнение;
- обезвоживание.

Прессованный материал имеет малую пористость и представляет собой систему, состоящую из частиц однород-

ного вещества, основной тип пористой структуры, которого формируется на стадии сухого прессования и представляет собой сквознопористую систему в объеме межчастичной пористости. Характер и тип ее развития задается исходной дисперсионностью частиц химпоглотителя и координационным числом упаковки, величина которого в разумных пределах может регулироваться давлением формования.

Используемые в технологии получения литиевых химпоглотителей приемы жидкостного увлажнения способствуют изменению характера связей между частицами с механической на химические и некоторому дополнительному развитию пористости на внешней поверхности частицы. При увлажнении происходит значительное увеличение элементов материала химпоглотителя. Из-за меньшей химической активности окись лития, вводимая в состав химпоглотителя, практически не гасится, а строгая дозировка степени и продолжительности жидкостного увлажнения определяет глубину проникновения молекул воды в поверхностный слой элементов материала химпоглотителя и количество гидроокиси лития, переходящей из него в раствор. При последующей термообработке происходит химическое связывание элементов материала химпоглотителя растворенной гидроокисью лития. Образующийся при этом скелет химпоглотителя оказывает большое сопротивление действию капиллярных сил при удалении воды из объема межчастичной пористости, в результате чего не происходит заметного уменьшения зерна химпоглотителя. При дальнейшем повышении температуры моногидрат гидроксида лития, образовавшийся в поверхностных слоях элементов химпоглотителя, переходит в гидроксид, что сопровождается новой перекристаллизацией вещества, происходящей с уменьшением объема. В результате образуются новые формы связи материала в поверхностных слоях химпоглотителя и между элементами химпоглотителя.

Характер объемных изменений, происходящих в материале химпоглотителя в результате этих операций, представлен на рисунке 53 для поглотителя на основе гидро-

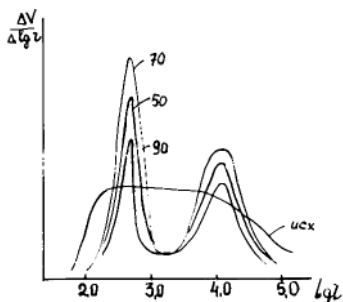


Рис. 53

Перераспределение объема пор при увлажнении поглотителя на основе гидроксида лития

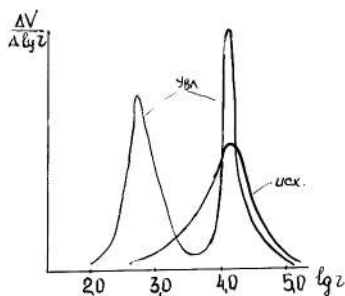


Рис. 54

Перераспределение объема пор при увлажнении поглотителя на основе механической смеси оксида и гидроксида лития

окиси лития и на рисунке 54 для механической смеси оксида и гидроксида лития в соотношении 40:60.

Как видно из рисунков 53 и 54, жидкостное увлажнение приводит к заметному перераспределению пористости в материале химпоглотителя и развитию ярко выраженной пористой структуры с достаточно узкими и близкими по типу объемами пор мало зависящими от состава и характера пористости исходного химпоглотителя. Для образовавшейся структуры характерно наличие двух максимумов распределения объема по логарифмам эквивалентных радиусов. Первый — в области $\lg r$ от 3,5 до 4,5 определяемый, по-видимому, дисперсностью частиц исходного поглотителя, второй — в пределах от 2,5 до 3,0 развитие которого определяется процессами кристаллизационной трансформации вещества в поверхностных слоях элементов химпоглотителя.

Таким образом, при использовании в процессе получения химпоглотителя порошков заданной дисперсности, варьируя давлением формования, глубиной и продолжительностью увлажнения представляется возможным получать химпоглотитель с заданными параметрами пористой структуры.

Методом жидкостной грануляции литиевый химпоглотитель получается путем обработки гидроокиси лития водой, образуемая при этом паста хорошо формируется

и гранулируется. Полученные гранулы после термообработки используются для снаряжения поглотительных патронов.

В таблице 67 представлены марки и некоторые характеристики выпускаемых химпоглотителей диоксида углерода.

Активность литиевых химпоглотителей существенно зависит от многих факторов (параметров газозвдушного потока, формы продукта и аппарата, теплофизических факторов и т. д.), но в первую очередь, от характера распределения воды в слое поглотителя, поступающей с очищаемым воздухом и выделяющейся в результате взаимодействия. Если при поглощении диоксида углерода имеет место чрезмерная гидротация химпоглотителя, то происходит увеличение объема шихты в изделии и сопротивление воздушному потоку. Поэтому для каждого конкретного случая подбирают оптимальную конструкцию патрона.

В качестве примера, подтверждающего существенное влияние температуры и влажности воздушного потока на емкостные характеристики литиевого химпоглотителя, представлены результаты его испытаний в интервале температур от 4 до 50°C и относительных влажностей от 30 до 90% (рис. 55).

Таблица 67

**Характеристики марок химпоглотителей
диоксида углерода**

№ п/п	Марка	Основное вещество	Форма насадки	Стехиометрическая емкость, л/кг	Δ , г/см ³
1	040	Li ₂ O	Зерно	600	0,35
2	024	LiOH	Зерно	440	0,44
3	ХПЛГ	LiOH	Блок	440	0,42
4	022К-М	LiOH	Блок	440	0,51
5	ХПИ	Ca(OH) ₂	Зерно	230	0,95
6	Sodasorb	Ca(OH) ₂	Зерно	207	0,88
7	Barolan	Ca(OH) ₂	Зерно	268	0,94

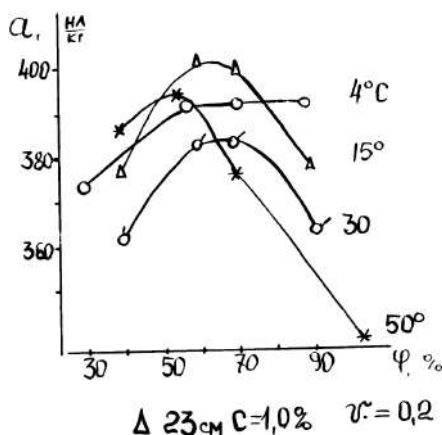


Рис. 55
Влияние температуры и влажности
газового потока на характеристики
химпоглотителя из гидроксида лития

Таблица 68

Результаты сравнительных испытаний литиевого
химпоглотителя в виде зерен и пластин: условия испытаний
 $L = 10 \text{ см}; T = 25^\circ \text{C}; \varphi = 72\%; C_{\text{CO}_2} = 1\% \text{ объемн.}$

$v, \text{ л/см}^2 \cdot \text{мин}$	$A_g, C_{\text{пр}} = 0,9 \text{ л/кг}$		$\tau, \text{ мин}$	
	зерно	пластина	зерно	пластина
0,2	360	340	14	31
0,5	390	360	12	22,5

В таблице 68 влияние физической формы химпогло-
тителя на его хемосорбционные свойства.

Как видно из представленных на рисунке 55 и в табли-
це 68 данных, емкость современных литиевых проглотити-
телей, реализуемая в более жестких по сравнению со стан-
дартными для ХПИ динамических условиях, в несколько
раз превышает его активность и достигает для образцов
на основе гидроокиси лития $\sim 350\text{--}360 \text{ нл/кг}$ и в смеси с
окисью лития $\sim 500 \text{ нл/кг}$.

7.3. РЕГЕНЕРИРУЕМЫЕ ПОГЛОТИТЕЛИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Накопленный в процессе исследований опыт показал, что в условиях космических полетов умеренной длительности целесообразно ориентироваться на системы, в которых применяются сорбенты, регенерируемые с использованием космического вакуума. К преимуществам подобных сорбентов относится:

- стабильность сорбционных характеристик в процессе длительной цикловой работы;
- приемлемая кинетика сорбции и десорбции диоксида углерода;
- низкое энергопотребление для регенерации сорбента;
- возможность использования для регенерации космического вакуума;
- возможность концентрирования диоксида углерода для последующей утилизации.

К недостаткам систем с использованием адсорбентов следует отнести:

- значительное поглощение других компонентов атмосферы, требующее для уменьшения их потерь на стадии десорбции специальных устройств для их разделения;
- относительная сложность организации технологического процесса, конструкция и инженерно-техническая организация системы;
- повышенные требования к прочностным характеристикам сорбента в условиях знакопеременных по температуре и давлению нагрузок.

Ресурсные испытания макетов систем регулирования содержания диоксида углерода в стендовых и натурных условиях подтвердили высокую стабильность их адсорбционных характеристик, обеспечивающую емкости поглощения диоксида углерода АУ ПАУ-1 ~ 0,5% (масс.), синтетическими цеолитами ~ 2,5% (масс.) при одновременном поглощении до 1,2–1,8% (масс.) других компонентов. Система очистки воздуха с ПАУ-1 в процессе длительной цикловой работы обеспечивала одновременно с удалением

ем диоксида углерода регулирование вредных микропримесей. Конструкция системы снижала до минимума потери воздуха за счет его перепуска между адсорберами при регенерации и откачки бесшумным насосом, а также паров воды путем использования пленочного мембранного влагоотделителя. Вместе с тем в ходе испытаний была выявлена недостаточная надежность уплотнений клапанной коробки, обеспечивающей распределение газовых потоков. Из-за сокращения объемов финансирования в 1970 гг. разработки новых систем жизнеобеспечения по этой схеме были прекращены.

Системы регулирования содержания диоксида углерода на основе синтетических цеолитов считаются более перспективными. Предложено несколько вариантов систем, предусматривающих использование различных типов синтетических цеолитов и способов их регенерации, исключающих или предусматривающих утилизацию диоксида углерода. Основным препятствием для их широкого практического использования являются значительные потери воздуха при компремировании диоксида углерода в космос, составляющие для систем очистки на космических челноках США $\sim 1,5\text{--}2,0$ кг/сут. К недостаткам систем с цеолитами следует отнести и необходимость в периодической вакуум-термической регенерации (в среднем раз в 2–3 недели) поглотителя диоксида углерода от паров воды, неполностью удаленных в блоке осушки. Учитывая последние обстоятельства, системы с синтетическими цеолитами в США используются только в полетах средней продолжительности.

Несмотря на отмеченные недостатки систем очистки на основе адсорбентов, они являются наиболее совершенными и пригодными для последующей эволюции при усложнении требований к ним.

Помимо перечисленных адсорбентов для решения указанных задач предложено использовать еще несколько типов твердых регенерируемых поглотителей на основе органических аминов, гидроокиси железа и окиси серебра. К их достоинствам следует отнести инертность к парам воды и компонентам атмосферы, а также достаточно

высокую стабильность в процессе цикловой работы при использовании вакуумной или термовакуумной регенерации при умеренных температурах нагрева. При этом их использование легко укладывается в рамки технологических схем и конструкций, разработанных для систем с адсорбентами. Твердые амины, как и поглотители на основе гидроокиси железа, имеют емкость в пределах, соответственно, 0,8–1,0% (масс.) и 2–3% (масс.) и легко отдают диоксид углерода при регенерации в вакуум. Химпоглотитель на основе окиси серебра при емкости поглощения в пределах 4–7% (масс.) требует термовакуумной регенерации при температурах $100 \pm 2^\circ\text{C}$. Ранее характерная для окисных и гидроокисных поглотителей нестабильность их хемосорбционных и прочностных свойств в процессе хранения и использования к настоящему времени устранена, и они соответствуют установленным требованиям.

Несмотря на многообразие образцов твердых регенерируемых поглотителей (ТРП) и систем на их основе, разработанных для космических объектов, потребность в них ограничивается единичными экземплярами и их использование для других целей представляется проблематичным из-за высокой стоимости и ограниченной производительности систем очистки.

Проблема регулирования содержания диоксида углерода особенно актуальна для объектов с длительными периодами герметизации и большим количеством членов экипажа. Для таких объектов, как отсеки подводных лодок, подземные командные пункты и подземные атомные электростанции состояние воздушной среды непосредственно связано с уровнем обеспечения комфортности жизнедеятельности экипажа. Нормированный для таких условий допустимый уровень концентрации диоксида углерода предъявляет повышенные требования к эффективности ТРП, стабильности его характеристик в процессе функционирования системы, но связан с менее жесткими ограничениями по энергетическим и габаритным параметрам ее работы.

Во второй половине XX в. в составе таких систем в отсеках подводных лодок США в качестве регенерируемого

поглотителя использовался моноэтаноламин и его производные. В отечественных системах использовались карбонаты щелочных металлов. Поглощение диоксида углерода такими поглотителями осуществляется в результате образования бикарбоната с термической регенерацией последнего.

Из карбонатов в качестве ТРП наибольший интерес представляют карбонаты натрия и калия. Первый, при переходе в бикарбонат, характеризуется стехиометрической емкостью ~ 240 л CO_2 /кг или 42% (масс.), второй, соответственно ~ 150 л/кг или 29% (масс.). Термическое разложение бикарбоната натрия происходит при температурах 140–160°C, калия — 240–280°C. Несмотря на существенные преимущества по физико-химическим свойствам, карбонат натрия при использовании в средствах очистки практически не поглощает диоксид углерода. Последнее обусловлено малой скоростью образования активной фазы, из-за низкой кинетики кристаллизационных процессов в массе поглотителя.

Повысить активность содового поглотителя в этих условиях можно путем введения в его состав в количествах не более 1,0% (масс.) активных добавок на основе окиси селена или теллура. Однако высокая токсичность этих соединений делает производство и использование содового поглотителя в таких системах нецелесообразным из-за повышенной опасности для обслуживающего персонала. Поэтому последний благодаря малому энергопотреблению рекомендуется использовать только для космических систем жизнеобеспечения.

Основным ТРП является поглотитель на основе карбоната калия.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ТРП НА ОСНОВЕ КАРБОНАТА КАЛИЯ

Отечественные ТРП имеют состав:

- K_2CO_3 — $85 \pm 2\%$ (масс.);
- MgCO_3 — $5 \pm 1\%$ (масс.);
- Асбест — $10 \pm 1\%$ (масс.).

Карбонат магния вводится в состав поглотителя для уменьшения размокаемости поташа, асбест — как структурообразующая и стабилизирующая составляющая.

ТРП выпускается в виде дырчатых блоков, представляющих собой сектор (под углом 90°) с внешним радиусом 240 мм, внутренним 90 мм и общей высотой 110 мм. В блоке по вертикали сформованы каналы диаметром 8,0 мм для прохода очищаемого воздуха. Вес блока в карбонатной форме 1,65–1,90 кг, в бикарбонатной — 2,25–2,60 кг. Емкость поглощения в цикловой работе — не менее 80 л $\text{CO}_2/\text{кг}$.

ТРП выпускается малыми партиями по сравнительно простой в технологическом и аппаратурном оформлении схеме, которая включает в себя следующие стадии:

- размол поташа и распушивание асбеста;
- приготовление шихты;
- прессование блоков;
- карбонизация и упаковка блоков.

В производстве используется поташ с влажностью не более 5%. В случае необходимости поташ подвергается сушке в электрошкафах при температуре 150–200°C. Размол и рассев поташа осуществляется одновременно на шаровой мельнице непрерывного действия. Размолотый шарами во внутренней полости мельницы, поташ через латунную сетку, закрепленную на внешней поверхности мельницы просевается в ее наружную обечайку. Загрузка поташа в мельницу осуществляется периодически порциями по 8–10 кг. За смену в непрерывном режиме размалывается 120–130 кг поташа. Тонина помола контролируется дважды за смену (остаток на сите 0,09–0,11 не должен превышать 3,0%). Размолотый и просеянный поташ периодически выгружается из наружной обечайки мельницы в герметичную тару и направляется на смешение.

Поступающий на производство асбест должен содержать не более 1,5% влаги. При большей влажности он подсушивается в электрошкафах при температурах 200–250°C, после чего подвергается 4–5-кратному измельчению и распушиванию в асбестотрепальных агрегатах. За смену распушивается 14–16 кг асбеста до получения пушистой мел-

коволокнистой массы. Третий компонент рецептуры карбонат магния рассеивается на вибросите.

Смешение шихты осуществляется в следующем порядке: поташ, карбонат магния и асбест. Загрузка в смеситель производится из расчета получения 60 кг шихты, включающей 51 кг поташа, 3 кг карбоната магния и 6 кг асбеста. Предварительно производится корректировка насыпного веса поташа в пределах $0,70\text{--}0,80\text{ г/см}^3$ путем смешивания легкого — $0,65\text{--}0,70\text{ г/см}^3$ и тяжелого — более $0,80\text{ г/см}^3$. Насыпной вес шихты, против насыпного веса поташа, уменьшается в 1,1–1,2 раза.

После загрузки исходных компонентов крышка смесителя плотно закрывается и шихта перемешивается в течение 40 мин. По окончании перемешивания шихта выгружается.

Прессование блоков ТРП производится на гидравлическом прессе типа ГАРО 7 с использованием специальных разборных пресс-форм. Пресс имеет верхний подвижный пуансон и нижнюю неподвижную плиту, которая одновременно служит основанием вибростола. Пресс-форма (рис. 56) состоит из верхней матрицы 5, нижней плиты 6 со

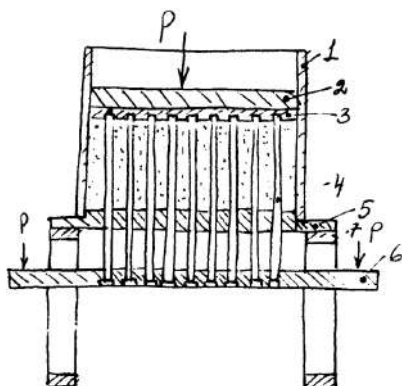


Рис. 56
Пресс-форма:

1 — обечайка; 2 — пуансон; 3 — малая матрица; 4 — штыри; 5 — верхняя матрица — неподвижная; 6 — нижняя плита — подвижная; 7 — верхняя плита.

штырями 6, малой матрицы 3 и верхней плиты 7, разборной угловой обечайки 1.

После сборки прессформы и установки обечайки включается вибратор прессы и в пресс-форму вручную засыпается шихта. В заполненную шихтой обечайку вводится малая матрица, на которую укладывается деревянный пуансон и включается пресс. Прессование блока производится до требуемой высоты в 100–110 мм. Давление при прессовании контролируется по манометру и должно быть в пределах 5,0–5,5 МПа. После прессования пресс-форма разбирается, штыри извлекаются из блока и блок после вылеживания в течение 10–20 мин отправляется на операцию карбонизации. Продолжительность операции прессования блока 8–10 мин. Вес навески 1,8–1,9 кг.

Карбонизация блоков проводится с целью придания им механической прочности и стабилизации пористой структуры. Она производится путем перевода карбоната в бикарбонат.

Операция бикарбонизации предполагает своеобразную физико-химическую закалку шихты ТРП при концентрации диоксида углерода, содержанию паров воды и температуре воздушного потока в среднем на порядок выше режимов его реальной эксплуатации.

Бикарбонизация блоков проводится в камерах объемом 4 м³, при следующих параметрах:

- температура 40–55 °С;
- относительная влажность 55–80 %;
- концентрация диоксида углерода 30±5 %;
- продолжительность 12 ч.

В каждую камеру загружается по 64 блока. В процессе бикарбонизации, при непрерывном перемешивании газовой среды вентилятором, каждые 30 мин осуществляется контроль и регулирование температуры, относительной влажности и концентрации диоксида углерода.

После завершения операции бикарбонизации сектора помещаются в промежуточную тару и направляются на упаковку.

Перед упаковкой сектора контролируются по внешнему виду, по весовым и габаритным характеристикам. Про-

шедшие контроль сектора помещаются в полиэтиленовые мешки, мешки запаиваются, сектора укладываются в барабаны по 4 сектора в ряд и в 4 ряда по высоте. Барабаны герметично закрываются, пломбируются и направляются на склад.

Образующиеся в процессе производства отходы и выбраванные сектора распушиваются и в количествах 20–30% добавляются в шихту.

7.4. ТЕХНОЛОГИЯ ТВЕРДЫХ ИСТОЧНИКОВ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОРОДВЫДЕЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

В раздельных системах регенерации искусственных газовых атмосфер поддержание заданного парциального давления кислорода осуществляется различными способами. Выбор источника восполнения расходуемого кислорода определяется назначением объекта и техническими возможностями, которые определяются параметрами его автономности (индивидуальная или коллективная система).

В качестве одного из основных критериев, используемых при оценке эффективности системы снабжения кислородом, является коэффициент полезности системы, который в общем виде характеризует отношение полезного веса $P_{\text{пол}}$ (количество запаасаемого кислорода) к сумме полезного веса и веса аппаратуры $P_{\text{апп}}$ (системы хранения, дозировки и др.):

$$K_{\text{пол}} = P_{\text{пол}} / (P_{\text{пол}} + P_{\text{апп}}).$$

В настоящее время используются различные способы запасаания и восполнения расходуемого кислорода в искусственной газовой атмосфере.

Основными способами запасаания кислорода являются баллонный, криогенный и на основе химически связанного кислорода.

Баллонный способ является наиболее простым, оперативным, легко поддающимся автоматическому управ-

лению. Для запасаания используются емкости хранения сжатого кислорода при давлении 35,0 МПа и более. Несмотря на высокую надежность и точность регулирования кислорода, быстродействие, использование баллонного кислорода, как правило, ограничивается индивидуальными дыхательными аппаратами либо системами аварийного наддува из-за малой полезной нагрузки системы (не более 0,10).

Запасание кислорода при *криогенных* температурах повышает коэффициент полезности системы до 0,40, но технические проблемы, связанные с хранением криогенного кислорода и обеспечением дозированной подачи кислорода, оправдывают использование таких систем только на объектах специального назначения.

В отличие от перечисленных выше способов, источники запасаания на основе *химически связанного кислорода*, не уступая в величине полезной нагрузки криогенному, обладают существенными преимуществами. К их достоинствам относятся неограниченные сроки хранения, широкие возможности по регулированию производительности, возможность использования в экстремальных, полевых и аварийных условиях, простота использования и относительно несложная технология изготовления.

Первые попытки использовать дыхательные устройства на основе химически связанного кислорода (ТИК — твердый источник кислорода) относятся к концу XIX в., когда их предложили использовать в аварийных самоспасателях при авариях на горных выработках. В дальнейшем, их в качестве хлоратных «свечей» применяли на подводных лодках в качестве штатных или аварийных источников кислорода. В связи с переходом на этих объектах на системы электрохимической регенерации воздуха потребность в них заметно снизилась.

В настоящее время повторный интерес к ТИК возник в связи с необходимостью создания автономных компактных источников кислорода с высоким быстродействием, которые могут обеспечивать подачу кислорода: пассажирам воздушных судов при их разгерметизации; в легкие человека, находящегося в болевом шоке; при проведении хирургических операций в полевых условиях; дополни-

тельно космонавтам при приеме экспедиций посещения и т. д.

В настоящее время основой ТИК являются изделия, в состав которых входит химически связанный кислород в виде хлоратов, перхлоратов щелочных металлов и их надперекисей.

Соединения, используемые в качестве ТИК, должны удовлетворять следующим требованиям:

- иметь высокое содержание активного кислорода;
- иметь постоянную скорость его выделения;
- разложение продукта и выделение кислорода не должно сопровождаться его переходом в жидкое состояние, т. е. процесс разложения вещества ТИК должен осуществляться полностью и тепловые потоки должны быть локализованы в зоне разложения;
- продукт в процессе использования должен сохранять исходную форму;
- разложение продукта не должно сопровождаться высоким тепловыделением;
- выделяемый кислород не должен содержать посторонних примесей.

Рецептура ТИК многокомпонентна, но имеет следующие обязательные составляющие:

- основное кислородвыделяющее вещество;
- горючее (порошкообразное железо или алюминий);
- катализаторы, снижающие температуру разложения (платиновая чернь, окиси свинца, меди, марганца, гидроокиси железа и т. д.);
- формо- и структуросохраняющие компоненты, стабилизирующие скорость выделения кислорода;
- поглотители продуктов разложения.

Рецептура современных ТИК реализуется на основе четырех составов:

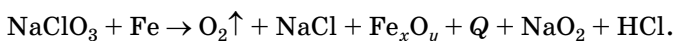
- состав Лефорта (хлорат натрия и оксид кобальта);
- состав Томпсона (хлорат натрия 81%, новооксид 3%, Al и Fe 10%, стекловолокно 6%);
- обменная реакция (перхлорат калия 40%, хлорат калия 40%, порошок железа 3%, новооксид 5%, инфузорная земля 10%, стекловолокно 2%);

- обменная реакция: состав на основе KHSO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaO_2 .

ТИК получают методом литья или прессованием. Технология получения достаточно опасная, так как используются высокоактивные вещества. Исходные ингредиенты, входящие в состав ТИК, измельчаются и смешиваются в шаровых мельницах. Объемы загрузки не превышают необходимых для изготовления отдельных элементов. Полученную шихту прессуют в элементы заданной формы или после плавления заливают в разборную пресс-форму. Используются в основном технологии и оборудование снаряжательных заводов по производству боеприпасов.

Ниже, в таблице 69 представлены основные характеристики ТИК, выпускаемых отечественной промышленностью, а в таблице 70 — характеристики ТИК, используемых в качестве источников кислорода на многоцелевых атомных подводных лодках США при отказе основной системы электрохимической регенерации воздуха.

Продолжительность горения 45 мин. Разложение по реакции:



Катализатор BaO_2 .

К достоинствам ТИК относятся:

- относительно высокая полезная нагрузка (0,35–0,40);
- независимость выделения кислорода от параметров среды;

Таблица 69

Характеристики отечественных ТИК

Марка	Состав	Производительность	
		O_2 , л/кг	O_2 , л/л
ТИК-2М	MgClO_4 , LiClO_4 , NaO_2	350	700
ТИК-4	NaClO_4 , NaO_2	350	700
ТИК-К	NaClO_3 , NaO_2	280	560
ТИК-Д	NaClO_3 , NaO_2	280	490
ТК-1	$\text{Al}(\text{OH})_3$, NaO_2	180	320

Таблица 70

**Характеристики хлоратных свечей, используемых
на атомных подлодках США***

Тип свечи	Габариты, мм	Вес, кг	Производительность по O_2 , m^3
Прессованная	Длина 254, диаметр 154	9,8	2,4
Литая	Длина 254, диаметр 152	10,5	2,7
Литая	Длина 298, диаметр 168	11,5	3,0

Примечание. * Габариты горелки: длина 610 мм; диаметр 178 мм.

- возможность длительного хранения;
- быстрый запуск;
- возможность создания искусственной газовой атмосферы;
- простота.

К недостаткам ТИК относятся:

- невозможность регулирования скорости поступления кислорода при начавшемся разложении;
- невозможность остановки или прерывания реакции выделения кислорода;
- возможность отказа из-за несрабатывания капсюля запуска ТИК.

Несмотря на отмеченные недостатки, ТИК используются:

- в качестве дополнительных источников кислорода на космических станциях;
- аварийных источников кислорода на подводных лодках;
- в качестве средств спасения пассажиров авиалайнеров при их разгерметизации;
- в медицине для принудительной подачи кислорода в легкие больного, находящегося в болевом шоке;
- при создании искусственных атмосфер при проведении операций и лечении больных в полевых условиях.

ЧАСТЬ IV

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
РЕГЕНЕРАТИВНЫХ
ПРОДУКТОВ**

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ РЕГЕНЕРАТИВНЫХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ НАДПЕРЕКИСЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В отличие от химических поглотителей диоксида углерода и источников кислорода на основе химических соединений, обеспечивающих раздельное регулирование этих компонентов в дыхательной смеси, существует класс соединений, так называемых регенеративных продуктов на основе надперекисей щелочных металлов, с помощью которых возможно одновременное выделение кислорода и удаление диоксида углерода.

Устройства регенерации воздуха на основе этих продуктов сравнительно несложны в аппаратурном оформлении и требуют лишь емкостей для хранения и устройств для подачи воздуха. В некоторых системах циркуляция воздуха осуществляется за счет конвекции.

К отрицательным качествам этих устройств следует отнести:

- трудность точного регулирования состава атмосферы по содержанию кислорода и диоксида углерода, обусловленную переменными скоростями выделения кислорода и поглощения диоксида углерода;
- зависимость регенеративных свойств продуктов от параметров воздушного потока (температуры, относительной влажности, концентрации диоксида углерода, его состава и пористой структуры);
- трудность предсказания активности регенеративного продукта при изменении условий его использования и воздействия на его регенеративную способность во время работы.

В результате при использовании регенеративных продуктов в коллективных или индивидуальных средствах регенерации изолированных атмосфер в последних возможны колебания концентраций кислорода и диоксида углерода, обусловленные существенной зависимостью скоростей выделения кислорода и поглощения диоксида углерода от входных параметров парогазового потока и температуры в слое продукта. Переменная скорость выделения кислорода определяется многими параметрами, главными из которых являются температурные режимы потока и слоя продукта.

В начальный момент времени температура в слое мала, выделение кислорода и поглощение диоксида углерода идет медленно (рис. 57). В дальнейшем по мере саморазогрева шихты процесс активизируется.

В результате в зависимости от условий работы регенеративных продуктов их время отработки по кислороду и диоксиду углерода будут различны, и в некоторых случаях это несоответствие может быть существенным.

Для уменьшения влияния этих факторов при разработке рецептуры, технологии изготовления продукта и конструкции изделия стремятся обеспечить близкие или равные значения.

Последнее реализуется введением в состав рецептуры компонентов, стабилизирующих их регенеративные свойства и обеспечивающих коэффициенты регенерации, близкие к $K_p = O_2/CO_2 = 1,25$.

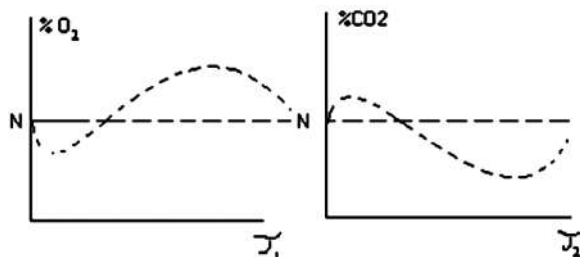


Рис. 57

Колебания парциальных давлений кислорода и диоксида углерода в процессе отработки регенеративного продукта: N — оптимальные концентрации.

В реальных условиях использование регенеративных продуктов этот коэффициент колеблется в достаточно широких пределах. Последнее обусловлено влиянием внешних факторов и нестабильным во времени химизмом взаимодействия регенеративного продукта с компонентами атмосферы.

Несмотря на отмеченные недостатки, существенно ограничивающие применение регенеративных продуктов, их несомненные достоинства в специальных областях техники не имеют альтернативы.

История развития химических методов регенерации воздуха с использованием регенеративных продуктов на основе надперекисных соединений в нашей стране началась в 1937–1938 гг. для использования на подводных лодках. В 1938–1940 гг. было разработано устройство НК-1 на основе технической надперекиси натрия. Данное устройство обеспечивало получение 100–140 л кислорода и удаление 60–80 л диоксида углерода на кг продукта входящего в состав НК-1. Конструктивно устройство не обладало необходимой пожарозащищенностью, и по этой причине не было принято на вооружение.

К 1942–1944 гг. были разработаны и приняты на снабжение подводных лодок регенеративные установки конвекционного типа (РУКТ-3) с комплектами РВ-5 на основе надперекиси калия. В РУКТ-3 использовался зерненный продукт, снаряженный в металлические ящики. Регенерация отсечного воздуха в этой системе осуществлялась в режиме естественной конвекции, что обеспечивало отработку вещества на 50–60% от стехиометрически возможного. Дальнейшее совершенствование этих систем было ориентировано на повышение отработки регенеративного вещества в металлических ящиках, что было частично реализовано в 1945–1946 гг. в РУКТ-4. Однако опыт эксплуатации РУКТ с зерненным материалом подтвердил нецелесообразность использования зерненного материала в установках работающих в режиме естественной конвекции.

Эти системы были заменены установками У-5, снаряженными продуктом № 5, содержащими 80% надперекиси калия, 10% гидроокиси кальция и 10% асбеста, отфор-

мованным в виде пластин. Использование регенеративного продукта в виде пластин существенно снизило весовые и габаритные параметры установки и повысило их регенеративную мощность до 180–195 л по кислороду и до 170 л по диоксиду углерода.

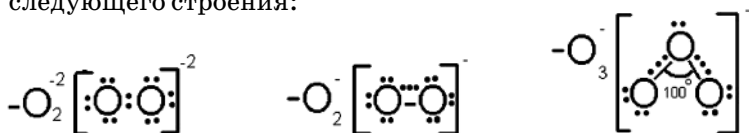
Дальнейшее усовершенствование установок У-5 проводилось в направлении повышения регенеративных свойств продукта путем увеличения в их составе активного вещества. Последнее было реализовано при разработке производства продукта № 64, содержащего 95% надперекиси калия и 5% асбеста, который обладал регенеративной мощностью соответственно по кислороду свыше 200 л/кг и диоксиду углерода свыше 140 л/кг. Указанный продукт использовался в виде пластин в регенеративных двухъярусных установках на подводных лодках, в виде блоков в системах регенерации воздуха космических кораблей и в изолирующих противогазах.

Установки конвекционного типа просты по конструкции и обслуживанию, при эксплуатации не требуют энергозатрат, бесшумны в работе. К их несомненным достоинствам можно отнести быстрый запуск и остановку, компактность, возможность работы практически в любом месте.

На основе продукта № 64 созданы средства регенерации воздуха с конвекционной и принудительной рециркуляцией воздуха в индивидуальных и коллективных системах жизнеобеспечения.

8.1. СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРЕКИСЕЙ

К неорганическим перекисям относятся соединения, имеющие в своем составе пероксигруппу $-O-O-$, соединенной с атомом металла ионной связью. Пероксигруппы в этих соединениях могут быть представлены анионами следующего строения:

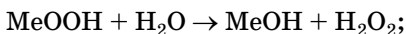


Характерной особенностью пероксидных соединений является способность при взаимодействии с разбавленными растворами кислот образовывать перекись водорода, а также при термическом разложении или взаимодействии с парами воды легко выделять активный кислород.

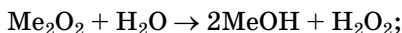
Связь атомов металла с пероксидными кислородными мостиками является ионной, поэтому неорганические перекиси делятся на простые и комплексные.

К простым неорганическим перекисям относятся:

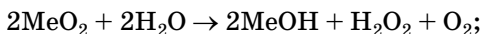
- гидроперекиси, характеризующиеся наличием гидроперекисного иона HO_2^- :



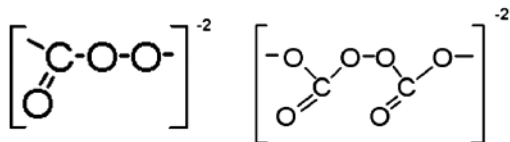
- перекиси, наличие перекисного иона O_2^{2-} :



- надперекиси — надперекисный ион — O_2^- :



- озониды — озонидный ион O_3^- :



Комплексные неорганические перекиси образуют соединения с координатной связью и подразделяются на 5 групп:

- пероксикислоты: $\text{H}_2[\text{CO}_4]^{-2}$ или $\text{H}_2[\text{C}_2\text{O}_6]^{-2}$;
пероксикарбонат пероксидикарбонат
- перекисные комплексы металлов: $[\text{Me}(\text{O}_2)_x\text{A}_y]^{n+}$;
- гидраты перекисей: $\text{Me}_2\text{O}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- пероксигидраты: $\text{Me}_2\text{O}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}_2$;
- гидраты пероксигидратов: $\text{Me}_2\text{O}_2 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot m \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Комплексные соединения неорганических перекисей, как правило, образуются при работе средств регенерации

воздуха. Устойчивые при низких температурах к парам воды, при нагревании могут разлагаться со взрывом. Комплексные перекиси в качестве регенеративных веществ не используются.

Известные к настоящему времени простые перекисные соединения щелочных и щелочноземельных металлов приведены в таблице 71.

Таблица 71

Регенеративные свойства неорганических перекисных соединений щелочных металлов

№ п/п	Название	Формула	Молекулярная масса	Содержание кислорода, % (масс.)	Стехиометрическая емкость, л/кг		
					по O ₂	по CO ₂	
						Me ₂ CO ₃	MeHCO ₃
1	Перекись лития	Li ₂ O ₂	45,8	34,8	242	488	—
2	Перекись натрия	Na ₂ O ₂	78,0	20,5	143	287	574
3	Перекись калия	K ₂ O ₂	110,2	14,5	101	203	406
4	Перекись кальция	CaO ₂	72,1	22,2	155	311	—
5	Над-перекись лития	LiO ₂	39	61,0	—	—	—
6	Над-перекись натрия	NaO ₂	55	43,6	308	203	406
7	Над-перекись калия	KO ₂	71,1	33,6	236	157	314
8	Озонид натрия	NaO ₃	71	56,3	393	157	314
9	Озонид калия	KO ₃	87,1	45,9	321	128	256

Рассматривая простые перекисные соединения с точки зрения требований к их регенеративным свойствам, т. е. высокому содержанию активного кислорода и высокой стехеометрической емкости по диоксиду углерода, из представленных в таблице 71 соединений интерес могут представлять перекись лития, надперекиси натрия и калия. Указанные соединения входят в рецептуру основных регенеративных продуктов, выпускаемых отечественной промышленностью.

Из представленных соединений перекиси натрия и калия из-за низкого содержания активного кислорода в средствах регенерации не используются. Перекись кальция в последнее время привлекает внимание исследователей и технологов как соединение с достаточно высокими регенеративными характеристиками, но недостаточной активностью в чистом виде и большими объемными изменениями при взаимодействии с компонентами атмосферы.

Перспективными по содержанию кислорода являются озониды щелочных металлов, но их синтез даже в условиях опытного производства неотработан и их существенным недостатком является высокая скорость разложения при нормальных температурах.

Перекись лития в промышленном масштабе получается несколькими способами:

- окислением гидроокиси лития;
- путем взаимодействия в стехиометрическом соотношении концентрированной перекиси водорода с измельченной гидроокисью лития. Получаемая 97% перекись лития отделяется от маточного раствора на вакуум-фильтрах или центрифугированием. Выход по Li около 85%;
- путем инжестирования мелкодисперсной суспензии гидроокиси лития в 27–35% перекиси водорода в распылительную сушилку с температурой у входа 200–300°C. Полученную перекись лития собирают в коллаторе.

Перекись лития представляет собой мелкокристаллическое вещество белого цвета с удельной поверхностью 2,0–2,1 м²/г, насыпной плотностью 0,15–0,20 г/см³ и истинной плотностью 2,36 г/см³.

При температурах 20–100°C взаимодействует с парами воды с образованием гидроокиси лития и выделением перекисного кислорода. С диоксидом углерода в присутствии паров воды взаимодействует при температурах 100–200°C с образованием карбоната лития. При нагревании до температуры 315–342°C разлагается до окиси лития с выделением перекисного кислорода. Несмотря на использование перекиси лития в отдельных рецептурах регенеративных продуктов, ее физико-химические свойства сравнительно мало изучены.

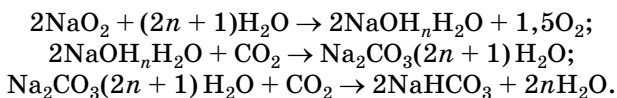
Надперекись натрия представляет собой вещество желтого цвета с удельной поверхностью 0,1–0,3 м²/г, насыпной плотностью 0,8–1,0 г/см³ и истинной плотностью 2,21–2,25 г/см³. Чистую надперекись натрия в промышленном производстве получают с 1949 г. путем окисления перекиси натрия кислородом при давлении 280 кг/см² и температуре 470°C.

При нагревании надперекись натрия начинает разлагаться при температуре 100–120°C с образованием непрерывного ряда твердых растворов до перекиси при 250°C, до окиси при 540°C.

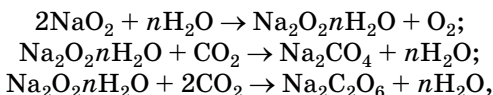
Надперекись натрия может быть переведена в расплав при температуре 370°C и давлении кислорода 150 кг/см².

Надперекись натрия при комнатной температуре энергично взаимодействует с парами воды с выделением всего активного кислорода. При пониженных температурах (~ 0°C) взаимодействие надперекиси натрия с парами воды сопровождается выделением лишь надперекисного кислорода и образованием кристаллогидратов перекиси натрия.

В присутствии паров воды надперекись натрия легко взаимодействует с диоксидом углерода по схеме:



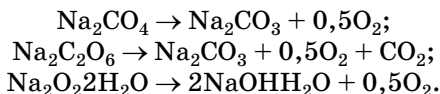
Однако при температурах ниже 10°C взаимодействие паров воды и диоксида углерода с надперекисью натрия протекает только с выделением надперекисного кислорода и образованием перкарбонатов натрия:



где n может иметь любые значения от 2 до 8.

Образованию перкарбонатов и гидратов перекиси натрия обязан индукционный период в работе регенеративных продуктов на основе надперекиси натрия, характеризующийся малой скоростью выделения кислорода.

Перкарбонаты и гидраты перекисей натрия начинают разлагаться с выделением кислорода только при температурах выше 25°C по схеме:



Надперекись натрия не реагирует в отсутствие паров воды с карбонатом, бикарбонатом и гидроокисью натрия.

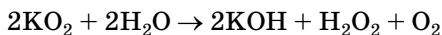
С органическими веществами (спиртом, олифой, растворителями и синтетическими лаками) надперекись натрия и регенеративные продукты на ее основе реагируют со взрывом.

Нагревание надперекиси натрия и регенеративных продуктов на ее основе до температур $\sim 100^\circ\text{C}$ приводит к выделению части кислорода и незначительному увеличению их механической прочности.

Надперекись калия представляет собой мелкокристаллическое вещество желтого цвета с удельной поверхностью $0,8\text{--}1,0\text{ м}^2/\text{г}$, насыпной плотностью $0,3\text{--}0,4\text{ г/см}^3$ и истинной плотностью $2,16\text{ г/см}^3$.

При нагревании свыше 145°C надперекись калия начинает разлагаться до K_2O с выделением кислорода и образованием твердых растворов начиная с 425°C и заканчивая при 660°C .

Надперекись калия энергично взаимодействует с парами воды и при температурах выше 25°C выделяет весь активный кислород. При температурах близких к 0°C взаимодействие надперекиси калия с водой может протекать по реакции:



с частичным образованием перекиси водорода.

В присутствии паров воды надперекись калия легко реагирует с диоксидом углерода, образуя карбонаты и бикарбонаты и выделяя активный кислород.

При этом в зависимости от температуры пары воды расходуются не только на прямую реакцию выделения кислорода из надперекиси калия, но также на гидратацию продуктов реакции.

По результатам экспериментов 1 моль поглощенной продуктом воды выделяет:

- при 50°C соответственно 1,4 моля кислорода;
- при 25°C соответственно 0,8–1,0 моля;
- при 4°C соответственно 0,2 моля.

При пониженных температурах реакция надперекиси калия с парами воды и с диоксидом углерода идет с образованием перкарбонатов, которые при температуре выше 50°C разлагаются до бикарбонатов с выделением активно-го кислорода.

С органическими веществами надперекись калия взаимодействует со взрывом.

Нагревание регенеративных продуктов на основе надперекиси калия при температуре 100°C в течение 3–5 ч сопровождается уменьшением их объема на 2% и увеличением их прочности на разлом и истирание на 10%.

При использовании надперекисей в средствах регенерации воздуха необходимо учитывать, что процесс взаимодействия этих веществ с парами воды и диоксидом углерода сопровождается изменением их объема и плотности и снижением скорости хемосорбции. Поэтому свойства регенеративных продуктов определяются не только физико-химическими свойствами составляющих их основу надперекисных соединений, но также и пористой структурой этих продуктов. Для компенсации объемных изменений и стабилизации регенеративных свойств надперекисей в состав продуктов на их основе вводят компоненты, обеспечивающие необходимое развитие пористой структуры и сохраняющие форму продуктов в процессе использования.

Таблица 72

**Составы, форма и динамическая емкость основных
регенеративных продуктов**

№ п/п	Название	Физическая форма	Состав	Динамическая емкость, л/кг	
				2	CO ₂
1	Б-2И	Зерно	85% Na ₂ O ₂ ; 15% Ca(OH) ₂	215–230	225
2	ОКИ	Зерно	85% K ₂ O ₂ ; 15% Ca(OH) ₂	190–201	174
3	ОКИ-3	Зерно	88% K ₂ O ₂ ; 10% CaO; 2% асбест	200–208	179
4	№ 64	Пластины	95% K ₂ O ₂ ; 5% асбест	190–210	140
5	№ 36А	Пластины	56% K ₂ O ₂ ; 34% Ca(OH) ₂ ; 10% асбест	110–120	190
6	РМБ	Блок	95% K ₂ O ₂ ; 5% асбест	190–210	140
7	РМБЛ	Блок	90% K ₂ O ₂ ; 5% Li ₂ O ₂ ; 5% асбест	200–210	150

Основные рецептуры регенеративных продуктов, используемых в системах индивидуальных и коллективных средствах регенерации воздуха, представлены в таблице 72.

Гидроокись кальция в рецептуру вводится для повышения емкости по диоксиду углерода, асбест для создания пористости и повышения прочности. Перекись лития — для повышения регенеративных свойств продукта по диоксиду углерода.

8.2.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА РЕГЕНЕРАТИВНОГО ПРОДУКТА НА ОСНОВЕ НАДПЕРЕКИСИ НАТРИЯ

В отличие от надперекиси калия, получение которой осуществляется в одну стадию путем окисления расплавленного металла в воздушной среде с повышенным содержанием кислорода, надперекись натрия получается путем

окисления перекиси кислородом при повышенном давлении и температуре. Для получения чистой надперекиси натрия этот процесс реализуется при температуре 470°C и давлении кислорода 28,0 МПа (280 кг/см²).

С технической, экономической и технологической точек зрения использование чистой надперекиси натрия в составе регенеративных продуктов нецелесообразно, поэтому в производстве используют техническую надперекись «новооксид». В последнем содержание надперекиси натрия составляет не менее 83%, перекиси не менее 13%, а карбоната не более 0,5%. Новоксид получают при давлении кислорода 15,0 + 1,5 МПа и температуре $350 \pm 10^{\circ}\text{C}$.

Для стабилизации регенеративных свойств продукта и его формы в процессе использования в состав регенеративного продукта вводится гидроокись кальция в количестве 15%. Количество вводимой гидроокиси должно выдерживаться строго в заданных пределах, так как незначительное ее превышение приводит к образованию на поверхности зерен продукта карбонатной пленки, снижающей скорость его отработки, понижение — к увеличению скорости выделения кислорода.

Технология производства регенеративного продукта состоит из следующих стадий:

1. Получение перекиси натрия.
2. Получение технической надперекиси натрия — «новооксида».
3. Получение регенеративного продукта.

Получение перекиси натрия. Перекись натрия получается в форсуночном аппарате путем окисления распыленного металлического натрия воздухом, с повышенным содержанием кислорода.

Металлический натрий из металлических барабанов помещается в плавбак. Плавбак снабжен электрообогревом и разделен сетчатыми перегородками на три части, с помощью которых плав металлического натрия отделяется от посторонних включений (оксидов, гидроокисей и карбонатов).

Получение плава осуществляется при температуре 120–150 $^{\circ}\text{C}$ в защитной атмосфере азота. Полученный плав

натрия по трубопроводу, снабженному электрообогревом, подводится к форсункам форсуночного аппарата. Пониженная реакционная способность металлического натрия требует повышенной, по сравнению с калием, степени его диспергирования. Последняя обеспечивается за счет большего давления 0,5–0,7 атм и температуры 250–270°C воздуха подаваемого в форсунку на распыление. Для более полного окисления натрия в верхнюю часть форсуночного аппарата дополнительно подается воздух и кислород в количествах от 32–40 м³/ч. Воздух, поступающий в форсуночный аппарат, должен быть полностью очищен от пыли и диоксида углерода. Остаточное содержание паров воды в очищенном воздухе должно составлять от 1,8–2,0 г на 1 кг получаемой перекиси натрия.

Температурный режим в форсуночном аппарате существенно влияет на степень окисления натрия и дисперсность получаемой перекиси и, поэтому, выдерживается в следующих пределах, температура:

- верхней зоны 450–530°C;
- рабочей зоны 580–620°C;
- нижней зоны 350–500°C.

Регулирование температуры в форсуночном аппарате осуществляется путем циркуляции воды в охлаждающей рубашке. Используемый на окисление воздух после очистки на металлокерамических фильтрах удаляется из форсуночного аппарата вентилятором высокого давления. Содержание кислорода в отходящем воздухе должно быть не менее 35% (объемн.).

Производительность форсуночного аппарата ~ 120 кг/ч. В полученной перекиси натрия содержание активного кислорода должно быть не менее 17,5% (масс.), карбонатов не более 0,5 и должен отсутствовать металлический натрий.

Соответствующая этим требованиям перекись натрия помещается в герметичную промежуточную тару и направляется на получение новооксида.

Получение новооксида. Получение новооксида осуществляется путем окисления перекиси натрия кислородом в реакторах высокого давления.

Для интенсификации процесса окисления перекись натрия подвергается предварительному измельчению. Для диспергирования используется типовая технологическая цепочка, состоящая из последовательно соединенных агрегатов, которая сводит до минимума контакт перерабатываемого продукта с воздухом.

Перекись натрия из промежуточной тары загружается в герметичный бункер комбинированной дробилки (зубчатой и валковой), которая обеспечивает предварительный размол перекиси натрия до кусков размером не более 5 мм и отсева разгашенных отходов. Измельченная перекись шнековым питателем подается во внутреннюю полость молотковой дробилки, где измельчается до дисперсности равной $4,0 \text{ м}^2/\text{г}$. Для исключения потерь активного кислорода при размолу перекиси в кожух молотковой дробилки подается воздух для охлаждения.

Измельченная перекись натрия поступает в бункер, из которого загружается в корзины, размещенные на столе. После снаряжения корзины, в количестве 7 шт., собираются в гирлянду. Собранная гирлянда помещается в реактор.

Реактор представляет собой цилиндрический сосуд, высотой около 5 м, внутренний и наружный диаметр которого соответственно составляет 0,38 и 0,51 м. Реактор в верхней части закрывается запорной крышкой с конической резьбой, в нижней — устройство для подвода и сброса кислорода, и карманы для термопар. На наружной рабочей части реактора размещен электрообогреватель.

После загрузки реактора, он проверяется на герметичность при давлении кислорода в 9,0 МПа (90 атм). После проверки герметичности реактора, давление снижается до 4,0 МПа (40 атм) и производится его нагрев до температуры 200°C . Данная операция производится с целью удаления органических включений, которые могут попасть в продукт в процессе снаряжения корзин, гирлянды и реактора.

После достижения температуры 200°C в реакторе, производится программированный нагрев до 350°C и подъем давления кислорода до 150 атм с темпом не более $40^\circ\text{C}/\text{ч}$

и 50 атм/ч. В процессе нагрева перепад температур по высоте и диаметру реактора должны быть не более 20–25°C.

По достижению заданных параметров (350°C и 150 атм), продукт выдерживается в течение 3–4 ч в атмосфере кислорода. При этом производится периодическая подкачка реактора кислородом путем сброса давления до не более 10 атм и подачи свежего кислорода.

После завершения операции окисления перекиси в техническую надперекись, электрообогрев реактора отключается и в рубашку подается воздух для охлаждения реактора. Скорость охлаждения не более 40°C/ч. Во избежание разложения новооксида охлаждение реактора до 150°C проводится в атмосфере кислорода при 150 атм. По достижению температуры 150°C давление кислорода в реакторе понижается до 40 атм и охлаждение продолжается до 120°C.

При достижении этой температуры производится сброс давления, гирлянда извлекается из реактора и помещается в герметичный футляр, в котором охлаждается в течение суток.

По истечению этого времени гирлянда извлекается из футляра и производится ее разборка. Так как в процессе окисления происходит спекание продукта, полученный новооксид подвергается измельчению на стандартной технологической цепочке (комбинированная и молотковая дробилки).

Измельченный новооксид проверяется на содержание активного кислорода (не менее 37,5%) и карбонатов (не более 0,5%) и направляется на получение конечного продукта.

Получение регенеративного продукта. Смешение исходных ингредиентов производится в молотковой дробилке в соотношении:

- 85% (масс.) NaO_2 ;
- 15% (масс.) Ca(OH)_2 .

Измельченная и перемешанная смесь из молотковой дробилки направляется в бункер, снабженный ворошителем для непрерывного перемешивания.

Из бункера шихта шнековым транспортером подается в автоматический пресс, который прессует ее в пластины

размером 230×150×15 мм. Полученные пластины дробятся в дробилке-просевателе с отбором рабочей фракции 3,5–5,5 мм. Мелкая фракция после проверки на содержание активного кислорода используется в качестве ретура при приготовлении шихты.

В полученном продукте содержание активного кислорода должно быть не менее 30,6% (масс.), механическая прочность не менее 75%.

При использовании продукта в изолирующем противогазе должно быть обеспечено:

- время защитного действия:
 - н/м 40 мин при концентрации диоксида углерода не более 0,2% (объемн.);
 - н/м 25 мин при концентрации диоксида углерода не более 1,4% (объемн.).

В течение всего времени работы противогаса концентрация кислорода на выходе должна быть не менее 23,5% (объемн.).

8.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА РЕГЕНЕРАТИВНОГО ПРОДУКТА НА ОСНОВЕ НАДПЕРЕКИСИ КАЛИЯ

Технологическая схема производства продукта состоит из следующих стадий:

- получение металлического калия;
- получение надперекиси калия окислением металлического калия;
- смешение и формование регенеративного продукта.

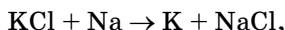
В настоящее время получение металлического калия осуществляется в основном следующими способами:

- обменным;
- вакуум-термическим;
- электрохимическим.

Каждый из указанных способов имеет свои достоинства и недостатки. Наиболее распространен в промышленной практике обменный способ. Из последних наиболее перспективным является способ получения металлического

калия непосредственно из хлористого калия (KCl). Преимуществом его является применение дешевого сырья. Промышленное производство металлического калия по этому способу освоено в США.

Получение металлического калия осуществляется по реакции:



которая проводится при температуре 850°C в обменном аппарате.

Технологическая схема производства изображена на рисунке 58. В колонный аппарат 1 с насадкой из колец Рашига, изготовленных из нержавеющей стали, в среднюю по высоте точку подается расплав хлорида калия (KCl) при температуре 850°C. Натрий испаряется в специальном испарителе 4 в атмосфере азота и его пары поступают в нижнюю часть колонны навстречу стекающему расплаву хлорида калия (KCl). Реакция вытеснения протекает достаточно быстро, так как этому способствует взаимная растворимость металлической и солевой фаз при высокой температуре. В верхней части колонны происходит дистилляция сплава K–Na. Обогащенные калием пары конденсируются и собираются в сборнике 3. Образующийся хлорид натрия, содержащий увлекаемый расплавленной смесью натрий, непрерывно отводится из нижней части колонны, поступая в испаритель для натрия 4, а после извлечения металла в отход 5. Обменный аппарат 1 работает под небольшим давлением азота, вводимого в испаритель натрия.

По литературным данным использование хлорида калия достигает 90–95%. Для максимального использования хлорида калия и разделения калия и натрия в分离ительной части колонны поддерживается избыток паровой фазы. Необходимое соотношение регулируется специальным электромеханическим насосом, которым осуществляется дозировка и циркуляция реагентов в необходимых соотношениях в колонне.

Вся аппаратура изготавливается из специальных сортов нержавеющей стали, при исключительно высокой

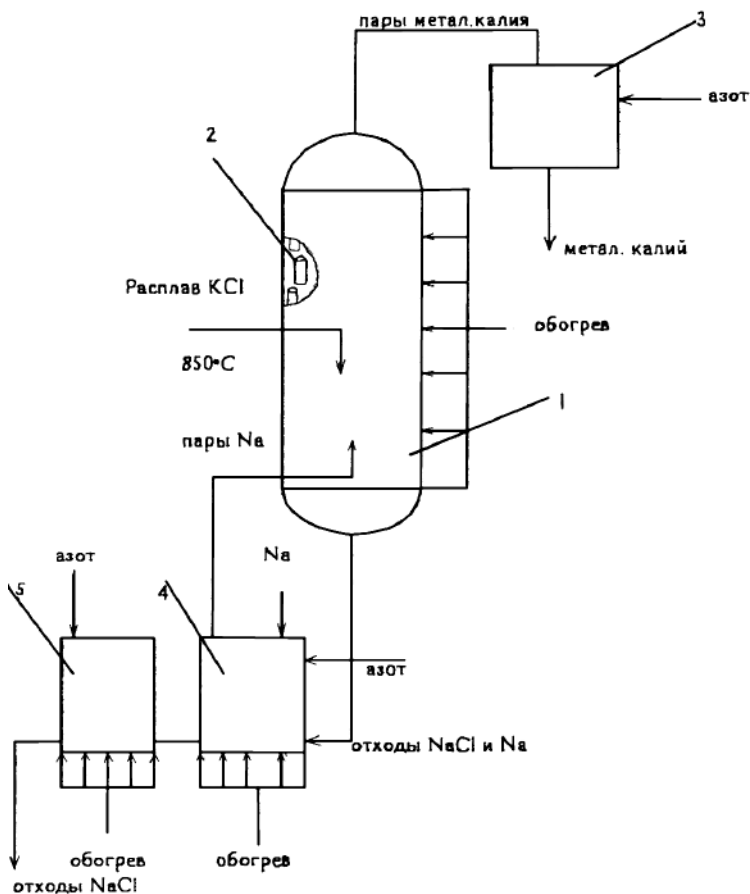


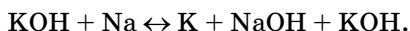
Рис. 58

Технологическая схема производства металлического калия из хлорида калия

тщательности изготовления и герметичности сварочных конструкций.

Опытная отработка этой технологии на Чирчикском электрокомбинате была прекращена после аварии обменного аппарата из-за плохого качества сварных соединений. Этот способ получения металлического калия наиболее простой и экономичный.

В России основной способ получения металлического калия из гидроокиси калия по обменной реакции с металлическим натрием:



Процесс осуществляется в обменных аппаратах, схема одного из них приведена на рисунке 59. Обменный аппарат состоит из цилиндрического корпуса 1, изготовленного из сплава стали и никеля. В корпусе монтируется реакционная труба 3 из этого же сплава, а в ней — тарелки 2 в виде дисков, насаженных на общую ось 4, являющуюся размешивающим устройством.

При получении металлического калия в этих аппаратах возможны следующие варианты процесса:

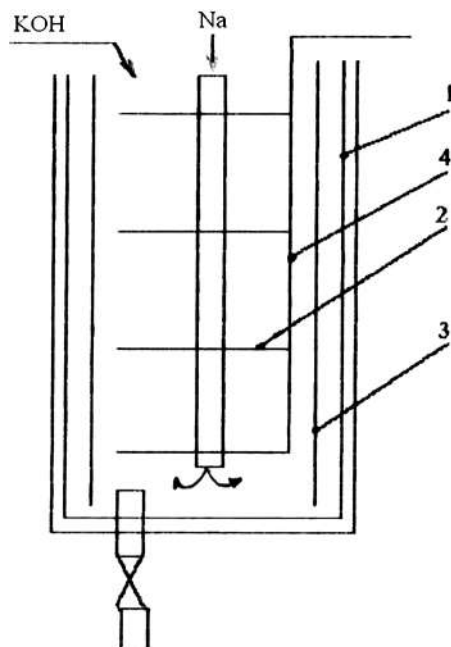


Рис. 59

Обменный аппарат:

1 — корпус; 2 — тарелки; 3 — реакционная труба; 4 — ось.

- противоточный процесс с отбором продукта через нижнюю часть аппарата;
- противоточный процесс с промежуточным отбором сплава при равном количестве металлического калия и сплава;
- противоточный процесс с промежуточным отбором сплава при оптимальном соотношении компонентов в сплаве.

На действующих производствах металлический калий получают по первому способу, так как остальные, хотя и обеспечивают более высокую степень использования гидроокиси калия с 30–40 до 70%, отработаны только в лабораторных условиях.

Остальные методы получения металлического калия:

- вакуум-термический — сложен в аппаратурном отношении из-за необходимости обеспечения вакуума 0,01–0,1 мм рт. ст. и температуры 850°C;
- электрохимические способы — недостаточно экономичны и безопасны.

Обменный способ является самым простым и безопасным из рассмотренных способов.

Стадия получения металлического калия состоит из следующих операций:

- подготовка гидроокиси калия;
- подготовка металлического натрия;
- обменный процесс.

Подготовка гидроокиси калия заключается в его обезвоживании, так как следы воды могут вызвать взрыв при ведении обменного процесса. Поступающую со склада гидроокись калия дробят и подают в плавпечь, в которой гидроокись калия расплавляется в течение 36 ч при температуре 360–400°C. Затем расплав прокаливается при температуре 450–500°C в течение 30 ч. Во время прокалики основное количество влаги удаляется, остатки связываются добавкой в расплав металлического калия.

Приготовление расплава гидроокиси калия ведут в атмосфере чистого азота для исключения опасности взрыва при контакте с воздухом. Длительность приготовления расплава гидроокиси калия составляет 68 ч.

Плав гидроокиси калия с температурой 470–500°C с помощью пневмочерпака и переливной трубы подается в дозатор обменного аппарата, из которого самотеком поступает на питательную тарелку обменного аппарата. Параллельно приготовлению плава гидроокиси калия ведется приготовление металлического натрия.

Металлический натрий в твердом виде подается для плавления при температуре 130–150°C. Плавбак металлического натрия разделен двумя сетчатыми перегородками для фильтрации плава натрия от окислов. Окислы натрия снимаются с поверхности расплава.

Плав натрия по переливной трубе направляется в дозатор натрия обменного аппарата, в котором поддерживается температура 120–150°C. Процесс осуществляется при непрерывной подаче азота.

Получение металлического калия обменным методом осуществляется при температуре 380–430°C по реакции:



При этом образуется сплав с содержанием не менее 97,5% калия, не более 2% натрия и смеси щелочей с содержанием 40% гидроокиси калия и 60% гидроокиси натрия.

Полученный в процессе реакции калий отводится в миксер, а смесь щелочей поступает в отделение розлива, где разливается в металлические бочки и используется как товарный продукт.

Высокая реакционная способность гидроокиси калия, натрия и калия и высокая температура (450–500°C) вызывают интенсивную коррозию обменного аппарата. В среднем срок службы обменного аппарата не превышает 2–3 сут. Запуск обменного аппарата после замены осуществляется следующим образом.

1. Включается электрообогрев труб соединяющих дозаторы гидроокиси калия и натрия с обменным аппаратом и система продувается азотом, остаточное содержание кислорода не должно превышать 1%. После продувки азотом включается электрообогрев печи обменного аппарата и температура его низа и верха поднимается до 460°C. Температура печи гидроокиси калия 470–500°C, дозатора

гидроокиси калия — 470–500°C, плавбака натрия 120–150°C, дозатора натрия 120–150°C.

2. После заполнения обменного аппарата гидроокисью калия в нижнюю его часть подается металлический натрий.

3. Дозировка реагентов в процесс получения металлического калия меняется из-за увеличения зазора между дисками и стенкой аппарата засчет коррозии. Поэтому каждые 15–20 мин проводится контроль качеств металлического калия.

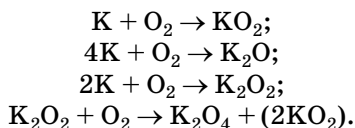
Полученный металлический калий подается на получение надперекиси калия.

Получение надперекиси калия. Промышленный способ получения надперекиси калия (KO_2) основан на сжигании *жидкого калия* в атмосфере воздуха, обогащенного кислородом и нагретого до 170–250°C при избытке кислорода 0,1–0,2 атм в форсуночном аппарате. Избыток воздуха должен превышать в 10–15 раз стехиометрический.

Расплав металлического калия подается насосом в плавбак форсуночного аппарата, откуда по трубе, обогреваемой горячим воздухом, непрерывно поступает на горелку форсуночного аппарата.

Используемый для распыления воздух и кислород должен быть очищен от механических примесей, масла, окиси углерода и паров воды. Остаточная влажность не должна превышать 1,5 г/м³.

Процесс окисления протекает по реакции:



Распыление металлического калия происходит на выходе из форсунки при помощи сжатого воздуха давлением 0,3–0,5 кг/см³. Общий расход воздуха через форсуночный аппарат 60–90 м³/ч. Температура воздуха до распыления 170–250°C обеспечивается электрокалорифером форсуночного аппарата. Одновременно в верхнюю часть аппарата подается кислород при давлении не менее 0,5 атм

в количестве 9–27 м³/ч. Тепловой процесс определяет качество продукта: высокая температура — разложение КО₂, низкая — недоокисление. Возможность интенсификации ограничена — хрупкая фракция.

Температурный режим форсуночного аппарата контролируется в трех точках по высоте:

- верх — 180–280°C;
- рабочей зоны — 150–250°C;
- низ — 130–220°C.

Для поддержания заданного теплового режима форсуночный аппарат охлаждается водой.

Полученная в форсуночном аппарате надперекись калия собирается в бункере под цилиндрической частью аппарата, а отходящие газы отсасываются вентилятором высокого давления через стеклотканевые металлические фильтры. Периодически продукт с фильтров отряхивают в бункер аппарата с помощью электромагнитного вибратора. Содержание кислорода в отходящих газах — не менее 35%.

Готовый продукт выгружается в герметичную тару через каждые 1,5–2 ч и контролируется на содержание кислорода (не менее 32%), диоксида углерода (16%), отсутствие металлического калия и насыпной вес (0,65 г/см³). Размеры частиц менее 2 мм. Свободный металл — 5 искр на 10 бросков.

Завершающей стадией производства регенерированного продукта является приготовление шихты смешением надперекиси калия и асбеста и ее прессованием.

Основным требованием к продукту является:

- иметь постоянную скорость выделения кислорода и поглощения углекислого газа;
- иметь высокие механические свойства, обеспечивающие сохранение формы продукта в процессе эксплуатации.

Для этих целей используется наполнитель, основной задачей которого является стабилизация выделения кислорода. Он должен отвечать определенным требованиям:

- не взаимодействовать химически с активным веществом;

- обладать хорошими адгезионными свойствами;
- улучшать пластичность и механическую прочность продукта.

В качестве наполнителей используется асбест.

Получение регенеративного продукта. Полученная надперекись калия загружается в приемный бункер, откуда поступает на рассев на односитовый грохот с сеткой 1,8 мм. Надперекись калия при хранении слеживается, при взаимодействии с водой и углекислым газом образуется корка. Крупные частицы поступают на размол в дробилку, а после дробления обратно на грохот. Твердые продукты с содержанием кислорода менее 31% гасятся водой. Рабочая фракция надперекиси калия по течке поступает в двухконусный смеситель, в котором замешивается в пропорции 95:5 с хризотилowym асбестом.

Использование конусных смесителей позволяет обеспечить получение однородной шихты в минимальное время, что сохраняет регенеративные свойства надперекиси калия. Время смешивания не менее 15 мин.

Используемый в производстве хризотилowy асбест предварительно вручную перебирается и подвергается термообработке при температуре 340–360°C в атмосфере кислорода, что снижает его влажность до 0,5–0,6% и выжигает все органические примеси.

В смеситель добавляются в количестве 10% отходы пластин и блоков после прессования. Пластины предварительно распушиваются.

После окончания смешения шихта затаривается в герметичную тару и подается на прессование. Прессование пластин производится на гидравлическом прессе в специальных прессформах, операция ручная, очень вредная, так как продукт токсичен. Прессформа представляет собой металлическую коробку с откидывающимися стенками, на которых имеются вырезы для гребенок.

Гребенки закреплены в вырезах прессформы, в пазы гребенок вставляются дюралевые перегородки, расстояние между перегородками должно быть постоянным. Половина перегородок, устанавливаемых в прессформу, имеет обрамления, которые в процессе прессования придают

кромкам пластин повышенную прочность. Конструкция прессформ позволяет получать 25 пластин регенеративного продукта.

Заполнение прессформ производится небольшими порциями на вибростоле до равномерного заполнения ячеек. Время вибрирования зависит от насыпного веса шихты.

После прессования прессформа раскрывается, и готовый пакет подвергается механической очистке кромок, отходы используются в качестве добавки при приготовлении шихты.

Зачищенный пакет помещают в промежуточную тару и в закрытом виде направляют на термообработку в рольганговую печь. Термообработка производится для придания пластинам прочности и снижения влажности. Печь разбита на три зоны нагрева и зону охлаждения, температура в зонах нагрева 110–140°C, время 3–4 ч. Охлаждение продукта до 50°C производится воздухом.

Остывшие пластины размером 315×220×6 мм подвергаются разбраковке и комплектуются по 25 пластин в комплекты. Бракованные пластины направляются на распушивание.

Комплект пластин помещается в пакет и запаивается припоем ПОС-40. После запайки и проверке на герметичность при избыточном давлении 50 мм вод. ст. изделие окрашивается грунтом и краской ПФ-218Г в электростатическом поле. Сушка изделий производится в терморadiационной сушилке в течение 30–45 мин при температуре 110–120°C. После повторной проверки на герметичность комплекты маркируются и упаковываются по 4 шт. в тару.

Изделия регенеративного продукта по 1000 шт. поступают на аттестацию. Комплекты проверяются на содержание в них: кислорода — не менее 29% ; диоксида углерода — не более 0,7% . Регенеративная мощность пластин должна быть не менее 12,5 ч; вес 13 кг. Проверка ведется в замкнутом помещении.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА

Низкотемпературные катализаторы предназначены для удаления оксида углерода в средствах индивидуальной защиты органов дыхания и из атмосферы обитаемых помещений. Основными источниками выделения оксида углерода в обитаемых помещениях являются разложение смазок и горючих материалов на нагретых частях оборудования и механизмов, из изоляционных материалов и электрооборудования, при приготовлении пищи, в выделениях человеческого организма и др. Поступление оксида углерода в окружающую среду связано с эксплуатацией автотранспорта, литейных цехов металлургических заводов, коксохимических и нефтеперерабатывающих производств, химзаводов по производству синтетических материалов и др.

Оксид углерода относится к одному из наиболее токсичных загрязнителей окружающей среды и воздушной атмосферы обитаемых помещений. Предельно допустимая концентрация оксида углерода составляет 5 мг/м^3 или $5 \cdot 10^{-4}\%$ (объемн.). При содержании оксида углерода во вдыхаемом человеком воздухе $\sim 0,1\%$ (объемн.) смерть наступает через 30–60 мин, при концентрации $1,0\%$ (объемн.) и более смерть наступает практически мгновенно. Присутствие оксида во вдыхаемом воздухе практически невозможно почувствовать из-за отсутствия у него запаха и вкусовых ощущений, что существенно увеличивает опасность отравления.

Для удаления и регулирования содержания оксида углерода во вдыхаемом воздухе используются низкотемпе-

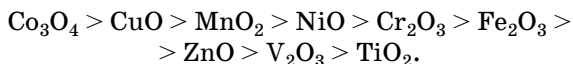
ратурные катализаторы окисления, которые, в присутствии кислорода воздуха, окисляют его до значительно менее токсичной двуокиси углерода.

Низкотемпературные катализаторы окисления должны удовлетворять следующим требованиям:

- обладать достаточно высокой каталитической активностью при низких температурах. Это очень важно для индивидуальных средств защиты органов дыхания (боевых, промышленных противогазов и самоспасателей). Для средств коллективной защиты в обитаемых помещениях достаточная активность катализатора при умеренных температурах существенно снизит энергопотребление при использовании средств защиты;
- иметь достаточной устойчивостью катализатора в присутствии паров воды и других примесей;
- иметь достаточное время жизни и сохранения прочностных свойств катализатора;
- возможность регенерации катализатора после использования и потери активности;
- обладать доступностью и невысокой стоимостью.

Наиболее универсальным катализатором очистки воздуха от оксида углерода является платина, единственным недостатком которой является ее высокая стоимость. Несколько уступает ей по активности и стоимости катализатор на основе палладия.

Помимо металлических (Pt, Pd, Ag) контактов на носителях для окисления оксида углерода используются оксиды металлов с переменной валентностью. По каталитической активности индивидуальные оксиды, хотя и уступают катализаторам платиновой группы, в реакции окисления оксида углерода их можно расположить в ряд:



Оксиды кобальта проявляют высокую активность в реакции окисления оксида углерода, но сильно отравляются парами воды. К тому же его активность существенно зависит от способа получения. Так, механическая смесь Co_3O_4 с коллоидным глиноземом более активна, чем ката-

лизатор приготовленный пропиткой. Активность CuO того же порядка, что и для кобальта.

Наиболее известными сложными оксидными катализаторами работающими даже при минусовых температурах являются гопкалиты. Предложено два катализатора на их основе: первый — исходного состава 50% (масс.) MnO_2 , 30% CuO , 15% Co_3O_4 и 5% AgO и второй — практически не уступающий ему по активности, но состоящий из двух компонентов 60% (масс.) MnO_2 и 40% CuO .

Принципиально все производства катализаторов состоят из общих стадий, включающих получение активных составляющих, формование и термообработку.

Существующие промышленные способы производства контактных масс можно разделить на три основные группы:

- получение контактных масс механическим смешением порошкообразных компонентов;
- получение катализаторов обработкой носителя активной составляющей;
- синтез катализаторов соосаждением исходных составляющих с одновременным формированием структуры активной фазы.

Катализаторы первой группы отличаются, как правило, простой технологией и умеренными количествами сточных вод и длительных операций. Для катализаторов полученных этим способом характерна неоднородность гранул по составу, невысокая активность, малая избирательность и прочность.

При использовании носителей катализаторы второй группы характеризуются высокой прочностью, термостойкостью и большой поверхностью. Получаются нанесением активных составляющих на пористые носители из растворов соответствующих солей, анионы которых удаляются при последующей термообработке. Недостатком способа является раздельное получение носителя и катализатора, многократность пропиток и термических активаций.

К достоинствам способов получения катализаторов третьей группы методом совместного осаждения следует

отнести его универсальность, что обеспечивает ~ 80% ассортимента самых разнообразных по свойствам контактных масс, высокую однородность химического состава катализатора. Недостатком — высокая длительность процессов осаждения, фильтрации, промывки и большие объемы сточных вод.

Несмотря на большое количество разработанных катализаторов и способов их получения, требованиям предъявляемым к средствам индивидуальной и коллективной защиты органов дыхания от оксида углерода соответствуют низкотемпературные катализаторы на основе механической смеси диоксида марганца и оксида меди и металлический палладий на активной окиси алюминия.

9.1. ПОЛУЧЕНИЕ ГОПКАЛИТА

Гопкалит разработан в 1919–1926 гг. в Калифорнийском университете США американскими военными учеными-химиками Фрезером, Скалионом, Лэмбом и Хоскинсом. Гопкалит является специфическим катализатором ускорения процессов окисления оксидов углерода в диоксид углерода кислородом воздуха при обычной температуре. Основной составной частью гопкалита является активный диоксид марганца (60–65%), в качестве другого компонента (коактиватора) в состав гопкалита входит оксид меди (35–40%). Окись меди в гопкалите играет роль промотора, так как заметная скорость окисления оксида углерода на ней наблюдается лишь при температуре выше 80°C. Предполагают, что механическая смесь двуокиси марганца и окиси меди образует фазовые границы, на которых топохимические реакции окисления оксида углерода идут особенно эффективно.

Доступность сырья и относительно простая технология изготовления гопкалита, высокая каталитическая активность в широком диапазоне температур и концентраций, способность поглощать и разлагать целую гамму отравляющих веществ и токсичных примесей позволяют с успехом применять гопкалит не только для защиты от

оксида углерода, но и решать с его помощью целый ряд специфических задач защиты органов дыхания человека. Гопкалит используется преимущественно для снаряжения самоспасателей, применяемых в горнорудной промышленности в качестве средства индивидуальной защиты от оксида углерода, содержащегося в рудничных газах и выделяющегося при пожарах на горных выработках; в качестве допатрона к общеугольскому противогазу, в коллективных средствах очистки воздуха от оксида углерода на объектах ВМФ и т. д.

Активность гопкалита зависит от состава и способа получения индивидуальных оксидов, степени чистоты получаемых препаратов, способов замешивания, формования и грануляции пасты, способов и режимов термообработки.

Современная технология производства гопкалита обеспечивает его получение в виде «дробленки» и гранул.

Первый имеет рецептуру:

- MnO_2 — 60–65% (масс.);
- CuO — 35–40% (масс.).

Второй имеет рецептуру:

- MnO_2 — 55–65% (масс.);
- CuO — 15–26% (масс.);
- бентонитовая глина — 12–15%.

Бентонитовая глина вводится в состав гопкалита в качестве связующего. Увеличение ее содержания в рецептуре увеличивает прочность продукта, но снижает его динамическую активность.

Основные компоненты гопкалита, активная двуокись марганца и окись меди, могут быть приготовлены только искусственным путем.

Первая — тремя группами методов:

- восстановлением соединений семивалентного марганца органическими или неорганическими восстановителями в кислой, щелочной и нейтральной средах;
- взаимодействием растворов солей двух- и семивалентного марганца;
- окислением соединений двухвалентного марганца электролитическим методом.

Активный (гидратированный) диоксид марганца представляет собой мелкокристаллический порошок, цвет которого в зависимости от способа получения и дисперсности меняется от каштаново-бурого до черного. Характерной особенностью синтетических препаратов является зависимость их состава от способа получения. Общая формула этих препаратов может быть представлена в виде $\text{MnO}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1,6-1,98$, $m = 0-3$. Колебания состава могут быть вызваны образованием твердых растворов диоксида и низших оксидов марганца или других металлов; образованием манганатов марганца и других металлов; образованием механических смесей упомянутых соединений.

Наиболее стабильные по составу и активности препараты марганца получают электролитическим способом. Свежеосажденный диоксид марганца является гидратом состава $\text{MnO}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где n близок к 2,0 ($\sim 1,98$). В редких случаях удается получить продукт отвечающий формуле MnO_2 .

Вторым компонентом гопкалита является оксид меди (CuO), который можно получить следующими способами:

- электролизом любой соли, дающей с катионом меди растворимые в воде соединения. В качестве такой соли для обменной реакции с медью чаще всего применяется натриевая соль серной кислоты. Электролитический процесс получения оксида меди сводится к анодному растворению меди и разложению натриевой соли. При этом наряду с оксидом меди образуется закись меди, которая требует дополнительного окисления;
- прокаливанием карбонатов и нитратов меди;
- осаждением оксида меди из растворов сульфата меди едким натром.

Последним способом получают наиболее активные тонкодисперсные препараты оксида меди.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ГОПКАЛИТА

Технологическая схема получения гопкалита состоит из следующих стадий:

1. Получение активной двуокиси марганца.
2. Получение активной окиси меди.

3. Получение суспензии окиси марганца и меди.
4. Отжим и частичная сушка пасты гопкалита до необходимой влажности.
5. Прессование и дробление гопкалита или формование на шнек-прессах.
6. Термообработка дробленого и гранулированного гопкалита.

1. Получение активной двуокиси марганца.

Получение электролитической активной окиси марганца включает в себя следующие стадии:

1. Очистка раствора серноокислого марганца.
2. Приготовление электролита.
3. Электролиз.
4. Промывка активной двуокиси марганца.
5. Образование пульпы двуокиси марганца.

1.1. Очистка раствора сульфата марганца.

Раствор серноокислого марганца со склада центробежным насосом по трубопроводу подается в цеховые теплоизолированные цистерны и анализируется на содержание основного вещества и примесей. Из цистерн раствор подается насосом в цилиндрический бак с коническим дном ($V = 1,5 \text{ м}^3$). Бак снабжен змеевиком для обогрева паром и барботером для перемешивания сжатым воздухом. Очистка раствора от примесей железа, алюминия и меди производится путем их перевода в окислы известковым молоком (1 кг пушенки на 2 л воды).

В раствор с содержанием серноокислого марганца не менее 300 г/л и температуре 40–80°C при интенсивном перемешивании сжатым воздухом тонкой струйкой подается известковое молоко из расчета 20 л на 1 м³ раствора. Продолжительность заливки известкового молока 30–40 мин. Для полноты осаждения железа путем перевода Fe^{+2} в Fe^{+3} в реактор вносится 2 кг активной двуокиси марганца на 1 м³ раствора. По завершению заливки известкового молока раствор в реакторе при температуре 40–80°C выдерживается в течение 2 ч. После контроля на отсутствие железа в растворе производится его очистка от шлама (~ 40–50 г/л) на дисковом вакуум-фильтре непрерывного действия. Осветленный раствор серноокислого марганца

самотеком поступает в емкости, где происходит его охлаждение.

1.2. Приготовление электролита.

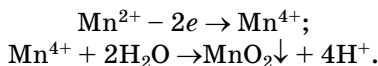
Очищенный раствор сернокислого марганца из емкости с помощью насоса подается в смеситель. Последний представляет собой стальной бак изнутри футерованный свинцом и снабженный освинцованными змеевиком для охлаждения и барботером для перемешивания электролита. Серная кислота из расходной емкости ($V = 0,9 \text{ м}^3$) самотеком тонкой струйкой подается в смеситель. Смешение производится при интенсивном перемешивании и охлаждении образующегося электролита. Поле контроля концентрации раствора по MnSO_4 240–300 г/л и H_2SO_4 160–200 г/л последний переливается в напорные баки отделения электролиза.

1.3. Электролиз.

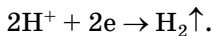
Электролиз проводится в прямоугольных деревянных ваннах ($V = 650 \text{ л}$) с коническим дном и футерованных изнутри винипластом. На дне ванны расположен барботер для перемешивания пульпы и змеевик для охлаждения электролита. В ванне на расстоянии 30–50 мм друг от друга размещены 4 свободно свисающих решетчатых катода и 3 плоских анода. Электролиз ведут при напряжении 3–4 В, силе тока 1000–1200 А и плотности тока на анодах 600 А/м^2 и катодах 1200 А/м^2 по реакции:



На аноде:



На катоде:



В процессе электролиза поддерживается температура в пределах 15–25°C и уровень электролита не менее 10–15 см от края ванны. При повышении температуры электролита свыше 25°C резко снижается выход по току и качество активной двуокиси марганца.

Для исключения межэлектродного замыкания периодически проводится механическая и электрохимическая, путем кратковременной смены полярности электродов, очистка анода от образовавшейся двуокиси марганца. О завершении процесса судят по остаточному содержанию сернокислого марганца в электролите не более 50 г/л и выходе по току не менее 40%. Состав отработанного электролита: H_2SO_4 280–350 г/л и $\text{MnSO}_4 \geq 50$ г/л.

По окончании процесса электролиза пульпа и электролит перемешиваются в ванне в течение 1,0–2,0 ч, после чего подаются в промежуточную емкость для последующей отмывки.

1.4. Промывка активной двуокиси марганца.

Промывку, фильтрацию и отжим пасты производят на автоматических камерных, с механическим зажимом, фильтр-прессах ФПАКМ-12,5Н. Режим работы — полуавтоматический при электрогидравлическом управлении операцией.

Технологический цикл работы фильтр-пресса состоит из следующих операций:

- фильтрация;
- промывка;
- просушка;
- выгрузка.

Длительность процесса фильтрации суспензии из одной ванны 15–20 мин. Промывка ведется до остаточной концентрации серной кислоты в промывных водах не более 0,3 г/л. Отмытая и отжатая пульпа активной двуокиси поступает на хранение. Продолжительность обработки пульпы на ФПАКМ от 1,5 до 2,5 ч. От каждой обработанной на фильтр-прессе партии отбирается проба для анализа на массовую долю воды, двуокиси марганца и серной кислоты.

2. Получение активной окиси меди.

Получение активной окиси меди включает в себя следующие стадии:

1. Приготовление раствора сернокислой меди.
2. Приготовление раствора едкого натрия.
3. Осаждение окиси меди.

2.1. Приготовление раствора сернокислой меди.

Растворение медного купороса производят в растворном баке цилиндрической формы ($V = 2 \text{ м}^3$), снабженным лопастной мешалкой, паровым барботером, загрузочным люком и штуцерами для подачи воды и водяного пара. В бак заливается водопроводная вода, перемешивается и нагревается до 80°C водяным паром, подаваемым в барботер. По достижению указанной температуры в растворный бак подается медный купорос, который растворяется в течение 50–60 мин. По достижении концентрации сернокислой меди 16–18% температура раствора повышается до $90\text{--}95^\circ\text{C}$. На этом подготовка раствора заканчивается.

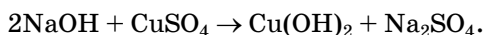
2.2. Приготовление раствора едкого натрия.

Раствор едкого натрия готовят путем растворения гранулированного едкого натрия в растворном баке из нержавеющей стали, в который загружается едкий натр и центробежным насосом обеспечивается циркуляция жидкости. По достижении концентрации едкого натрия в растворе 32–34% (плотность 1,3–1,4), понижения температуры до $40\text{--}60^\circ\text{C}$ раствор готов к использованию.

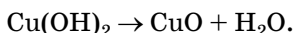
2.3. Осаждение окиси меди.

В реактор из нержавеющей стали ($V = 2,0 \text{ м}^3$), снабженный змеевиком для подогрева, барботером для перемешивания сжатым воздухом и пропеллерной мешалкой заливается раствор едкого натрия с температурой $40\text{--}60^\circ\text{C}$. В реактор из растворного бака медленно подается раствор медного купороса при температуре $90\text{--}95^\circ\text{C}$.

Осаждение идет по реакции:



При температуре $90\text{--}100^\circ\text{C}$



Об окончании реакции судят по остаточной концентрации едкого натра не более 3 г/л. Суспензию окиси меди перемешивают в течение 40–60 мин. Полученную суспензию CuO отмывают от избыточной щелочности и ионов SO_4^{2-} водой с температурой $40\text{--}60^\circ\text{C}$ на рамном фильтре-

прессе. Отмытую пульпу направляют в отделение получения гопкалита.

3. Получение гопкалита.

На действующем производстве выпускают 2 вида гопкалита:

- дробленый;
- гранулированный.

Первый получают путем смешения пульпы активных двуокиси марганца и окиси меди в соотношении: MnO_2 60–70% и CuO 40–30%, которое проводится в смесителях при интенсивном перемешивании в течение не менее 1,5 ч. После смешения полученная пульпа подается на отжим. Отжим и частичная сушка до остаточной влажности не более 12% осуществляется на ФПАКМ. Полученная паста поступает на прессование в брикеты при давлении 350 МПа с предварительной подпрессовкой при 50 МПа. Прессованные брикеты гопкалита направляются на дробление и рассев, который осуществляется на валковом дробильно-рассеивающем агрегате. Дробленый гопкалит направляется на термообработку; мелочь и пыль в виде ретура добавляется в смеситель.

Гранулированный гопкалит готовится путем внесения в отжатую на ФПАКМ пасту гопкалита в двухлопастном смесителе-малоксере порошка бентонитовой глины. Смесь пасты гопкалита и глины перемешивается в течение 60–90 мин, при этом ее влажность снижается до 34–38% за счет тепла подводимого в рубашку малоксера. По достижении заданной пластичности и влажности пасты, малоксер автоматически отключается, пасту выгружают в промежуточную тару и направляют на формование.

Формование пасты осуществляют на шнек-прессе через фильеры с диаметром отверстий 1,1–1,2 мм. Сформованные гранулы должны иметь гладкую ровную поверхность. При появлении шероховатых гранул фильеру заменяют. Полученные гранулы подвергаются предварительной подсушке в калориферных сушилках при температуре 80–90°C до остаточной влажности 18–22%. Продолжительность подсушки от 9 до 15 ч, остаточная влажность контролируется каждые 3 ч. Высушенные гранулы подвергаются

размолу до длины 1,3 мм на 3-лопастной дробилке-просеивателе. Рабочая фракция гопкалита отбирается на наклонном грохоте с двумя сетками. Крупная фракция идет на повторный размол в лопастную дробилку, мелочь — на использование в качестве ретура, рабочая — на термообработку.

4. Термообработка гопкалита.

Термообработка проводится в сушилке «кипящего слоя», в состав которой входят:

- приемный бункер с тарельчатым питателем;
- сушилка «КС»;
- циклон;
- паровой калорифер;
- электрокалорифер;
- газодувка;
- хвостовой вентилятор.

Сушилка «КС» представляет собой сварной корпус прямоугольного сечения, разделенный перегородкой на четыре секции. В нижней части корпуса вварена распределительная решетка с отверстиями диаметром 3,0 мм. Свободное сечение решетки 3,5%. Сушка гопкалита осуществляется нагретым в паровом и электрическом калориферах воздухом, подаваемым под распределительную решетку. Гранулы секторным питателем подаются в первую секцию и затем последовательно проходят от 1 до 4 секций и попадают к выгрузочному отверстию сушилки. Продолжительность термообработки составляет от 15 до 20 мин.

Параметры работы сушилки:

- начальная массовая доля влаги не более 22%;
- продолжительность сушки 15–20 мин;
- температура воздуха в коллекторе 280–350°C;
- расход воздуха 600–700 м³/ч;
- давление под решеткой 2400–3140 Па;
- температура гопкалита на выходе из сушилки 200–240°C;
- температура в секциях сушилки:
 - I — 90–130°C; II — 150–190°C; III — 230–280°C;
 - IV — 250–340°C;
- производительность сушилки 110–180 кг/ч.

Из сушилки гопкалит поступает на контроль по динамической активности и на упаковку в стальные герметичные бочки.

Контролируемые параметры:

- динамическая активность — 40–60 мин;
- механическая прочность — 76–85%;
- вес литра — 910–1100 г.

9.2. ПОЛУЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Оксидные катализаторы при низких температурах практически полностью теряют активность в присутствии паров воды. Снижение активности обусловлено блокировкой активных центров адсорбированными молекулами воды. В результате защитные свойства индивидуальных средств защиты от оксида углерода (шахтные самоспасатели и дополнительные патроны к общеобойсковым противогазам) в основном определяются емкостными характеристиками слоя осушителя, входящего в их стандартную комплектацию.

В системах очистки, используемых в замкнутых обитаемых помещениях, отравляющее действие паров воды подавляется нагревом воздуха до 100–120°C. Последнее обеспечивает сохранение каталитической активности по оксиду углерода. Использование фильтров с подогревом воздуха в помещениях, в составе выделений которых присутствуют пары или аэрозоли смазочных материалов и топлив, не исключали их адсорбции на поверхности гопкалита и возникновения локальных очагов возгорания в слое катализатора.

Для уменьшения пожароопасности и снижения энергозатрат на нагрев и последующее охлаждение обрабатываемого воздуха при использовании фильтров с гопкалитом было предложено использовать палладиевый катализатор.

В отличие от гопкалита он практически нечувствителен к парам воды в интервале от 20 до 90% (отн.) и эффек-

тивно окисляет оксид углерода при обычной температуре. Благодаря этому он вытесняет гопкалит из средств коллективной защиты в замкнутых обитаемых помещениях.

Получение палладиевого катализатора осуществляется путем пропитки активной окиси алюминия раствором хлористого палладия с последующим его восстановлением муравьинокислым натрием. По сравнению с промышленными образцами палладиевых катализаторов, содержащих от 0,1 до 0,5% (масс.) металлического палладия, в активной окиси алюминия содержание контакта обеспечивается в пределах 3,0% (масс.).

Эффективность палладиевого катализатора существенно зависит от пористой структуры носителя, концентрации хлористого палладия в растворе и времени пропитки; условий восстановления; промывки и термообработки полученного катализатора. В качестве примера в таблице 73 представлена зависимость каталитической активности катализатора от пористой структуры активной окиси алюминия. Как видно из таблицы, характер пористой структуры существенно влияет на активность катализатора и наиболее активные образцы получаются на активной окиси алюминия с предельно развитыми значениями объемов транспортной пористости с преобладанием в ее составе крупных мезопор.

В таблице 74 представлено влияние концентрации пропиточного раствора и времени пропитки на содержание палладиевого контакта в готовом катализаторе. Как вид-

Таблица 73

Зависимость каталитической активности катализатора от пористой структуры активной окиси алюминия зернения 2–2,75 мм

Δ , г/см ³	δ , г/см ³	d , г/см ³	Объем пор, см ³ /г				Преобл. радиус пор, м	Катализатор	
			V_{Σ}	ма	ме	ми		% Pd	A, %
0,550	0,84	3,13	0,87	0,27	0,51	0,09	$8 \cdot 10^{-5}$	2,9	97
0,680	1,12	3,24	0,59	0,10	0,42	0,07	$2,5 \cdot 10^{-5}$	3,0	58
0,850	1,35	3,40	0,45	0,02	0,37	0,06	$6 \cdot 10^{-7}$	2,8	33

Таблица 74

Влияние концентрации пропиточного раствора и времени пропитки на содержание палладиевого контакта в готовом катализаторе

Время пропитки, мин	Содержание Pd, %		
	концентрация Pd в растворе		
	1,5	3,0	5,0
10	1,5	1,7	2,8
30		2,3	3,4
60		2,4	3,7
120		2,6	4,1
180		2,6	4,6
240		2,6	4,6

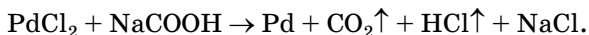
но из таблицы, время и концентрация раствора существенно влияют на содержание палладия и качество катализатора. Снижение концентрации при постоянном времени пропитки уменьшает содержание палладия в катализаторе, а уменьшение концентрации и увеличение времени пропитки приводит к более равномерному распределению хлористого палладия по поверхности носителя. Поэтому для получения катализатора, содержащего 2–3% Pd, концентрация раствора должна быть ~ 3% при времени пропитки не менее 2 ч. Для примерно ~ 5% концентрация раствора должна быть не менее 5%, а время пропитки не менее 3 ч. Получение палладиевого катализатора с большими количествами контакта ограничивается плохой растворимостью хлористого палладия.

В производстве для получения палладиевого катализатора используются растворы с концентрацией 3,0% хлористого палладия при времени пропитки 2 ч. В качестве восстановителя используется раствор муравьинокислого натрия, который берется в 2–3-кратном избытке. Концентрация восстановителя (от 10 до 50%) практически не влияет на активность катализатора, но условия восстановления (температурный режим и интенсивность) определяют

качество получаемого контакта. Так как аморфная форма палладия более активна, чем кристаллическая, которая образуется при повышенной температуре, то в процессе восстановления необходимо поддерживать температуру в пределах 50–60°C. Снижение температуры увеличивает время восстановления в 2–3 раза, повышение температуры до 100°C снижает каталитическую активность.

Поэтому реакцию восстановления палладия проводят при строгом поддержании заданной температуры ~ 60°C и медленном приливании 2–5% раствора муравьинокислого натрия. При этом избегают бурного выделения газов.

Восстановление осуществляется по реакции:



После восстановления хлористого палладия производится отмывка полученного катализатора до отрицательной реакции на Cl-ион и сушка.

Технология получения палладиевого катализатора предельно проста. Последний выпускается в условиях малотоннажного производства при жестком контроле за используемыми реагентами и готовым катализатором.

Исходный носитель Al_2O_3 (зернением 2,0–2,75 мм) в заданном количестве помещается во внутреннюю полость бетономешалки, имеющей внутреннее эмалевое покрытие. При вращении бетономешалки через слой носителя в течение 2,0 ч прокачивается по замкнутому циклу 3,0%-ный раствор хлористого палладия. По окончании пропитки избыток раствора откачивается в растворную емкость, а в бетономешалку тонкой струей в течение 2,0 ч подается 2–5%-ный раствор муравьинокислого натрия. В процессе приливания раствора восстановителя поддерживается постоянная температура в бетономешалке в пределах $60 \pm 2^\circ\text{C}$ и скорость приливания раствора, обеспечивающая медленное выделение газов.

После завершения восстановления хлористого палладия, раствор восстановителя после 0,5 ч выдержки откачивается из бетономешалки. Полученный катализатор многократно промывается горячей водой до отрицательной реакции на Cl-ион. По завершении отмывки катали-

Таблица 75

**Сравнительные характеристики полученного катализатора
при термообработке в стационарном и кипящем слое**

Способ сушки	T, °C	t, ч	Влажность		Pd, %		A, %
			исх.	гот.	исх.	гот.	
Стационарный слой	110	6	35	3	3,3	3,3	96
Кипящий слой	110	1	35	3	3,5	3,4	98

Примечание. A — каталитическая активность.

затор выгружается из бетономешалки, отжимается от избытка промывных вод, подсушивается на воздухе и поступает на термообработку при температуре 120°C в электропечь или печь «КС».

Сравнительные характеристики полученного катализатора при термообработке в стационарном и кипящем слое приведены в таблице 75.

Учитывая высокую стоимость хлористого палладия и получаемого катализатора, на всех стадиях производства осуществляется строгий контроль за расходуемыми материалами.



ЛИТЕРАТУРА, РЕКОМЕНДУЕМАЯ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ

К ГЛАВЕ 1

1. *Олонцев, В. Ф.* Научные и технологические основы конструирования фильтрующих противогазов. — Екатеринбург : УрГУПС, 2011. — 312 с.
2. *Серебряков, В. Н.* Основы проектирования СЖО экипажа космических летательных аппаратов. — М. : Машиностроение, 1983. — 160 с.

К ГЛАВЕ 2

1. *Алексеевский, Е. В.* Практические работы по химии защиты / Е. В. Алексеевский, Г. М. Белоцерковский, Т. Г. Плаченков. — М. : Оборонгиз, 1940. — 164 с.
2. *Джуа, М.* История химии. — М. : Мир, 1975. — 450 с.
3. *Дубинин, М. М.* Физико-химические основы сорбционной техники. — М. : ОНТИ — ГРХЛ, 1935. — 536 с.
4. *Кинле, Х.* Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. — Л. : Химия, 1984. — 216 с.
5. *Конкин, А. А.* Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. — М. : Химия, 1974. — 376 с.
6. *Махорин, К. Е.* Получение углеродных адсорбентов в кипящем слое / К. Е. Махорин, А. М. Глухоманюк. — Киев : Наукова думка, 1983. — 160 с.
7. *Мухин, В. М.* Активные угли России / В. М. Мухин, А. В. Тарасов, В. Н. Клущин ; под ред. А. В. Тарасова. — М. : Металлургия, 2000. — 352 с.
8. *Плаченков, Т. Г.* Технология сорбентов. Активированные угли : ч. 1. — Л. : ГУУЗ — НКБ — СССР, 1941. — 196 с.
9. Реакции углерода с газами: сборник научных статей : пер. с англ. и франц. / под ред. Е. С. Головиной. — М. : Издательство иностранной литературы, 1963. — 360 с.
10. *Фенелонов, В. Б.* Пористый углерод. — Новосибирск : Ин-т катализа СО РАН, 1995. — 513 с.

11. *Фиалков, А. С.* Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. — М. : Аспект-пресс, 1997. — 718 с.
12. *Терещенко, В. П.* Медико-биологические эффекты наночастиц: реалии и прогнозы / В. П. Терещенко, Н. Т. Картель. — Киев : Наукова думка, 2010. — 240 с.
13. *Картель, Н. Т.* Химические основы получения и особенности наноструктуры пор синтетических активных углей // Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. — М. : Граница, 2011. — С. 381–405.

К ГЛАВЕ 3

1. *Бутырин, Г. М.* Высокопористые углеродные материалы. — М. : Химия, 1976. — 192 с.
2. *Дубинин, М. М.* Физико-химические основы противогазового дела / М. М. Дубинин, К. В. Чмутов. — М. : Изд. ВАХЗ РККА, 1939. — 294 с.
3. *Стайлз, Э. Б.* Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика : пер. с англ. / под ред. А. А. Слинкина. — М. : Химия, 1991. — 240 с.
4. *Фигуровский, Н. А.* Очерк развития русского противогаса во время империалистической войны 1914–1918 гг. — М. ; Л. : Изд. АН СССР, 1942. — 99 с.
5. *Франке, З.* Химия отравляющих веществ. Т. 2 : пер. с нем. / З. Франке, П. Франц. — М. : Химия, 1973. — 404 с.
6. *Франке, З.* Химия отравляющих веществ. Т. 1 : пер. с нем. — М. : Химия, 1973. — 440 с.

К ГЛАВЕ 4

1. *Басманов, П. И.* Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей фильтрами Петрянова / П. И. Басманов, В. Н. Кириченко, Ю. Н. Филатов [и др.]. — М. : Наука, 2003. — 272 с.
2. *Бершев, Е. Н.* Нетканые текстильные полотна : справочное пособие / Е. Н. Бершев, Г. П. Смирнов, Б. В. Заметта [и др.] ; под ред. Е. Н. Бершева. — М. : Легпромбытиздат, 1987. — 400 с.

К ГЛАВЕ 5

1. *Алексеевский, Е. В.* Химия защиты. Ч. I. Теоретические и технологические основы химии защиты. — М. ; Л. : ОНТИ — Химтеорет, 1935. — 334 с. ; Ч. II. Химические и физико-химические основы химии защиты. — Л. : Изд. оборонной промышленности, 1939. — 347 с. ; Ч. III. Химические и физико-химические основы защиты от стойких отравляющих веществ

- кожно-нарывного действия. — М. : Изд. оборонной промышленности, 1940. — 239 с.
2. *Тарковская, И. А.* Окисленный уголь : учеб. пособие. — Киев : Наукова думка, 1961. — 200 с.
 3. Энтеросорбция / под ред. Н. А. Белякова. — Л., 1991. — 336 с.

К ГЛАВЕ 6

1. *Брек, Д.* Цеолитовые молекулярные сита. — М. : Мир, 1976. — 780 с.
2. *Кельцев, Н. В.* Основы адсорбционной техники : монография. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Химия, 1984. — 592 с.
3. *Комаров, В. С.* Адсорбенты и их свойства. — Минск : Наука и техника, 1977. — 248 с.
4. *Неймарк, И. Е.* Синтетические минеральные сорбенты и носители катализаторов. — Киев : Наукова думка, 1982. — 216 с.
5. *Овчаренко, Ф. Д.* Гидрофильность глин и глинистых минералов. — Киев : Изд. АН УССР, 1961. — 275 с.
6. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / под ред. Б. Л. Линсена. — М. : Мир, 1973. — 654 с.

К ГЛАВЕ 7

1. *Гладышев, Н. Ф.* Известковые поглотители нового поколения / Н. Ф. Гладышев, Т. В. Гладышева [и др.]. — М. : «Спектр», 2012. — 136 с.
2. *Мельников, А. Х.* Основы хемосорбции. — М. : Оборонгиз, 1938. — 216 с.
3. *Тимофеев, Д. П.* Кинетика адсорбции. — М. : Изд. АН СССР, 1960. — 250 с.

К ГЛАВЕ 8

1. *Гладышев, Н. Ф.* Регенеративные продукты нового поколения: технология и аппаратное оформление : монография / Н. Ф. Гладышев, Т. В. Гладышева [и др.]. — М. : «Машиностроение-1», 2007. — 156 с.

К ГЛАВЕ 9

1. *Голодец, Г. И.* Гетерогенно-каталитическая реакция с участием молекулярного кислорода. — Киев : Наукова думка, 1977. — 360 с.
2. *Мухленов, И. П.* Технология катализаторов / И. П. Мухленов, Е. И. Добкина [и др.]; под ред. И. П. Мухленова. — 3-е изд., перераб. — Л. : Химия, 1989. — 272 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
--------------------------	---

Часть I

Основы функционирования и назначения систем жизнеобеспечения

Глава 1

Классификация и состав систем жизнеобеспечения 10 |

1.1. Массообмен и энергообмен человека с окружающей средой	10
1.2. Условия окружающей среды, нормируемые системами жизнеобеспечения	18
1.3. Состав и назначение систем жизнеобеспечения	22

Глава 2

Химия и технология активированного угля 26 |

2.1. Краткая историческая справка	26
2.2. Классификация углеродных адсорбентов	34
2.3. Сравнительные характеристики отечественных и зарубежных углей	41
2.4. Структурная химия активного углерода	43
2.4.1. Традиционные воззрения	43
2.4.2. Современный взгляд	53
2.5. Традиционные методы получения нанопористого углерода из твердых углеродсодержащих прекурсоров	57
2.6. Метод «физической активации»	63
2.7. Метод «химической активации»	64
2.8. Новые аллотропические формы углерода	66
2.9. Механизм парогазовой активации в производстве углеродных адсорбентов	68

2.10. Технологические схемы производства гранулированных активных углей методом парогазовой активации	78
Подготовка сырья	80
Активация	87
Движение газовой смеси в системе	92
2.11. Технологическая схема получения дробленных активных углей	95
Описание технологического процесса	96
2.12. Технологическая схема производства углеродных адсорбентов из бурых углей, модифицированных гидроокисью калия	102
Описание технологической схемы производства	108
Размол бурого угля	108
Смешение и грануляция	108
Сушка гранул	109
Карбонизация и активация	109
Охлаждение	109
Выщелачивание и отмывка	110
Сушка отмытых гранул	110
Дополнительная активация	110
Охлаждение готового продукта	111
Рассев готового продукта	111
2.13. Технологическая схема получения углеродных адсорбентов из отходов древесного сырья, модифицированного ортофосфорной кислотой	111
Описание технологической схемы производства ...	115
2.14. Получение углеродных адсорбентов путем активирования неорганическими веществами. Теоретические основы метода	122
2.15. Технологическая схема производства углей из торфа методом сернистокалиевой активации	130
2.16. Производство дробленых активированных углей из ископаемого сырья фирмой Calgon Carbon Corp. (г. Питтсбург, США)	145
2.17. Технология производства углеродных молекулярных сит	153

Глава 3

Химия и технология противогазовых

углей-катализаторов	159
3.1. Химия и технология противогазовых углей-катализаторов	159
3.2. Технологическая схема производства противогазовых углей-катализаторов	166

Глава 4

Основы технологий фильтрующих

и фильтрующе-сорбирующих материалов	170
4.1. Технологическая схема производства фильтрующе-сорбирующих материалов	170
4.2. Основы технологий нетканых фильтрующих материалов	175

*Глава 5***Основы получения композиционных**

сорбционно-активных материалов	202
5.1. Активные угли типа ФАС из полимерного сырья	207
5.2. Дробленные активные угли на основе фенолформальдегидной смолы с тканевым наполнителем (текстолитом)	208
5.3. Современное состояние и перспективы развития технологии нанопористого углерода	209
5.4. Резервы отечественной технологии активных углей парогазовой активации	210
Сырье	211
Аппаратура и технологические режимы	212
5.5. Нетрадиционные решения в химической технологии углеродных сорбентов	215
5.5.1. Углеродные адсорбенты из неорганических соединений углерода	215
5.5.2. Пористые углеродные материалы из технического углерода	225
5.6. Сибуниты	228
5.7. Окисленный активированный уголь	231

*Часть II***Неорганические сорбенты***Глава 6*

Силикагели	236
6.1. Технология производства силикагелей	238
6.2. Типы промышленных силикагелей	243
6.3. Активная окись алюминия	246
6.3.1. Технология производства	255
6.4. Цеолиты	257
6.4.1. Природные цеолиты	257
6.4.2. Синтетические цеолиты	262
6.4.3. Молекулярно-ситовые свойства цеолитов	265
6.4.4. Получение и характеристика гранулированных цеолитов	273
6.5. Природные глинистые породы	278

*Часть III***Хемосорбенты и химические источники кислорода***Глава 7***Химия и технология химических поглотителей**

диоксида углерода	288
7.1. Технология производства известкового химического поглотителя (ХПИ)	291
7.1.1. Технология производства ХПИ	293
7.2. Технология литевых химических поглотителей	298
7.3. Регенерируемые поглотители диоксида углерода	304
Технология производства ТРП на основе карбоната калия	307
7.4. Технология твердых источников кислорода на основе неорганических кислородвыделяющих веществ	311

*Часть IV***Химия и технология регенеративных продуктов***Глава 8***Химия и технология регенеративных продуктов****на основе надперекисей щелочных металлов 318****8.1. Свойства неорганических перекисей 321****8.2. Технологическая схема производства
регенеративного продукта на основе
надперекиси натрия 328****8.3. Технологическая схема производства
регенеративного продукта на основе
надперекиси калия 333***Глава 9***Низкотемпературные катализаторы окисления****оксида углерода 343****9.1. Получение гопкалита 346****Технологическая схема получения гопкалита 348****9.2. Получение палладиевого катализатора 355****Литература, рекомендуемая для углубленного изучения 360**

Чултае ЛИ
Григорий Константинович ИВАХНЮК
Николай Федорович ФЕДОРОВ
Марина Александровна ПИМЕНОВА

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ

Учебное пособие

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *Н. В. Столярова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 20.08.20.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108¹/₃₂.
Печать офсетная. Усл. п. л. 19,32. Тираж 30 экз.

Заказ № 951-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.