

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

**І.М. Іваненко, Т.А. Донцова, Ю.М. Феденко**

# **АДСОРБЦІЯ, АДСОРБЕНТИ І КАТАЛІЗАТОРИ НА ЇХ ОСНОВІ**

*Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського як підручник  
для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»  
спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення»*

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2018

Рецензенти:

*Рудь О.Д., професор, доктор фіз. мат. наук  
Пірський Ю.К., професор, доктор хім. наук  
Бакалінська О.М., ст. наук. співр., кандидат хім. наук*

Відповідальний  
редактор

*Кривець Г.В., канд. тех. наук, асист.*

*Гриф надано Вченою радою ХТФ КПІ ім. Ігоря Сікорського  
(протокол № 5 від 29.05.2019 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

*Іваненко Ірина Миколаївна, канд. техн. наук, доц.  
Донцова Тетяна Анатоліївна, канд. техн. наук, доц.  
Феденко Юрій Миколайович, канд. техн. наук, асист.*

# АДСОРБЦІЯ, АДСОРБЕНТИ І КАТАЛІЗАТОРИ НА ЇХ ОСНОВІ

Адсорбція, адсорбенти і каталізатори на їх основі [Електронний ресурс] : підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» / І.М. Іваненко, Т.А. Донцова, Ю.М. Феденко; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові данні (1 файл: 6,75 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 232 с.

Анотація орієнтовно 650 символів

© І.М. Іваненко, Т.А. Донцова, Ю.М. Феденко, 2018  
© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018

# ЗМІСТ

стор.

<b>ВСТУП.....</b>	<b>6</b>
<b>РОЗДІЛ 1. ТЕХНОЛОГІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ СОРБЕНТІВ .....</b>	<b>7</b>
1.1. Фізико-хімічні основи процесу.....	7
1.1.1. Сорбція з газових середовищ.....	7
1.1.1.1. Теорія мономолекулярної адсорбції .....	8
1.1.1.2. Теорія полімолекулярної адсорбції.....	10
1.1.1.3. Теорія об'ємного заповнення мікропор.....	11
1.1.1.4. Визначення параметрів перехідних пор .....	17
1.1.2. Сорбція з водних розчинів .....	22
1.2. Структурна хімія активованого вуглецю.....	30
1.3. Технології отримання вуглецевих адсорбентів .....	36
1.3.1. Метод парогазової активації.....	36
1.3.2. Виробництво гранульованого активованого вугілля методом парогазової активації.....	41
1.3.3. Виробництво подрібненого активного вугілля парогазовою активацією.....	50
1.3.4. Технологія отримання вуглецевих молекулярних сит.....	54
1.3.5. Виробництво активованого вугілля з викопної сировини....	57
1.3.6. Отримання активного вугілля методом хімічного активування .....	60
1.3.7. Технологія виробництва адсорбентів із торфу методом сірчисто-калієвої активації.....	65
1.3.8. Технологія вуглецевих адсорбентів із бурого вугілля, модифікованого гідроксидом калію .....	70
1.3.9. Технологія отримання вуглецевих адсорбентів, модифікованих ортофосфорною кислотою, із відходів дерева.....	74
Питання та завдання для самоконтролю .....	75
<b>РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЯ МІНЕРАЛЬНИХ ПІГМЕНТІВ .....</b>	<b>77</b>
2.1. Мінеральні пігменти та їх основні властивості .....	77
2.1.1. Класифікація та призначення мінеральних пігментів.....	77
2.1.2. Галузі застосування мінеральних пігментів.....	78
2.1.3. Основні пігментні властивості .....	79
2.2. Сировинна база.....	83
2.2.1. Білі пігменти на основі титаноксидних сполук .....	83
2.2.2. Кольорові ферумовмісні пігменти .....	89
2.3. Загальна характеристика мінеральних пігментів .....	90

2.3.1. Характеристика та хімічні властивості титану (IV) оксиду.....	90
2.3.2. Характеристика, склад та хімічні властивості ферумовмісних пігментів .....	94
2.4. Технології отримання мінеральних пігментів .....	99
2.4.1. Технологія виробництва пігментного титану (IV) оксиду сульфатним способом.....	100
2.4.2. Технології отримання пігментного титану (IV) оксиду хлоридним способом.....	119
2.4.3. Виробництво ферумовмісних пігментів .....	122
2.4.4. Виробництво природних ферумовмісних пігментів .....	135
Питання та завдання для самоконтролю .....	137

### **РОЗДІЛ 3. ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ ІЗ ДИСЦИПЛІНИ «АДСОРБЦІЯ, АДСОРБЕНТИ І КАТАЛІЗАТОРИ НА ЇХ ОСНОВІ» .. 139**

Лабораторна робота № 1. Синтез активного вугілля .....	139
Лабораторна робота № 2. Визначення сумарного об'єму пор та граничного об'єму адсорбційного простору активного вугілля.....	144
Лабораторна робота № 3. Дослідження об'ємів пор та питомої площі поверхні активного вугілля .....	150
Лабораторна робота № 4. Вивчення властивостей поверхні активного вугілля .....	157
Лабораторна робота № 5. Методи випробування активного вугілля ..	163
Лабораторна робота № 6. Побудова ізотерм сорбції карбонових кислот .....	168
Лабораторна робота № 7. Синтез тонкодисперсного сорбента – нікелю (II) фероціаніду.....	172
Лабораторна робота № 8. Біосорбція важких металів із водних розчинів .....	176
Лабораторна робота № 9. Одержання силікагелю золь-гель методом .....	179
Лабораторна робота № 10. Синтез Ni-, Co-шпінелей і дослідження їх структурно-сорбційних і каталітичних властивостей.....	184
Лабораторна робота № 11. Адсорбційні та фотокаталітичні властивості титану (IV) оксиду.....	192
Лабораторна робота № 12. Визначення сорбційних властивостей титану (IV) оксиду .....	199

### **РОЗДІЛ 4. ПРАКТИКУМ ІЗ ДИСЦИПЛІНИ «АДСОРБЦІЯ, АДСОРБЕНТИ І КАТАЛІЗАТОРИ НА ЇХ ОСНОВІ» ..... 203**

4.1. Адсорбція газів на твердій поверхні .....	203
--	-----

4.2. Класифікація ізотерм адсорбції .....	203
4.2.1. Мономолекулярна адсорбція .....	204
4.2.2. Полімолекулярна адсорбція .....	205
4.3. Адсорбція на поруватих адсорбентах .....	206
4.3.1. Мікропоруваті адсорбенти .....	207
4.3.2. Мезопоруваті адсорбенти .....	207
4.4. Ртутна порометрія .....	208
4.5. Приклади розв'язання задач .....	209
4.5.1. Рішення типових завдань із мономолекулярної адсорбції ..	209
4.5.2. Рішення типових задач для полімолекулярної адсорбції ...	210
4.5.3. Розрахунок розподілу поруватого простору адсорбента за розмірами пор.....	211
4.6. Рішення задачі на ртутну порометрію .....	213
4.7. Задачі для самостійного рішення .....	215
4.8. Багатоваріантні задачі .....	220

**РОЗДІЛ 5. МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ВИВЧЕННЯ  
КРЕДИТНОГО МОДУЛЯ «АДСОРБЦІЯ, АДСОРБЕНТИ  
ТА КАТАЛІЗАТОРИ НА ЇХ ОСНОВІ» .....** **224**

5.1. Мета і завдання кредитного модуля.....	224
5.2. Організація навчального процесу.....	225
5.3. Лекційні заняття .....	228
5.4. Практичні заняття .....	230

**СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....** **232**

## ВСТУП

Кредитний модуль «Адсорбція, адсорбенти і каталізатори на їх основі» викладається на першому році підготовки ОНП (освітньо-навчальна програма) та ОПП (освітньо-професійна підготовка) магістр спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», належить до вибіркового навчальних дисциплін вільного вибору студентів, і є профільною у навчальному плані.

Цей модуль займає важливе місце у формуванні світогляду сучасного фахівця спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» і є завершальним у навчанні фахівців з хімічних технологій неорганічних речовин. Навчальний матеріал дисципліни «Адсорбція, адсорбенти і каталізатори на їх основі» базується на знаннях нормативних дисциплін «Прикладна хімія», «Фізика», «Загальна та неорганічна хімія», «Фізична хімія», «Загальна хімічна технологія», «Процеси і апарати хімічних виробництв», «Хімічна технологія неорганічних речовин».

Матеріал підручника викладено відповідно до програми дисципліни «Адсорбція, адсорбенти і каталізатори на їх основі», охоплює і розкриває більшу частину лекційного матеріалу. Може використовуватись студентами під час підготовки до практичних і лабораторних занять, виконанні індивідуальних та самостійних видів робіт, а також підготовці до контрольних робіт та іспиту.

Підручник містить п'ять розділів. Перший розділ присвячено технології вуглецевих адсорбентів, до нього входить фізико-хімічні основи процесу адсорбції, структурна хімія активованого вуглецю й основні технології отримання вуглецевих адсорбентів. У другому розділі подано технологію основних мінеральних пігментів, наведено класифікацію та призначення мінеральних пігментів, галузі їх застосування, основні пігментні властивості та огляд сировинної бази. В третьому розділі подано лабораторні роботи передбачені навчальним планом. Методичні рекомендації до практичних занять з кредитного модулю представлено в четвертому розділі. Методичні вказівки до самостійної роботи студентів викладено в п'ятому розділі.

Матеріал підручника сприяє засвоєнню матеріалу з напрямів в хімічній технології, як адсорбенти та їх виготовлення; адсорбційні процеси й їх використання у різних галузях; пігменти і технології їх отримання, що може бути використано для одержання оксидів металів з іншим цільовим призначенням.

# РОЗДІЛ 1. ТЕХНОЛОГІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ СОРБЕНТІВ

## 1.1. Фізико-хімічні основи процесу

### 1.1.1. Сорбція з газових середовищ

Будь-який технологічний адсорбційний процес, незалежно від того, за якою схемою він здійснюється – періодичною або безперервною, включає ряд обов'язкових стадій, в першу чергу стадій адсорбції і десорбції. Тільки комплексний аналіз рівноважних і кінетичних закономірностей адсорбційно-десорбційного циклу і допоміжних стадій (охолодження, сушіння тощо) дозволяє виявити оптимальні умови здійснення процесу в цілому для даної системи адсорбент-адсорбат і рекомендувати обґрунтовану методику інженерного розрахунку.

Багато промислових адсорбційних процесів побудовано на селективному поглинанні специфічних компонентів парогазових сумішей із потоку газу-носія. При поглинанні газу або пари адсорбційна ємність залежить від виду сорбента, його поруватої структури, природи речовини, що поглинається, її парціального тиску і температури [1].

При рівновазі для обраної системи адсорбент-адсорбтив кількість газу або пари, що поглинається, є функцією парціального тиску цієї речовини і температури:

$$a = f(p, T).$$

Ця функціональна залежність справедлива за будь-яких заданих температур, але для характеристики адсорбційних процесів поруватих тіл використовують залежність адсорбційної здатності від тиску за постійної температури – так звану «ізотерму адсорбції»:

$$a = f(p) \text{ за } T = \text{const.}$$

У реальних процесах очищення і розділення газів вплив адсорбції газу-розчинника та інших домішок, кінетичні чинники можуть викликати необхідність внести корективи при визначенні адсорбційної здатності, визначеної за ізотермами чистих компонентів. Проте в усіх випадках практичного використання адсорбційного методу крива термодинамічної рівноваги є основною порівняльною характеристикою різних типів адсорбентів і визначає вибір оптимальних робочих умов процесу.

Одночасно ізотерма адсорбції є джерелом інформації про структуру адсорбента, тепловий ефект адсорбції і ряд інших фізико-хімічних і технологічних характеристик.

С. Брунауер [1] виділив п'ять основних типів ізотерм адсорбції, що представлені на рис. 1.1. У разі технічних адсорбентів тип I характерний для мікропоруватих адсорбентів, що не містять перехідних пор.

Початкові, опуклі ділянки ізотерм типів II і IV вказують на присутність разом із макропорами значного об'єму мікропор. Менш крутий початковий підйом кривих ізотерм пояснюється моно- та полімолекулярною адсорбцією для адсорбента тільки перехідно-поруватого типу. Початкові вигнуті ділянки ізотерм типів III і V, що рідко зустрічаються, характерні для систем адсорбент-адсорбат, коли енергія взаємодії молекул адсорбату з адсорбентом є набагато меншою, ніж енергія міжмолекулярної взаємодії молекул адсорбату, наприклад, викликаного проявом водневих зв'язків.

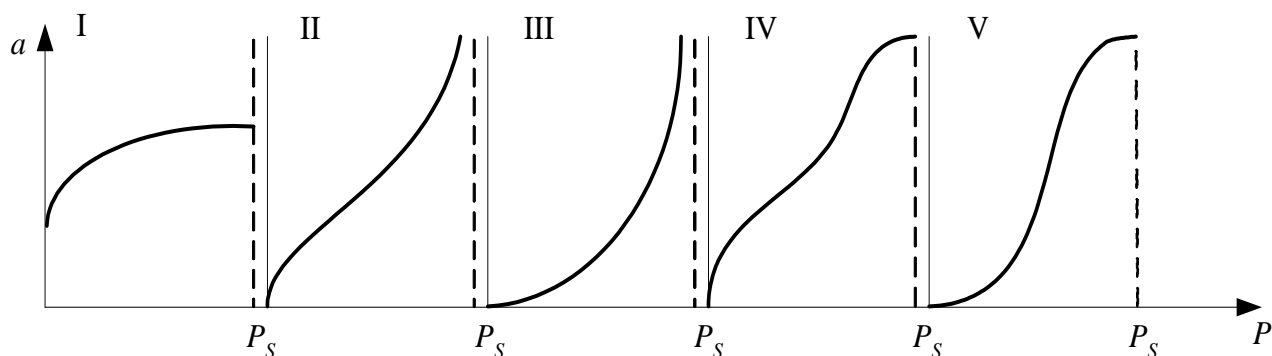


Рис. 1.1. Основні типи (I-V) ізотерм адсорбції

Основна відмінність II від IV і III від V типів полягає в тому, що об'єм перехідних пор (IV і V типи) у результаті капілярної конденсації заповнюється адсорбатом раніше, ніж відносний тиск наблизиться до одиниці. У результаті цього на ізотермах з'являється верхня, майже горизонтальна ділянка.

В основі інженерного розрахунку будь-якого технологічного процесу адсорбції, хоча він у більшості випадків перебігає в динамічних умовах, лежить обробка ізотерм адсорбції.

#### 1.1.1.1. Теорія мономолекулярної адсорбції

Першим фундаментальним рівнянням ізотерми адсорбції було рівняння І. Ленгмюра. Воно засноване на припущенні, що адсорбція локалізована і відбувається на активних центрах з однаковою енергією, розташованих відносно рідко на поверхні адсорбенту. Внаслідок цього взаємодія адсорбованих молекул між собою відсутня. На кожен активований центр може бути адсорбована лише одна молекула. Відповідно до цієї теорії, зі збільшенням тиску, збільшується частка твердої поверхні, яка покрита молекулами адсорбату. Після досягнення тиску насиченості на всій поверхні утворюється мономолекулярний шар адсорбату ([2, 3]).

Ступінь заповнення поверхні виражається через відношення адсорбційної здатності при рівноважному тиску  $p$  до адсорбційної здатності при мономолекулярному заповненні поверхні  $a_m$ . Величина  $a_m$  називається ємністю моношару.

Відповідно до цього, рівняння ізотерми адсорбції І. Ленгмюра записується таким чином:

$$a = \frac{a_m b p}{1 + b p}, \quad (1.1)$$

де  $b$  – множник, що враховує співвідношення швидкості адсорбції і десорбції.

Рівняння І. Ленгмюра охоплює широкий інтервал тисків. У початковій області ізотерми  $b p \ll 1$ , і рівняння приймає такий вигляд:

$$a \approx a_m b p.$$

На цій ділянці адсорбційна ємність зростає лінійно зі збільшенням рівноважного тиску (рівняння У. Генрі). За високого тиску ( $b p \gg 1$ ) відбувається заповнення поверхні моношаром молекул, й ізотерма стає паралельною до вісі абсцис:

$$a \approx a_m.$$

Для зручності використання рівняння (1.1) може бути перетворене наступним чином:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{1}{a_m} p,$$

або

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m b} \cdot \frac{1}{p}.$$

Нахил прямої і відрізок, що відтинається прямою на вісі ординат, дозволяють обчислити константи  $a_m$  і  $b$ . За ємністю моношару ( $a_m$ , моль/г) визначають питому поверхню адсорбента ( $S_{num}$ , м<sup>2</sup>/г):

$$S_{num} = a_m N_A \omega_m,$$

де  $N_A$  – число Авогадро;  $\omega_m$  – площа, яку займає молекула адсорбату в щільному шарі на поверхні адсорбента.

Рівняння І. Ленгмюра і метод визначення питомої площі поверхні можуть бути застосовані до систем, у яких процес не ускладнюється полімолекулярною адсорбцією, адсорбцією в мікропорах і капілярною конденсацією. До таких систем може бути віднесений, зокрема, випадок адсорбції газів за температур понад критичну на непоруватих або макропоруватих адсорбентах. Незважаючи на це обмеження, рівняння І. Ленгмюра часто використовується в технічній адсорбції.

### 1.1.1.2. Теорія полімолекулярної адсорбції

Велике число адсорбційних систем описується ізотермами II типу. Для таких ізотерм характерний різкий підйом за відносного тиску  $(p/p_s) > 0,2$ , що пов'язано з утворенням другого і подальших шарів молекул, що покривають молекули першого шару.

У виданнях С. Ю. Давидова та М. В. Кельцева [4, 5] представлено інформацію про те, що С. Брунауер, П. Еметт і Е. Теллер при обґрунтуванні теорії полімолекулярної адсорбції прийняли, що, незважаючи на зміну загальної моделі процесу, поведінка кожного адсорбованого шару окремо відповідає концепції І. Ленгмюра: адсорбція локалізована і відбувається за відсутності взаємодії між молекулами адсорбата. Кожен адсорбований шар, загалом, підпорядковується рівнянню І. Ленгмюра. Виводячи рівняння полімолекулярної адсорбції, його автори виходили з положення, що швидкість конденсації молекул на чистій поверхні дорівнює швидкості випаровування з першого шару. Аналогічні припущення були зроблені при зіставленні швидкості конденсації в кожному попередньому і швидкості випаровування в кожному наступному шарі.

Докладний висновок рівняння полімолекулярної адсорбції, названого за початковими літерами прізвищ його авторів рівнянням БЕТ (Брунауер, Еметт, Теллер), наведено у значній кількості статей і монографій. Кінцева форма рівняння виглядає таким чином:

$$a = \frac{a_m C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \cdot \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right]}$$

Рівняння БЕТ виконується в інтервалі відносних тисків від 0,05 до 0,35. Його широко застосовують для визначення питомої площі поверхні різних поруватих тіл.

Визначення питомої поверхні зазвичай проводять, використовуючи експериментальну ізотерму адсорбції стандартної пари на досліджуваному зразку, подану в лінійній формі рівняння БЕТ:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{a_m} + \frac{C - 1}{a_m C} \cdot \frac{p}{p_s}$$

Відображаючи ізотерму адсорбції в координатах  $\left(\frac{\frac{p}{p_s}}{a \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)}, \frac{p}{p_s}\right)$

за відрізком, що відтинається на вісі ординат, знаходять величину  $a_m$ , а за кутом нахилу прямої до вісі абсцис визначають значення  $C$  (рис. 1.2). Питому площу поверхні ( $S_{num}$ ) визначають із ємності моношару, як це описано вище.

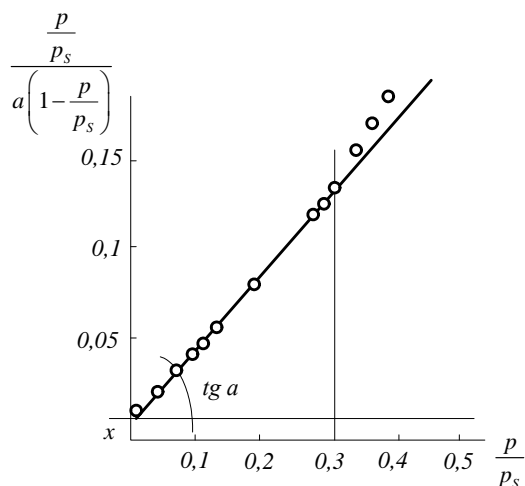


Рис. 1.2. Графічне зображення ізотерми адсорбції в координатах БЕТ

Константа  $C$  безпосередньо пов'язана з істинною молярною теплою адсорбції [19, 20], що відповідає різниці теплоти адсорбції в першому шарі  $Q_1$  і молярній теплоті конденсації пари адсорбтива  $\lambda$ :

$$C = \frac{\exp(Q_1 - \lambda)}{RT}$$

Останнє рівняння використовують для обчислення значення чистої теплоти адсорбції з експериментальних даних. Значення константи  $C$  визначає вид ізотерм. За малого значення істинної теплоти адсорбції ( $C < 2$ ) ізотерма має увігнуту форму (тип III). Коли  $C > 2$ , а вид ізотерми відповідає S-подібній формі (тип II).

Якщо ізотерма досліджуваної речовини відноситься до II типу (Рис.1.1), оцінка питомої поверхні може бути також проведена за точкою В – точкою початку перегину на ізотермі, що свідчить про закінчення заповнення моношару. При цьому значення  $a_m$  знаходять, проєктуючи на вісь ординат продовження пологої частини ізотерми в координатах  $a - p/p_s$ .

Відповідність розрахунків за цими двома методами відбувається у випадку ізотерм із великою крутизною вигину, що характерні для речовин із високим значенням теплоти адсорбції. Визначення точки В у пологих ізотермах, характерних для речовин із низьким значенням теплоти адсорбції, може призвести до значних похибок в оцінюванні питомої площі поверхні.

Зазвичай при вимірюванні питомої площі поверхні як адсорбтив застосовують азот, а дослід проводять за температури  $-196$  °С. Величина питомої площі поверхні молекули азоту майже на всіх твердих тілах становить  $0,162$  нм<sup>2</sup>, причому щільність упаковки молекул в адсорбованому шарі відповідає їх упаковці в нормальній рідині [6, 7].

### 1.1.1.3. Теорія об'ємного заповнення мікропор

Принципова відмінність адсорбційних явищ, що перебігають у мікропорах і на поверхні перехідних пор або непоруватих адсорбентів, вимагає різних теоретичних підходів при їх описі та інтерпретації. Всі теорії фізичної адсорбції, незважаючи на їх удаване фізичне розходження,

виходять із одного й того ж фізичного механізму. Він зводиться до уявлення про геометричну поверхню розділу фаз, на якій відбувається адсорбція з утворенням одного або декількох послідовних адсорбційних шарів [8, 9].

Уявлення про мікропори як про області простору в твердому тілі, що за розмірами можуть співставлятись із адсорбованими молекулами, дозволяє стверджувати, що за будь-якої природи адсорбційних взаємодій (під дією дисперсійних, електростатичних або інших сил), які зумовлюють фізичну адсорбцію, у всьому просторі мікропор проявляється адсорбційне поле, що створюється твердим тілом. Обмеженість адсорбційного простору мікропор зумовлює неможливість утворення адсорбційних шарів у мікропорах молекулярних розмірів. Адсорбція в мікропорах характеризується об'ємним заповненням адсорбційного простору. Тому основним геометричним параметром, що характеризує мікропоруватий адсорбент, є об'єм мікропор, а не їх «поверхня».

Уявлення про об'ємне заповнення мікропор призводить до чіткого формулювання визначення граничної величини адсорбції  $a_0$ , що відповідає заповненню всього адсорбційного простору мікропор адсорбованими молекулами. Залежність  $a_0$  від температури визначається термічним коефіцієнтом граничної адсорбції:

$$\alpha = -\frac{1}{\alpha_0} \frac{da_0}{dT} = \frac{d \ln a_0}{dT}. \quad (1.2)$$

Коефіцієнт є постійною величиною в широкому температурному інтервалі. Якщо гранична величина адсорбції експериментально визначена для деякої температури  $T_0$ , то, згідно з рівнянням (1.2), граничні величини адсорбції  $a_0$  для інших температур  $T$  виражаються наступним чином:

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha(T - T_0)] \quad (1.3)$$

Для обчислення  $a_0$  за рівнянням (1.3) необхідно знати термічний коефіцієнт граничної адсорбції. У монографіях М. В. Кельцева і Х. Кинле [5, 7] згадується, що К.М. Ніколаєв і М.М. Дубінін запропонували метод обчислення густини речовини в адсорбованому стані (адсорбата) для інтервалу температур від нормальної температури кипіння  $T_{кип}$  до критичної  $T_{кр}$  за фізичними константами адсорбованої речовини (адсорбтива). Цим методом можна скористатися для обчислення  $\alpha$ . Якщо провести нуль в індексах, то, при відповідних підстановках у рівняння (1.3), отримається рівняння:

$$\alpha = \frac{\lg \frac{a_0^0}{a_0^*}}{0,434(T_{кр} - T_{кип})} = \frac{\lg \frac{\rho_0^0}{\rho_0^*}}{0,434(T_{кр} - T_{кип})}.$$

Замість величини адсорбції  $a$  можна користуватися безрозмірним параметром, що виражає ступінь заповнення мікропор [10, 11]:

$$\Theta = \frac{a}{a_0}.$$

Теорія об'ємного заповнення мікропор має термодинамічний характер, і тому ній при описі адсорбційної рівноваги використовуються такі термодинамічні функції, як ентальпія, ентропія і вільна енергія. Для обчислення змін цих функцій як стандартного стану за даної температури приймається об'ємна рідка фаза, що перебуває в рівновазі з її насиченою парою за тиску  $p_s$ , або летючості  $f_s$ .

Основною термодинамічною функцією є диференціальна максимальна робота адсорбції  $A$ , що дорівнює зміні вільної енергії адсорбції Гіббса  $\Delta G$  зі знаком «мінус»:

$$A = -\Delta G = RT \ln(p_s / p),$$

або

$$A = -\Delta G = RT \ln(f_s / f),$$

де  $p$  – рівноважний тиск або летючість  $f$  пари за температури  $T$ , К. Введення летючості замість тиску дозволяє враховувати неідеальність газової фази.

Якщо адсорбція виражається в безрозмірних одиницях, то і диференціальну роботу адсорбції доцільно виражати також у формі безрозмірного відношення, де  $E$  – характеристична вільна енергія адсорбції, про фізичний сенс якої буде згадано нижче. Тоді термодинамічне рівняння адсорбції можна представити у загальній формі:

$$\theta = f\left(\frac{A}{E}, n\right). \quad (1.4)$$

Рівняння (1.4) є функцією розподілу заповнення мікропор за диференційною роботою адсорбції, причому  $E$  є одним із параметрів цієї функції. Так як більшість функцій розподілу в нормованій формі характеризуються двома параметрами, то другий із них, який умовно позначається через  $n$ , входить в аналітичний вираз для функції (1.4) у вигляді постійного параметра.

Вираз для так званої характеристичної кривої матиме вигляд:

$$A = E\varphi(\theta, n).$$

Якщо для різних парів функція  $\varphi$  і параметр  $n$  залишаються незмінними, то має місце рівняння:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{E}{E_0} = \beta, \quad (1.5)$$

тобто характеристичні криві в координатах  $A-\theta$  є афінними. Іншими словами, відношення їх ординат, взяті за однакових значень  $\theta$ , є постійними

і дорівнюють коефіцієнту афінності  $\beta$  в тому інтервалі зміни заповнення  $\theta$ , в якому зберігаються вихідні припущення про незмінність функції  $\varphi$  і сталість її параметра  $n$ .

У формулі (1.5)  $A_0$  та  $E_0$  – величини для стандартної пари. Дотримання умови афінності характеристичних кривих було обґрунтовано в дослідженнях академіка М. М. Дубініна на прикладі мікропоруватих вуглецевих адсорбентів. Також показано, що розвиток мікропоруватої структури в результаті активування вугілля в межах помилок дослідів не позначається на величинах коефіцієнтів афінності для різних парів, хоча абсолютні значення характеристичних вільних енергій істотно змінюються [12, 13].

З рівняння (1.5) випливає, що  $E = A$  для деякого заповнення  $\theta_0$  або характеристичної точки, що визначається в загальному випадку з умови:

$$\varphi(\theta_0, n) = 1, \quad (1.6)$$

причому за сталості функції  $\varphi$  заповнення  $\theta_0$  буде однаковим для різних парів. Роль  $n$  буде розглянута нижче. Викладене є основою для експериментального визначення характеристичної вільної енергії адсорбції за однією точкою ізотерми адсорбції, що відповідає заповненню  $\theta_0$  і виражається рівнянням (1.6). Очевидно, що абсолютне значення  $\theta_0$  залежить від виду функції  $\varphi$ .

Розподіл ступеня заповнення за диференційною молярною роботою адсорбції виражається рівнянням:

$$\theta = \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right]. \quad (1.7)$$

Аналіз численних адсорбційних систем показав, що рівняння (1.7) відповідає результатам дослідів за значень  $n$ , що дорівнюють невеликим цілим числам.

При поданні ступеня заповнення через величини адсорбції в рівнянні (1.6) виходить наступне рівняння адсорбції:

$$a = a_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right].$$

Це рівняння можна представити у лінійній формі:

$$\lg a = \lg a_0 - \frac{0,434}{E^n} A^n. \quad (1.8)$$

У координатах  $(\lg a, A^n)$  рівняння (1.8) виражається прямою лінією, причому відрізок, що відтинається прямою на вісі ординат, дорівнює  $\lg a_0$ , а кутовий коефіцієнт прямої дорівнює  $\frac{0,434}{E^n}$  (рис.1.3). Якщо показник  $n$

є відомим, то з графіка, що відображає лінійне рівняння (1.8), визначаються гранична величина адсорбції  $a_0$  і характеристична енергія адсорбції  $E$

на підставі однієї експериментальної ізотерми адсорбції. У цьому випадку для кожної експериментальної точки ізотерми  $(a, p)$  обчислюється відповідне значення диференційної молярної роботи адсорбції, що виражається в Дж/моль. При  $R=8,32$  Дж/моль·град формула приймає вигляд:

$$A = 2,3 \cdot 8,32 \cdot T \cdot \lg(p_s / p) = 19,14 \cdot T \cdot \lg(p_s / p).$$

Як уже розглядалось вище, показник ступеня  $n$  у рівнянні адсорбції відображається невеликим цілим числом. Майже для всіх адсорбційних систем, з якими доводиться зустрічатися на практиці, параметр  $n$  відомий, і його визначати не доводиться. Однак, при проведенні досліджень таке завдання може виникнути. Тому слід розглянути раціональний шлях оцінки значення  $n$  і визначення параметрів  $a_0$  і  $E$  рівняння (1.8).

Вихідна експериментальна ізотерма адсорбції визначається для температури, що не перевищує нормальну температуру кипіння адсорбтива, і включає область відносних рівноважних тисків до десятих, за яких завершується заповнення мікропор. Тому попереднє значення граничної величини адсорбції може бути отримано з графіка ізотерми інтерполяцією величини адсорбції  $a_0$  в діапазоні високих значень рівноважних відносних тисків  $p / p_s > 0,3$ , в якому адсорбція майже незмінна або несуттєво зростає зі збільшенням тиску. При цьому ізотерма адсорбції пари виправлена на адсорбцію, що відбувається на поверхні перехідних пор.

Далі розраховується величина адсорбції для характеристичної точки:

$$a_x = 0,368 a_0.$$

За графіком вихідної ізотерми адсорбції визначається рівноважний відносний тиск  $p_x / p_s$  для характеристичної точки та обчислюється попередня величина характеристичної енергії адсорбції  $E$ :

$$E = 4,574 \cdot T \cdot \lg \frac{p_x}{p_s}.$$

Маючи наближені значення  $a_0$  і  $E$ , можна оцінити параметр  $n$ :

$$n = \frac{\lg \left[ 2,3031 \lg \frac{a_0}{a} \right]}{\lg \frac{A}{E}}. \quad (1.9)$$

Формула (1.9) дозволяє за кожною точкою ізотерми адсорбції оцінити величину  $n$ . Однак, за значень  $a$ , близьких до  $a_0$ ,  $\lg(a_0 / a)$  наближається до нуля, і визначення  $n$  стає неточним. Те ж саме відноситься до точок ізотерми, що близькі до характеристичної точки, коли  $\lg(A / E)$  в знаменнику наближається до нуля. Визначати  $n$  за цією формулою можливо навіть за однією точкою ізотерми для заповнень, які приблизно в 2 рази перевищують  $\theta_0$  і відповідають величинам адсорбції близько 0,7–0,8 від  $a_0$ . Одержуване значення  $n$  зазвичай близьке до цілого числа, яке і приймається як параметр  $n$  [14, 15].

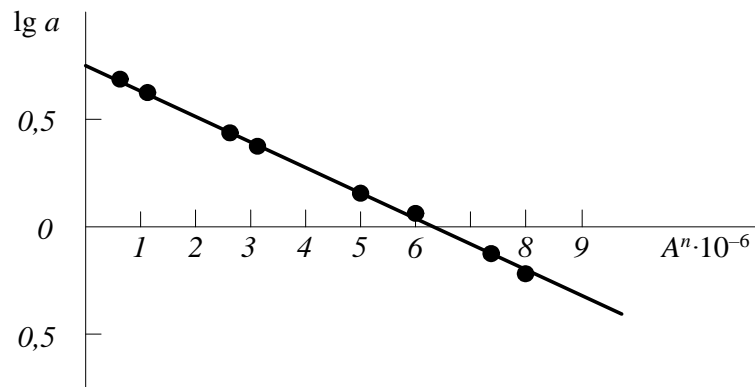


Рис. 1.3. Ізотерма адсорбції в лінійних координатах згідно теорії об'ємного заповнення мікропор

Характерна особливість рівняння (1.8) полягає в тому, що відхилення при попередній оцінці параметра  $n$  на одну або дві десятих від цілого числа, майже не позначається на точності виконання лінійної залежності. Подібні відхилення компенсуються відносно невеликими змінами параметрів  $a_0$  і  $E$ . Це дозволяє здійснити уточнене визначення цих параметрів, представляючи всі точки експериментальної ізотерми адсорбції на графіку в лінійній формі за рівнянням (1.8) при оціненому цілочисельному значенні параметра  $n$ . Зазвичай експериментальні точки досить добре інтерполюються прямою лінією. За відрізком, що відтинається прямою на вісі ординат, і кутовим коефіцієнтом обчислюють уточнені значення граничної величини адсорбції  $a_0^0$  для температури  $T = T_0$ , за якої визначалась вихідна ізотерма адсорбції.

Отримані величини  $a_0$  та  $E$  за прийнятого цілочисельного значення  $n$  є параметрами рівняння (1.8) за сталої температури  $T_0$ . Як уже згадувалось вище, при дотриманні умови температурної інваріантності,  $E$  і  $n$  не залежать від температури. Слід зазначити, що через  $T_0$  позначена нормальна температура кипіння адсорбтива, а через  $a_0^0$  – відповідна їй гранична величина адсорбції, що використовується при обчисленні термічного коефіцієнта об'ємного розширення адсорбата  $\alpha$ .

Рівняння (1.8) дозволяє обчислювати показники адсорбційної рівноваги будь-якої пароподібної речовини за різних температур. Нехай потрібно обчислити величину адсорбції пари  $a$  для заданих рівноважних значень тиску  $p$  і температури  $T$ . Насамперед знаходимо диференційну молярну роботу адсорбції, відповідну значенням  $p$  і  $T$ :

$$A = 4,574 \cdot T \cdot \ln(p_s / p),$$

де тиск насиченої пари для температури  $T$  знаходиться з таблиць або обчислюється за відомими формулами. Підставляючи обчислені величини  $a_0$  в рівняння (1.8), знаходять питому величину адсорбції  $a$ . Таким же чином можуть бути обчислені ізотерми адсорбції для температур  $T$ . Для підвищення точності обчислень вихідна експериментальна ізотерма визначається за температури  $T_0$ , що є близькою до середньої для даного інтервалу [18, 19].

Термічне рівняння адсорбції може бути записане у формі:

$$a = a_0^0 \exp \left[ - \left\{ \left( \frac{A}{E} \right)^n + \alpha(T - T_0) \right\} \right]. \quad (1.10)$$

У цьому випадку параметрами рівняння (1.10) є сталі величини  $a_0^0$ ,  $E$  і відоме значення  $n$ . Диференційна молярна робота адсорбції  $A$  обчислюється для заданих значень рівноважного тиску  $p$  і температури  $T$ . З урахуванням допустимого відхилення обчислюються зростання розвитку об'єму і поверхні перехідних пор у мікропоруватому адсорбенті, параметри  $a_0^0$  і  $E$  набувають ефективних значень, якщо вихідна експериментальна ізотерма адсорбції не виправлена на ізотерму адсорбції в перехідних порах [19, 20].

Якщо рівняння (1.10) розглядати як термічне [19, 20] рівняння адсорбції стандартної пари з параметрами  $a_0^0$ ,  $E_0$  і  $n$ , то рівняння адсорбції для іншої пари при дотриманні вихідних положень, сформульованих раніше, буде мати вигляд:

$$a = a_0^0 \frac{p^*}{p_0} \exp \left[ - \left\{ \left( \frac{A}{\beta E_0} \right)^n + \alpha(T - T_0) \right\} \right]. \quad (1.11)$$

де  $\beta$  – коефіцієнт афінності;  $p^* / p_0$  – відповідні значення густин адсорбатів;  $A$  – диференційна молярна робота адсорбції;  $\alpha$  – термічний коефіцієнт граничної адсорбції для даної пари.

Передекспоненційний член у рівнянні (1.11) виражає граничну величину адсорбції за температури  $T_0$ , яка не обов'язково збігається з аналогічною температурою для стандартної пари. Для деяких мікропоуватих адсорбентів, наприклад вуглецевих, коефіцієнт афінності може бути обчислений, але за фізичними константами даного адсорбтива і стандартної речовини. У такому випадку перехід від рівняння (1.10) до загального рівняння (1.11) не супроводжується збільшенням кількості констант, що можуть бути визначені експериментально. Їх, як і раніше, залишається дві:  $a_0^0$  і  $E_0$ , вважаючи експоненту  $n$  відомою.

#### 1.1.1.4. Визначення параметрів перехідних пор

Основними параметрами перехідних пор активованого вугілля є величини об'єму пор, питомої площі поверхні та функції їх розподілу за еквівалентними радіусами. Об'єм перехідних пор у звичайних зразках активованого вугілля знаходиться в межах 0,02–0,10 см<sup>3</sup>/г. У такому випадку питома площа поверхні перехідних пор знаходиться в інтервалі від 20 до 70 м<sup>2</sup>/г. Ефективні радіуси перехідних пор для максимумів кривих розподілу знаходяться в діапазоні від 4 до 20 нм. Пори крупнопоруватих сілікагелів, алюмогелів і алюмосилікатних каталізаторів також належать до різновиду перехідних.

Об'єм перехідних пор зазвичай розраховують із рівняння:

$$V_{II} = W_S - V_{mI}, \quad (1.12)$$

де  $W_S$  – граничний об'єм сорбційного простору. Він знаходиться із рівняння:

$$W_S = a_S \cdot V_m, \quad (1.13)$$

де  $V_m$  – молярний об'єм адсорбованої речовини (адсорбата);  $a_S$  – гранична величина адсорбції за  $p / p_S \approx 1$ . (Визначається ексікаторним методом в умовах насичення наважки адсорбента парою адсорбата).

Для зразків активованого вугілля з великим значенням об'ємів перехідних пор формула (1.13) вже не є достатньо задовільною. При більш точному розрахунку необхідно ввести поправку на кількість пари, адсорбовану на поверхні перехідних пор.

Тоді об'єм перехідних пор  $V_{II}^*$  становитиме:

$$V_{II}^* = W_S - (a_0 - a_{II})V_m, \quad (1.14)$$

де  $V_m$  – молярний об'єм адсорбата;  $a_0$  – величина адсорбції парів адсорбата, наприклад, бензолу або метилового спирту за  $C$  і  $p / p_S = 0,533$  відповідно;  $a_{II}$  – величина адсорбції пари адсорбата на поверхні перехідних пор до початку капілярної конденсації.

Обчислення величини питомої поверхні адсорбційної плівки, що утворюється в перехідних порах до початку капілярної конденсації, здійснюється за допомогою рівняння А.В. Кисельова [15].

Загальне термодинамічне рівняння капілярної конденсації, виведене А.В. Кисельовим (за припущення, що сконденсовану плівку, що утворюється в первинному адсорбційному процесі, можна розглядати як рідку фазу), має вигляд:

$$-\sigma' \cdot ds' = A_a \cdot da,$$

де  $\sigma'$  – поверхневий натяг адсорбційної плівки;  $s'$  – її поверхня;  $A_a$  – диференціальна молярна робота адсорбції пари;  $a$  – кількість адсорбованої речовини.

На підставі дослідження властивостей адсорбційних шарів допускається, що плівка адсорбованої речовини в момент початку капілярної конденсації має нормальне значенням поверхневого натягу рідини  $\sigma$ .

Тоді рівняння для визначення питомої площі поверхні плівки  $s'$ , на якій починається капілярна конденсація, буде мати вигляд:

$$s' = \frac{1}{\sigma} \int_{a_0}^{a_S} A_a da,$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг рідини, пара якої сорбується (для бензолу  $\sigma = 28,9$  ерг/см<sup>2</sup>, для метилового спирту  $\sigma = 22,6$  ерг/см<sup>2</sup>);  $a_0$  – кількість адсорбованої речовини на початку капілярної конденсації;  $a_S$  – кількість адсорбованої речовини за повного насичення, тобто за  $p / p_S = 1$ ;  $A_a = RT \ln p_S / p$  – диференціальна молярна робота адсорбції.

Графічно цей розрахунок можна представити у вигляді рис. 1.4.

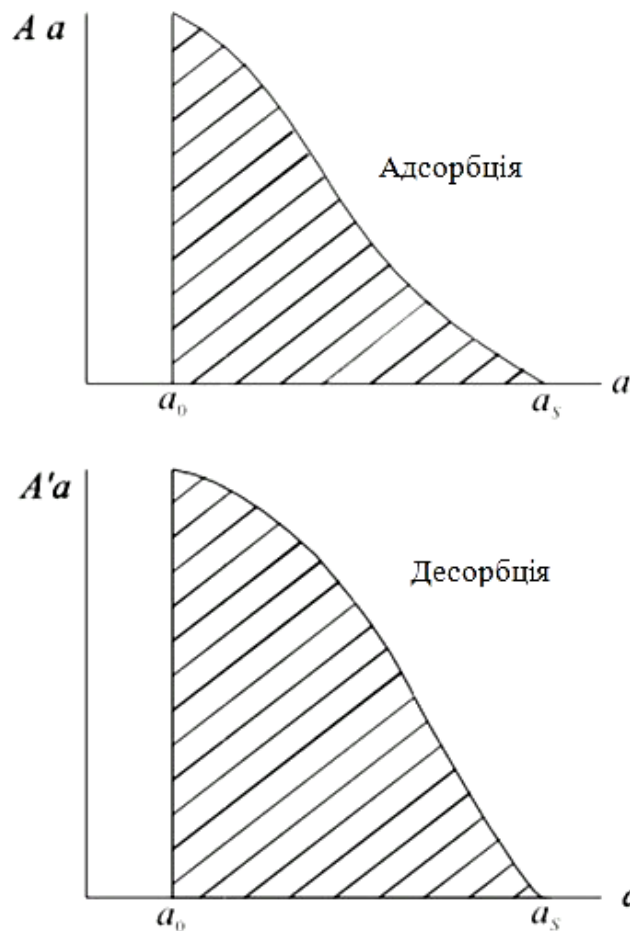


Рис. 1.4. Графічне зображення залежності диференційної молярної роботи адсорбції від кількості адсорбованої речовини

Визначивши величину питомої поверхні перехідних пор  $s'$ , обчислюють значення адсорбції пари адсорбата в перехідних порах до початку капілярної конденсації  $a_n$  за формулою:

$$a_{II} = \gamma \cdot s',$$

де  $\gamma$  – величина адсорбції на початку капілярної конденсації, віднесена до одиниці поверхні непоруватого вуглецевого адсорбента, температура попередньої обробки якого була близькою до температури активованого вугілля. Ізотерма адсорбції бензолу за  $20^\circ\text{C}$  ( $\gamma = f(h)$ ) для непоруватого вуглецевого адсорбента (наприклад, сажі) в широкому інтервалі відносних тисків ( $p / p_s = 10^{-5 \div 0,3}$ ) виражається емпіричним рівнянням типу рівняння Е. Фрейндліха:

$$\lg \gamma = -(1,908 + 0,384 \lg \frac{p}{p_s}).$$

Визначивши  $a_{II}$ , знаходять виправлений об'єм  $V_{II}^*$  і  $V_{mi}^*$  за рівнянням (1.14) як:

$$V_{mi}^* = W_s - V_{II}^*.$$

Обчислення еквівалентних радіусів перехідних пор і побудова інтегральної та диференціальної кривих розподілу об'єму пор за еквівалентними радіусами ( $r_{п}$ , нм), виконують за допомогою рівняння Т. Кельвіна:

$$r_{п} = \frac{2\sigma V_m 100}{2,3RT \lg(p_s / p)},$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг рідини, пара якої сорбується;  $V_m$  – її молярний об'єм.

Об'єм перехідних пор  $V_{п}$ , що відповідає даному радіусу, отримують із рівняння:

$$V_{п} = a' \cdot V_m.$$

Для розрахунку  $r_{п}$  і  $V_{п}$  необхідні значення  $p / p_s$  і  $a'$ , які беруть із десорбційної гілки гистерезису ізотерми адсорбції в області капілярної конденсації (для бензолу  $p / p_s = 0,175 \div 0,90$ ). За отриманими даними будують інтегральну структурну криву ( $V_{п}, r$ ) (рис. 1.5), що характеризує збільшення об'єму пор  $\Delta V_{п}$  при збільшенні їх радіуса на  $\Delta r$ . Після цього, за необхідності, будують диференціальну криву розподілу об'єму перехідних пор за величиною їх еквівалентних радіусів (рис.1.6).

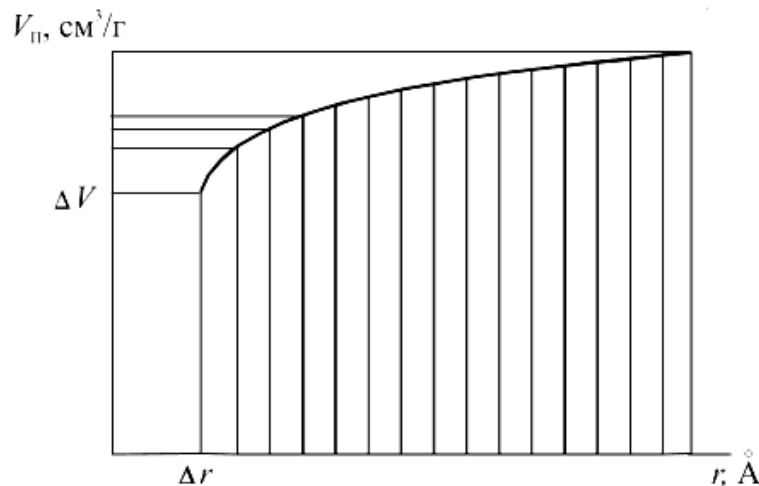


Рис. 1.5. Графічне зображення інтегральної структурної кривої

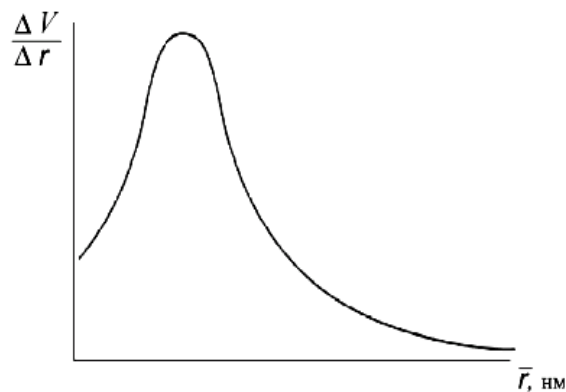


Рис. 1.6. Графічне зображення кривої розподілу об'єму перехідних пор за еквівалентними радіусами

Максимум на кривій розподілу вказує на радіус пор, що переважають у даному адсорбенті. Отримане значення  $r_{max}$  слід збільшити на товщину попередньо адсорбованого шару молекул  $t$ .

Величину  $t$  (нм) для сорбції пари бензолу, який прийнято як стандартний адсорбтив на вуглецевій поверхні, можна оцінити із задовільною точністю за різними рівняннями, наприклад, рівнянням адсорбції:

$$t = \frac{0,4715}{\left(\lg \frac{P_s}{p} - 0,035\right)^{1/2}}$$

Для азоту, що частіше застосовується за кордоном як стандартна пара, найбільш оптимальною є формула Я. Де-Бура:

$$t = \frac{0,4584}{\left(\lg \frac{P_s}{p}\right)^{1/3}}$$

тоді

$$r_{II} = r_{max} + t.$$

Параметри поруватості структури основних промислових марок вуглецевих адсорбентів для сорбції газів і парів наведено в табл. 1.1 і 1.2.

**Таблиця 1.1. Параметри поруватості структури активованого вугілля [2]**

Марка	Об'єм характерних типів пор, см <sup>3</sup> /Г			W <sub>01</sub> , см <sup>3</sup> /Г	W <sub>02</sub> , см <sup>3</sup> /Г	X <sub>1</sub> , нм	X <sub>2</sub> , нм
	V <sub>mi</sub>	V <sub>me</sub>	V <sub>ma</sub>				
СКТ	0,40-0,48	0,18-0,19	0,26-0,28	0,40-0,48	—	0,54-0,57	—
СКТ-1А	0,45-0,55	0,14-0,15	0,18-0,24	0,46-0,57	—	0,60-0,62	—
СКТ-1Б	0,42-0,50	0,15-0,17	0,18-0,22	0,43-0,59	—	0,61-0,64	—
СКТ-2А	0,37-0,42	0,18-0,22	0,20-0,22	0,38-0,45	—	0,50-0,52	—
СКТ-2Б	0,35-0,40	0,17-0,20	0,12-0,18	0,37-0,42	—	0,54-0,55	—
СКТ-3	0,37-0,46	0,06-0,09	0,25-0,32	0,37-0,46	—	0,47-0,55	—
СКТ-4	0,40-0,42	0,15-0,20	0,12-0,20	0,42-0,46	—	0,59-0,60	—
СКТ-6А	0,57-0,60	0,15-0,25	0,15-0,25	0,59-0,62	—	0,70-0,73	—
СКТ-6Б	0,55-0,61	0,17-0,28	0,15-0,30	0,57-0,60	—	0,66-0,69	—
СКТ-7А	0,47-0,50	0,20-0,22	0,15-0,20	0,48-0,53	—	0,64-0,70	—
СКТ-7Б	0,48-0,52	0,21-0,23	0,16-0,17	0,49-0,55	—	0,66-0,72	—
СКТ-7С	0,44-0,49	0,15-0,17	0,11-0,25	0,45-0,53	—	0,62-0,66	—
СКТ-10	0,40-0,42	0,20-0,21	0,21-0,27	0,43-0,44	—	0,59-0,65	—
АРТ-1	0,43-0,45	0,15-0,20	0,12-0,30	0,44-0,47	—	0,60-0,67	—
АРТ-2	0,45-0,48	0,10-0,20	0,19-0,32	0,45-0,50	—	0,54-0,56	—
АГ-ПР	0,30-0,35	0,10-0,12	0,40-0,49	0,20-0,32	0,10-0,12	0,70-0,80	1,00-1,20
АГ-ОС	0,45-0,47	0,05-0,15	0,10-0,20	0,47-0,52	—	0,70-0,72	—

Таблиця 1.2. Питома геометрична поверхня мікропор

Марка вугілля	$S_{num}, \text{м}^2/\text{г}$
СКТ	1200-1500
АЦБ	1000-1200
АГ-ОС	900-1000
ПАУ-1	2000-2500

Відомі такі основні марки активованого вугілля даного типу: СКТ, СКТ-1, СКТ-2, СКТ-3, СКТ-3С, СКТ-3У, СКТ-4, СКТ-6, СКТ-7, СКТ-10, СКПТС, АРТ, АГ-ПР, АГ-ОС, що застосовується для уловлювання з повітря парів органічних речовин, а також для знешкодження газових викидів.

Активоване вугілля цього типу характеризується: високою адсорбційною та утримуючою здатністю; достатньо високою механічною міцністю; високою активністю (вугілля для рекуперації парів органічних розчинників: бензину, етилового спирту, етилацетату, дихлоретану тощо).

Залежно від конструкції адсорберів (стаціонарний, «киплячий» або рухомий шар) ставляться різні вимоги до фракційного складу рекупераційного вугілля.

Таблиця 1.3. Характеристики активного вугілля газового типу [5]

Марка	Насипна густина, $\text{кг}/\text{дм}^3$	Механічна міцність, %	Об'єм мікропор, $\text{см}^3/\text{г}$	Час захисної дії, хв	
				хлоретил	бензол
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
РК	0,52	—	0,30	57	55
РВ	0,50	93	0,46	55	76
РС	0,56	93	0,26	52	45

Порівняльна характеристика адсорбції і міцності активного вугілля газового типу (табл. 1.3) свідчить про повну ідентичність його адсорбційних характеристик за насипною густиною, об'ємами мікропор та за тривалістю захисної дії за речовинами, що сорбуються. Вітчизняне газове вугілля поступається зарубіжним зразкам за показниками міцності.

### 1.1.2. Сорбція з водних розчинів

Сорбція з рідких розчинів значно складніша, ніж із парогазової суміші, тому що включає взаємодію сорбента з речовиною, що сорбується, і з розчинником (водою); при цьому також слід враховувати взаємодію розчинника з сорбатом. Тому, незважаючи на те, що сорбція з водних розчинів досліджується і використовується майже 200 років, вона вивчена значно менше, ніж сорбція з парогазової фази. В основному механізм сорбції з розчинів у тому чи іншому вигляді пояснюють закономірностями, виведеними для газової фази, доповнюючи або обмежуючи їх умовами, специфічними для рідкої фази. Відмінності в підході до подібного

перенесення відображаються на вигляді й точності моделей, а також розрахунків систем сорбційного очищення води.

Основні відомості про сорбційні властивості матеріалу і характеру сорбції на ньому певних речовин можуть бути отримані, як і у випадку проведення сорбції в газових середовищах, з ізотерм сорбції, що характеризують залежність сорбційної здатності  $A$  від концентрації  $C$  компонента, що сорбується, а за сталої температури:  $A = f(C)$  для рідкої фази. С. Брунауер, П. Еммет і Е. Теллер (БЕТ) розділили ізотерми сорбції на 5 основних груп (рис. 1.7). Опуклі ділянки ізотерм I, II і IV типів вказують на наявність у сорбентах мікропор, але, крім того, сорбенти II і IV типів мають ще й макропори. Ізотерми III і V типів зустрічаються рідше і описують сильну міжмолекулярну взаємодію в розчині. Крутизна ізотерми типу I характеризує розмір мікропор сорбентів: а – ультрамікропоруватих, б – мікропоруватих. Ізотерма IVб належить сорбенту з перехідними порами; IVв – макропоруватому, а IVа – зі змішаною структурою.

Найбільш загальну і повну класифікацію ізотерм сорбції з рідкої фази дав Дж. Сміт (рис. 1.8). Увігнуті ізотерми S-типу зустрічаються рідко. Ізотерми I. Ленгмюра (L-типу) відповідають I і III типам за класифікацією БЕТ (рис.1.7). Тип Н характерний для речовин із високим значенням коефіцієнта афінності (тобто високим значенням відношення молярних об'ємів  $V_m / V_m^{cm}$ , де  $V_m$  і  $V_m^{cm}$  – молярні об'єми досліджуваної і стандартної речовини), у яких значна сорбційна ємність досягається за дуже малих концентрацій. У випадках, коли справедливий закон У. Генрі (тип С), сорбційна ємність пропорційна кінцевій концентрації розчину. Це поширений випадок в очищенні води, приклади якого зображені на рис. 1.9. Вид ізотерм сорбції часто залежить від концентрації речовини в розчині. Наприклад, при сорбції ПАР (поверхнево-активних речовин) на сажі з концентрацією 0,1; 0,2 і 0,3 г-екв/дм<sup>3</sup> ізотерми мають форму L2, L3 і НЗ (рис. 1.8), що пов'язано з об'ємною асоціацією іонів ПАР.

У практиці інженерних досліджень і розрахунків також часто використовується просте емпіричне рівняння Е. Фрейндліха:

$$a = KC^n,$$

де  $K$  і  $n$  – константи.

Використання рівняння Е. Фрейндліха в області середніх концентрацій добре співпадає з експериментальними даними, а ізотерма лінеаризується в координатах ( $\lg C, \lg a$ ). Значення коефіцієнтів  $K$  і  $n$  рівняння Е. Фрейндліха для деяких речовин наведено в табл. 1.4.

Рівняння ізотерми сорбції I. Ленгмюра виведено на основі молекулярно-кінетичної теорії та уявлень про мономолекулярний характер сорбції. Для розчинів воно має вигляд:

$$a = \frac{a_m bc}{1 + bc},$$

де  $a_m$  – ємність моношару;  $b$  – константа;  $C$  – концентрація речовини.

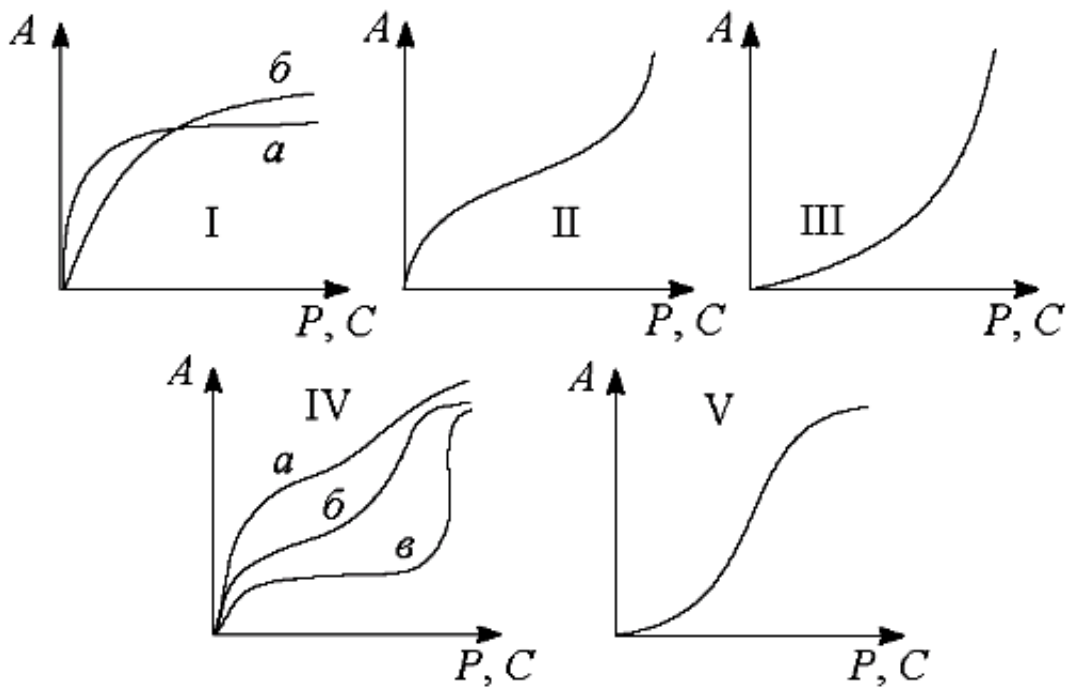


Рис. 1.7. Класифікація ізоTERM адсорбції з розчинів за теорією BET [19]

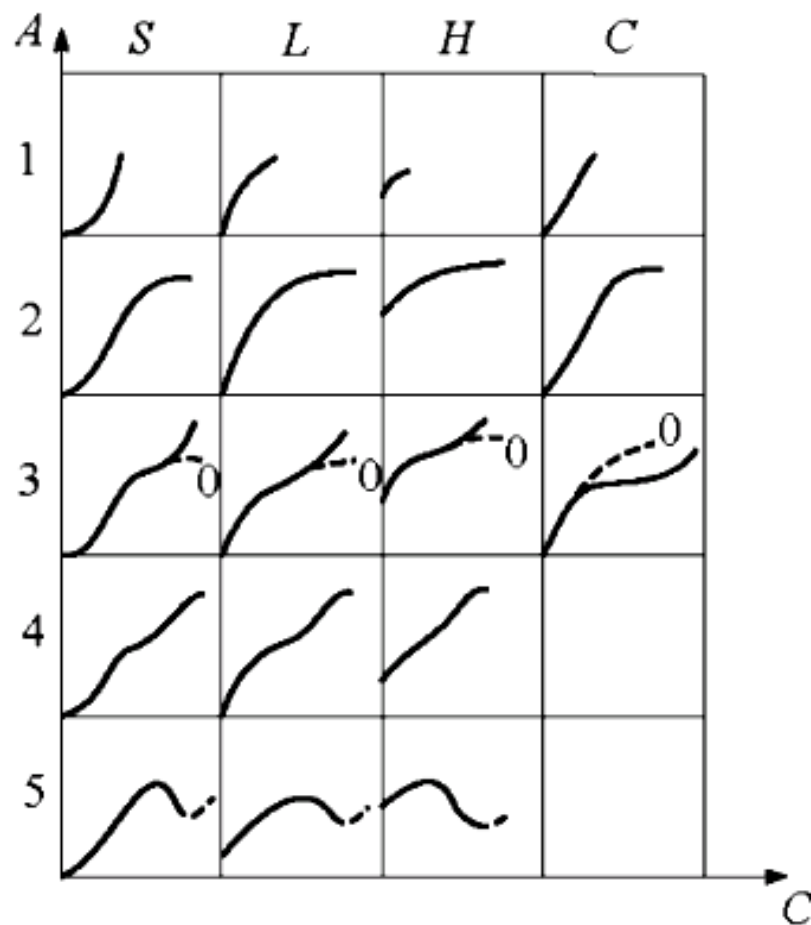


Рис. 1.8. Класифікація ізоTERM сорбції з розчинів за Дж. Смітом

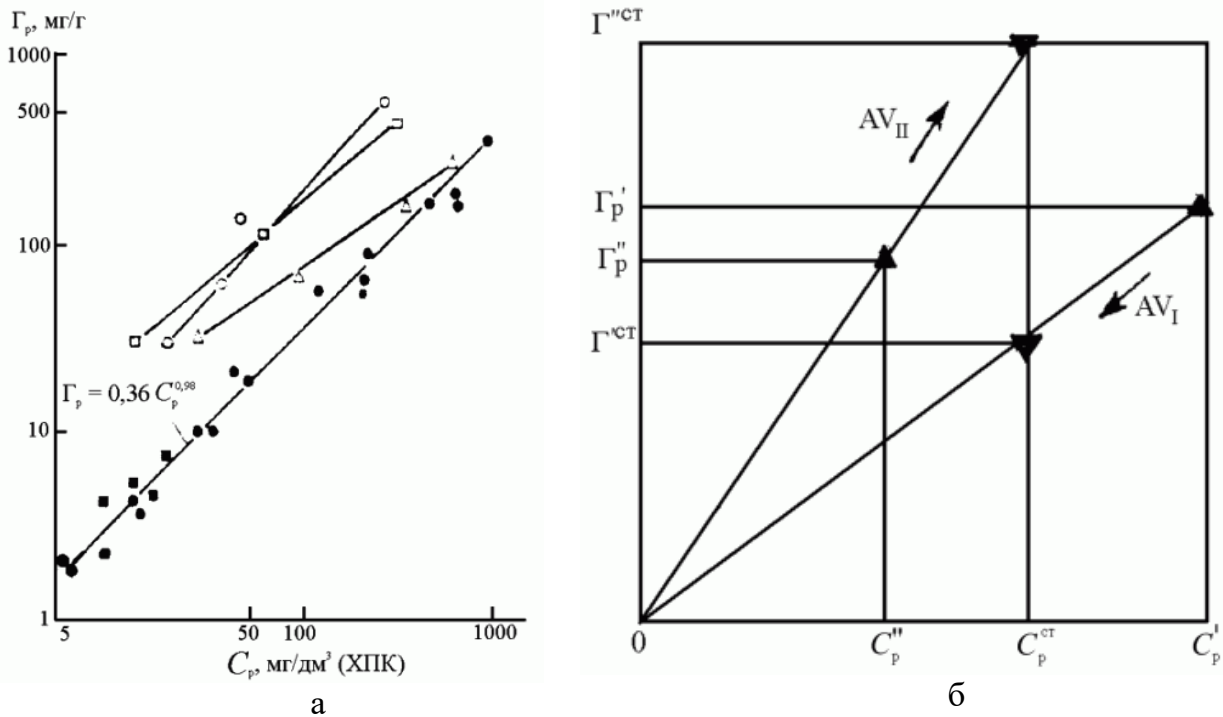


Рис. 1.9. Ізотерми сорбції при доочищенні біохімічно оброблених промислових стічних вод (а) і схема визначення сорбційної ємності за лінійною ізотермою в стандартних умовах (б): ( $\Gamma$  – надлишковий вміст речовини, що поглинається, в сорбованому стані): вугілля АГ-3 –  $\bullet$  і  $\blacksquare$ ; АВ з лігніну –  $\circ$ ,  $\square$  та  $\Delta$ ; стічні води виробництва синтетичного каучуку –  $\bullet$ ; виробництва гальмівної рідини –  $\blacksquare$ ; гідролізні заводи –  $\circ$ ,  $\square$  і  $\Delta$ ; експериментальні точки –  $\blacktriangle$ ; розрахункові значення  $\Gamma_p^{ct}$  при  $C_p^i = C_p^{ct}$  –  $\blacktriangledown$

В області низьких концентрацій рівняння І. Ленгмюра переходить у рівняння У. Генрі:

$$a = KC \quad (K = a_m b),$$

тобто сорбційна ємність прямо пропорційна концентрації речовини в розчині. Ізотерма сорбції І. Ленгмюра лінеаризується в координатах  $(a^{-1}, c^{-1})$ , що дозволяє визначити значення коефіцієнтів  $a_m$  і  $b$  графо-аналитичним методом.

Основи термодинаміки адсорбції з розчинів вперше сформулював Д. Гіббс більше 100 років тому, про що згадується в посібнику Е. М. Серпіонова [13]. Д. Гіббсом було введено поняття надлишкової адсорбції  $\Gamma$ , тобто надмірного вмісту речовини, що поглинається в адсорбованій фазі, в порівнянні з її вмістом у розчині. Величина надлишкової (гіббсової) адсорбції визначається за формулою:

$$\Gamma = (C_0 - C_k) \frac{V}{m},$$

де  $C_0$  і  $C_k$  – концентрація речовини в розчині до і після адсорбції;  $V$  – об'єм розчину;  $m$  – наважка адсорбента.

Таблиця 1.4. Коефіцієнти  $K$  і  $n$  рівняння Е. Фрейндліха

Речовина	$K$	$n$
Амілацетат	4,8	0,49
Анілін	25	0,32
Бензолсульфо кислота	7	0,17
Бутанол	4,1	0,44
Вінілхлорид	0,37	1,09

Термодинамічний підхід до вирішення проблеми сорбції є найбільш загальним і дозволяє оцінювати сорбуючу здатність молекул за значенням максимальної роботи перенесення речовини з розчину до поверхні сорбента. Оскільки при сорбції речовини з води відбувається зменшення вільної енергії системи  $\Delta G_{адс}$ , А.М. Когановський [10] запропонував використовувати цю величину для прогнозування ефективності вилучення розчинених речовин із води. Константа рівноваги при сорбції з розбавлених розчинів  $K_{адс}$  пов'язана з  $\Delta G_{адс}$  залежністю  $\lg K_{адс} = \Delta G_{адс} / RT$ , з якої видно, що чим більшим є значення  $\Delta G_{адс}$ , тим краще сорбується речовина. Обчислені значення  $\Delta G_{адс}$  для ряду сполук і функціональних груп при сорбції на вугіллі КАД-йодне, БАУ і ОУ-А представлені в табл. 1.5.

Для деяких ПАР  $\Delta G_{адс}=21-29$  кДж/моль. При  $\Delta G_{адс} < 16-17$  кДж/моль (або  $< 42$  кДж/г – для ПАР, що знаходяться у воді у вигляді міцел) сорбція відбувається незначною мірою.

Отриманні значення  $\Delta G_{адс}$  для функціональних груп дозволяють із достатнім ступенем точності обчислити  $\Delta G_{адс}$  для різноманітних органічних сполук (як суму складових), прогножуючи сорбційну здатність цих речовин. Проте дані для надійних розрахунків  $\Delta G_{адс}$  на даний час існують лише для ароматичних сполук.

Ідею про можливість застосування теорії об'ємного заповнення мікропор для опису сорбції з рідкої фази висунули Ю. А. Ельтеков і А. М. Стадник, про що повідомляється в роботі В. Я. Кисельова [15]. Ця ідея використовує уявлення про відсутність впливу фізичного стану адсорбата в об'ємній фазі на сорбційний потенціал у мікропорах вугілля і відсутності асоціативних, іонних і водневих зв'язків між молекулами речовини, що сорбується, і води, а також всередині адсорбата. Ця теорія може бути застосована для розрахунку сорбції з дуже розбавлених розчинів речовин із обмеженою розчинністю.

Таблиця 1.5. Значення  $\Delta G_{адс}$  для сполук і функціональних груп при сорбції на активованому вугіллі [17]

Сполука	$\Delta G_{адс}$ , кДж/моль	Функціональні групи	$\Delta G_{адс}$ , кДж/моль
<i>n</i> -Нітроанілін	24,8	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	21,16
нафталін	24,6	-NO <sub>2</sub>	2,60
Нафтол	23,4	-ОН (первинна)	2,30
Анілін	22,3	-CH <sub>2</sub> (в спиртах і кислотах)	2,18
Фенол	21,3	-COOH	1,63

Продовження таблиці 1.5

Хлорбензол	19,4	-Cl	1,38
Хлороформ	18,6	-NH <sub>2</sub>	1,05
Дихлоретан	18,3	=C=C=	0,88
Метиламін	18,3	-CH <sub>3</sub>	0,46-0,59
Триетаноламін	17,8	-OH (вторинна або третинна)	0,25
Оцтова кислота	17,8	-OH	0,042-0,084
Капронова кислота	17,7	-OH (за наявності NH <sub>x</sub> )	-0,25
Мурашина кислота	17,7	-CH <sub>2</sub> (за наявності NH <sub>2</sub> )	-0,42
Етиламін	17,7	-SO <sub>3</sub> H	-1,09
Етиленхлоргідрин	14,3		
Масляна кислота	13,7		
Щавлева кислота	13,5		

Рівняння ізотерми сорбції на мікропоруватому активованому вугіллі приймає вигляд:

$$\lg \Gamma_p = \lg \frac{W_0}{V_m} - 2,3 \frac{BT^2}{\beta^2} \left( \lg \frac{C_s}{C_p} \right)^2,$$

де  $W_0$  – граничний об'єм мікропор адсорбента;  $V_m$  – молярний об'єм адсорбата, який розраховується за рис. 1.10;  $B = \left( \frac{4,574}{E} \right)^2$  –

структурно-енергетична константа;  $C_s$  – розчинність сполуки у воді за даної температури;  $C_p$  – рівноважна концентрація у воді.

Ізотерма сорбції, що описується цим рівнянням, лінеаризується в координатах  $\left( \lg \Gamma_p, \left( \lg \frac{C_s}{C_p} \right)^2 \right)$ , що підтверджено дослідями з сорбції деяких ароматичних сполук.

Перевагою цієї моделі є можливість повного аналітичного розрахунку ізотерми сорбції без експериментів, якщо відома ізотерма якої-небудь іншої (стандартної) речовини. Константа  $B$ , що визначає форму ізотерми сорбції, обчислюється, якщо відомі середні значення радіусу мікропор, коефіцієнт афінності, форма пори і молекулярні константи сорбата і сорбенту. Коефіцієнт афінності запропоновано розраховувати як відношення констант А. Кріквуда  $\left( \beta = \frac{c^k}{c_0^k} \right)$ , які можна обчислити через поляризуючу здатність,

і магнітні сприйнятливості сорбата і сорбента.

Константа У. Генрі  $K$  і зменшення вільної енергії сорбції за стандартних умов  $\Delta G^0$  можна розрахувати за рівняннями:

$$\lg K = \left( \frac{\beta^2}{4} \cdot 2,303BT^2 \right) - \lg C_s,$$
$$\Delta G^0 = \frac{R\beta^2}{4BT} - 2,303RT \lg(V_m C_s)^{-1}.$$

При використанні запропонованої теоретичної моделі для розрахунків необхідна висока точність і надійність визначення коефіцієнта афінності, що вимагає обережного підходу до вибору стандартної речовини.

Узагальнюючи дані про сорбуючу здатність активованого вугілля (АВ) до низькомолекулярних органічних сполук, можна зробити висновок, що найменшою мірою сорбуються структурно прості речовини в іонній формі, а найбільшою мірою – в молекулярній формі. Здатність органічних речовин до адсорбції зростає в ряду: гліколи < спирти < кетони < складні ефіри < альдегіди < недисоційовані кислоти < ароматичні сполуки.

Вода, сорбуючись на ділянках окисненої поверхні АВ, перешкоджає сорбції неполярних аліфатичних сполук. Сорбуюча здатність органічних речовин зростає зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга (якщо вона не обмежена розміром пор сорбента), причому для гомологів на величину, кратну зміні довжини вуглецевого ланцюга.

Здатність до сорбції зростає зі збільшенням молекулярної маси органічних речовин, особливо понад 30000. Аналогічна залежність спостерігається при зростанні міцелярної маси колоїдів. Присутність у воді неорганічних солей, що сприяють збільшенню молекулярної маси асоціатів молекул барвників і гуматів, призводить до їх більш повного сорбційного вилучення.

При сорбції речовин з водних розчинів на АВ, що утворюють сольвати, залежність ступеня заповнення об'єму мікропор від структурної константи  $V$  має максимум.

На цей час випускаюся такі основні марки активованого вугілля для адсорбції з рідкої фази: СКТ-0, АГ-3-0, АГ-3А, АГ-3В, АГ-3І, БАУ, ОУ-А, ОУ-В, а також особливо міцні – ФАС-3, АГ-90, АГ-95. Його застосовують у фільтрах зі стаціонарним і рухомим шарами адсорбенту, а також дозуванням вугілля в розчині; для знебарвлення та очищення розчинів у різних галузях промисловості (харчової, фармацевтичної, хімічної); очищення питної води, стічних і технологічних оборотних вод; у вуглесорбційній гідрометалургії благородних, рідкісних і кольорових металів (ФАС-3, АГ-90, АГ-95). Параметри поруватої структури деяких видів промислового активного вугілля наведено в табл. 1.6 і 1.7.

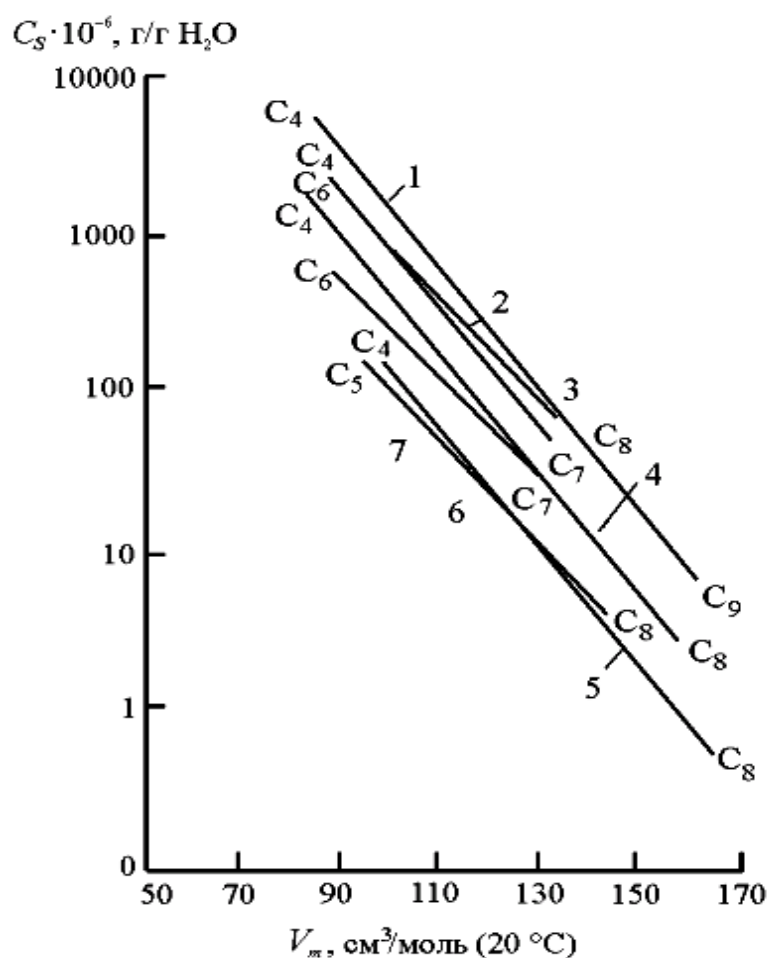


Рис. 1.10. Розчинність у воді ( $C_s$ ) та молярний об'єм ( $V_m$ ) вуглеводнів нафти:  
 1 – ацетилен; 2 – ароматичні вуглеводні; 3 – діолефіни;  
 4 – олефіни; 5 – парафіни; 6, 7 – циклопарафіни

Таблиця 1.6. Питома геометрична поверхня мікропор активованого вугілля

Марка вугілля	$S_{num}, \text{м}^2/\text{г}$
АГ	800-1000
БАУ-А, ОУ	400-500
ФАС-3	1200-1400

Таблиця 1.7. Параметри поруватості структури активованого вугілля для адсорбції з рідкої фази

Марка	Об'єм характерних типів пор, $\text{см}^3/\text{г}$			$W_{01}, \text{см}^3/\text{г}$	$W_{02}, \text{см}^3/\text{г}$	$X_1, \text{нм}$	$X_2, \text{нм}$
	$V_{mi}$	$V_{me}$	$V_{ma}$				
СКТ-0	0,38-0,42	0,15-0,18	0,07-0,20	0,40-0,45	-	0,50-0,54	-
АЦБ-0	0,44-0,52	0,20-0,38	0,14-0,30	0,45-0,48	0,03-0,10	0,62-0,67	1,00-1,45
АГ-3-0	0,25-0,28	0,10-0,15	0,40-0,52	0,20-0,22	0,08-0,12	0,60-0,65	1,14-1,36
АГ-3А	0,25-0,30	0,10-0,17	0,40-0,53	0,18-0,22	0,10-0,14	0,63-0,67	1,17-1,41
АГ-3В	0,27-0,30	0,12-0,18	0,41-0,47	0,20-0,23	0,10-0,16	0,62-0,64	1,12-1,48
АГ-3И	0,27-0,35	0,13-0,23	0,50-0,52	0,20-0,23	0,10-0,16	0,62-0,64	1,12-1,48
ФАС-3	0,33-0,40	0,30-0,36	0,01-0,02	0,35-0,42	—	0,38-0,42	—
АГ-90	0,23-0,28	0,11-0,15	0,29-0,35	0,23-0,26	—	0,65-0,68	—
АГ-95	0,44-0,55	0,15-0,18	0,07-0,09	0,47-0,58	—	0,55-0,62	—
ОУ-А(Б)	0,28-0,29	0,13-0,18	0,23-0,41	0,27-0,30	—	0,56-0,60	—
БАУ	0,22-0,25	0,08-0,10	1,35-1,45	0,21-0,24	—	0,56-0,60	—

## 1.2. Структурна хімія активованого вуглецю

Активоване вугілля відноситься до одного з численних різновидів вуглецевих матеріалів, властивості і характеристики яких змінюються в широких межах, що зумовлює практичну неможливість класифікації таких продуктів на основі інформації про їх хімічний склад.

Така відмінність у характеристиках і властивостях активованого вугілля в першу чергу пояснюється особливостями просторової будови вуглецевого скелета, тобто співвідношенням у ньому поруватості й вуглецевого матеріалу.

В активованому вугіллі просторова будова вуглецевого скелета має вирішальне значення. Цією обставиною зумовлений науковий інтерес до еволюції уявлень про будову активованого вугілля та отримання відповідей на питання: що собою являє активований карбон; як впливає природа вихідної сировини та умови її переробки на активність і механічні властивості вугілля; якими технологічними прийомами можна отримувати активоване вугілля із заданими властивостями.

Для чіткої класифікації характеристик, що визначають адсорбційні властивості активованого вугілля в залежності від просторової будови вуглецевого скелета, розрізняють первинну і вторинну структуру.

Під первинною структурою мають на увазі характер взаємного розташування атомів вуглецю в самому елементі кристала (зерна) вугілля; до вторинної відносять просторове розташування вихідних елементів вугілля, що утворюють саму його поруватість.

При розвитку уявлень про будову активованого вугілля розглядався ряд теоретичних моделей, в основу яких були покладені спроби класифікувати активованість вугілля за ступенем аморфності або кристалічності його складових.

Перша робоча гіпотеза, що пояснює зв'язок захисних характеристик протигазового вугілля по відношенню до отруйних речовин з їх вихідною будовою, була запропонована в 1919 р. Р. Чаннеєм. Він припустив, що активність вугілля зумовлена наявністю в його складі аморфної модифікації карбону. Остання утворюється при розкладанні рослинної сировини за низької температури. Леткі продукти, що виділяються в процесі термічного розкладання, адсорбуються на поверхні аморфного карбону і блокують її. Подальше підвищення температури сприяє переходу адсорбованих продуктів і аморфної модифікації в кристалічну. Тому, за Р. Чаннеєм, процес активування полягає у звільненні активованої поверхні аморфної модифікації протигазового вугілля від адсорбованих речовин «м'яким» окисненням за низьких температур. Для цього він запропонував використовувати повітря за температури активування, що не перевищує 450 °С.

Використання повітря як активуючого агента не призводило до підвищення активності протигазового вугілля. Це, за Р. Чаннеєм, пояснювалося високими тепловими ефектами екзотермічної реакції взаємодії

кисню з розпеченим вугіллям, що супроводжувалося вигоранням, у першу чергу, більш активованої аморфної модифікації, а також, внаслідок місцевих перегрівів, переведенням аморфної модифікації у кристалічну.

Тому Р. Чанней рекомендував отримувати протигазове вугілля у дві стадії. На першій стадії запропоновано отримувати поруватий аморфний карбон за порівняно низької температури термічного розкладання рослинної сировини в умовах, що зменшують можливість відкладення неактивованої форми карбону на поверхні аморфного карбону. На другій стадії – видаляти поглинені вуглеводи з первинного вугілля і підвищувати його поруватість тривалим нагріванням за високої температури з використанням «м'яких» окиснювачів типу карбону (IV) оксиду і водяної пари.

У 1927 р. О. Руфф досліджував природу активності вугілля методом рентгено-структурного аналізу (РСА). У результаті досліджень він підтвердив, що, хоча високоактивоване вугілля і містить характерні для графіту інтерференційні смуги, але насправді є аморфним матеріалом.

Дослідження О. Руффа продовжив А. Гоффман, який на підставі результатів РСА графіту, природного викопного та активованого вугілля, отриманого з різної сировини, підтвердив наявність у ньому А. Гоффману зі співробітниками вперше вдалося виявити кількісні та якісні відмінності між структурними елементами графіту та активованого вугілля.

За А. Гоффманом активоване вугілля має ту ж первинну структуру, що і графіт, але, на відміну від останнього, кристаліти активованого вугілля мають менші розміри і дають розмиту рентгенограму; константа  $c$ , що характеризує період ідентичності гексагональних площин циклічно полімеризованого вуглецю в графіті, справедлива і для активованого вугілля, але з різною повторюваністю: в активованого вугілля  $c = 3$ , у графіту  $c = 2$ . Відстань між атомами карбону в гексагональних площинах у активованого вугілля є меншою, ніж у графіту, і змінюється в більш широкому інтервалі: для активованого вугілля – 0,132–0,138 нм, для графіту – 0,141–0,142 нм; міжплощинні відстані є більшими в активованого вугілля і складають 0,36–0,38 нм, а в графіті вони становлять 0,34 нм; кількість шестичленних циклів у гексагональній площині в активованого вугілля  $\sim 15$ , а в графіті – від 30 до 60; кількість гексагональних площин у активованого вугілля коливається в межах 5–6, а в графіту їх значно більше. Переконливі докази кристалічної природи активованого вугілля в роботах А. Гоффмана були доповнені відкриттям ще одного характерного типу первинної структури активованого вугілля.

У 1942 р. Р. Строксом були представлені результати дослідження активованого вугілля методом РСА, отриманого з деяких видів рослинної сировини і синтетичних карбоновмісних матеріалів, що підтвердили наявність ще однієї модифікації активованого карбону.

Відмінною особливістю первинної структури такого вугілля є високий ступінь неупорядкованості гексагональних площин циклічно полімеризованого вуглецю в скелеті вугілля, відсутність у структурі

об'ємних утворень зі паралельних гексагональних площин, що можуть бути зафіксовані методом РСА. Для таких структур, що характеризуються підвищеною неупорядкованістю, Р. Строкс ввів поняття турбостратної структури.

Сучасна точка зору на будову активованого вугілля полягає в тому, що воно приблизно на 2/3 складається з упорядкованого вуглецю і на 1/3 – з неупорядкованого. Упорядкований вуглець представлений графітоподібними молекулами циклічно полімеризованого карбону, паралельно вкладеними, але безладно орієнтованими одна до одної. Відносно високий ступінь упорядкованості карбону в таких утвореннях, можливість оцінки їх геометричних розмірів методом РСА дозволяє їх класифікувати як елементи кристалічної структури активованого вугілля, що називаються «кристалітами». Макромолекули мають однорідну внутрішню структуру і з'єднані між собою бічними радикалами різної форми. До неупорядкованої структури карбонізованих речовин разом із карбоном входять кисень і нітроген, атомні фактори яких близькі до атомних факторів карбону.

Таким чином, активоване вугілля може бути віднесене до речовин, структурні елементи яких являють собою пласкі шари ароматичного карбону (макромолекули) з бічними радикалами різної хімічної природи. Полімерний каркас карбоновмісної речовини, утворений, в основному, карбоновими та оксигеновими зв'язками між радикалами. Атоми, що входять до складу вуглецевих шарів і бічних радикалів, розрізняються за валентним станом.

Співвідношення між структурними складовими в макромолекулі вугілля, укладеними в ароматичні шари, і неупорядкованим карбоном, розташованим у бічних радикалах, визначає фізико-хімічні властивості вугілля, в тому числі реакційну здатність і механічну міцність. Лінійні розміри і параметри первинної структури активованого карбону визначаються молекулярною будовою та елементарним складом вихідного органічного матеріалу, первинною механічною та хімічною обробкою, методом термообробки та активування. Але параметри первинної поруватої структури не є показниками, що визначають якість активованого вугілля.

Активованість і міцність активованого вугілля залежать не тільки від розмірів вихідних кристалітів, але і від їх взаємного розташування один по відношенню до одного, характеру зв'язку кристалітів між собою у часточці вугілля, взаємного розташування цих часточок, що утворюють вторинну поруватість. Якість активованого вугілля визначається як видом вихідної сировини, так і умовами його переробки. Нажаль, дослідження процесів, що відбуваються на різних етапах перетворення карбоновмісної сировини в активованому вугілля, обмежене. Це зумовлено відсутністю можливості отримання оперативної та об'єктивної інформації про зміну характеристик вихідних вуглецевих матеріалів у процесі термообробки з використанням методів хімічного аналізу твердого залишку і летких виділень, РСА і досліджень поруватої структури.

У загальному випадку, фізико-хімічні процеси, що перебігають при термообробці вуглецевих матеріалів у виробництві активованого вугілля, досить складні за спрямованістю реакцій і внутрішньоструктурної трансформації матеріалу, які змінюють його вихідну будову зі збереженням основних фрагментів і утворенням нових типів просторових структур.

Як правило, термообробка вуглецевих матеріалів супроводжується паралельними та одночасними процесами деструкції, поліконденсації і полімеризації. При цьому спрямованість цих процесів і їх відносна роль у зміні природи речовини і формуванні структури неактивованого вугілля залежить від багатьох факторів, основними з яких є: макромолекулярна будова вихідної речовини, умови термообробки, наявність і кількість сторонніх елементів. Останнє визначає глибину і ступінь перетворення вихідного матеріалу, а також якість одержуваного неактивованого вугілля.

Технологічно на стадії термообробки перебігає ряд процесів. Руйнування вихідних молекулярних складових карбоновмісного матеріалу, що супроводжується втратою ним до 50–60 % маси, яка виділяється у вигляді летких і рідких продуктів. Внутрішнє перегрупування в матеріалі, що призводить до утворення однорідних просторових і об'ємних структурних елементів; їх взаємна фіксація один відносно одного. Усадка матеріалу на заключних етапах термообробки, що сприяє утворенню великої кількості мікроскопічних порожнин у вуглецевому скелеті й мінімальної частки великих пор.

Розкладання вихідного матеріалу проходить ряд послідовних стадій. Початкова стадія відповідає утворенню первинних зародків кристалізації у вигляді гексагональних циклів карбону. На цих зародках відбувається подальша поліконденсація речовини з утворенням макромолекул із розвиненою периферійною структурою. За подальшого зростання температури відбуваються внутрішньокристалічні перегрупування, що супроводжуються подальшим упорядкуванням структури і зменшенням частки неупорядкованого вуглецю. Утворені первинні елементи (макромоллекули) об'єднуються в пакети упорядкованого карбону і, з'єднуючись через фрагменти неупорядкованого карбону в загальні макромоллекули, утворюють просторову структуру.

У процесі термообробки структурні перегрупування матеріалу супроводжуються зменшенням його маси за рахунок виділення летких продуктів і утворенням вуглецевого скелета, що складається з карбону на 96–98 %, з водню і неорганічного залишку на 1–1,5 %. Первинна структура кристалітів формується за температур нижче 700 °С і надалі не змінюється.

Різноманітність вуглецевих адсорбентів, що використовуються у виробництві різних видів сировини, дозволяє враховувати лише загальні закономірності, що відбуваються в процесі їх піролізу, які з більшою або меншою мірою достовірності можуть бути експериментально досліджені, починаючи з температур понад 400–450 °С. Про процеси і реакції, що перебігають на початкових стадіях піролізу, можна говорити також на

основі даних ІЧ-спектрів (інфрачервоних спектрів). Останні дають інформацію про наявність смуг поглинання конденсованих ароматичних структур і про розвиток системи сполучених міжмолекулярних зв'язків.

Деякою мірою про якісну сторону процесів, що відбуваються при термічних перетвореннях матеріалів, що використовуються у виробництві вуглецевих адсорбентів, можна судити на прикладі трансформації вихідного модельного елемента карбоновмісного матеріалу, починаючи з температури 400 °С і вище. На рис. 1.11 представлена брунто-формула вуглецевого залишку для заданої температури термообробки і його гіпотетична модель. Зі зростанням температури термообробки, одночасно з процесами деструкції, що перебігають, в основному, за температур до 500 °С, відбувається перегрупування, що супроводжується збільшенням ступеня впорядкованості матеріалу.

Процеси, що відбуваються в карбоновмісних матеріалах при термообробці, не суперечать результатам дослідження методом РСА (рентгено-структурного аналізу) первинної структури карбонових залишків, отриманих із типових сировинних матеріалів, що використовуються у виробництві вуглецевих адсорбентів.

Параметри первинної структури визначаються типом вихідної сировини, і, незважаючи на деякі відмінності в розмірах вихідних кристалітів, зміни в процесі термообробки мають ідентичний характер (табл. 1.9 та 1.10).

Як свідчать результати дослідження вторинної поруватої структури вуглецевих залишків із модельної сировини – синтетичних полімерів, просторовий скелет неактивованого вугілля, в основному, формується за температур  $\sim 400$  °С. За подальшої термообробки він зазнає незначної структурної трансформації, що зумовлена збільшенням компактності вуглецевого скелета з одночасним збільшенням уявної густини та об'єму мікроскопічних порожнин, доступних для молекул бензолу.

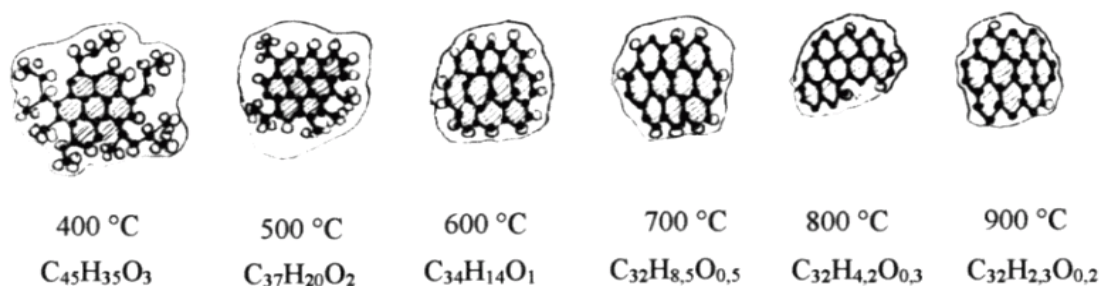


Рис. 1.11. Структурні зміни в модельному елементі карбоновмісного матеріалу в інтервалі температур від 400 до 900 °С

Дослідження поруватої структури неактивованого вугілля свідчать, що якісні характеристики активованого вугілля закладаються на стадії термообробки вихідних вуглецевих матеріалів (табл. 1.8). Визначальним критерієм при виборі вихідної сировини у виробництві вугілля методом парогазової активації та потенційними показниками їх подальшої здатності

до активації є значення уявної густини ( $\delta$ , г/см<sup>3</sup>) та відносної частки об'єму мікропор, доступних для молекул гелію і недоступних для бензолу або чотирихлористого вуглецю в загальній частці поруватості. Перший показник ( $d$ , г/см<sup>3</sup>) характеризує можливий ступінь видалення карбону зі скелета неактивованого вугілля, що забезпечує розвиток адсорбуючої поруватості в адсорбенті без втрати його механічної міцності, а другий – вихідний об'єм мікропор, для якого при парогазовій активації забезпечується доступність молекулам типових адсорбатів із подальшим зростанням цього об'єму за рахунок збільшення відносного розміру мікропор.

**Таблиця 1.8. Параметри поруватості структури неактивованого вугілля з типових сировинних матеріалів виробництва вуглецевих адсорбентів**

Сировина	$\delta$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>		$V_{\Sigma}^{\text{He}} - V_{\Sigma}^{\text{C}_6\text{H}_6}$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>
		He	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	
Береза	0,61	0,70	0,50	0,20
Торф	0,75	0,63	0,52	0,11
Лігнін	0,88	0,59	0,40	0,19
Шкаралупа абрикоса	1,04	0,51	0,28	0,23
Кам'яне вугілля	1,25	0,41	0,24	0,17

**Таблиця 1.9. Параметри структури неактивованого вугілля різної природи, що використовуються у виробництві вуглецевих адсорбентів [1]**

Вихідна сировина	$T_{\text{карб}}$ , °C	C, мас. %	H, %	Розміри по вісях, нм		Відстань між, нм	
				La	Lc	-C-C-	площинами
Лігнін	700	91,7	1,7	1,66	1,18	0,138	0,369
	900	96,6	0,6	2,04	1,12	0,137	0,369
Торф	700	90,1	1,8	1,70	1,03	0,138	0,360
	900	93,9	0,7	2,00	1,67	0,139	0,346
Антрацит	800	94,3	1,6	1,80	1,27	0,138	0,336
	900	95,3	1,0	1,87	1,28	0,139	0,336
АГ-3*	500	89,7	2,1	3,2	0,99	0,138	0,369
	700	94,2	1,6	3,69	1,09	0,138	0,365
	850	96,1	1,2	3,77	1,24	0,138	0,363

\* напівпродукт процесу отримання промислового активованого вугілля АГ-3 (50 % – кам'яне вугілля і 50 % – зв'язуючі речовина, що є деревною або кам'яновугільною смолою).

**Таблиця 1.10. Параметри первинної структури неактивованого вугілля, отриманого на основі фенолоформальдегідних і фурилових смол [1]**

Смола	$T_{\text{карб}}$ , °C	C, мас. %	H, %	Розміри, нм		Відстань між, нм		Ароматичність, %
				La	Lc	-C-C-	площинами	
Фенол-формальдегідна (резольна)	800	97,6	1,5	2,1	0,73	0,138	0,356	35
	900	98,2	1,3	2,1	0,75	0,138	0,377	37
	1000	98,6	0,9	2,1	0,76	0,139	0,365	38
Фурилова	800	97,5	2,0	2,4	0,70	0,137	0,361	23
	900	98,1	1,4	2,6	0,80	0,138	0,365	40

	1000	98,2	1,4	2,5	0,80	0,138	0,362	42
--	------	------	-----	-----	------	-------	-------	----

При термообробці вихідних карбоновмісних матеріалів критичною температурою, перевищення якої суттєво впливає на якісні характеристики готового активованого вугілля, є температура 950 °С. Перегрів вихідного неактивованого вугілля призводить до суттєвої трансформації карбонового скелету, що супроводжується зменшенням об'єму мікропор, збільшенням транспортної поруватості та зростанням уявної густини (табл. 1.11).

**Таблиця 1.11. Вплив температури термообробки на параметри поруватості структури неактивованого вугілля з фенолоформальдегідної і фурилової смоли**

Температура термообробки, °С	$\delta$ , г/см <sup>3</sup>	$d$ , г/см <sup>3</sup>		$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>		$V_{\Sigma}^{\text{He}} - V_{\Sigma}^{\text{C}_6\text{H}_6}$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	$V_{\text{трансп}}$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>
		He	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	He	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		
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

### 1.3. Технології отримання вуглецевих адсорбентів

До 2015 р. світовий промисловий випуск активованого вугілля складав ~500 т на рік, при частці США близько 240 тис т [1]. Основну частку становить гранульоване вугілля, що використовується в засобах колективного та індивідуального захисту. У той же час США випускають до 60 % порошкового активованого вугілля, що застосовуються при очищенні води, цукровій промисловості та інших рідиннофазних процесах.

#### 1.3.1. Метод парогазової активації

У процесі активування при взаємодії окиснювача з вуглецем вугілля-сирцю відбувається багатостадійний процес із видаленням залишків функціональних груп, окремих кристалітів і макромолекул. У результаті змінюється порувата структура і активованість карбонового матеріалу. Умови перебігу цього процесу і якість одержуваного вуглецевого адсорбента залежать від багатьох факторів, основними з яких є: фізико-хімічні та структурні характеристики вихідного вугілля-сирцю, що визначаються видом вихідної сировини, умовами його попереднього перероблення і режимами карбонізації; фізичні та хімічні режими парогазової активації (ПГА).

Технологічне поняття «механізм ПГА» відображає сукупність усіх явищ при взаємодії окиснювача з неактивованим вугіллям (НАВ), перебіг якого залежить від стану карбону в вихідному вугіллі-сирці і факторів, що визначають умови регулювання параметрів поруватості структури в активованому вугіллі в заданих межах.

В основі ПГА лежить високотемпературна обробка НАВ газоподібними окиснювачами, що супроводжується видаленням від 30 до 50 % карбону за масою з вихідного карбонового скелету НАВ. І хоча у виробництві АВ цей показник називається «випалом»,

насправді він повинен здійснюватись в умовах, що виключають неконтрольоване видалення карбону, на відміну від процесів газифікації вугілля, що широко використовуються у виробничій практиці.

Неактивоване вугілля НАВ є карбоновим залишком, що утворився у процесі термообробки вихідної карбоновмісної сировини в інертній атмосфері, в якій основні параметри поруватої структури вже сформовані. Основним завданням процесу парогазової активації є забезпечення доступності вже створеного в НАВ об'єму адсорбуючої поруватості для типових адсорбатів і, за можливості, підвищення його ємнісних і кінетичних характеристик без помітної втрати механічної міцності.

При активації вугілля видалення карбону має супроводжуватись розвитком поруватості і зменшенням його уявної густини. Недотримання цих умов призводить до поверхневого випалювання без розвитку поруватості вуглецевого скелета.

Для реалізації можливості керування процесом парогазової активації як активуючі агенти використовують м'які окиснювачі, реакційну здатність яких можна регулювати температурними параметрами процесу. Нижня межа температурного інтервалу процесу ПГА зумовлена необхідністю забезпечення оптимальної швидкості активування, а верхня – виключити поверхневе випалювання вугілля.

Для основних активаторів, що використовуються у виробництві АВ методом ПГА – карбону (IV) оксиду і водяної пари, температурний інтервал керованого впливу лежить у досить вузьких межах: від 800 до 950 °С.

Значно більшу невизначеність у розумінні механізму ПГА вносить вихідний НАВ. Використання різної сировини (деревина, торф, шкаралупа плодів і горіхів, викопне вугілля, синтетичні полімери, карбоновмісні відходи тощо) і методів їх первинної обробки (подрібнення, формування, модифікування тощо) призводить до значних коливань якісних характеристик вихідного НАВ, реакційної здатності його складових, а також транспортної поруватості, що забезпечує доступність внутрішнього об'єму карбонового скелета НАВ для активуючого агента і необхідні термодинамічні умови для їх взаємодії.

Критерії оцінки реакційної здатності НАВ за співвідношенням впорядкованого (циклічно полімеризованого) і неупорядкованого (в бічних радикалах) карбону, що використовуються в практичній технології, достатньою мірою умовні, оскільки в процесі прогресуючого активування відбувається постійна зміна цього співвідношення. Слід підкреслити, що ці твердження можуть бути застосовні щодо кожного компонента, що входить до складу вихідного НАВ. Як приклад, що підтверджує це положення, можна навести відносні швидкості видалення карбону з окремих компонентів, що входять до складу промислового активованого вугілля АГ-3 (табл. 1.12) [12, 13].

**Таблиця 1.12. Швидкість видалення вуглецю з компонентів, що входять до складу АВ АГ-3, при взаємодії з карбону (IV) оксидом за температури 850 °С**

Компонент	АГ-3	Камяне вугілля, що погано спікається	Напівкокс	Лісохімічна смола	Кам'яно- вугільна смола
Швидкість втрати маси, %/хв	0,56	0,50	1,45	3,56	0,25

Таким чином, високий ступінь невизначеності, що характерний для процесу парогазової активації, зумовлений змінними характеристиками НАВ та його компонентів, що істотно ускладнює встановлення точних кількісних залежностей для зв'язування ступеня активування зі змінами в поруватій структурі і ступенем активування вугілля, що отримується.

Кількісною мірою взаємодії окиснювача з НАВ, що супроводжується видаленням карбону і зміною характеру його поруватості, в дослідницькій та промислової практиці вважається випад, що визначається як відношення випаленого карбону до початкової маси вугілля або як відношення різниці зменшення уявної густини до вихідної.

Якісні зміни, що відбуваються в НАВ зі збільшенням обгара, можна простежити більш наочно їх дослідженням із використанням РСА, розрахунку значень густини карбону і характеру розвитку поруватої структури. Аналіз структурних змін у процесі парогазової активації свідчить, що при взаємодії активуючого агента з НАВ, поряд із деструкцією і перетворенням бічних радикалів, зачіпається і ядерна частина структури, що призводить до руйнування ароматичних шарів. Як приклад в табл. 1.13 наведені дані щодо зміни кристалографічних параметрів карбонізованих матеріалів із різних видів сировини.

Як видно, найбільш щільно упаковані шари у викопному вугіллі; міжшарові відстані у вугілля з цукрового напівкоксу є більшими і складають 0,363 нм; у вугілля з полівініліденхлориду впорядкованості шарів не спостерігається ні у вихідного, ні у активованого вугілля.

У процесі активування відбувається мінімальна зміна основних параметрів первинних об'ємних елементів вуглецевого скелета – міжплощинних і міжатомних відстаней, а також лінійних розмірів кристалітів. При цьому спостерігається незначне збільшення частки впорядкованого карбону в складі вугілля, найбільш характерне для початкових стадій процесу при випалюванні в межах 10–20 %. Останнє, ймовірно, зумовлене вигоранням, у першу чергу, найбільш реакційноздатної частини вуглецевого скелета – невпорядкованого карбону. На наступних етапах взаємодії з активатором, поряд із неврегульованим карбоном, у процесі бере участь і ядерна частина полімерного скелета вугілля.

Правильність цього припущення підтверджується і зміною значень щільності вигорання вуглецю ( $d_{\text{вуг}}^*$ ) із зростанням частки випалу, що розраховується за формулою:

$$d_{\text{вуг}}^* = \frac{\sigma_{\text{вих}} - \sigma_{\text{кінц}}}{V_{\text{кінц}}^* - V_{\text{вих}}^*},$$

де \* означає пікнометричну рідину.

В табл. 1.14 і 1.15, як приклад, наведена густина карбону, що вигорає з вугілля, отриманого з фенолоформальдегідної смоли (ФФС), у процесі її активування. Як видно з табл. 1.15, при активуванні густина карбону, що вигорає, зростає, але навіть для значень випалів, близьких до граничних, її значення істотно менші, ніж вихідна густина гелію ( $d^{\text{He}}$ ) і бензолу ( $d^{\text{C}_6\text{H}_6}$ ) для промислового АВ (2,10–2,16 г/см<sup>3</sup>). Аналогічні дані – за рентгенографічною щільністю вуглецю. Останнє свідчить про те, що істотне збільшення сумарної поруватості на початкових етапах взаємодії зумовлене збільшенням ступеня доступності об'єму мікропор, який у вихідному НАВ блокований бічними радикалами неупорядкованого карбону.

**Таблиця 1.13. Зміна основних рентгеноструктурних параметрів вуглецевих адсорбентів АВ з різної сировини зі зростанням випалу [9]**

Вихідна сировина (парагазова активація)	Випал, %	Параметри, нм			Ароматичність, %
		$d^*$	$c^*$	$a^*$	
Цукровий напівкокс, $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$ ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$ )	0	0,363	0,98	2,80	69
	3,6	0,363	0,98	2,65	70
	6,8	0,363	0,87	2,75	74
	10,0	0,363	0,80	2,85	76
	19,0	0,363	0,65	2,80	78
Кам'яне вугілля, $T = 920\text{ }^\circ\text{C}$ ( $\text{CO}_2$ )	0	0,348	1,10	2,60	59
	3,7	0,344	1,10	2,80	62
	8,7	0,344	1,20	2,70	62,5
	0	0,363	0,98	2,80	69
	3,6	0,363	0,98	2,65	70
Полівініліденхлорид, $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$ ( $\text{CO}_2$ )	6,8	0,363	0,87	2,75	74
	10,0	0,363	0,80	2,85	76

\*  $d$ ,  $c$  та  $a$  – рентгеноструктурні параметри кристалічної ґратки досліджуваних адсорбентів.

Дане припущення підтверджується результатами дослідження зміни поруватості структури в активованому вугіллі зі зростанням частки випалу (табл. 1.14 та 1.15).

**Таблиця 1.14. Зміна значень густини в процесі прогресуючого активування вугілля, отриманого з фенолоформальдегіду**

Обгар, %	$\Delta\delta$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta V^{\text{C}_6\text{H}_6}$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	$\Delta V^{\text{He}}$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	$d^{\text{C}_6\text{H}_6}$ , г/см <sup>3</sup>	$d^{\text{He}}$ , г/см <sup>3</sup>
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

Як видно з представлених даних, основні зміни, що відбуваються в поруватій структурі вугілля в процесі активування, пов'язані з розвитком об'єму мікропор на початкових етапах (до випалу 10–15 %) за рахунок збільшення їх доступності, а на наступних – зі зміною розмірів у результаті вигорання окремих макромолекул із ядерної частини скелета полімерного вугілля. Верхньою межею граничних значень випалів, перевищення якої не лише знижує його ємнісні властивості, але й супроводжується різким зменшенням його механічної міцності, є момент початку вигорання окремих кристалітів вугілля. Подальше активування супроводжується зниженням загальної адсорбуючої поруватості й руйнуванням просторових зв'язків у скелеті вугілля, що забезпечують його міцність.

Таблиця 1.15. Зміна поруватості структури модельного вугілля, отриманого з фенолоформальдегіду при зростанні ступеня випалу

Випал, %	$\delta$ , г/см <sup>3</sup>	$d^{СБН6}$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	Об'єми пор, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>			$W_0$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	$E_0$ , кДж/моль
				$V_{ма}$	$V_{ме}$	$V_{мі}$		
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 зміни поруватості, виявлений на прикладі АВ з модельного сировини, проявляється і для найбільш складного за вихідною рецептурою промислового вугілля АГ-3 (рис. 1.12), кожний із компонентів якого забезпечує різний характер постадійного розвитку окремих різновидів пор (табл. 1.16).

Тому в промислових технологіях виробництва АВ значення випалів, як правило, задаються в межах, близьких до положення екстремуму кривої розвитку об'єму мікропор.

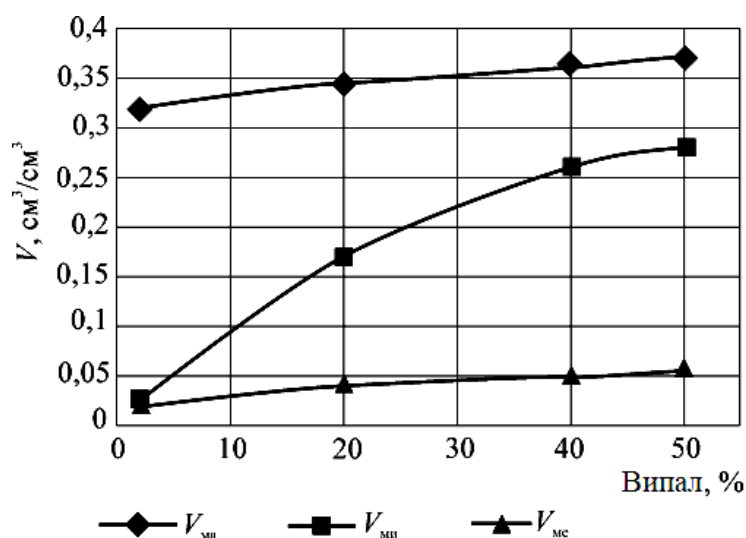


Рис. 1.12. Зміна вторинної поруватості структури промислового адсорбента АГ-3 зі зростанням випалу (за втратою маси)

Таким чином, при переробці карбоновмісної сировини у виробництві АВ виконуються закономірності: тип вихідної сировини впливає на якість одержуваного вугілля, ступінь розвитку в ній адсорбуючої та транспортної поруватості і його механічної міцності; у процесі парогазової активації розвиток об'єму адсорбуючої поруватості переважно відбувається за рахунок розвитку системи мікропор, наявної в НАВ, і в подальшому приріст цього об'єму зумовлений збільшенням відносного розміру мікропор до переходу їх в ультрамікропори в результаті вигорання окремих макромолекул із первинних кристалітів вуглецевого скелета; розвиток об'ємів мезо- і макропор ( $\text{см}^3/\text{см}^3$ ) при випалах, що утворюються у виробництві активованого вугілля, не відбувається; при ступенях випалів, що близькі або перевищують граничні, відбувається вигорання окремих кристалітів, що призводить до зменшення об'єму мікропор та збільшенню об'єму макропор і різкого зниження міцності вугілля. Тому регулювання характеристик АВ, в основному, реалізується підбором вихідних рецептур, кожен із компонентів якої робить внесок у розвиток об'єму пор адсорбенту в обмеженому діапазоні енергетичних параметрів мікропоруватої структури.

**Таблиця 1.16. Зміна параметрів поруватої структури компонентів, що входять до складу адсорбенту АГ-3 [12]**

Позначення продукту	$\delta, \text{г}/\text{см}^3$		$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{см}^3$		$V_{\text{ма}}, \text{см}^3/\text{см}^3$		$V_{\text{ме}}, \text{см}^3/\text{см}^3$		$V_{\text{мі}}, \text{см}^3/\text{см}^3$	
	поч.	кін.	поч.	кін.	поч.	кін.	поч.	кін.	поч.	кін.
АГ-3	1,05	0,56	0,43	0,71	0,35	0,41	0,01	0,06	0,00	0,24
Т або 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	—	—	—	—

### **1.3.2. Виробництво гранульованого активованого вугілля методом парогазової активації**

Промислове виробництво вуглецевих адсорбентів орієнтоване на випуск гранульованого вугілля, з якого 80–85 % випускається на основі викопної сировини методом парогазової активації. До переваг гранульованого АВ слід віднести його стабільну форму, що забезпечує оптимальну аеродинаміку і механічну міцність у порівнянні з подрібненим вугіллям, а також можливість його використання в циклічних процесах із рухомим шаром.

Формоване вугілля має вигляд циліндричних частинок із гладкою поверхнею діаметром від 0,9 до 8 мм і отримується формуванням композицій на основі вугільного пилу зв'язуючою екструзією крізь калібровані отвори.

У виробництві гранульованого вугілля як вихідну сировину використовуються викопне вугілля, кам'яновугільний напівкокс і деревне вугілля, а зв'язуючого – лісохімічна та кам'яновугільна смоли, кислі відходи нафтопереробки, технічні вимоги до яких наведено в табл. 1.17.

Спільним для всіх типів гранульованого АВ, що випускається вітчизняною промисловістю, є стале масове співвідношення вугільного пилу і зв'язуючого агента, що становить 70: 30. Рецептuru визначається цільовим призначенням вугілля.

**Таблиця 1.17. Вимоги до викопної сировини у виробництві гранульованих вуглецевих адсорбентів [13]**

Показник, % мас., не більше	Вугілля	Напівкокс		Вугілля-сирець
		ПК-1	ПК-2	
Зольність	6,0	7,2	10	1,0
Вихід летких	22,0	4-10	0,12	3,0
Вміст сульфуру	0,5	0,5	0,5	—
Вміст вологи	10,0	9,0	9,0	10

**Таблиця 1.18. Характеристики лісохімічної смоли для виробництва гранульованого АВ [12]**

Показник	Кондиційна*	Препарована**
Колір	Буро-чорний	Буро-чорний
Вміст води, %	3,0	3,0
Частка масел, що википають до 220 °С, %	12	12
від 220 °С до кінця возгонки, %	12	12
Пек, %	55-68	55-68
Кокс н/м, %	10	10-15

\* Отримана переробкою сирової смоли піролізом деревини, одержаної з дерев листових порід.

\*\* Отримана розчиненням дерево-смоляного пеку в деревно-смоляних оліях із додаванням зеленого масла у співвідношенні: пек 50–55 %, масло – 20–25 % і зелене масло – 20–25 % мас.

**Таблиця 1.19. Характеристики карбонізованих гранул у виробництві адсорбентів АГ-3 і АГ-5, що потрапляють на активацію [13]**

Показник	АГ-3	АГ-5
Насипна густина, г/дм <sup>3</sup>	590-592	584-630
Поруватість за водою, см <sup>3</sup> /г	0,48-0,45	0,41-0,47
Міцність, %		
за МІС 3	98,3-99,8	95-96
за МІС 8	85,9-86,9	78-86
Вміст летких компонентів, %	5,1-5,2	4,1-6,3
Фракційний склад, %		
2,75-2,0 мм	84,6-87,1	-
2,0-1,5 мм	7,0-8,8	23-33
1,5-1,0 мм	-	62,2-70,4

Вугілля газового типу (АГ-2) і рекупераційне (АР-3) випускається на основі викопного вугілля і лісохімічної смоли; вугілля-носії каталітичних або хемосорбційних добавок (ДГ-3 та ДГ-5) – із суміші вугілля та напівкоксу (50 : 50) з лісохімічною (70 %) і кам'яновугільною (30 %) смолою; освітлююче вугілля для адсорбції з розчинів (АГС) – на основі композиції

випокного і деревного вугілля марок ТЛ та лісохімічної смоли як зв'язуючого агента.

Характеристики вихідних матеріалів, що використовуються у виробництві гранульованого АВ, представлені в табл. 1.19.

Принципова технологічна схема (рис. 1.13) виробництва гранульованого активного вугілля (АГ-3) включає в себе такі стадії (вихід, % мас.):

1. Підготовка сировини. Подача кам'яного вугілля (КВ) і напівкоксу (НК) на склад, подрібнення на валковій дробарці до розміру часточок ~5 мм.
2. Розмелювання в кульовому млині і транспортування в бункер. Ця стадія забезпечує отримання однорідного дисперсного пилу, розмір частинок якого визначає характер і ступінь розвитку транспортної поруватості у вугіллі, його реакційну здатність і механічну міцність. З бункера вугільний пил насосом перекачується пилопроводами до відділення змішування і грануляції.
3. Підготовка зв'язуючої речовини. Смола і зелене масло подаються в цех, де змішуються в заданому співвідношенні, і перекачуються в цехову ємність.

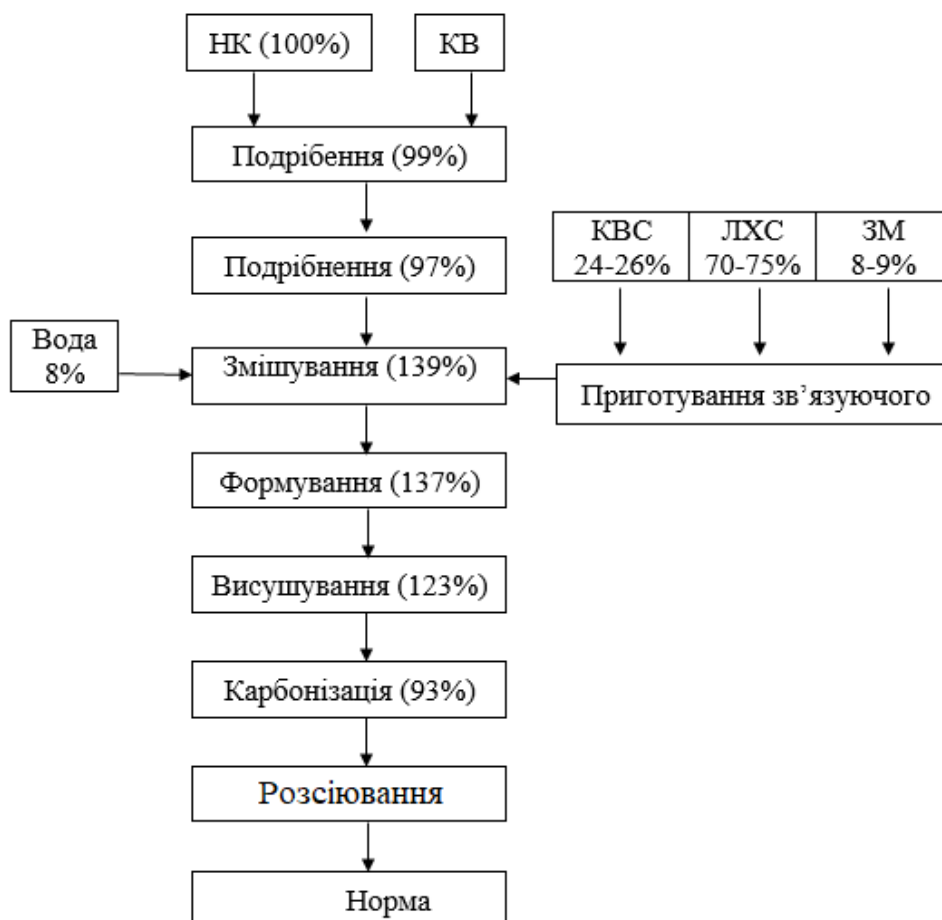


Рис. 1.13. Принципова схема виробництва гранульованих вуглецевих адсорбентів марки АГ-3

4. Змішування і грануляція. Співвідношення вугільного пилу і зв'язуючого агента (70 : 30), а також умови проведення цього процесу забезпечують отримання однорідної пластичної пасти. Зв'язуючий агент, нагрітий до 40–80 °С, з цехових ємностей подається в дозуючий пристрій, з якого зливається у приймач змішувача-гранулятора, змішуючись із кам'яновугільним пилом і продавлюється крізь фільтри. Формування вугільно-смоляної композиції здійснюється на шнек-пресі, зображеному на рис. 1.14. Переміщення пастоподібної композиції з температурою 30–80 °С у шнек-пресі проводиться гвинтом Архімеда зі змінним кроком, що зменшується наприкінці й завершується п'ятою. Сирі гранули подаються на транспортер, потім надходять у проміжний бункер, із якого подаються в сушильний барабан.

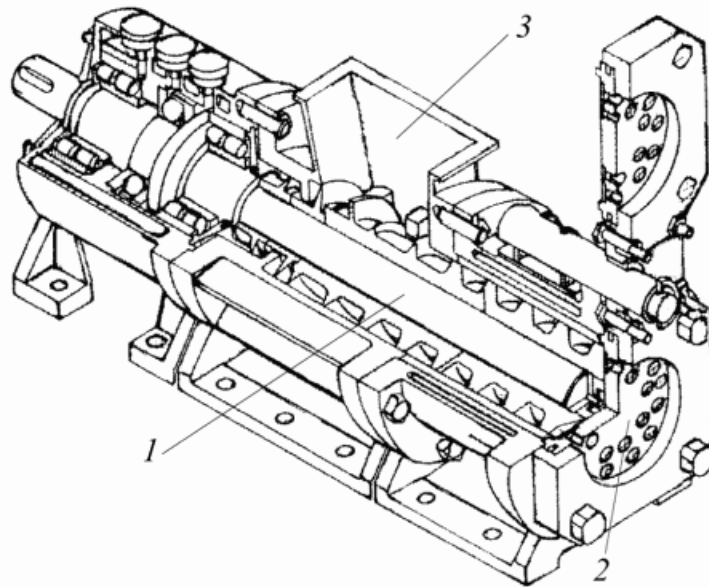


Рис. 1.14. Шнековий гранулятор для формування вугільно-смоляної пасти:  
1 – гвинт Архімеда; 2 – фільтри; 3 – приймач змішувача-гранулятора

5. Попередня термообробка (сушіння) сирих гранул здійснюється для видалення вологи з продукту, надання гранулам початкової міцності та підвищення якості АВ. Сушіння проводиться в обертовій барабанній печі довжиною 12 м з шестисекторною насадкою, подвійним ходом матеріалу і роздільною подачею теплоносія і окиснювача (рис. 1.15). Між зовнішньою (діаметром 1,6 м) і внутрішньою трубою (діаметром 1,2 м) вмонтована гвинтова насадка з окремих пластин, що забезпечує переміщення вугілля вгору під кутом 3°, а також проходження повітря. Сушіння і термоокиснення проводиться за розрідження 5–10 мм. вод. ст. Температура газів у печі 800–1000°С, в камері змішування – 450–550 °С, у реторті на відстані 1/3 від завантажувальної камери – 200–250 °С, відхідних газів – 100–120 °С. Зазначені режими забезпечують вихід гранул із температурою не більше 70 °С за температури термоокиснення 80–100 °С і залишкової вологості не більше 1 %.

Тривалість перебування продукту в печі становить 30–35 хв, продуктивність – 2,0–2,5 т / год за готовим продуктом. Підсушені гранули надходять у піч карбонізації.

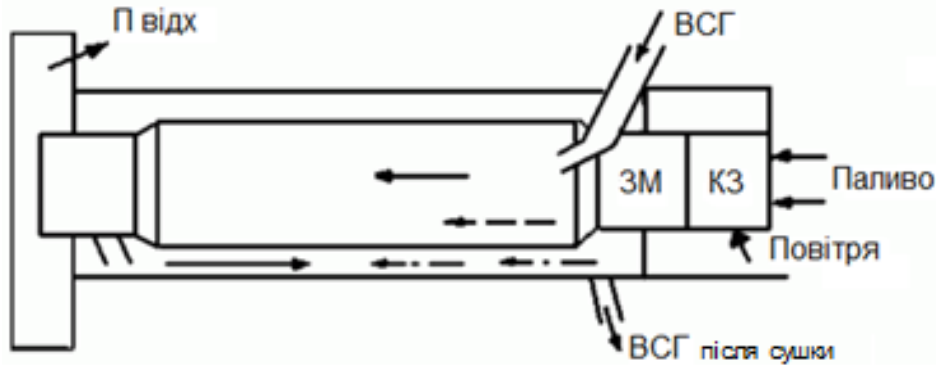


Рис. 1.15. Барабанна піч для сушіння гранульованого продукту:  
 ВСГ – вугілля-сирець гранульоване; КЗ – камера згорання;  
 ЗМ – змішувач; П<sub>відх</sub> – паливо, що відходить

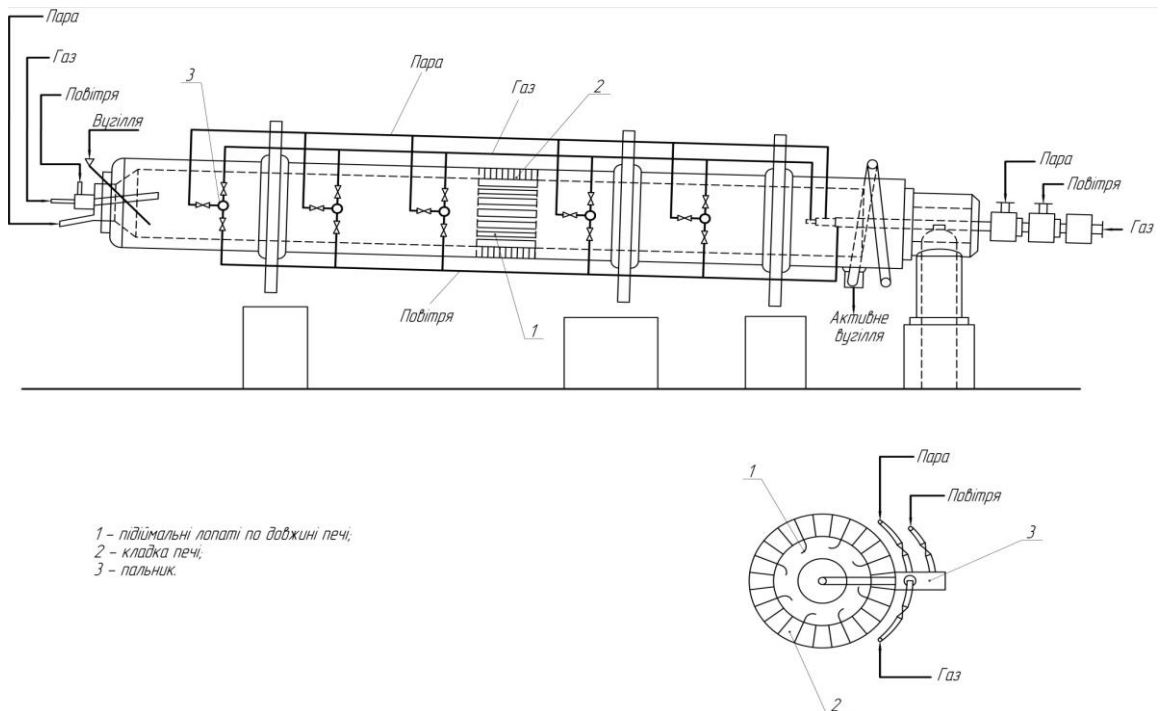


Рис. 1.16. Обортова барабанна піч для карбонізації вугільних гранул

6. Карбонізація, охолодження гранул і розсіювання карбонізованого продукту. Після сушіння гранули містять ~22 % летких речовин і не можуть бути завантажені в піч активації, оскільки це призведе до шлакування продуктових і газових каналів печі. При карбонізації відбувається видалення летких домішок до залишкового їх змісту ~7 % та формування поруватої структури і міцності гранул. Карбонізація здійснюється в обортових барабанних печах із внутрішнім обігрівом (рис. 1.16). Сухі гранули безперервно завантажуються в піч карбонізації, захоплюються поличками насадки і, завдяки нахилу печі карбонізації, переміщуються

до розвантажувальної камери. Рух теплоносія і продукту здійснюється протитечійно. Теплоносієм є продукти згорання природного газу. Температура топкових газів на вході в барабан становить 1340 °С, на виході – 300 °С, температура вихідного продукту складає 700 °С. Гази карбонізації спалюються в котлах-утилізаторах. Після закінчення карбонізації вугілля через вивантажувальну камеру надходить в охолоджуючий барабан, де охолоджується до 70 °С, і потрапляє на грохот, де від вугілля відділяється пил і дрібні частинки. Фракція з характеристиками, наведеними в табл. 1.21, розподіляється по бункерах, що розташовані над печами активації шахтного типу.

7. Активація. Активування гранул проводиться за температур 900–950 °С в печах шахтного типу із внутрішнім обігрівом. Як активуючий агент використовується водяна пара і продукти допалювання газів активації. У ході цього процесу покращується доступність об'єму адсорбуючої поруватості, сформованого в неактивованому вугіллі, і збільшення відносного розміру мікропор. Структурні зміни та підвищення активності є результатом видалення зі скелету вугілля вуглецевих фрагментів різного ступеня впорядкованості при його взаємодії з пароподібним активатором. Піч активації (рис. 1.17) складається з двох половин, що працюють у напрямку руху вугілля самостійно і паралельно, а за рухом активуючого агента і теплоносія – послідовно. Кожна половина печі складається з напівпечі, верхнього з'єднувального борового і рекуператора. Камера згорання, нижній з'єднувальний боровий, димовідвідна камера, димовий борів і труба є загальними для всієї печі. Напівпіч є камерою спеціальної форми, викладеною шамотною цеглою. Конструктивно насадка напівпечі відповідно до її технологічного призначення за ходом вугілля розділяється на три зони.

Перша зона – зона підігріву і карбонізації висотою 2,8 м, цегляна кладка якої утворює систему горизонтальних каналів, якими циркулюють газу, і вертикальних, якими рухається вугілля. У цій зоні печі відсутній безпосередній контакт теплоносія і продукту, і тепло передається вугіллю через стінки цегельної кладки.

Друга зона – зона активації висотою 3,6 м, цегляна кладка продуктивних комірок і димових каналів якої викладена шамотною цеглою, а її форма забезпечує безпосередній контакт активуючого агента з вугіллям, його вільну дифузію в шар вугілля і повернення продуктів реакції в димові канали. Для стабілізації умов активування та підвищення однорідності характеристик одержуваного вугілля форма каналів у продуктивних комірках сприяє перемішуванню вугілля в результаті зигзагоподібного руху.

Третя зона – зона охолодження висотою 0,8 м, що викладена фасонною цеглою, із вільним проходом для руху АВ. У суцільний

кладці передбачені канали для проходження охолоджуючого повітря, що подається вентилятором.

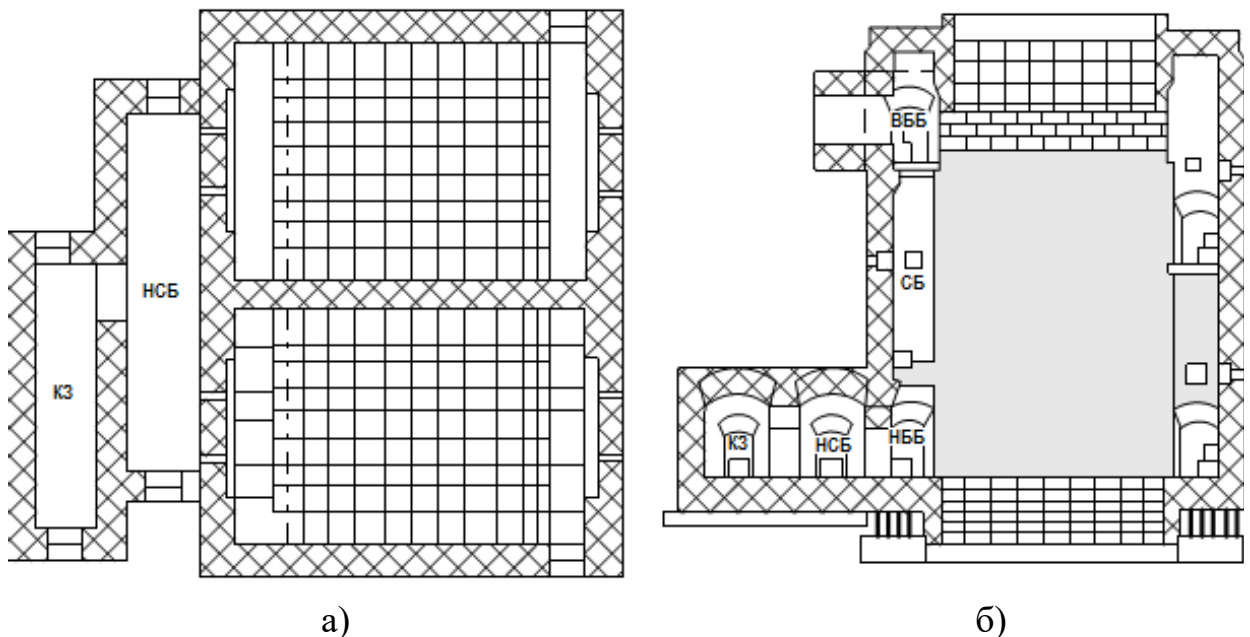


Рис. 1.17. Розріз печі шахтного типу: а) горизонтальний; б) вертикальний

У I і II зонах напівпечі фасонна цегла викладена за шириною, а за довжиною – із вільним простором між стінками камер і цегляною кладкою, утворюючи бічні борони. У лежаках, близьких до камери згорання, є два перекриття, що утворюють нижній ближній борів (НББ), середній борів (СБ), верхній ближній борів (ВББ), а в далеких – одне перекриття, що утворює нижній дальній борів (НДБ) і верхній дальній борів (ВДБ).

У лежаках є підведення повітря для спалювання газів, що утворюються в процесі активації, для підтримання необхідного температурного режиму та різниці парціальних тисків газів у продуктивних і газових каналах, завдяки чому забезпечується правильний дифузійний процес у шихті.

Активування в печах із внутрішнім обігрівом організоване таким чином, що теплова енергія від стороннього джерела використовується тільки на стадії розігріву кладки печі та її запуску після капітального ремонту. Для цього використовується камера згорання, в якій спалюється рідке або газоподібне паливо. Функціонування і заданий тепловий режим у печі після розігріву кладок печі та рекуператорів підтримується за рахунок допалювання газів, що утворюються при взаємодії активуючого агента з вугіллям та їх утилізації в рекуператорі. Останнє реалізується зміною напрямку потоків теплоносія в напівпечах, тобто їх роботи в режимі нагрівання та охолодження перемиканням напрямку руху газових потоків.

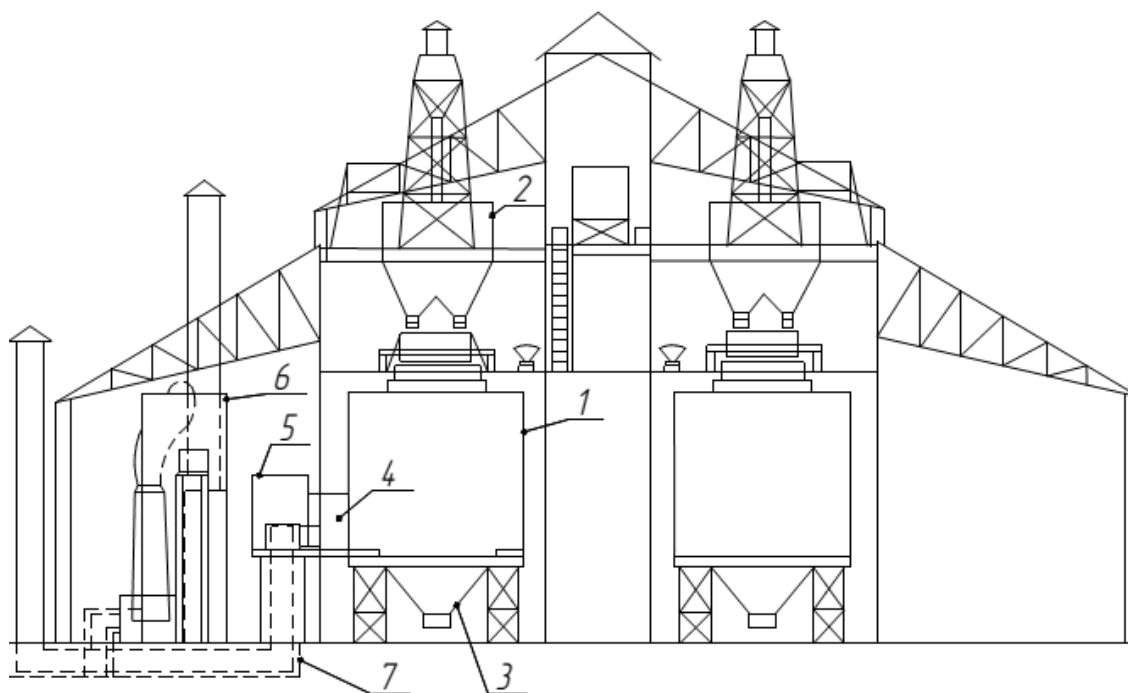


Рис. 1.18. Розріз пічного відділення:

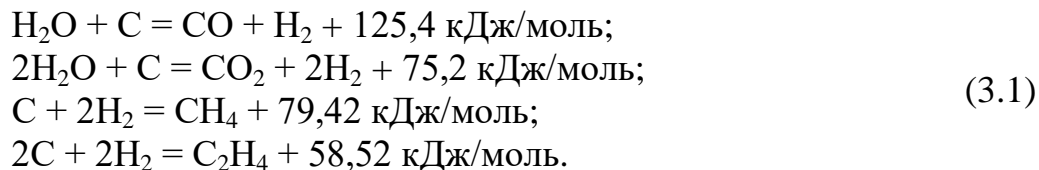
1 – піч шахтного типу; 2 – завантажувальний бункер; 3 – розвантажувальний бункер; 4 – нижній з'єднувальний борів; 5 – камера згорання; 6 – рекуператор; 7 – димовий борів

Рекуператор у складі печі призначений для утилізації тепла димових газів нагрівання цегляної кладки і використання цього тепла на перегрів водяної пари. Рекуператор є прямокутною шахтою заввишки 8,95 м, із перерізом 2,0×4,0 м, викладеною шамотною цеглою. Всередині він, так само, як і піч, розділений капітальною стіною на дві рівні частини. У кожній частині рекуператора розміщена насадка, що утворює по вертикалі ступінчасті канали для покращення теплообміну.

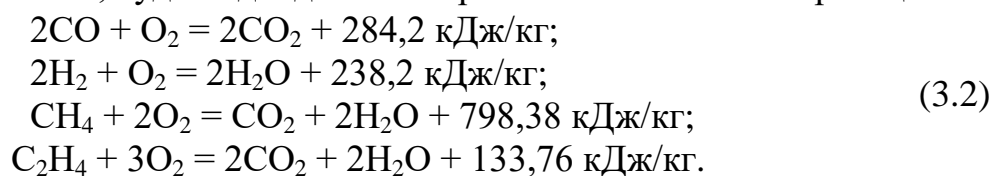
Подача пари проводиться через вентиль-дозатор і далі – через парову заслінку в нижню частину рекуператора. Кількість пари регулюється за показами манометра; пара, піднімаючись вгору, перегрівається насадкою рекуператора до температури 800–1000 °С і ВСБ надходить у піч. Перегріта пара проходить горизонтальними газоходами до зони карбонізації, не стикаючись із напівкоксом, і надходить у ВДБ, де змінює напрямок. Далі пара надходить до зони активації верхніми газоходами, де частково дисоціює на розпеченому вугіллі. Разом із продуктами розкладання пара надходить у СББ, де знову змінює напрямок, проходить газоходами до зони активації і надходить у НДБ, знову змінює напрямок і газоходами зони активації потрапляє в НББ, звідки через нижній з'єднувальний борів надходить в іншу половину печі, що знаходиться в режимі нагрівання.

При проходженні пари крізь газові канали зони активації відбувається взаємодія його з вуглецем неактивованого вугілля, що знаходиться в продуктивних каналах печі.

Ця взаємодія описується наступними реакціями:



Оскільки наведені вище реакції взаємодії з водяною парою є ендотермічними, то період їх проходження умовно називають «охолодженням». Температура в період «охолодження» підтримується така ж, як і в період «нагрівання» – за рахунок часткового спалювання газів активації в лежаках, куди надходить повітря з байпасної лінії за реакціями:



За рахунок спалювання газів активації в печі підтримується температура 850–980 °С.

Парогазова суміш, що надходить у нижню частину другої напівпечі, проходить її у зворотній послідовності. При русі парогазової суміші в напівпечі, що працює в режимі нагрівання, відбувається взаємодія нерозкладеної водяної пари з вугіллям за реакціями (3.1), а в лежаках допалювання продуктів – реакцій за рівняннями (3.2).

Температурний режим у печі регулюється подачею повітря в борови для спалювання газів активації. Повітря подається вентилятором у колектор, з якого двома лініями підводиться до кожної половини печі. Витрата повітря на кожну напівпеч регулюється шиберами, встановленими на кожній лінії. Кожен повітропровід має відводи для подачі повітря в борови печі. Введення повітря до кожного борову здійснюється двома рукавами, що закінчуються в печі розподільчими ґратами. Тут повітря розділяється на ряд дрібних потоків. На випадок відключення електроенергії передбачена подача повітря інжектором.

Пара в піч подається трубопроводом, що має два відгалуження на кожну напівпеч, і забезпечений заслінками для перемикання подачі пари. Витрата пари контролюється манометром і витратоміром.

Параметри роботи печі:

1. Температура активації (всередині печі) 850–980 °С.
2. Температура у верхній частині рекуператора 1000–1200 °С.
3. Температура в нижній частині рекуператора 250–600 °С.
4. Витрата пари на 1 кілограм вугілля, що вивантажується, 5–6 кг/кг.
5. Тиск у лежаках печі 2–5 мм вод. ст.
8. Тиск повітря на вході в піч 60 мм вод. ст.
7. Вміст кисню в газах активації: не більше 0,4 %.

### **1.3.3. Виробництво подрібненого активного вугілля парогазовою активацією**

Активне вугілля виробляється, в основному, переробкою вугілля-сирцю з деревини твердих порід, а також із кам'яновугільного напівкоксу (КАД). У промисловості отримують вугілля марок БАВ, АУП, ОУ, МД і ДКФ.

Сировиною для отримання подрібненого вугілля БАВ (березове активоване вугілля) є вугілля-сирець марки ТЛ – деревне, ретортне. Воно має відповідати таким вимогам:

зольність – не більше 1 %;

вміст летких сполук – не менше 3 %;

вологість – не більше 10 %.

Типова технологічна схема виробництва подрібненого АВ представлена на рис. 1.19 і включає в себе ряд стадій.

Вугілля-сирець із бункера 1 стрічковим конвеєром 2 і елеватором 3 подається на вібраційний грохот 4, де попередньо сортується, очищається від домішок заліза магнітною сепарацією, а потім просіюється на грохоті 5 на три фракції: до 1 мм, 1–10 мм та 10–25 мм. Вугілля з розміром частинок 25–100 мм потрапляє в силос із гвинтовим шибером 6, з розміром 10–25 мм – у силос 7, а 1–10 мм – в силос 8. Велика фракція (понад 100 мм) подається на дробарку 10 і повертається на розсіювання. Вугільний пил (із розміром часточок < 1 мм) надходить у бункер відходів 11. Дрібна фракція з силоса 8 стрічковим конвеєром 12 подається в бункер 13 над обертовою піччю активації.

Активація. Вугілля з деревини стрічковим конвеєром 16 завантажується у три секційні бункери над печами. Завантажувальним пристроєм вугілля-сирець подається на активацію в камери печей активації 17. Зовнішній вигляд камерної печі активації зображений на рис. 1.20. Для виробництва БАВ використовується середня фракція. Велика фракція застосовується для отримання освітлюючого вугілля, що (у порівнянні з вугіллям марки БАВ) має велику сорбційну ємність і сумарну поруватість. Активація проводиться водяною парою за температури 850–900 °С у камерних печах із зовнішнім обігрівом, що являють собою цегляну кладку з шістьма продуктовими камерами, що вбудовані в неї.

Із фасадного боку печі знаходяться трубки перегрівача пари, а з протилежного боку розташований первинний рекуператор. У нижній частині продуктової камери розташований розподільчий конус, під який подається пара. Кожна камера печі розташовується між двома вогневими каналами. Вгорі, перед завантажувальним пристроєм, дві камери з'єднані між собою. Розміри продуктової камери: довжина – 1,3 м, ширина – 0,15 м, висота – 5 м. Вугілля, що завантажується, за допомогою розподільчого конуса розподіляється по двох камерах. Обігрівання камер проводиться продуктами згорання газоподібного палива, що надходить до розподільчого каналу.

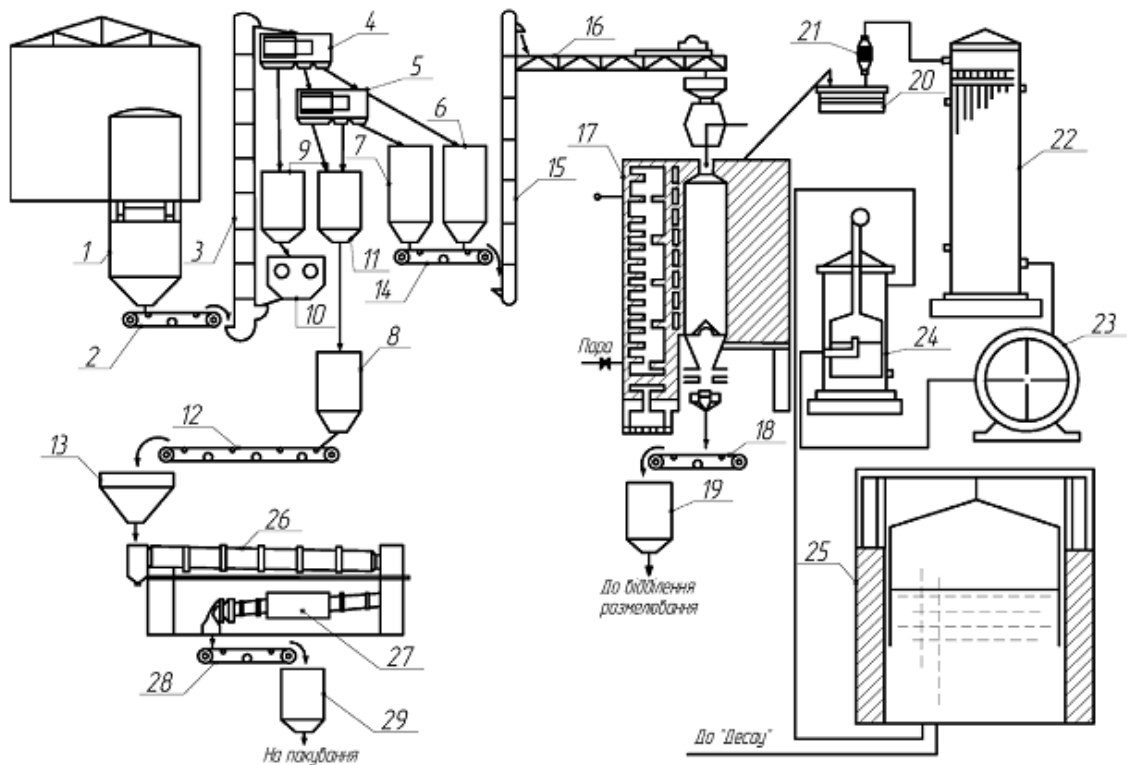


Рис. 1.19. Технологічна схема виробництва подрібненого активного вугілля:  
 1, 9, 13, 19, 29 – бункери; 2, 14, 16, 18 – стрічковий конвеєр, 3 – елеватор;  
 4, 5 – вібраційні грохоти; 6,7,8 – силоси; 10 – дробарка; 11 – бункер відходів;  
 12 – конвеєр; 15 – елеватор; 17 – піч активації; 20 – гідравлічний затвор;  
 21 – скрубєр; 22 – вертикальний холодильник; 23 – газодувка;  
 24 – пінний газоочисник; 25 – газгольдер; 26 – обертова піч активації;  
 27 – барабанний холодильник; 28 – транспортер  
 До блокування розмелювання  
 До "Веселу"

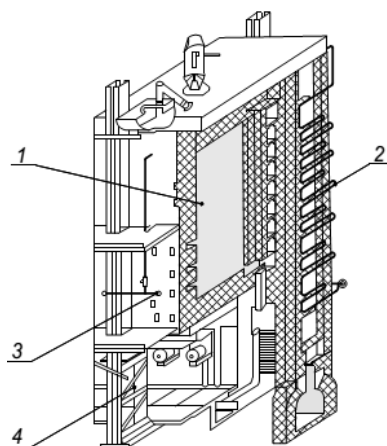


Рис. 1.20. Камерна піч активації:  
 1 – система камер і вогневих каналів; 2 – трубки перегрівача пари;  
 3 – розподільчий конус подачі пари; 4 – розвантажувальний мірник

Повітря підводиться до пальників через повітряні канали рекуператора. Там воно нагрівається за рахунок тепла димових газів. Повітря з каналів

первинного рекуператора надходить у канали вторинного рекуператора, що представлені вузькою щілиною між первинним рекуператором і власне піччю. У ньому відбувається остаточне нагрівання повітря до температури 450 °С перед подачею до пальників, що розташовані в нижній частині вогневих каналів. Гріючі гази проходять пічний простір знизу вгору, змінюючи свій напрям шість разів, потім залишають пічний простір, потрапляючи в димові канали рекуператора. З димових каналів рекуператора гази через борів і димову трубу викидаються в атмосферу. Водяна пара з паропровідної мережі надходить в пароперегрівач, розташований в димових каналах рекуператора і в перегрітому до температури 250–300 °С стані подається в камеру під конус, розташований в нижній частині камери. Частина пари надходить на охолодження вугілля, а основна маса пари – на активацію. Водяна пара, проходчи крізь шар вугільної шихти, реагує з розпеченим вугіллям, і гази активації, що складаються з  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  і  $\text{CH}_4$ , виводяться за допомогою ексгаустера у верхній частині камери через гідравлік і холодильник в апаратне відділення. За час перебування в продуктових камерах вугілля послідовно проходить через зони: підсушування, де звільняється від вологи за рахунок тепла відхідних газів активації; карбонізації, в якій при температурі 450–700 °С з вугілля-сирцю у вигляді летючих відганяються смолисті і газоподібні продукти; активації, в якій, при взаємодії з вугіллям, нагрітим до 750–900 °С перегрітою водяною парою, відбувається розвиток поруватості, і утворюються гази активації; охолодження розпеченого вугілля перегрітою парою до температури 300–400 °С, з наступним охолодженням до 90–110 °С в розвантажувальних конусах і мірниках.

Умови активації: температура активації 850–900 °С; температура в вогневих каналах 1100–1200 °С; сумарна витрата перегрітої пари на активацію 280–290 кг/год, охолодження 10–15 кг/год; обгар вугілля 60 %; тиск в продуктових камерах 5–15 мм вод. ст.; тяга в димових каналах рекуператора 7–10 мм вод.ст.; тиск опалювального газу (гази активації), що надходить до пальників, 6–10 мм вод. ст.; відвантаження вугілля з камери 100–140  $\text{дм}^3/\text{год}$  кожні півгодини, завантаження вугілля-сирцю відразу після вивантаження.

Охолоджений напівфабрикат вивантажується відкриваннямшибера на стрічковий конвеєр 18 і в проміжний бункер 19, після чого направляється до відділення розмелювання.

Газ, що утворюється в печах активації в результаті взаємодії водяної пари з карбоном, проходить через систему: гідравлічний затвор 20 – скруббер 21 – вертикальний холодильник 22 і надходить у апаратне відділення за допомогою газодувки 23 через пінний газоочисник 24. Через гідрозатвор газ подається в газгольдер 25, звідки гази активації направляються на спалювання в пічне відділення.

Деревне вугілля з розміром частинок 1–10 мм через шлюзовий живильник з силосу 8 подається в обертову піч активації 26, де активується водяною парою при 850–900 °С. Активне вугілля з температурою 750–800 °С

з камери вивантаження надходить у барабанний холодильник 27 і далі транспортером 28 направляється в бункер 29, з якого готовий продукт фасується в мішки.

Після печей вугілля стрічковими транспортерами подається в бункер-накопичувач і через шибери – в барабанний млин, де подрібнюється до шматків не більше 20 мм. З млина вугілля по тічці подається на розсіювання, де розділяється на фракції 0–1 мм, 1,0–3,5 мм і більше 3,5 мм. Фракція більше 3,5 мм надходить на додаткове подрібнення. Робоча фракція БАВ – 1,0–3,5 мм. Вугільний дріб'язок подається в кульовий млин, а подрібнене до порошкоподібного стану вугілля застосовується для отримання активного вугілля марки МД. Готова фракція 1,0–3,5 мм йде на упаковку.

Технологія отримання освітлюючого вугілля марок ОУ-А і ОУ-Б ідентична виробництву вугілля БАВ, за винятком використання для виробництва більш великої фракції середнього (20–50 мм) і великого (50–100 мм) горішка, і додаткових стадій подрібнення на кульовому млині, а також вилуговування для ОУ-Б.

Розмелювання середнього та великого горішка до фракції не більше 5–10 мм здійснюється на валковій дробарці, з якої по тічці потрапляє в барабан кульового млина. Розмелювання вугілля здійснюється дерев'яними або бакелітовими кулями. З кульового млина вугільний пил відсмоктується вентилятором і проходить послідовно сепаратор і батарейний циклон, а недомел по тічці повертається в млин. Подрібнений пил вловлюється рукавним фільтром і разом з пилом з циклону шнековим живильником подається в бункер, з якого затарюється в мішки і поставляється споживачам під маркою ОУ-А.

Освітлююче вугілля марки ОУ-Б виходить шляхом вилуговування, відмивання і відтискання вугілля ОУ-А. Вугільний пил стисненим повітрям (1,5–2,7 атм) передавлюється з бункера в реактор, забезпечений двома турбінними мішалками. У реактор попередньо заливається вода і подається гострий пар для нагріву води до 60–80 °С. Вугільний пил змішується з водою, а вугільна суспензія, що утворилась, перемішується турбінними мішалками, після чого насосом подається в реактор вилуговування, що обладнаний сорочкою, в яку подається гострий пар для нагрівання реактора. Завантажена в реактор вугільна суспензія заливається хлороводновою кислотою з розрахунку на кислоторозчинну золу, що міститься у ній. Процес вилуговування здійснюється протягом 3,0–3,5 год за температури 60–80 °С і інтенсивному перемішуванні розчину в реакторі. Після вилуговування вугільна суспензія багаторазово відтискається і промивається на фільтрпресі.

Вугільна паста з вологістю не більше 58 % подається в приймальний бункер, заблокований з автоматичними вагами і заливальною машиною, за допомогою яких заварюється в багатошарові поліетиленові або ламіновані поліетиленом паперові мішки і під маркою ОУ-Б направляється споживачу.

Фільтрат, промивні води і вода з камер регенерації надходять на фільтрування невідфільтрованого залишку пульпи. Вода з фільтр-преса нейтралізується розчином соди і скидається в каналізацію.

Вода, що використовується для охолодження газів активації в гідравліці, скрубєрі і смоловідділювачі і містить деяку кількість фенолів і смол, збирається у відстійнику, де очищується коагуляцією феруму (III) хлоридом, і після відтискання повторно використовується в охолодженні газів. Втрати води за рахунок випаровування компенсуються з технічного водопроводу.

#### **1.3.4. Технологія отримання вуглецевих молекулярних сит**

Прогрес в хімічній технології дозволив реалізувати на основі синтетичних цеолітів – молекулярних сит (МС) процеси сепарації молекул за критичними розмірами, очищення та осушення газових середовищ, отримання речовин високого ступеня чистоти, короткоциклової безнагрівної адсорбції тощо. Нажаль, безперечні переваги синтетичних цеолітів істотно нівелюються їх недоліками, до яких належать: отруюваність парами води, яка виключає їх використання у вологих середовищах, та висока каталітична активність по відношенню до органічних сполук.

З метою усунення недоліків мінеральних МС були розроблені технології одержання вуглецевих МС (ВМС) на основі різних (в основному двох) видів сировини і, відповідно, способів їх отримання. В першому як сировину використовують промислове АВ, яке механічно подрібнюється для попередження транспортної поруватості з подальшим вторинним формуванням і термообробкою і створенням на зовнішній поверхні гранули полімерної оболонки із заданою проникністю. Другий використовує однорідну за складом, молекулярною та просторовою будовою сировину (синтетичні полімери), термообробкою і подальшим активуванням якої м'якими окислювачами забезпечується формування розвиненої однорідної мікропоруватої структури з фіксованою доступністю для молекул з різним критичним розміром.

За рідкісним винятком, у виробництві ВМС використовуються синтетичні полімери, що забезпечують (порівняно з рослинними і викопними матеріалами) більш високий ступінь однорідності первинної сировини.

Синтетичні полімери, що використовуються для цієї мети, повинні відповідати таким вимогам: володіти високою однорідністю молекулярних фрагментів синтетичного матеріалу; характеризуватися високим ступенем термореактивності.

Отриманий після термообробки вуглецевий залишок обробляється за температур 700–750 °С водяною парою або оксидом карбону (IV) до обгару, величина якого регулює ступінь доступності внутрішнього об'єму скелета і визначає, відповідно, тип ВМС. Граничні величини обгару, як правило, не перевищують 10 %, а супроводжувані ними зміни в ступені доступності об'єму адсорбуючої поруватості представлені в табл. 1.22 для ВМС на основі промислової фенолоформальдегідної смоли (ФФС).

Принципова технологічна схема виробництва подрібнених ВМС представлена на рис. 1.21.

Вихідна резольна фенолоформальдегідна смола потрапляє до змішувача, що забезпечений обігрівною сорочкою і лопатевою мішалкою. При досягненні в змішувачі температури 60–80 °С в смолу при постійному перемішуванні повільно подається дибутилфталат (ДБФ) як пластифікатор. Змішування смоли з пластифікатором здійснюється до отримання однорідної композиції.

Отримана композиція смоли і ДБФ рівномірно розміщується на деках шаром заданої товщини.

Листи переносяться в електрошафу, в якій композиція твердне за температури 180 °С протягом 24 год при отриманні ВМС-6 (0,6 нм). Розігрів до заданої температури термічного тверднення (в залежності від типу використовуваної смоли, пластифікатора і ВМС) здійснюється з темпом підйому температури від 15 до 80 °С/год.

Отримані після тверднення пласкі блоки полімеру піддаються подрібненню на валковій дробарці з відсівом робочої фракції від 1,5 до 3,0 мм. Дрібниця і пил, що збирається в процесі розсіювання в якості РЕГУР, повертається на стадію змішування.

Відібрана фракція полімеру піддається термообробці в муфельних барабанних печах із зовнішнім обігрівом при повільному нагріванні до 750–800 °С, темп нагріву не перевищує 80 °С/год.

Активація проводиться в атмосфері водяної пари за температури 700–750 °С протягом 24–60 годин. Тривалість активації визначається типом одержуваного ВМС. Після активації ВМС охолоджується в інертному середовищі до нормальної температури і піддається розсіву на вузькі фракції: I – 0,5–1,0 мм; II – 1,0–1,5 мм; III – 1,5–2,0 мм; IV > 2,0 мм. Після перевірки молекулярно-ситових властивостей за модельною сумішшю метанолу, бензолу і ізookтану, отримане ВМС класифікується за типом, що визначається лінійним розміром, і направляється споживачу.

Екстракція модифікатора проводиться водою з температурою 70–80 °С до залишкового вмісту фосфору нижче 0,1 % мас. Попереднє сушіння гранул відбувається за температури 105–110 °С протягом 30–35 хв.

Під час карбонізації температура в зоні згоряння газу підтримуються в діапазоні 550–700 °С, температура на виході продукту з барабана – 500–650 °С, тривалість проходження гранул піччю становить 2–2,5 год, і вихід продукту складає 46–52 %.

Активація проводиться в шахтній печі до ступеня недопалку ~30 % і супроводжується зменшенням уявної густини від 0,99–1,07 г/см<sup>3</sup> до 0,76–0,78 г/см<sup>3</sup>, що призводить до отримання вуглецевих адсорбентів з розвиненим об'ємом адсорбуючої поруватості в межах від 0,33 до 0,40 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>. Далі відбувається упаковка та формування партій готового продукту.

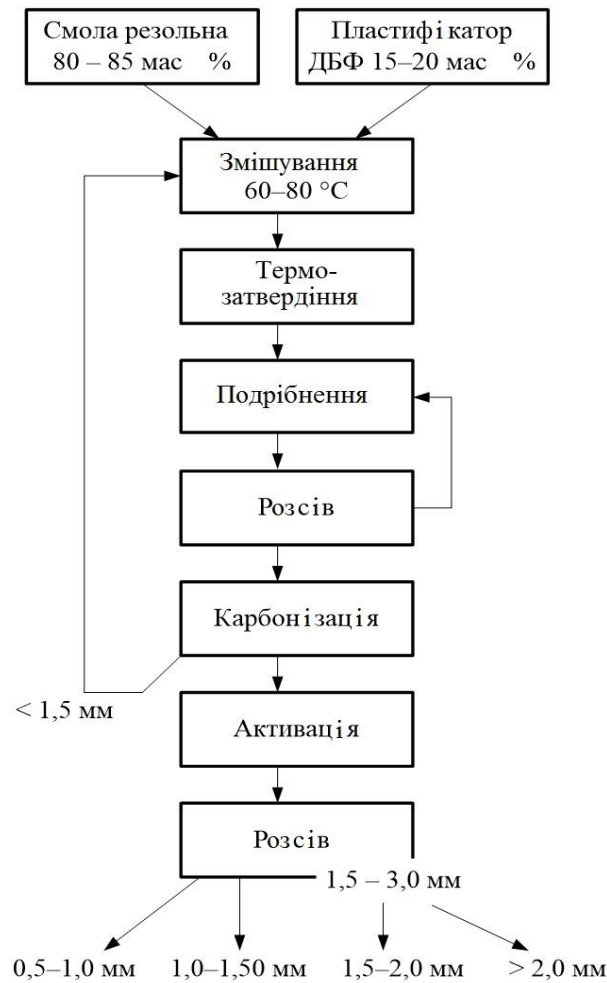


Рис. 1.21. Принципова схема виробництва ВМС

Як приклад в табл. 1.21 наведені параметри поруватої структури промислових матеріалів японського (MSC) і вітчизняного (BMC) виробництва, а в табл. 1.24 – їх молекулярно-ситові властивості за модельною сумішшю ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_6 + \text{ізо-C}_8\text{H}_{18}$ ), що оцінені за тривалістю захисної дії до просокової концентрації в шарі адсорбенту 0,001 від вихідної ( $q^{0,001}$ ).

Таблиця 1.20. Зміна граничних об'ємів адсорбційного простору ( $W_0$ , %) і часу захисної дії ( $q$ , хв) ВМС з ФФБ для молекул з різним критичним розміром (нм) при прогресуючому активуванні

Обгар $W_0, \%$	He, (0,22)*	H <sub>2</sub> O, (0,38)	CH <sub>3</sub> OH (0,44)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , (0,58)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> , (0,62)	Ізооктан (0,67)	CCl <sub>4</sub> , (0,68)	$q$ , хв	
								Бензол	Ізооктан
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

\*у дужках вказано розмір адсорбованих молекул.

Таблиця 1.21. Параметри поруватої структури зразків ВМС зарубіжного (Японія) і вітчизняного виробництва

Зразки ВМС	$\delta$	$d$	$V_{ma}$	$V_{me}$	$V_{mi}$	$E_0$ , кДж/моль
	г/см <sup>3</sup>		см <sup>3</sup> /г			
MSC-A	1,10	1,80	0,21	0,00	0,13	–
MSC-5A	0,90	1,80	0,38	0,00	0,18	–
MSC-B 6A	0,88	1,80	0,38	0,00	0,21	–
MSC-C 7A	0,86	1,80	0,38	0,00	0,23	–
Подрібнені ВМС	0,80	1,12	0,14	0,01	0,21	25,08
Гранульовані ВМС	1,00	1,61	0,19	0,01	0,18	25,91
Сферичні ВМС	0,95	1,72	0,26	0,02	0,19	25,49

Таблиця 1.22. Молекулярно-ситові властивості в процесі розділення компонентів модельної суміші зразками вуглецевих молекулярних сит (ВМС)

Молекулярні сита	Час захисної дії ( $\theta^{0,001}$ ), хв		
	СН <sub>3</sub> ОН	С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	С <sub>8</sub> Н <sub>18</sub>
MSC-A	20	Миттєве проскакування	Миттєве проскакування
MSC-5A	61	76	Миттєве проскакування
MSC-B	35	168	Миттєве проскакування
ВМС-4А	4	Миттєве проскакування	Миттєве проскакування
ВМС-6А	21	172	Миттєве проскакування
ВМС-7А	14	163	54

### 1.3.5. Виробництво активованого вугілля з викопної сировини

Фірма «Калгон Карбон Корпорейшн» (США) – одна з найстаріших і провідних фірм у світі з виробництва активованого вугілля. Сумарні виробничі потужності перевищують 100 тис. т/рік. Основне виробництво розташоване в м. Піттсбург (штат Пенсільванія), де випускається до 50 тис. т/рік вугілля з викопної сировини і від 20 до 30 тис. т/рік реактивується після використання [1].

До складу корпорації також входять: фірма «Хемвірон» (Бельгія), що виробляє до 20 тис. т/рік вуглецевих адсорбентів з бітумінозного вугілля і шкаралупи кокосового горіха, і фірма «Дегусса» (Німеччина), що випускає до 10 тис. т/рік вугілля на основі торфу і деревини.

Фірма не постачає активне вугілля розсипом, а здійснює виготовлення засобів і систем на їх основі, монтаж та сервісне обслуговування, заміну і переспорядження, а також утилізацію матеріалу, відпрацьованого в системах. Собівартість реактивування вугілля, що використовується для поглинання нетоксичних речовин без помітної втрати якості, не перевищує 75 % від собівартості свіжого вугілля [1].

В якості вихідної сировини у виробництві АВ використовується бітумінозне викопне вугілля з вмістом вітриніту 80 %, вологістю 5 %; вмістом летких 27–39 %, сульфуру 0,5 %, золи 3,0 %; з температурою плавлення 137 °С. Склад вихідної рецептури включає 94 % бітумінозного вугілля і 6 % кам'яновугільного пеку, що використовується як зв'язуючий компонент, а також до 10 % РЕТУР. Виробництво базується на використанні

типових технологічних модулів одиничною продуктивністю до 10 тис. т/рік за готовим продуктом.

Отримання, переробка і переміщення продуктивних переділів здійснюється за безперервною технологічною схемою, що виключає їх контакт із навколишнім середовищем в умовах повної герметизації апаратури. Експлуатація агрегатів технологічної схеми здійснюється в повному автоматичному режимі.

Технологічна схема представлена на рис. 1.22 і включає такі стадії.

1. Підготовка вихідної рецептури та отримання робочої фракції. Вихідні компоненти: бітумінозне вугілля і кам'яновугільний пек у ваговому співвідношенні 94 : 6 з бункерів 1 і 2, шнековим живильником 3 подаються у внутрішню порожнину кільцевого відцентрового млина 5. Отримана композиція з млина надходить на нагрівання в термпіч 6, з якої направляється на брикетування на термовалках 7. Отримані за температури 150 °С і тиску близько 100 МПа брикети подрібнюються на валковій дробарці 8 і розсіюються на фракції: 0,5–6,0 мм – робоча, а менше 0,5 мм повертається як РЕГУР в млин 5. З відділення підготовки сировини 4 отримана фракція направляється в завантажувальні бункери 10 печей карбонізації.

2. Для термообробки використовуються дві послідовні по ходу продукту з'єднані обертові муфельні печі довжиною 50 м, що забезпечують плавний і повільний нагрів матеріалу до 900 °С без безпосереднього контакту теплоносія і продукту. Останнє сприяє формуванню міцного скелета вугілля-сирцю з високореакційного карбоновмісного матеріалу. Робоча фракція з бункера 10 шнековим живильником 11 подається у внутрішню порожнину першої барабанної печі 12, пройшовши яку, переходить у другу.

На виході з другої печі розпечений продукт надходить в охолоджуючий барабан 13, в якому його температура знижується до нормальної, і далі по герметичному трубопроводу направляється в завантажувальний бункер 18 печей активації.

Леткі продукти деструкції з внутрішньої порожнини печі направляються в піч допалювання 14 і далі, разом з димовими газами, виходять з печей карбонізації 12, надходять в бойлер 15 для утилізації тепла. Після бойлера димові гази обробляються диспергованим розчином соди в скрубєрі мокрогo очищення 16 і через димову трубу 17 викидаються в атмосферу.

Для активування вугілля використовуються модернізовані шахтні обертові печі Гересгофа 19 циліндричної форми (діаметром близько 6 м і висотою 18 м). У внутрішніх порожнинах полиць розташовані газові пальники, управління тепловими режимами роботи яких здійснює комп'ютер, що забезпечує високу точність регулювання температури.

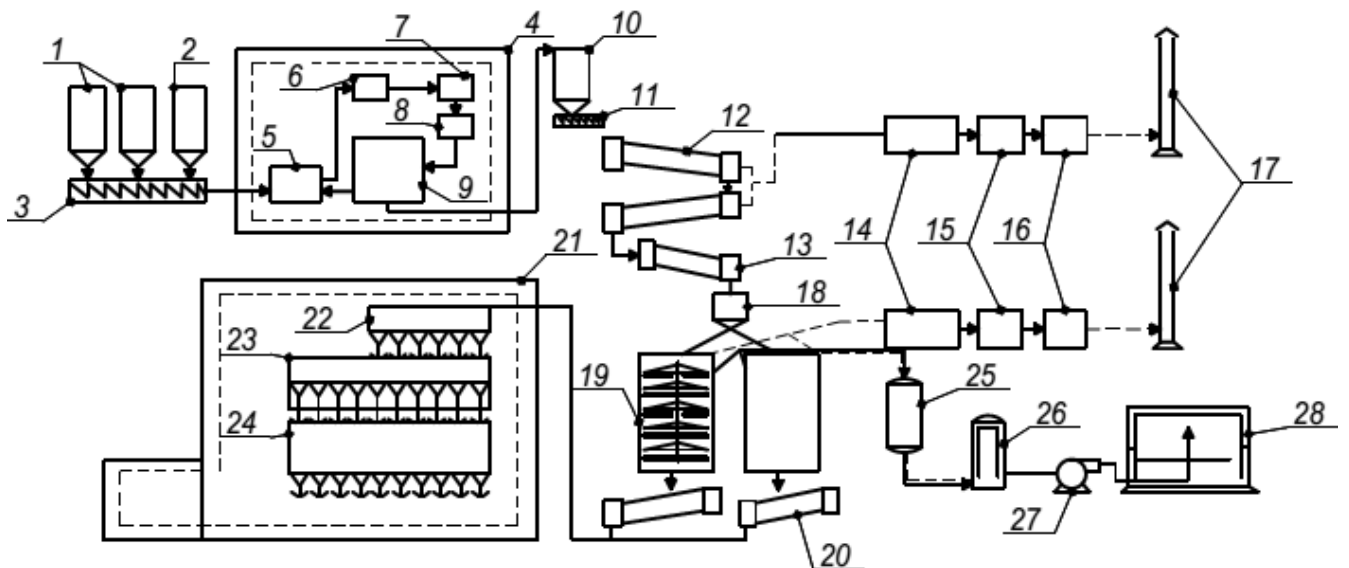


Рис. 1.22. Технологічна схема отримання активного вугілля:

- 1, 2 – бункери; 3, 11 – шнекові живильники; 4 – відділення подрібнення;  
 5 – відцентровий млин; 6 – термопіч; 7 – термовальці; 8 – валкова дробарка;  
 9 – вібросто; 10, 18 – завантажувальні бункери; 12 – барабанна піч;  
 13, 20 – охолоджуючі барабани; 14 – піч допалювання; 15 – бойлер; 16 – скруббер  
 мокрого очищення; 17 – димова труба; 19 – піч М. Герестофа; 21 – відділення  
 розсіювання; 22 і 23 – вібросто; 24 – фасування

Тривалість перебування продукту в печі складає від 3 до 24 год, після чого вугілля надходить в охолоджуючий барабан 20, після якого направляється до відділення розсіювання 21. Продуктивність печі М. Герестофа становить не менше 5000 т/рік.

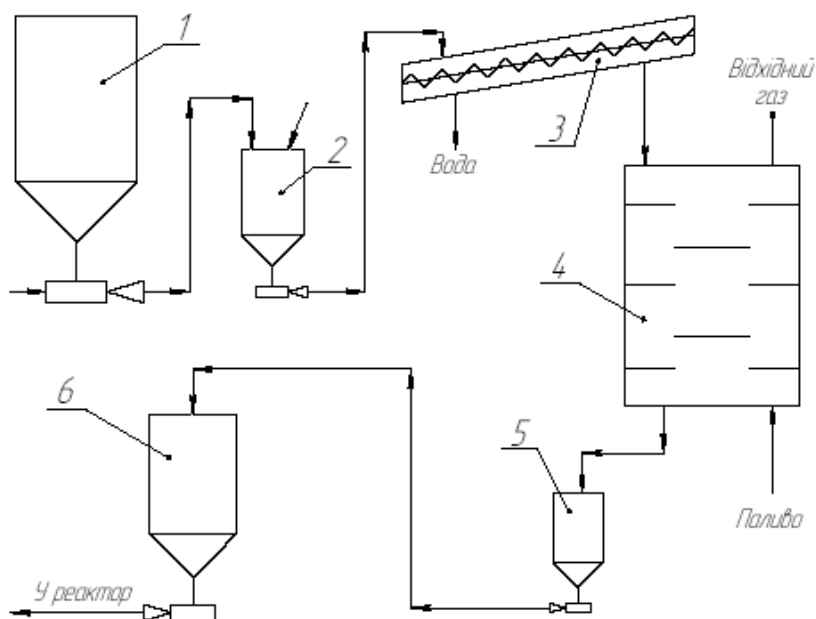


Рис. 1.23. Технологічна схема реактивації відпрацьованого вуглецевого адсорбента: 1 – приймальний бункер; 2 – завантажувальна воронка; 3 – осушуючий шнек; 4 – реактор; 5 – гаситель; 6 – мультициклон

3. На стадії розсіювання і упаковки задіяно найбільшу кількість персоналу, так як на них збираються всі матеріальні потоки від усіх технологічних модулів. Стадія повністю автоматизована, передбачена повна герметизація віброст 22 і 23, трубопроводів, операцій фасування 24 і пакувальних пристроїв, а також додаткова ізоляція приміщення 21.

З 50 тис. т/рік виробленого вугілля приблизно 10 тис. т обробляється кислотою для зниження до мінімуму зольності вугілля.

Паралельно з основним виробництвом АВ на виробництвах проводиться реактивація відпрацьованого вугілля. Технологія реактивації схематично представлена на рис. 1.23.

### **1.3.6. Отримання активного вугілля методом хімічного активування**

При отриманні вуглецевих адсорбентів методом парогазової активації в якості вихідної речовини використовується неактивоване вугілля (НАВ), порувата структура якого сформована в процесі його отримання. Розвиток поруватості у вугіллі-сирці здійснюється в результаті взаємодії його з газоподібним активуючим агентом. Цей процес перебігає здебільшого самочинно і не піддається точному регулюванню в бажаному напрямку [11].

При активації неорганічними речовинами впливу піддається нерозкладена органічна речовина, що надає можливість керувати процесом активування з моменту початку формування структури вугільного скелета до його завершення. На відміну від парогазової активації, в цьому випадку активуючий агент рівномірно розподілений у всій масі матеріалу і його вплив на процеси, що відбуваються у вихідному матеріалі, проявляється на всіх стадіях.

При термообробці будь-якого карбоновмісного матеріалу на початковій стадії розкладання в ньому зароджується велике число центрів кристалізації. Одночасне виникнення значної частини центрів кристалізації, обмежені можливості їх росту і виділення газоподібних речовин призводять до утворення поруватого карбонового скелету.

У присутності неорганічного активатора процес формування поруватої структури вугілля перебігає в межах простору, який займають продукти розкладання органічної речовини і активуючий агент, тому утворення структурних елементів вугілля і їх об'єднання між собою залежить від кількості, рухливості і хімічної активності молекул та іонів активуючого агента.

Якість одержуваного цим методом вуглецевого адсорбента визначається трьома основними факторами: властивостями вихідного карбоновмісного матеріалу, фізико-хімічними характеристиками активуючого агента та умовами активації.

Карбоновмісні матеріали, що використовуються в якості вихідної сировини, повинні відповідати таким вимогам: характеризуватись низьким ступенем впорядкованості матеріалу; відрізнятись достатньою реакційною здатністю відносно неорганічного активатора, як на стадії утворення з ним

композиції «вуглець–неорганічний активатор», так і в процесі наступної термообробки.

Режими активування повинні забезпечувати перебігання процесу в умовах, що сприяють збільшенню виходу карбонового залишку та утворенню якомога меншої кількості летких речовин, а також формуванню міцного скелета вуглецевого адсорбента.

Роль активуючого агента в цьому методі одержання вуглецевих адсорбентів визначальна. Неорганічний активатор у процесі спільної термообробки з вихідним матеріалом одночасно виконує кілька функцій, побічно або безпосередньо визначає якість одержуваного вуглецевого адсорбенту.

З теплофізичної точки зору активуючий агент сприяє вирівнюванню температури по масі матеріалу, знижує вплив екзотермічних ефектів у процесі його розкладання, а також регулює швидкість нагрівання і газовиділення. Хімічна функція активуючого агента заключається в тому, що, впливаючи на ефективність перебігу процесів деструкції, поліконденсації і полімеризації, він сприяє збільшенню виходу вугільного залишку, зниженню газовиділення і виділенню летких продуктів у вигляді сполук і з низькою молекулярною масою. Структурна роль полягає в тому, що активуючий агент при введенні у вихідну карбонвмісну речовину надає їй пластичності і здатності до формування, утворюючи композицію; сприяє утворенню первинних структурних елементів строго впорядкованої будови і малих розмірів; направлено впливає на просторову орієнтацію первинних структурних елементів, для формування однорідної мікропоруватої структури, розміри якої можна регулювати кількістю введеного неорганічного активатора.

З урахуванням вище викладеного, речовина, що обрана як неорганічний активатор повинна відповідати наступним вимогам: мати високу розчинність, що забезпечує можливість широкого варіювання концентрації просочувального розчину; низьку температуру плавлення і високу температуру кипіння, а також невелику відмінність в температурах переходу з розчину, минаючи твердий стан, в розплав; здатність утворювати з вихідним матеріалом пластичну композицію, що легко формується; повинна бути доступною, нетоксичною, безпечною з технологічної та екологічної точок зору.

Розвиток об'єму мікропор здатні забезпечити тільки ті неорганічні активатори, які зберігають рухливість з моменту початку формування структури аж до її завершення.

Як вихідні матеріали при активації неорганічними речовинами використовується сировина рослинного походження (торф, лігнін, відходи деревообробки, шкаралупа горіхів і плодів), а також буре вугілля з високим вмістом вітриніту.

Кількісною характеристикою процесу активації неорганічними речовинами є коефіцієнт просочення, який визначається як відношення маси

неорганічного активатора ( $M_{HA}$ ) до маси сухої (без золи) вуглецевмісної сировини ( $M_{BVC}$ ):

$$\alpha = M_{HA} / M_{BVC}$$

Які активуючі агенти, що найбільшою мірою відповідають сформульованим вище вимогам, використовуються галогеніди металів I і II групи, а також гідроксиди і сульфурвмісні сполуки лужних металів. Дослідження активності хлоридів металів I групи підтвердило чітку залежність ступеня розвитку об'єму мікропор від розчинності, температури плавлення і коефіцієнта просочення. Проте їх активуюча здатність порівняно невелика, що зумовлено зміною агрегатного стану цих солей на початкових стадіях формування скелета вугілля і переходом їх в тверду фазу. За активуючою здатністю хлориди I групи розташовуються у такій послідовності:  $CsCl > RbCl > LiCl > KCl > NaCl$  (рис. 1.24).

Активність неорганічного активатора залежить від його розчинності, термічної стійкості і температури плавлення. Для хлоридів II групи характерний вибіркоковий розвиток окремих різновидів пор (рис. 1.25).

Так хлориди підгрупи Zn (Zn, Cd, Hg) розвивають мікропори значно більшою мірою, ніж макропори, в той час як для хлоридів Ca, Mg, Sr і Be характерний розвиток сумарного об'єму переважно за рахунок розвитку макропор. Це безпосередньо пов'язано із збільшенням розчинності та зменшенням різниці між температурою плавлення солі і температурою переходу з водного розчину солі в твердий агрегатний стан.

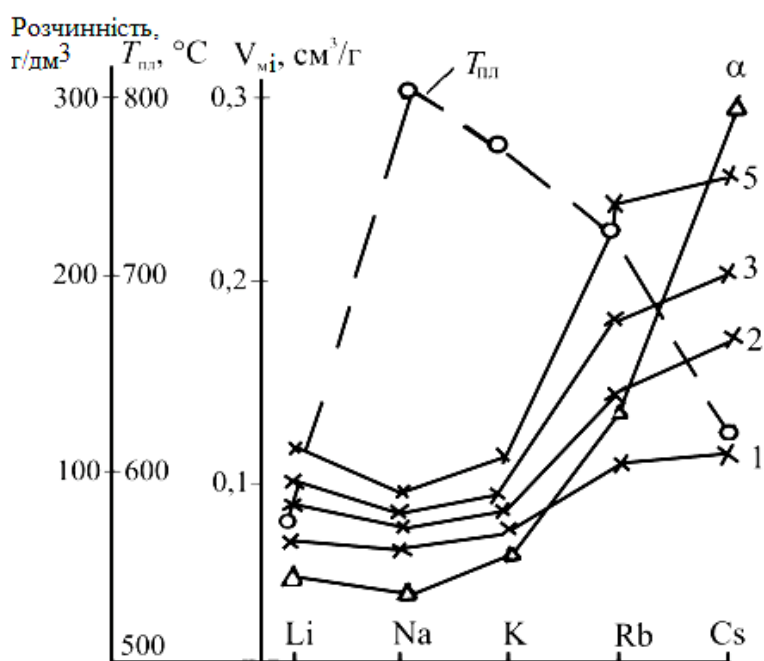


Рис. 1.24. Залежність об'єму мікропор від фізико-хімічних властивостей хлоридів металів I групи і коефіцієнтів просочення

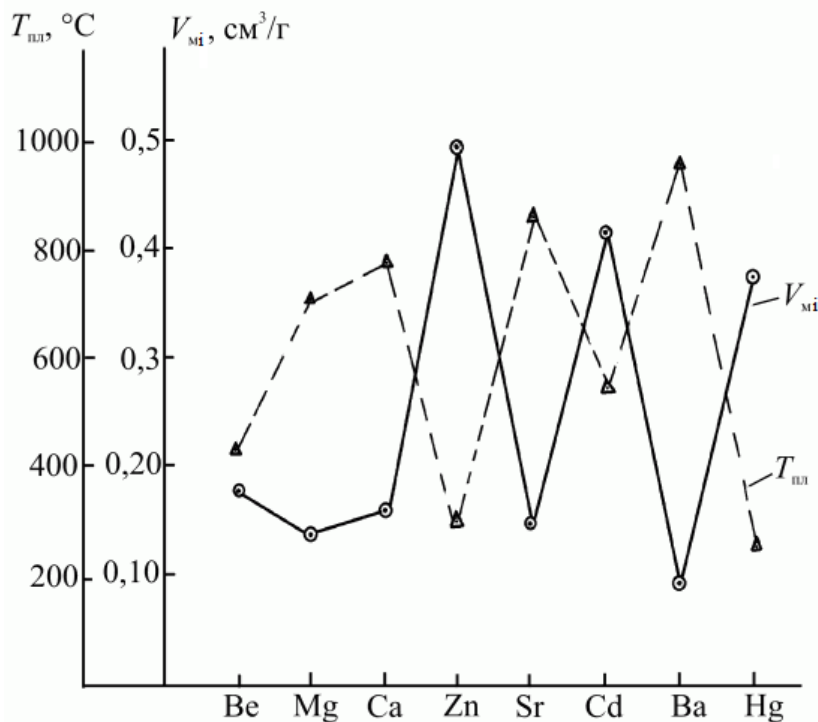


Рис. 1.25. Залежність об'єму мікропор від фізико-хімічних властивостей хлоридів металів II групи ( $T_{пл}$ )

При цьому хлориди підгрупи Zn розвивають в 3–5 разів більший об'єм мікропор, ніж хлориди підгрупи Ca, і в 6–8 разів більший, ніж об'єм мікропор для НАВ. За ступенем розвитку питомих об'ємів мікропор хлориди розташовуються в такий ряд:  $ZnCl_2 > CdCl_2 > HgCl_2 > BeCl_2$ . У виробництві вуглецевих адсорбентів з рослинної сировини і з використанням неорганічних активаторів перевага надається хлориду цинку.

Висока розчинність і низькі температури плавлення гідроксидів лужних металів визначають їх високу активуючу здатність. Однак при використанні їх як неорганічних активаторів слід враховувати можливі перетворення, яких вони можуть зазнавати при термічному розкладанні з карбонвмісним матеріалом.

При термообробці карбонної сировини, модифікованої лугом, карбону (IV) оксид, що виділяється на початкових стадіях розкладання, ще до моменту повного випаровування води, взаємодіє з гідроксидом, утворюючи карбонати, і активуюча дія лугів буде визначатись властивостями їх вуглекислотних солей. Високі температури плавлення карбонатів різко знижують їх здатність до розвитку мікропоруватої структури. Температури розкладання карбонатів перевищують температури формування вуглецевого скелета, а кількість карбону (IV) оксиду, що виділяється з сировини, і його активність за цих умов недостатня для помітного розвитку об'єму мікропор.

Активуючу здатність лугів підвищують шляхом введення до їх складу вільного сульфуру. При взаємодії елементарного сульфуру з водними розчинами гідроксидів лужних металів утворюється суміш сульфуровмісних сполук. Сульфур, що знаходиться в розчині, приєднується

до  $\text{Me}_2\text{SO}_3$ , утворюючи тіосульфат, і до  $\text{Me}_2\text{S}$ , утворюючи полісульфіди. Утворення полісульфідів у водному розчині лугів залежить від концентрації основи, тривалості реакції, температури і відносного вмісту сульфуру та гідроксиду. Таким чином, активуюча дія розчинів сульфуру в лузі визначається більшою мірою дією сірчистих, сірчаних сполук лужних металів та їх тіосульфатів.

Тіосульфати лужних металів добре розчиняються у воді, а за термічної обробки розкладаються з утворенням сульфідів, полісульфідів і вільної сірки. Сульфідити в умовах термообробки в присутності вугілля, в свою чергу, перетворюються в сульфідиди, які добре розчинні у воді, і у водних розчинах гідролізуються з утворенням  $\text{MeHS}$ . При нагріванні сульфідидів значною мірою йде розкладання до утворення сірководню. На повітрі сірчисті солі металів розкладаються з виділенням полісульфідів і сірководню. Таким чином, вже у водному розчині має місце утворення наступних сполук:  $\text{MeHS}$ ,  $\text{Me}_2\text{S}_N$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_3$  і ряду інших похідних сполук сульфуру. Полісульфіди лужних металів добре розчиняються у воді, плавляться за низьких температур або розкладаються при нагріванні з виділенням сірководню, утворенням сірки та інших легкоплавких продуктів.

Вивчення активуючої дії гідроксидів лужних металів та їх сполук показало, що збільшення концентрації розчину активуючого агента призводить до зростання об'єму мікропор, віднесених до одиниці маси вугілля. За активуючими властивостями луѓи та сірчисті сполуки луѓів (рис. 1.26) розташовуються в такий ряд:  $\text{CsOH} + \text{S} > \text{RbOH} + \text{S} > \text{KOH} + \text{S} > \text{KOH} > \text{NaOH} + \text{S} > \text{NaOH}$ .

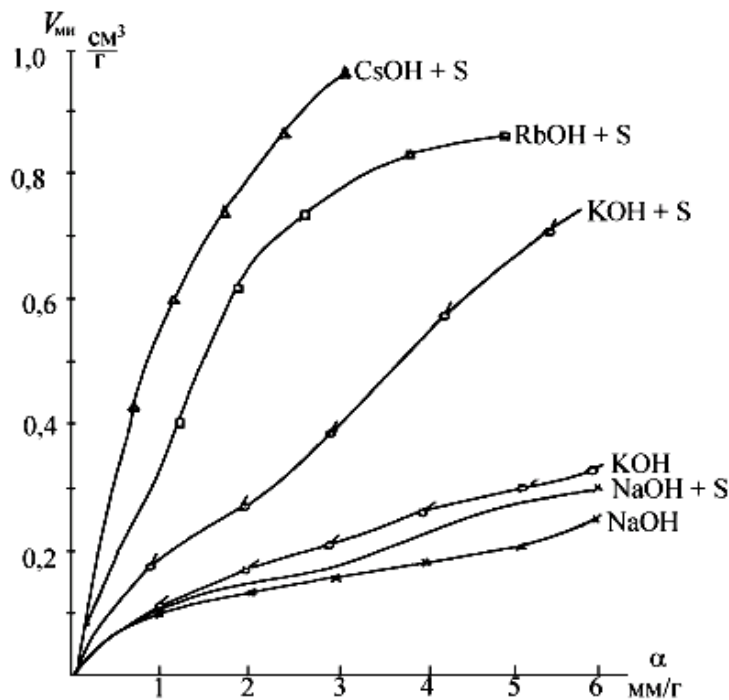


Рис. 1.26. Активуючі властивості гідроксидів та сірчистих сполук лужних металів

Зі зростанням концентрації розчину активуючого агента відбувається зростання об'ємів пор і якісна зміна цього об'єму спочатку шляхом зростання  $W_s$  (переважно за рахунок розвитку мікропор), а подальше підвищення концентрації розчину призводить до уповільнення зростання  $W_s$  та збільшення об'єму макропор.

На підставі вивчення основних неорганічних активаторів, що використовуються у виробництві вуглецевих адсорбентів із сировини рослинного походження, можна зробити висновок, що активучі властивості цих солей, в першу чергу, визначаються їх розчинністю у воді і низькими температурами плавлення, які забезпечують присутність активуючого агента в рухомому стані на всіх стадіях формування поруваної структури карбонового скелета.

Крім фізико-хімічних характеристик, таких як розчинність, температура плавлення, процес розвитку характерних різновидів пор залежить і від їх хімічної активності відносно карбонового скелета на завершальних етапах його формування. Хімічно хлориди інертні за кінцевих температур термообробки, а сірчисті сполуки лугів хімічно активні. Для речовин, що вступають у хімічну взаємодію з карбоном скелета вугілля, умови і режими проведення процесу термообробки помітно впливають на структуру вугілля, що утворюється.

Підвищення температури термообробки від 450 до 750 °С не позначається на уявній густині та об'ємах пор вугілля, отриманого активуванням з  $ZnCl_2$ , в той час як для сірчистих сполук калію підвищення температури призводить до різкого падіння уявної густини при збереженні постійного об'єму мікропор в одиниці об'єму вугілля. Подальше підвищення температури термообробки від 750 до 950 °С у випадку сірчистих сполук супроводжується різким зниженням уявної густини та об'єму мікропор.

Для вуглецевих адсорбентів (значення уявної густини яких знаходяться в межах 0,76–0,65 г/см<sup>3</sup>), отриманих з використанням хлориду цинку і сірчистих сполук калію, відмінностей у величинах характерних різновидів пор не спостерігається. Зміна умов активування, що призводить до зниження уявної густини одержуваного вугілля нижче 0,60 г/см<sup>3</sup>, супроводжується збільшенням об'ємів макропор, зменшенням об'ємів адсорбуючої поруваності і різким падінням міцності.

Оптимальні умови активування, що забезпечують отримання вуглецевих адсорбентів з рослинної сировини з підвищеними адсорбційними характеристиками, досягаються при значеннях коефіцієнтів просочення для хлоридів цинку в межах 0,6–0,8 г/г і сірчистих сполук калію – 0,30–0,35 г/г за температур термообробки в інтервалі 450–800 °С.

### **1.3.7. Технологія виробництва адсорбентів із торфу методом сірчисто-калієвої активації**

Активне вугілля типу СКТ (сірчисто-калієве торф'яне) виготовляється методом хімічної активації карбоновмісного матеріалу (КВМ) на основі торфу. Як активуючий агент використовують розчин сульфуру

в гідроксиді калію. Виготовлення АВ проводиться шляхом пресування і грануляції пасти, приготовленої з попередньо подрібненого торфу і розчину сірчистого калію, з наступною термічною обробкою гранул, відмиванням їх від неорганічного активатора і мінеральних домішок, сушінням і додаткової парогазової активації.

Виробництво АВ типу СКТ складається з одного технологічного потоку, розміщеного в двох корпусах. У корпусі I проводиться подрібнення торфу, його просіювання, приготування і пресування пасти, сушіння сирих гранул, карбонізація і активація; в II – вилуговування, кислотна обробка, попереднє сушіння, прожарювання або додаткова активація, просіювання і упаковка, а також установка для нейтралізації стічних вод.

Активне гранульоване вугілля марок СКТ являє собою гранули циліндричної форми різного діаметру від 1 до 5 мм і довжиною 1–3 мм.

Для виготовлення вугілля типу СКТ застосовується кусковий або фрезерний торф, що задовольняє наступним вимогам: зольність – не більше 6 %, ступінь розкладання – не менше 28 %, вологість – не більше 50 %.

В технологічному процесі торф завантажується в одну з валкових дробарок за допомогою транспортера, а потім, подрібнений до розмірів 40–60 мм, з валкових дробарок стрічковим транспортером подається в молоткові дробарки-млини. У молоткових дробарках торф подрібнюється пилками, насадженими на валу, що обертаються зі швидкістю 2900 об/хв, тарілчастим живильником подається на вібраційне сито, що має плетені сітки з розмірами комірок від 0,9 до 3,5 мм, і далі направляється в змішувач.

Розчин готується з наступного розрахунку: вміст калію – 250–450 г/дм<sup>3</sup>, вміст сульфуру – 125–225 г/дм<sup>3</sup>, густина робочих розчинів калію сульфідіду 1,30–1,50 г/см<sup>3</sup>.

Для отримання однорідної тістоподібної пасти, придатної до пресування і грануляції, змішування меленого торфу з розчином калію сульфідіду проводиться в спеціальному апараті – змішувачі. Він складається з поворотного кошика, встановленого на станині. Кошик обладнаний паровою сорочкою для підігріву пасти для поліпшення хімічної взаємодії розчину калію сульфідіду з торфом.

Рецептура пасти для різних марок вугілля знаходиться в різних межах: для вугілля без добавки кам'яновугільного пилу кількість активуючих агентів, що вводяться в пасту, на 100 частин сухого торф'яного пилу становить: 19–22 мас. частин калію та 9,5–11 мас. частин сульфуру.

Для отримання вугілля з розвиненою поруватістю і високою динамічною активністю за парою бензолу (марка А) доза калію і сульфуру повинна збільшуватись, а кількість введеного вугільного пилу зменшуватись. Для одержання більш дрібнопоруватого вугілля з високою насипною густиною і механічною міцністю (марка Б) доза калію і сульфуру повинна бути меншою, а кам'яновугільного пилу – більшою. Більш точні значення рецептур підбираються залежно від виду та якості торфу.

При приготуванні пасти вугілля марки СКТ для зменшення вмісту силіцію (IV) оксиду в зворотних лугах в змішувач періодично додається

кальцію (II) хлорид із розрахунку 1–2 мас. частини кальцію на 100 мас. частин сухого торфу.

Пресування пасти проводиться в горизонтальних або вертикальних гідравлічних пресах. Паста з приймального корита шнеком подається по тічці через циліндр-патрон (вальці) в пастоприймач преса, де ущільнюється обертовими валками. Пастоприймач наповнений пастою вручну підводиться під головку плунжера, а порожній – під патрон (вальці), де наповнюється пастою. Впресовування пасти через отвори фільтр в тверді нитки відбувається під тиском 100–200 атм.

Фільтри виробляються з твердих сплавів, інструментальної сталі або фарфору. Для виготовлення різних марок активного вугілля використовуються фільтри з діаметром отворів: 1,5–1,7 мм – для марок СКТ-6 і СКТ-7 і 2,0–2,5 мм – для СКТ-2 і СКТ-4.

Нитки отримані з пасти після пресування надходять на горизонтальний стрічковий транспортер, потім – на похилий стрічковий транспортер. При транспортуванні до сушильного барабана нитки разламуються. Для зменшення навантаження на піч карбонізації сирі гранули підсушуються. Похилим стрічковим транспортером і горизонтальним передавальним транспортером гранули подаються через завантажувальну воронку в обертову барабанну сушарку діаметром 1,6 і довжиною 10 м. Швидкість обертання барабана становить 3,15 об/хв. Сушарка обладнана секторно-лопатєвої насадкою і встановлена під кутом  $2^\circ$  до горизонту з нахилом у бік вивантаження. Сушіння гранул проводиться продуктами згоряння природного газу, що розбавлений повітрям. Теплоносій з температурою не більше  $700^\circ\text{C}$  подається в завантажувальну головку і рухається прямоотечійно із гранулами.

Температура газів на виході з сушарки не перевищує  $150^\circ\text{C}$ . Тривалість проходження гранул через сушарку становить 30–35 хв. На виході з сушарки гранули повинні мати залишкову вологість не більше 20 %.

Гранули подаються пневмотранспортом з сушильного барабана в циклон, розташований під піччю карбонізації.

З циклону гранули надходять у піч карбонізації по тічці через секторний живильник. Піч карбонізації являє собою футерований обертовий барабан, укладений в нерухомі футеровані головки з завантажувальними пристроями. Довжина барабана складає 16 м, внутрішній діаметр – 1,19 м, швидкість обертання – 1 об/хв.

Піч встановлена під кутом  $2^\circ$  до горизонту з нахилом у бік розвантажувальної головки. Обігрів гранул здійснюється газами активації і димовими газами, що виходять в результаті спалювання природного газу в пальнику. Рух гранул і газів відбувається за принципом протитечії при їх безпосередньому зіткненні. Вимірювання температури проводиться в трьох точках за допомогою термопар, з'єднаних з гальванометром. Одна точка встановлена на обертовій частини печі, а дві останніх – на нерухомій. Температура в першій точці (зона згоряння газу) складає  $550\text{--}700^\circ\text{C}$ , у другій точці (на виході продукту з барабана) –  $500\text{--}650^\circ\text{C}$  і в третій

(на виході газів з завантажувальної головки) – не більше 250 °С. Зниження температури нижче межі встановлення призводить до погіршення поруватості активного вугілля, а підвищення температури вище верхньої межі – зниження міцності вугілля, але на безпеку процесу не впливає. Тривалість проходження гранул по печі знаходиться в межах 2–2,5 год.

У процесі проходження гранул по всій довжині печі відбувається термічне розкладання органічної маси в присутності калію (I) сульфїду. При цьому видаляється залишкова волога і виділяються леткі речовини у вигляді легких і важких фракцій. В середньому, на 1 кг сухих гранул виділяється: 0,24 кг H<sub>2</sub>O, 0,035 кг дьогтю і 0,24 кг газів карбонізації, що містять: 47–54 % CO<sub>2</sub>; 6 % CO; 11–18 % CH<sub>4</sub>+C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>; 15–22 % H<sub>2</sub>; 5–11 % H<sub>2</sub>S; 1 % N<sub>2</sub>.

Таким чином, при карбонізації йде процес насичення карбоном продукту і починається формування поруватої структури вугілля. Залишковий вміст летких речовин в гранулах після карбонізації становить 8–15 %, вміст калію 23–30 %, сульфур 6–11 %.

Гранули, пройшовши піч карбонізації, надходять через розвантажувальну головку в тічку, звідки через секторний живильник по тічці направляються в піч активації.

Активація карбонізованих гранул здійснюється в горизонтальній обертовій муфельній печі, що являє собою обертовий барабан із розвантажувальними та завантажувальними головками. Усередині барабан має вогнетривку футеровку з дванадцятьма обігрівачими каналами. Муфель обігрівачється продуктами згоряння природного газу. Гази активації видаляються з муфеля через завантажувальну головку і направляються в піч карбонізації.

Гарячі димові газу рухаються по вогневих каналах, віддаючи своє тепло продукту через стінки муфеля. Температурний контроль проводиться за допомогою термопар із реєструючими гальванометрами. На виході газу температура повинна бути 790–860 °С, в зоні активації – не більше 600 °С. Регулювання температурного режиму здійснюється шляхом збільшення або зменшення подачі повітря і газу на горіння.

Рух продукту в муфелі і газу, що обігрівач муфель, в газових каналах здійснюється протитечією. Тривалість проходження гранул через піч активації становить 4 год. Гранули після активації залежно від рецептури пасти містять 24–32 % калію, 6–11 % сульфур та 10 % зольних елементів.

Охолоджені гранули через завантажувальну воронку подаються пневмотранспортом безпосередньо в бункер відділення вилуговуванням і відмивання.

Колона вилуговування являє собою вертикальну циліндричну ємність, обладнану зверху електродвигуном із кулачковим приводом центрального валу, що проходить через центральну вісь колони. На валу насаджені «тарїлки», що мають отвір для проходу рїдкої фази і зріз для зсипання гранул. Вилужені гранули розвантажуються знизу колони і гїдротранспортом подаються в колону відмивання водою.

Після вилуговування і відмивання водою у вугіллі міститься: калію ~7 %, сульфур ~1,5 %, золи ~11-14 %.

Із колони відмивання водою гранули гідротранспортом подаються в колону кислотної обробки. Колона зсередини має емальовану поверхню, що запобігає корозії конструкційних елементів. У нижню частину колони подається 5 %-вий розчин хлорводневої кислоти. З колони кислотної обробки гранули гідротранспортом подаються в колону відмивання водою. Відмиті гранули з останньої колони подаються на транспортер і далі елеватором – на сушіння.

Сушарка являє собою металевий барабан, встановлений під кутом 2° до горизонту з нахилом у бік вивантаження, з розвантажувальними та завантажувальними головками.

Сушіння вугілля проводиться димовими газами, що отримуються при спалюванні природного газу в виносній топці. Вони подаються в завантажувальну головку сушарки і рухаються прямотечійно. Температура димових газів на виході з топки становить не більше 700 °С, на вході в завантажувальну головку – не більше 600 °С, тривалість проходження матеріалу через сушарку 0,5 години. З сушильного барабану продукт надходить в піч через розвантажувальну тічку, де остаточно відбувається сушіння до вологості 1–5 %.

При просіюванні застосовують сітки з розміром отворів верхнього сита, що дорівнює 1,7–2,0 мм, нижнього – 0,7–0,9 мм.

Відходи пилу з циклонів сушильного барабана, прожарювальної печі і при просіюванні готової продукції становлять 10–17 % від випущеної готової продукції. Ці відходи направляються на вторинне використання в процес приготування пасти.

Стічні води з нейтралізатора після продування сірководню мають кислотну реакцію ( $\text{pH} < 4$ ) і містять сульфідів не більше 20 мг/дм<sup>3</sup>. Стічні води з колони кислотного відмивання мають слабку кислотну реакцію, і їх об'єм складає приблизно 21 м<sup>3</sup> на тону готового продукту. Стічні води з нейтралізатора і кислотної колони направляються на очисні споруди.

Викиди з сушарки та прожарювальної печі в кількості 130 тис. м<sup>3</sup> на 1 т продукту, а також повітря зі зрощувача з вмістом сірководню нижче ГДК в кількості 40 тис. м<sup>3</sup> на 1 т продукту надходять у піч допалювання, де разом з газами від печей активації і карбонізації потрапляють на термічне розкладання. Сульфуровмісні гази окиснюються до оксидів сульфуру. З печі допалювання гази в кількості 160 тис. м<sup>3</sup> на 1 т продукту направляються в каталітичну башту, де очищаються від оксидів сульфуру і викидаються в атмосферу. Після сушильного барабана і печі додаткової активації повітря з частинками пилу, проходячи очищення в системі циклонів, викидається в атмосферу.

Середні норми витрати на виробництво 1 т адсорбенту газового типу з торфу при використанні як неорганічного активатора калію (I) сульфідну (а також цинку (II) хлориду) представлені в табл. 1.23.

**Таблиця 1.23. Норми витрати на виробництво 1 т вугілля газового типу з торфу при використанні неорганічних активаторів**

Активатор	Кількість торфу, т	Витрата				Активатора, т
		Електроенергії, кВт·год	Водяної пари, т	HCl, т	H <sub>2</sub> O, м <sup>3</sup>	
K <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	3,5	1400	18	0,3	230	0,369-0,372
ZnCl <sub>2</sub>	3,5	1700	9,4	1,29	286	0,4-0,7

### **1.3.8. Технологія вуглецевих адсорбентів із бурого вугілля, модифікованого гідроксидом калію**

Буре вугілля відноситься до вітринітового вугілля з вмістом вітриніту 85–92 % і за ступенем вуглефікації займає проміжне положення між торфом і кам'яним вугіллям. На відміну від торфу, в бурому вугіллі відсутні або містяться в незначній кількості нерозкладені залишки рослин і хімічні сполуки, що входять до їх складу. На відміну від кам'яного вугілля, у бурому вугіллі присутні гумінові кислоти.

При аналізі елементного складу торфу, бурого і кам'яного вугілля виявлено, що з поглибленням метаморфізму помітно знижується вміст гідрогену та кисню, вугілля стає гідрофобним, містить менше вологи, стає менш реакційноздатним, менш схильним до окиснення при зберіганні на повітрі (вивітрювання). Одна з найважливіших властивостей бурого вугілля – його висока гідрофільність і здатність до утримання великої маси води. З цим пов'язано багато фізико-хімічних властивостей та технологічних особливостей бурого вугілля – поруватість, набухання, усадка, пластичність, стиснюваність, зміцнення при стисненні та інші. У табл. 1.24 представлений вміст функціональних груп у фракціях гумінових кислот бурого вугілля.

Наявність у складі бурого вугілля гумінових кислот забезпечує його здатність вступати в реакцію з сильними лугами, такими як калію (I) гідроксид. Результатом взаємодії є радикальна зміна природи вихідного бурого вугілля, поява в лужно-вугільній композиції пластичності і здатності до формування, зміна характеру розкладання карбоновмісних складових бурого вугілля при термообробці і формуванні скелета вугільного залишку.

**Таблиця 1.24. Вміст функціональних груп у фракціях гумінових кислот бурого вугілля**

Функціональні групи	Вміст функціональних груп, мг-екв/г	
	Розчинна	Нерозчинна
Метоксильні	1,45	0,61
Альдегідні	0,25	0,91
Кетонні	2,58	1,43
Хіноїдні	0,78	1,40

Глибина і ступінь трансформації первинного матеріалу і характеристика утвореної поруватої структури у вугільному залишку залежать від багатьох факторів, основними з яких є попередня підготовка бурого вугілля; кількість введеного калію (I) гідроксиду, умови отримання

лужно-вугільної композиції та її термообробки і відмивання від лужного активатора.

Окремими дослідженнями було підтверджено, що буре вугілля є перспективною сировиною для одержання високоякісних вуглецевих адсорбентів, які за своїми адсорбційними характеристиками і міцністю помітно перевершують промислове АВ на основі торфу і викопного вугілля.

До переваг бурого вугілля, як вихідної сировини у виробництві вуглецевих адсорбентів, слід віднести також можливість його використання у двох промислових технологіях: сірчисто-калієву та змішану активацію з введенням у буре вугілля невеликих кількостей активатора (калію (I) гідроксиду) для надання йому пластичності і здатності до формування з подальшою парогазовою активацією.

При виробництві АВ з бурого вугілля хімічним модифікуванням і змішаними методами активації можна виділити основні стадії, що перераховані в табл. 1.25.

При взаємодії бурого вугілля з розчином калію (I) гідроксиду утворюється лужно-вугільна композиція. Поведінка лужно-вугільної композиції на всіх стадіях переробки відрізняється від розкладання сировини у виробництві адсорбентів сірчисто-калієвою активацією. Це зумовлено фізико-хімічними особливостями бурого вугілля як сировини і різним характером розкладання композицій. Вплив модифікатора (калію (I) гідроксиду) починає проявлятися з моменту його введення у вихідне буре вугілля, яке являє собою складну просторову структуру з великим числом областей ароматичного характеру, високою реакційною здатністю. Наявність гумінових кислот і великої кількості функціональних груп підвищує реакційну здатність матеріалу, в результаті чого буре вугілля активно реагує на обробку лужними реагентами.

**Таблиця 1.25. Основні стадії отримання промислових вуглецевих адсорбентів із бурого вугілля**

Стадії отримання	Лабораторне обладнання	Регульовані параметри при отриманні адсорбентів					
		за хімічним методом		за змішаним методом			
Подрібнення та розмелювання	Дробарка, вібро-або кульовий млин	Дисперсність 5–80 мкм					
Приготування модифікуючих розчинів	Апарат із мішалкою	Співвідношення води і модифікатора (розрахункове)					
Приготування пасти і грануляція	Змішувач-гранулятор шнекового типу	Рецептура паст					
		Буре вугілля	Калій	H <sub>2</sub>	Буре вугілля	Калій	H <sub>2</sub>
		100	8	92	100	22	160
T <sub>гран</sub> =60-80 °C							

**Продовження таблиці 1.25**

Сушіння	Обертова піч	Температура 80-120 °С	
Карбонізація	Обертова піч	Т <sub>карб</sub> =800 °С, швидкість зростання температури 10 град / хв	
Активація	Обертова піч	-	Т=850 °С
		W=30 %	
Знезолування	Іонообмінний фільтр	Спосіб відмивання	
		лужний	кислотний
Додаткова активація	Обертова піч	Т=850 °С, W=5-10 % За необхідності	

Характеристики вугілля, яке можна одержати за цими технологіями, в порівнянні з промисловим вугіллям з торфу і викопним вугіллям, представлені в табл. 1.26.

*Таблиця 1.26. Порівняльні характеристики вуглецевих адсорбентів із бурого вугілля та їх промислових аналогів*

Марка вугілля	d, г/см <sup>3</sup>	Міцність за МВС 8, %	Об'єм пор, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>			S <sub>ме</sub> , м <sup>2</sup> /г	Структурні константи	
			V <sub>ма</sub>	V <sub>ме</sub>	V <sub>мі</sub>		W <sub>0</sub> см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	E <sub>0</sub> , 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

\*кількість введеного гідроксиду калію – не більше 5 %.

Має місце глибоке хімічне модифікування вихідної сировини, що призводить до утворення пластичної гелеподібної системи з високою просторовою рухливістю. Рівномірний розподіл водного активатора за всією масою матеріалу і велика ймовірність утворення сполук, близьких за типом до поверхнево-активних речовин, сприяють отриманню пластичної композиції з достатньою вихідною міцністю, зумовленою дією сил адгезії. Збільшення кількості модифікатора покращує пластичні властивості системи, тому що разом із гуматами в процесі структуроутворення бере участь і луг, що не прореагував із гуміновими кислотами.

Істотний вплив на якість паст мають рецептурні фактори [1]: кількість модифікатора і вологість пасти. Вміст води, що використовується для отримання пластичної композиції, можна визначити за допомогою емпіричного рівняння:

$$\varpi = m_{БВ} + 0,65 \cdot A,$$

де  $\varpi$  – кількість води в лужно–вугільній пасті;  $m_{БВ}$  – маса бурого вугілля;  $A$  – кількість модифікатора на одиницю маси вугілля.

При попередньому висушуванні сирих гранул відбувається видалення води. Спільно перебігають процеси капілярного стиснення і зменшення рідкої фази прошарку, що призводить до усадки системи, і в результаті утворюються міцні гранули. Процес стиснення пластичного матеріалу супроводжується також утворенням первинної транспортної поруватості. Матеріал, у присутності колоїдних частинок гуматів, після сушіння

ще зберігає достатній ступінь просторової рухливості, що проявляється на наступних етапах термообробки.

Технологічна схема виробництва вуглецевих адсорбентів із бурого вугілля, модифікованого калію (I) гідроксидом, в апаратурному відношенні і технологічній частині ідентична виробництву вугілля з торфу методом сірчисто-калієвої активації. У даному розділі подається короткий опис основних стадій виробництва.

Розмелювання бурого вугілля. Попереднє подрібнення проводиться на валковій дробарці до розміру гранул 25 мм. Подальше подрібнення проводиться в молотковій дробарці, після чого буровугільний пил надходить у змішувач для приготування пасти.

Змішування і грануляція. У змішувачі в певному співвідношенні змішуються буре вугілля і розчин активатора. Тривалість перемішування пасти становить 40 хв. Готова паста шнеком вивантажується в пастоприймач, з якого направляється на грануляцію.

Для очищення зворотних лугів від сполук силіцію в змішувач додається кальцію (II) хлорид.

Грануляція пасти проводиться на пресі-грануляторі через фільтри з діаметром отворів 1,5 мм. Відпресовані гранули надходять на термообробку за стадіями: сушіння, карбонізація та активація.

Сушіння гранул проводиться в барабанній обертовій прямооточній сушарці димовими газами до залишкової вологості не більше 5 %. Тривалість проходження гранул по сушарці становить 1 год. Димові газид подаються в завантажувальну головку з температурою не більше 500 °С.

Висушені в сушарці гранули пневмотранспортом направляються в бункер над суміщеною піччю карбонізації-активації. Вона являє собою барабанну обертову протиточну муфельну піч із поділом зон карбонізації та активації, що нагріваються окремими виносними топками. Обігрів печі здійснюється димовими газами. Тривалість проходження гранул по печі становить 6 годин. Зона карбонізації займає першу третину печі. У ній підтримується температура 550–600 °С. У зоні активації підтримується температура 850–900 °С. Температура гранул після охолодження не перевищує 70 °С.

Процес вилуговування і відмивання проводиться за температури 60–70 °С. Для підтримки заданого режиму проміжні ємності забезпечені сорочками.

Сушіння відмитих гранул вугілля здійснюється безпосереднім контактом з обігрівачими димовими газами. Температура газу на вході складає 750 °С, на виході – 180 °С. Тривалість перебування гранул у печі становить не менше 30 хв.

Додаткова активація проводиться в барабанних обертових печах водяною парою. Пара і вугілля рухаються в печі прямооточній, а обігрівальні димові газид відносно них – протиточній. Тривалість проходження гранул піччю становить 1,5 годин, температура обігрівачих газів на вході складає 900 °С, а на виході – 250 °С.

Після розсіювання готове вугілля упаковується в жорсткі герметичні контейнери.

### **1.3.9. Технологія отримання вуглецевих адсорбентів, модифікованих ортофосфорною кислотою, із відходів дерева**

До переваг цього способу отримання вуглецевих сорбентів належать: високі адсорбційні та механічні характеристики одержуваного вугілля; високі дегідратаційні і фосфориляційні властивості фосфорної кислоти, висока термостійкість і мала летучість, що роблять її одним із кращих модифікаторів деревини; доступність відходів деревини, що є постійно відновлюваною сировиною у процесах фотосинтезу.

До недоліків деревної сировини, що обмежують її цільове використання у виробництві АВ без попереднього модифікування, належать її висока первинна поруватість, зумовлена клітинною будовою, наявністю небажаних інгредієнтів (геміцелюлози), що не утворює поруватий карбон, а також невиправдано великі втрати цінних летких складових при термообробці.

Модифікація деревини сприяє усуненню первинної структури деревини (зменшенням кількості макропор), знижує утворення дьогтю та інших смолистих речовин.

В якості модифікатора використовуються сульфатна кислота, ортофосфорна кислота, хлорид цинку, сірчисті солі калію та ін. Найбільш якісним модифікатором є ортофосфорна кислота.

Для модифікування деревної сировини (тирса, тріски, фрезерна стружка тощо) використовується 85 %-ва ортофосфорна кислота. Вибір ортофосфорної кислоти зумовлений такими факторами: високою модифікуючою здатністю за низьких температур і незначним випаровуванням за підвищених; високою розчинністю і стійкістю в дегідратаційних і деконденсаційних умовах; можливістю регенерації звичайною водою у висококонцентрованому стані багатоступінчастою екстракцією у вигляді, придатному для повторного використання без попереднього концентрування.

Підготовка сировини (деревних відходів) складається з просіювання крізь ґратки 40x40 мм та подрібнення в молоткових дробарках. Подальше висушування сировини до вологості  $\leq 5$  % мас. проводиться в барабанній сушарці за температур 100–110 °С.

Обробка ортофосфатною кислотою здійснюється за температури 120–130 °С при масовому співвідношенні модифікатора до сировини 1,5 : 1,0 або 2 : 1. Грануляція проходить крізь фільтри діаметром 1,5–2,0 мм із подальшою термообробкою за температури 160–170 °С.

Екстракція модифікатора проводиться водою з температурою 70–80 °С до залишкового вмісту фосфору нижче 0,1 % мас. Попереднє сушіння гранул відбувається за температури 105–110 °С протягом 30–35 хв.

Під час карбонізації температура в зоні згорання газу підтримуються в діапазоні 550–700 °С, температура на виході продукту з барабана –

500–650 °С, тривалість проходження гранул піччю становить 2–2,5 год, і вихід продукту складає 46–52 %.

**Таблиця 1.27. Характеристики поруватої структури вуглецевих сорбентів із деревної сировини (АДГ), модифікованої ортофосфорною кислотою**

Марка АВ	$\delta$ , г/см <sup>3</sup>	$d$ , г/см <sup>3</sup>	Об'єм пор, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>		Е <sub>0</sub> , кДж/моль	Міцність за МВС-8, %
			W <sub>0</sub>	V <sub>тр</sub>		
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

**Таблиця 1.28. Норми витрати на виробництво 1 т вугілля газового та освітлюючого типу з деревної тирси активацією неорганічними добавками**

Тип вугілля	Витрата					
	деревина, т	електроенергія, кВт·год	водяна пара, т	НСІ, т	Н <sub>2</sub> О, м <sup>3</sup>	ортофосфорна кислота, т
Газове гранульоване	2,9-3,2	1200	9,4	1,2	280	0,4-0,7
Освітлююче	3,0-3,2	300	10,0	1,2	250	1,4-1,8

Активация проводиться в шахтній печі до ступеня випалу ~30 % і супроводжується зменшенням уявної густини від 0,99–1,07 г/см<sup>3</sup> до 0,76–0,78 г/см<sup>3</sup>, що призводить до отримання вуглецевих адсорбентів із розвиненим об'ємом адсорбуючої поруватості в межах від 0,33 до 0,40 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>. Далі відбувається упаковка та формування партій готового продукту.

Характеристики готового продукту наведено в табл. 1.27. В табл. 1.28 представлено середні норми витрат на виробництво 1 т вугілля газового і освітлюючого типу з деревної тирси, що отримані активацією ортофосфатною кислотою.

### Питання та завдання для самоконтролю

1. Що таке активне вугілля?
2. Проаналізуйте внутрішню структуру активного вугілля, опишіть її особливості.
3. Які методи синтезу активного вугілля вам відомі?
4. Що використовують як сировину для отримання активного вугілля?
5. Проаналізуйте способи модифікування активного вугілля.
6. Поняття сумарного об'єму пор та граничного об'єму адсорбційного простору, методи їх визначення в лабораторних умовах.
7. Чим характеризується і як виражається поруватість активного вугілля?
8. Якими методами можна визначити уявну та істинну густину поруватого тіла?
9. Що називають рівноважною статичною активністю адсорбенту? Від чого вона залежить?
10. Яка різниця між сумарним об'ємом пор, максимальним адсорбованим

об'ємом, об'ємом адсорбційного простору та об'ємом поруватого простору? Які одиниці виміру мають ці величини?

11. Назвіть різновиди пор, що присутні в активному вугіллі, їх розміри та частку від загального об'єму пор.
12. У яких процесах порувата структура активного вугілля відіграє вирішальну роль? Поясніть чому.
13. Перерахуйте та розкрийте суть методів вимірювання поруватості твердих тіл.
14. Чим визначається характер поруватості активного вугілля?
15. Які величини питомої площі поверхні має активне вугілля?
16. Яка частка питомої площі поверхні активного вугілля припадає на кожен різновид пор?
17. Якими видами пор забезпечується основна поверхня частинок активного вугілля? Чому?
18. Які розміри у мікро-, мезо- та макропор?
19. На поверхні яких пор відбувається майже вся адсорбція?

## РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЯ МІНЕРАЛЬНИХ ПІГМЕНТІВ

### 2.1. Мінеральні пігменти та їх основні властивості

#### 2.1.1. Класифікація та призначення мінеральних пігментів

Пігментами називають кольорові дисперсні речовини, нерозчинні в дисперсійних середовищах, які здатні утворювати з плівкоутворюючими речовинами захисні та/або декоративні покриття. Пігменти поділяються на неорганічні та органічні.

Неорганічні пігменти використовують у багатьох галузях техніки; при цьому вони виконують різноманітні функції на відміну від органічних пігментів, які призначені тільки для надання матеріалам певного кольору.

В основу класифікації неорганічних пігментів покладено дві ознаки: *за хімічним складом та за кольором*. За хімічним складом вони поділяються на солі, елементи та оксиди металів. За кольором пігменти поділяються на дві основні групи: ахроматичні та хроматичні (табл. 2.1) [24].

Таблиця 2.1. Класифікація пігментів

Ахроматичні пігменти		
Білі пігменти	Титанові білила	TiO <sub>2</sub>
	Цинкові білила	ZnO
	Свинцеві білила	2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>
Чорні пігменти	Сажа	C
	Ферумоксидні	FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Сірі пігменти	Металевий пил	Al, Zn
Хроматичні пігменти		
Жовті, помаранчеві, червоні	Крона	Хромати Pb, Zn
	Ферумоксидні	FeOOH, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Зелені, сині, фіолетові	Хромові	Cr <sup>3+</sup>
	Кобальтові	Шпінелі, змішані солі, прості солі
	Мідні	Сполуки оксидів Cu
	Марганцеві	MnO <sub>x</sub>

До ахроматичних відносять білі, чорні та сірі пігменти, до хроматичних – усі кольорові. Останні поділяються на дві великі групи: на такі, що мають власний кольоровий тон у *довгохвильовій* частині видимого спектра, та на такі, що мають власний кольоровий тон у *короткохвильовій* частині видимого спектра.

Окрім загального декоративного призначення мінеральних пігментів, вони можуть мати й цільові призначення, а саме: пігменти для термочутливих, люмінесцентних, не обростаючих, антикорозійних фарб тощо.

### 2.1.2. Галузі застосування мінеральних пігментів

Лакофарбові покриття мають велике значення в машинобудуванні та будівництві [25]. Лакофарбові покриття слід розглядати як невід'ємну складову частину кожної машини та кожної споруди.

Із загальної суми витрат на фарбування (включаючи підготовку поверхні) в промисловості та будівництві не менше 70 % припадає на частку витрат, пов'язаних із нанесенням покриття, і більше 30 % – на частку вартості самих лакофарбових матеріалів. У складі самої фарби найбільш дорогою частиною є плівкоутворююча речовина. На частку пігменту припадає не більше 30 % вартості фарби. Таким чином, витрати на придбання пігменту становлять менше 10 % від загальної вартості фарбування. Крім того, властивості пігменту значною мірою визначають термін служби лакофарбового покриття. Нерідко заміна менш стійкого пігменту більш стійким дозволяє продовжити термін служби покриття у 2–3 рази. Тому властивості пігмента мають вирішальний вплив на економіку лакофарбової промисловості, і навіть складні й дорогі способи виготовлення пігментів виявляються економічно доцільними, якщо вони помітно підвищують термін служби покриття.

Лакофарбова промисловість випускає фарби різних кольорів і відтінків, але найбільш поширені покриття світлих відтінків: блакитні, бежеві, рожеві, світло-зелені і т.п. Такі фарби виготовляють із суміші пігментів, причому до 80 % цієї суміші припадає на частку білих пігментів, зокрема, титану (IV) оксиду (титанових білил).

У промисловості титанові білила використовують для виготовлення лакофарбової продукції з поліпшеними властивостями, що захищає пофарбовані поверхні від дії ультрафіолету, старіння і пожовтіння плівки. Також їх додають у вироби з пластику (віконні конструкції, деталі меблів, побутової техніки та автомобілів), що, окрім надання високої інтенсивності білого кольору, підвищує їх опір до негативних впливів.

У виробництві кераміки, скла та гуми титану (IV) оксид нерідко використовують як каталізатор хімічних реакцій або інертного базового матеріалу, що дозволяє експлуатувати продукцію з них в умовах підвищених температур. Цією ж добавкою підвищують стійкість до вицвітання типографської фарби, матують скручені волокна при виготовленні синтетичних тканин, поліпшують структуру паперової пульпи з її відбілюванням у паперово-картонній промисловості. Відомий також позитивний вплив титану (IV) оксиду, спрямований на захист деревини від радіації сонячних променів, очищення повітря та підвищення ефективності зварювальних флюсів.

Для задоволення широкого споживчого попиту виробництво титану (IV) оксиду як пігментного барвника можливе у вигляді декількох різних фракцій, адаптованих для конкретної сфери застосування, від якої залежать розмір і форма кристалів, і вид обробки їх поверхні (органічна або неорганічна).

Окрім того, речовини еталонної чистоти до 99,99 %, що отримуються в процесі термічного гідролізу, використовують для виготовлення максимально прозорого скла, застосовуються в радіоелектроніці, волоконній оптиці, медицині і п'єзокераміці. Найбільшого розповсюдження чистий титану (IV) оксид отримав у косметиці, харчовій промисловості та фармацевтиці. В останньому виробництві він додається як пігмент, що додає медикаментам білизну і забезпечує покриття оболонок пігулок. У косметиці речовина  $TiO_2$  застосовується як засіб захисту від ультрафіолету, що вважається одним із кращих для нейтралізації УФ-променів при виготовленні сонцезахисних кремів, як білий пігмент або наповнювач у декоративних косметичних засобах (пудра, губна помада, тіні для повік), антиперспірантах, милах і зубних пастах. Використання  $TiO_2$  у харчовій промисловості (харчова добавка E171) зумовлено його здатністю надавати певних властивостей певним продуктам, наприклад, захист пластиком упаковкам від вицвітання та ультрафіолетового випромінювання. Це особливо актуально при виробництві порошкоподібних продуктів, напівфабрикатів швидкого приготування, сухого молока і т.п.

Зростаюча тенденція використання дорожніх, покрівельних, оздоблювальних та інших будівельних матеріалів, а також бажання отримати різнокольорові вироби зумовлюють необхідність використання пігментів і пігментних паст, для фарбування бетону та гіпсу при виготовленні кольорових гіпсових і кольорових бетонних виробів. Кольоровий бетон може бути отриманий фарбуванням поверхні після затвердіння або безпосереднім розмішуванням пігментів у розчині або бетоні. Застосування пігменту в масі більш поширене, тому що колір стає складовим бетону або розчину, і не вимагає операцій відновлення в часі. Для фарбування будівельних матеріалів використовуються, в основному, ферумовмісні пігменти.

За допомогою ферумоксидних пігментів виготовляється кольорова тротуарна плитка, цементна черепиця, полімер-піщана черепиця, кольорові бетонні паркани, кольорові бетонні пам'ятники, штучний камінь з бетону, гіпсу та інші можливі кольорові вироби з бетону і гіпсу. Ферумоксидні пігменти та інші пігменти, що використовуються для фарбування бетону та полімер-піщаних виробів, повинні бути стійкими у лужному середовищі, світлостійкими і стійкими до природних умов; також повинні бути нерозчинними у воді і легко просіюватися між дрібнодисперсними частинками цементу.

### **2.1.3. Основні пігментні властивості**

Неорганічні сорбенти являють собою, як правило, нерозчинні у воді та інших органічних рідинах солі або оксиди. При виготовленні пігментів ставиться задача одержання речовин, що володіють певним набором специфічних пігментних характеристик (колір, дисперсність, білизна, змочуваність та інші).

Наявність домішок у кінцевому складі пігментів є цілком допустимим, якщо вони не погіршують експлуатаційні властивості

пігментів. При цьому, знання тільки хімічного складу пігменту не дає повної інформації про його властивості. В залежності від кристалічної структури, яка визначається умовами кристалізації та існування кристалу, одні й ті ж хімічні речовини можуть мати різні кристалічні ґратки, а тому відрізнятися за кольором, твердістю, показником заломлення, густиною і, відповідно, за пігментними властивостями – інтенсивністю, світлостійкістю, та ін.

Природні та синтетичні неорганічні пігменти є кристалічними речовинами, особливістю яких є наявність дальнього порядку (просторова періодичність) в розташуванні структурних елементів твердого тіла. При формуванні кристалів у звичайних умовах, особливо кристалів технічної продукції, строга періодичність у розташуванні структурних елементів дещо порушується, що проявляється у виникненні дефектів структури, що також впливає на властивості пігментів.

Кристалічна структура визначає не тільки пігментні властивості, але й їх фізико-механічні характеристики, а саме, твердість, крихкість, міцність. У свою чергу ці показники впливають на умови подрібнення, диспергування, абразивність.

Будова поверхні в більшості випадків відрізняється від середнього складу частинок за рахунок впливу атмосфери, або в результаті цілеспрямованого модифікування пігментів. Хімічна будова поверхні пігментних частинок визначає їх колоїдно-хімічну поведінку в барвистих системах (диспергування), адсорбційну здатність, колір тощо. Тому пігментні властивості залежать не тільки від хімічного складу, але й від способу їх отримання, наступної обробки (модифікування), а також умов зберігання.

Під модифікуванням поверхні розуміють осадження на поверхню частинок адсорбційних шарів або тонкошарових фаз інших речовин, що відрізняються від самої речовини пігменту, для покращення пігментних характеристик. Розрізняють адсорбційне та хімічне модифікування. При адсорбційному модифікуванні пігментів на їх поверхні створюються моношари поверхнево-активних речовин для покращення змочуваності малополярними плівкоутворюючими агентами. Для хімічного модифікування зазвичай застосовуються силіційорганічні сполуки і, як результат, відбувається гідрофобізація поверхні.

Характерна відмінність мінеральних пігментів полягає в тому, що їх хімічний склад не визначає однозначно якісних показників. Вирішальну роль у властивостях відіграє кристалічна структура і дисперсний склад пігментів. Тому, для забезпечення сталості декоративних і захисних властивостей штучних мінеральних пігментів, необхідно синтезувати їх в умовах керованої кристалізації.

До основних властивостей пігментів відносять:

1. Покриваючу здатність;
2. Інтенсивність;
3. Маслоємність та змочуваність;
4. Світлостійкість;
5. Хімічну стійкість;

6. Дисперсність;
7. Форму частинок.

*Покриваюча здатність* – це здатність фарби при рівномірному її нанесенні робити колір поверхні невидимим. Для досягнення максимальної покриваючої здатності, розмір часток пігменту не повинен бути менше половини довжини хвилі видимої частини спектру, тобто в залежності від кольору, оптимальний розмір часток повинен становити 0,2–0,6 мкм. Нижня межа відноситься до білих і синіх, верхня – до червоних пігментів.

*Інтенсивністю (або фарбуючою здатністю)* називається здатність пігменту передавати свій колір іншим пігментам при їх змішуванні. Інтенсивність пігменту зростає з ростом ступеня дисперсності, винятком є пігменти, розмір частинок яких нижче 0,5 мкм, що може спричинити зниження інтенсивності їх забарвлення в результаті того, що в ядрі знаходяться частинки непрореагованого матеріалу.

*Маслоємність* – це кількість масла, яку необхідно додати до 100 г пігменту, щоб утворилась пластична маса – паста. Маслоємність залежить від змочуваності пігментів.

Під *світлостійкістю* розуміють здатність пігментів під дією світла зберігати постійність оптичних характеристик та складу.

Зростання *ступеня дисперсності*, а отже, і питомої поверхні зумовлює збільшення маслоємності (вологоємності) пігменту, а для деяких пігментів, що відрізняються фотохімічною активністю (що призводить до руйнування плівкоутворювача при опроміненні покриття видимим і ультрафіолетовим світлом), знижує термін служби покриття. Виходячи з цього, мета синтезу пігментів – отримання часток не мінімального, а оптимального розміру. Наприклад, для титану (IV) оксиду рутильної форми оптимальний розмір часток 0,2 мкм; для анатазної форми ця величина дещо більша, порядку 0,3 мкм; для пігментів-наповнювачів, для яких покривальна здатність є несуттєвим показником, а важливим є лише їх вплив на реологічні властивості фарб і маслоємність (вологоємність), ця величина зростає до 1–3 мкм; для слюди, надмірне подрібнення якої призводить до втрати пластинчастості, а з нею і блиску, до 5 мкм і більше і т.д.

Велике значення для зміцнення плівки має також *форма частинок* пігментів. Частинки голчастої або волокнистої форми (наприклад, цинкові білила, мікроазбест) ніби армують плівку, поліпшуючи цим її стійкість до атмосферних умов. Ще більш сприятливо впливає луската форма частинок, притаманна, наприклад, алюмінієвій пудрі. Лусочки спливають у шарі фарби, перекриваючи одна одну, подібно черепиці в покрівлі, і утворюють при цьому водо- і світлонепроникний панцир.

Форма частинок пігменту залежить від умов його отримання та обробки. Вплив форми частинок пігментів на властивості лакофарбового матеріалу часто виявляється значним, хоча і не визначеним кількісно.

Форма частинок спричиняє зміну плинності та кольору лакофарбового матеріалу.

Постійність умов кристалізації, що забезпечує задану кристалічну форму і розмір часток, досягається в результаті підтримки сталості концентрацій, температур, кількості і властивостей вихідних зародків, незалежно від того, перебігає синтез у рідкій або в газовій фазі. Інтенсивний масообмін – одна з важливих умов, що полегшують регулювання утворення нових центрів кристалізації при синтезі без зародків.

Важливо забезпечити досконалість форми кристалів; у пігментів голчастої форми (наприклад, цинкові білила) при отриманні дефектних кристалів підвищується фотохімічна активність у точках зламу кристалів і тим самим знижується атмосферна стійкість лакофарбового покриття. У цих випадках додаткова витримка при оптимальному для формування кристалів температурному режимі підвищує якість пігменту.

З точки зору керованої кристалізації, зрозумілою є доцільність процесу періодичного приготування зародків при осадженні, наприклад, метатитанової кислоти в процесі гідролізу, а також у виробництві жовтих ферумоксидних пігментів. Розмір часток зародків має бути приблизно на порядок меншим, ніж розмір часток пігменту. З позицій керованої кристалізації слід оцінювати умови підвищення якості жовтих ферумоксидних пігментів, що одержуються окисненням металевого феруму повітрям у розчині залізного купоросу. Це можливо за рахунок регулювання росту кристалів гетиту ( $\text{FeOOH}$ ). Лімітуючим фактором у цьому процесі є не питома поверхня металевого феруму, яка в реальних промислових умовах у багато разів перевищує необхідну, а швидкість поглинання кисню розчином залізного купоросу.

Аналогічними теоретичними передумовами слід керуватись при виборі способу виробництва червоних ферумоксидних пігментів високої якості. З великої кількості промислових способів, пігмент, «неперевершений за м'якістю і яскравістю», утворюється тільки за методом, аналогічним методу виробництва жовтих ферумоксидних пігментів і відрізняється тільки способом приготування зародків (замість жовтих зародків гетиту в реактор вводяться червоні зародки феруму оксиду).

Забезпечити постійні умови формування кристалів червоних ферумоксидних пігментів, наприклад, при прожарюванні залізного купоросу в обертових печах, досить важко, тому якість пігменту, отриманого таким способом, нижча. Можливо, що випалювання в киплячому шарі, що забезпечує задовільні умови тепло- і масообміну та допускає дотримання сталості температур у межах  $\pm 10$  град, дозволить поліпшити якісні показники пігменту. Це підвищить техніко-економічну доцільність процесу, оскільки продукт синтезу з рідкої фази значно дорожчий, ніж продукт прожарювання залізного купоросу.

Спалювання пари титану (IV) хлориду в киплячому шарі покращує якість титану (IV) оксиду рутильної форми. Це пояснюється тим, що за будь-якої реакції утворення титану (IV) оксиду насамперед виходить анатаз, який,

за відсутності стабілізаторів, перекристалізують у рутил. Ефективний масообмін і сталість температури під час проведення випалювання в киплячому шарі дозволяють забезпечити високий вміст частинок оптимального розміру.

Відбілююча здатність (в умовних одиницях) титану (IV) оксиду рутильної форми, отриманої хлоридним способом, досягає 2000, тоді як за сульфатним методом вона становить максимум 1850.

Регулювати процес формування частинок титану (IV) оксиду під час прожарювання метатитанової кислоти можна введенням у рецептуру додаткових компонентів. Наприклад, наявність в титановому концентраті до 0,15 %  $P_2O_5$  сприятливо впливає на процес, оскільки тривалентний аніон стабілізує анатаз, затримує перебудову його кристалічної ґратки в рутильну і, отже, гальмує ріст кристалів рутилу в процесі перекристалізації.

Таким чином, кожен новий спосіб синтезу високоякісного пігменту необхідно оцінювати з точки зору виконання вимог керованої кристалізації.

Повнота змочування пігменту при його перетині з більшістю плівкоутворюючих речовин (масляних, алкідних) досягається швидше, якщо поверхня частинок пігменту до них ліофільна (гідрофобна). Широке застосування водоемульсійних фарб вимагає випуску пігментів із гідрофільною поверхнею частинок.

Деякі пігменти, наприклад, титану (IV) оксид рутильної форми, червоні ферумоксидні пігменти, отримані випалом, відрізняються абразивністю. Для усунення цього недоліку більшість пігментів піддають поверхневій обробці, в процесі якої на частинки пігменту наноситься оболонка з кремнезему, гідроксиду алюмінію та інших мінеральних або органічних речовин. Рецептура компонентів оболонки залежить від призначення даної марки пігменту.

У діючих стандартах і технічних умовах на пігменти не нормується їх фотохімічна активність. Однак для таких споживачів оксиду титану і цинкових білил, як лакофарбова промисловість, цей показник має особливо велике значення, оскільки побічно, але досить надійно характеризує атмосферну стійкість лакофарбового покриття.

Отримання кристалів оптимальної форми і розмірів та нанесення на їх поверхню оболонок покращує інші властивості пігментів: *покриваючу здатність, маслоємність, здатність до перетирання.*

## **2.2. Сировинна база**

### **2.2.1. Білі пігменти на основі титаноксидних сполук**

У природі відомо більше 110 мінералів, що містять титан [25]. Промислове значення мають ільменіт, арізона, рутил, перовскіт, сфен, титаномagnetит.

*Арізоніт.*  $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$  має забарвлення від темного до сіро-сталевого. Деякі фахівці вважають, що це суміш ільменіту, гематиту і рутилу з анатазом.

*Рутил.*  $\text{TiO}_2$ , червоно-коричневого кольору з різними відтінками до жовтуватого, світло-бурого. Вміст  $\text{TiO}_2$  коливається від 94 до 98 %.

Найбільші родовища природного рутилу знаходяться в Австралії. Рутиловий концентрат містить близько 95 %  $\text{TiO}_2$  і є найкращою сировиною для виробництва титану (IV) хлориду. Рутилові піски вже за вмісту  $0,2 \text{ кг/м}^3$  рутилу є цінною сировиною. Рутил часто зустрічається спільно з цирконом, ізоморфним із ним.

*Перовскіт.*  $\text{CaTiO}_3$  – світло-жовтого, червоно-бурого, бузково-чорного кольору та ін. Вміст  $\text{TiO}_2$  в руді досягає 15 %, а в концентраті – до 50 %. Крім титану (IV) оксиду, перовскіт містить рідкоземельні елементи, тантал і ніобій. Нижче наведено приблизний склад перовскітового концентрату (табл. 2.2). Зустрічаються також концентрати з нижчим вмістом  $\text{TiO}_2$  (менше 40 %), до складу яких входить 1–1,5 %  $\text{FeO}$ , 2,5–3 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1–1,5 %  $\text{MgO}$ , ~0,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При розкладанні перовскітового концентрату сульфатною кислотою в розчин переходять сполуки титану. Однак цінні домішки ніобію, танталу і рідкісноземельних елементів при цьому втрачаються.

Таблиця 2.2. Склад перовскітового концентрату

Речовина	Вміст, %
$\text{TiO}_2$	45
$\text{CaO}$	45
$\text{SiO}_2$	5
Рідкісноземельні елементи	1,8
Оксиди ніобію і танталу	0,8

Комплексна хімічна переробка перовскітового концентрату сульфатнокислотним методом із вилученням усіх цінних компонентів ускладнює схему виробництва, значно збільшує капітальні витрати. Вона настільки збільшує витрату сульфатної кислоти, що використання перовскіту як сировини для виробництва титану (IV) оксиду стає малоперспективним.

Великий інтерес представляють методи обробки перовскіту хлоридною кислотою, які, однак, ще не вийшли зі стадії лабораторних випробувань.

За наявності необмежених запасів ільменітового концентрату перовскіт можна використовувати, головним чином, як сировину для отримання рідкісноземельних елементів (танталу та ніобію) водночас із вилученням титану (IV) оксиду. При цьому металургійні прийоми обробки перовскіту можуть виявитися більш ефективними в техніко-економічному відношенні, ніж хімічні.

*Сфен.*  $\text{CaTiSiO}_5$  – сірого, бурого, жовтого, зеленого, рожево-червоного, білого кольору. Мінерал сфен ( $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ) містить 40,8 %  $\text{TiO}_2$ . Як і перовскіт, сфен зустрічається на Кольському півострові. Його родовища зазвичай супроводжують родовища хібінських апатитів. У сфеновому концентраті міститься до 30 %  $\text{TiO}_2$ .

*Ільменіт.*  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{MnO}$  або титанистий залізняк темного кольору. Ільменіт має змінний склад від  $\text{FeTiO}_3$  ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  – кричтоніт) до  $\text{MgTiO}_3$  ( $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$  – гейкіліт) і  $\text{MnTiO}_3$  ( $\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$  – пірофаніт). Він може містити незначну кількість  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Зазвичай склад ільменіту близький до кричтоніту ( $\text{FeTiO}_3$ ). Ільменітовий концентрат є найкращою сировиною для виробництва титану (IV) оксиду сульфатним способом.

Ільменіт характеризується змінним співвідношенням оксидів двовалентного феруму до оксидів тривалентного феруму. Для умовно незмінених ільменітових концентратів таке співвідношення ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) може бути більше шести, для малозмінених – менше трьох, для сильнозмінених – менше одиниці.

Вміст двовалентного феруму в ільменіті зменшується в міру його окиснення до тривалентного феруму і вивітрювання останнього, що призводить до збільшення вмісту титану (IV) оксиду і до зміни властивостей ільменіту. Високий вміст оксидів титану в ільменіті ускладнює його розкладання сульфатною кислотою.

Відомо, що чистий титану (IV) оксид розкладається в киплячій концентрованій сульфатній кислоті. Чим більше оксиду титану в ільменіті, тим він менш придатний для сульфатного способу виробництва оксиду титану в «м'яких» умовах, тим більш «жорсткий» режим розкладання потрібен для таких ільменітів, тобто вища концентрація сульфатної кислоти і вища температура.

У табл. 2.3 і 2.4 представлені дані хімічного складу ільменітових концентратів різних родовищ і титановмістних шлаків різних постачальників. Згідно з наведеним даним, вимогам щодо відношення  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  відповідають незмінені або малозмінені ільменітові концентрати України: Букинський, Лівобережний (Житомирська обл.) та інші.

Маючи незмінений концентрат ільменіту, що добре розкладається сульфатною кислотою з розчинів, а також добре фільтрується, не завжди можна отримати титану (IV) оксид високої якості. Причиною цього є наявність в ільменітовому концентраті домішок хромофорів<sup>1</sup> (хрому, ванадію, міді, нікелю, а також фосфору).

---

<sup>1</sup> Групи йонів, що зумовлюють хроматичне забарвлення.

Таблиця 2.3. Родовища України [24]

Склад	Вміст, %							
	Междуреченський (Житомирська обл.)	Очеретянське (Житомирська обл.)	Паромовское (Житомирська обл.)	Стремигородське (Житомирська обл.)			Тарасівське (Житомирська обл.)	Торчинське (Житомирська обл.)
TiO <sub>2</sub>	54–62	52,85	54,6	53,1	45,2	47,5	61,04	48–51
FeO	12–25	26,6	25,7	33,6	40	42,4	0,07	31–41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12–24	12,82	16,6	10,2	3	3,2	26,51	3–15
MoO	0,13–1,0	1,12	1	0,87	2,7	2,38	0,68	0,64–1,27
CaO	0,14–0,51	0,46	0,24	0,28	0,23	0,17	0,28	0,1–0,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5–1,7	0,85	0,13	0,46	0,33	0,7	2,1	0,16–1,35
SiO <sub>2</sub>	0,9–2,0	0,54	0,44	0,43	4,1	3,5	1,52	0,8–1,81
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02–0,03	0,02	0,033	0,05	0,05	0,055	2,03	0,01–0,02
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2–0,3	0,24	0,34	0,26	0,2	0,19	0,12	0,18–0,38
MnO	0,4–0,5	0,5	0,4	0,53	0,1	0,87	0,71	0,32–0,51
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05–0,1	0,04	0,085	0,1	0,16	0,1	0,19	0,06–0,11
TiO <sub>2</sub>	66,3–67,87	49,91– 47,66	65,95–53,5	59,8–55,0			6,23	50,06–57,02
FeO	16,73	33,84– 33,75	1,97–33,3	3,5–17,2			5,67	38,05–14,72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,24	9,6– 10,97	25,03–9,5	32,5–24,3			24,39	9,12–24,3
MoO	0,7	1,18– 1,21	0,56–0,95	0,65–1,2			1,04	0,72–0,80
CaO	0,62	0,54– 0,62	0,5–0,06	0,25–0,2			0,5	0,06–0,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	1,34– 1,26	0,6–0,77	0,39–0,2			0,44	1,28–0,36
SiO <sub>2</sub>	1,23	1,29–1,31	0,81–1,1	1,05–0,57			0,58	0,72–0,59
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,273	0,03–0,03	0,05–0,04	0,042–0,037			0,075	0,02–0,03
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,082	0,25–0,25	0,33–0,11	0,21–0,37			-	0,12–0,26
MnO	0,8	1,74–1,87	0,23–0,9	0,45–0,75			0,52	0,37–0,44
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,092	0,08–0,09	0,27	0,21–0,1			0,23	0,06–0,15

За тривалого вивітрювання руди, за рахунок переходу двовалентного феруму в тривалентний і його виносу, відбувається збагачення ільменіту титаном (так звана лейкоксенізація). Вміст TiO<sub>2</sub> в таких ільменітах досягає 60–65 % і більше.

Ільменітові концентрати різних українських родовищ містять 50–60 % титану (IV) оксиду. Деякі з них слабо лейкоксенізовані і представляють

вийняtkово цінну сировину для виробництва пігментного оксиду титану сульфатним способом. Слід зазначити, що знання хімічного складу титанових концентратів, без безпосереднього вивчення можливості їх розкладання сульфатною кислотою, є недостатнім для оцінювання якості цієї сировини.

Залежно від складу, властивостей і конкретних економічних умов титановий концентрат можна розкласти сульфатною кислотою, хлорувати, піддавати електричному плавленню або іншим методам обробки для підвищення в ньому вмісту титану (IV) оксиду і ступеня розкладання його сульфатною кислотою.

*Високовідсоткові шлаки.* У нашій країні був організований випуск шлаків, що містять 80–85 %  $\text{TiO}_2$ . У міру збільшення вмісту  $\text{TiO}_2$  у шлаках істотно зростає питома витрата електроенергії при плавленні й ускладнюється розкладання шлаків сульфатною кислотою. Для переробки шлаків хлоруванням потрібен більш високий вміст  $\text{TiO}_2$ .

Таблиця 2.4. Хімічний склад титановмістних шлаків

Хімічний склад, %	Норвегія	Канада	Вільногірське родовище ільменіту (Україна)	Запорізькі титанвмісні шлаки, (Україна)
$\text{TiO}_2$	73	77,6	83-90	62–72
$\text{TiO}_2$ нерозч.	-	1,53	-	0,27–0,35
$\text{Ti}_2\text{O}_3$	2,0	14,7	2233	-
Fe заг.	11	5	535	10,35–18,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	07	3,1	1,64–1,98	0,76–3,6
$\text{SiO}_2$	3,89	2,78	2–2,25	2,84–4,15
$\text{P}_2\text{O}_5$	сліди	-	0,004–0,006	сліди
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,104	0,46	0,33–0,36	0,02–1,03
$\text{MnO}$	0,37	1,26	1,14–1,19	0,9–1,0
$\text{V}_2\text{O}_5$	0,21	0,59	0,2	0,08–0,27
$\text{CaO}$	2,31	0,5	-	2,8–5,6
$\text{MgO}$	2,03	5,2	0,32–0,45	0,26–0,4
Fe мет.	0,45	531	0,68–1,44	-

Встановлено, що в розплаві шлаку міститься сполука  $(\text{Mg,Fe})\text{O}\cdot 2\text{TiO}_2$ , в якій розчинені титану (IV) оксид і нижчі оксиди титану. При охолодженні шлаку і окисненні нижчих оксидів під впливом кисню повітря із розчину кристалізується титану (IV) оксид. Якщо кристалізація відбувається за низької температури, то титану (IV) оксид утворюється у формі анатазу, що не встигає перекристалізуватись у рутил, і тому легко розчиняється в сульфатній кислоті. Якщо кристалізація відбувається за високої температури, то утворюється рутил, нерозчинний у сульфатній кислоті.

Значне спрощення схеми виробництва при вмісті у ферум-титановій сировині не більше 15 % Fe (від маси  $\text{TiO}_2$ ) і зниження витрати сульфатної

кислоти роблять застосування високовідсоткових шлаків для виробництва титану (IV) оксиду досить перспективним.

Шлаки вигідно застосовувати для виробництва титану (IV) оксиду сульфатнокислотним методом, навіть якщо вартість тоно-відсотку титану (IV) оксиду в них у 1,7 рази перевищує вартість тоно-відсотку ільменітового концентрату, що містить 45–50 %  $\text{TiO}_2$ .

*Домішки в ільменітовому концентраті й титанвмістних шлаках.* Для виробництва пігментного оксиду титану сульфатним способом використовуються ільменітові концентрати, до складу яких входять:

- ільменіт;
- $\text{SiO}_2$  у вигляді піску;
- лейкоксен;
- піроксен та інші руди.

Крім домішок різних руд, в ільменітовому концентраті зустрічаються всі оксиди рідкісних і розсіяних елементів, таких як гафній, скандій, ніобій, цирконій, ванадій, значна кількість оксидів фосфору, хрому, алюмінію та інші. Для пігментної промисловості особливе значення мають ті домішки, які негативно впливають на пігментні властивості й, особливо, на білизну готового продукту.

Всі постачальники титановмісної сировини (ільменітовий концентрат, титановмісні шлаки) вказують у хімічному складі такі оксиди:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ . Розглянемо кожен із них окремо:

$\text{TiO}_2$  – після ретельного відмивання від домішок і обробки відповідно технологічному регламенту – це пігмент білого кольору, дрібнодисперсний, стійка сполука.

$\text{FeO}$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – навіть у незначній кількості надають пігменту червонуватий, кремовий відтінок.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  – у великих кількостях ускладнює очищення розчинів, збільшує їх в'язкість, але його використовують для поліпшення пігментних властивостей у вигляді гідроксиду алюмінію.

$\text{CaO}$  – велика кількість у готовому продукті збільшує вміст водорозчинних солей за рахунок часткового розчинення. Викликає великі труднощі при обробці руди сульфатною кислотою. Прискорює реакцію утворення гіпсу, погіршує фільтрацію.

$\text{SiO}_2$  у вигляді піску – це баласт. Збільшує кількість шламу. Якщо ж  $\text{SiO}_2$  знаходиться у складі мінералу, то після обробки мінералу сульфатною кислотою і розчинення сульфатнокислотних солей водою,  $\text{SiO}_2$  залишається ув вигляді домішки, що важко відфільтровується.

Оксиди хрому:  $\text{CrO}$  – оксид чорного кольору,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – оксид темно-зеленого кольору,  $\text{CrO}_2$  – оксид чорного кольору,  $\text{CrO}_3$  – оксид темно-червоного кольору. Як показує практика, хром, наявний у метатитановій кислоті (МТК), важко видалити, а його присутність у кількості  $1,5 \cdot 10^{-6}$  г у перерахунку на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на 100 г  $\text{TiO}_2$ , дає помітне для очей коричнево-жовте забарвлення.

$P_2O_5$  – гальмує перехід анатазної форми МТК в рутильну. При прожарюванні МТК утворює в печі фосфати феруму/титану білого кольору. У випадку, коли в розчинах незначна кількість  $P_2O_5$  і загартовування відбувається дуже швидко, наприклад, при переробці шлакових розчинів,  $P_2O_5$  вводять на стадії сольової обробки для гальмування процесу переходу анатазу в рутит, щоб не піддавати продукт надмірному прожарюванню.

$V_2O_5$ . Існують кілька оксидів ванадію: монооксид чорного кольору (VO), триоксид ( $V_2O_3$ ), двооксид ( $VO_2$ ) і п'ятиоксид ( $V_2O_5$ ). Найбільш стійка сполука –  $V_2O_5$  – аморфна, червоного кольору, іноді оранжево-жовтого. Червоний колір – за температур 650–690 °С; за високої концентрації сульфатної кислоти (>75 %) утворюється сполука  $V_2O_5 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ , що переходить у  $V_2O_5 \cdot H_2O$  колоїдного типу червоно-коричневого кольору. Всі інші оксиди ванадію утворюють з кислотами і лугами нестійкі сполуки, що окиснюються на повітрі.

$MnO$  – домішки марганцю небажані. Присутні такі оксиди мангану: закис ( $MnO$ ) – сіро-зелений, закис-окис ( $Mn_3O_4$ ) – чорно-коричневий, окис ( $Mn_2O_3$ ) – бурий, мангану (IV) оксид – ( $MnO_2$ ) – чорний. Солі:  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$  – рожеві,  $Mn_2(SO_4)_3$  – зелені,  $Mn(SO_4)_2$  – коричневі. Наявність мангану в готовому продукті в кількості  $3 \cdot 10^{-5}$  г на 100 г  $TiO_2$  в перерахунку на  $MnO$  надають пігменту сірий колір.

$MgO$  – оксид магнію, порошок білого кольору. Чистий оксид магнію є еталоном білизни.

Sc (скандій) – його велика частина застосовується разом із гідролізною сульфатною кислотою. Якщо ж скандій частково залишається в продукті, то при прожарюванні МТК утворюється оксид скандію – порошок білого кольору.

Zr (цирконій) і Hf (гафній) – елементи-супутники титану. Після прожарювання в печах, ці сполуки утворюють оксиди типу  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  – хімічно малоактивний, білого кольору. Сполуки цирконію поведуться аналогічно сполукам титану.

Nb (ніобій). Найбільш стійка сполука –  $Nb_2O_5$  білого кольору. За високої температури жовтіє, але при охолодженні колір відновлюється.

При підборі сировини для виробництва титану (IV) оксиду пігментного, необхідно враховувати наявність у ньому домішок, які можуть негативно вплинути на білизну готового продукту.

У титанвмісних шлаках немає сполук тривалентного феруму, фосфору, проте наявність таких хромофорів, як хром і ванадій впливають на якість готового продукту, як і в ільменітових концентратах. Основна перевага використання титановмісних шлаків – це можливість отримання більш якісного готового продукту. До недоліків відноситься їх висока вартість.

### 2.2.2. Кольорові ферумовмісні пігменти

Сировиною для штучних кольорових ферумоксидних пігментів є металічний ферум та відходи металургійних виробництв (сталева стружка,

металобрухт, окалина та інші ферумовмісні шлами), чисті солі феруму (II) і феруму (III) та у вигляді відходів виробництв (травильні сульфатнокислотні розчини – відходи прокатного виробництва, сульфат феруму (II) – відход виробництва титану (IV) оксиду).

Для виробництва природних мінеральних кольорових ферумовмісних пігментів використовують ферумовмісну природну сировину: гематит або червоний залізняк, оксиду феруму (III) гідрат, гідрогематит, гетит, лімоніт та інші.

*Гематит та червоний залізняк* (складається з дрібнозернистих агрегатів гематиту) – кристалізується в гексагональній сингонії та утворює приховані кристалічні різновиди оксиду феруму<sup>2</sup>. Окрім гематиту та червоного залізняку до прихованих кристалічних форм відносять червону скляну голову (дрібнозернисті агрегати гематиту) та червону залізну охру (пухкий різновид гематиту).

Через велике різноманіття форм фізичні властивості гематиту коливаються в широких межах: твердість від 3,5 до 6,5; блиск від металевого до майже відсутнього; колір від залізо-чорного до червоного.

*Оксид феруму (III) гідрат* зустрічається у вигляді бурої залізної руди (бурі залізняки). Співвідношення між кількостями  $Fe_2O_3$  та  $H_2O$  в бурих залізнях коливається в широких межах.

*Гідрогематит* містить до 0,8 молів  $H_2O$  на 1 моль  $Fe_2O_3$ . Гідрогематити мають кристалічну ґратку гематиту, вода утворює з гематитом твердий розчин.

*Гетит* має 1 моль  $H_2O$  та 1 моль  $Fe_2O_3$ . Він являє собою закристалізовану форму бурого залізняка з високим ступенем кристалічності.

*Лімоніт* – приблизного складу  $Fe_2O_3 \cdot 1,5H_2O$ . Його вважають аморфним різновидом оксиду феруму (III) гідрату. Однак, при рентгенівському дослідженні він дає інтерференційні полоси, хоча слабкі та розмиті. Ці смуги співпадають з різкими інтерференційними смугами гетиту.

## **2.3. Загальна характеристика мінеральних пігментів**

### **2.3.1. Характеристика та хімічні властивості титану (IV) оксиду**

Широка різноманітність сфер застосування  $TiO_2$  вимагає надання специфічних властивостей кожній марці  $TiO_2$ , що реалізується або поверхневою обробкою вже готового пігменту, або на стадії сольової обробки перед прожарюванням.

Отже, в залежності від сфери застосування в Україні  $TiO_2$  випускають наступних марок: P-1, P-O2, P-O3, P-O4, P-O5, P-O7, P-O8, P-O9, де буква P – рутильна модифікація, O – оброблена, цифри – не мають певного смислу. А також, A-1, A-2, A-O1, A-O2, де A – анатазна модифікація.

---

<sup>2</sup> До янокристалічних належать залізний блиск (мінерал чорного кольору з залізним блиском), залізна слюдка (різновид залізного блиску).

Як можна бачити з таблиці 2.5,  $\text{TiO}_2$  пігментний застосовується в емалях, резині, бетоні, пластиках, штучній шкірі, фарбах, ґрунтовках, у декоративних покриттях, папері, поліграфічних фарбах тощо.

При цьому, рутильна модифікація знайшла більш широке застосування через свою атмосферостійкість, більшу покриваючу здатність. Анатазна модифікація застосовується в фарбах, емалях, що призначені, в основному, для використання всередині приміщень.

Титану (IV) оксид – один із найважливіших порошкових матеріалів, широко використовується з різним цільовим призначенням. Він хімічно стійкий, має високий показник заломлення, володіє прекрасними оптичними властивостями, що призводить до високого ступеня покривання і близьки композиційних матеріалів і покриттів. Це цінна сировина у виробництві пігментів лакофарбової промисловості і наповнювачів композиційних полімерних матеріалів, діелектричної кераміки і керамічних плівок, каталізаторів, фотокаталітичної кераміки та ультрафіолетових фільтрів із заданим градієнтом показника заломлення, сенсibiliзованих сонячних комірок, газових сенсорів і мембран із контрольованою поруватістю.

У цей час світове виробництво титану (IV) оксиду оцінюється в понад 6 мільйонів тон на рік, при цьому близько 60 % використовується як пігменти для фарб, 30 % – як наповнювачі для пластиків і паперів, а останні 10 % – для різноманітних потреб: у складі емалей або глазурі керамічних, оптичних типів скла, тонерів та косметики, ліках.

Пігментний оксид титану випускається в двох різних кристалічних модифікаціях: анатазний титану оксид і рутильний титану оксид.

До 1949 р. вважали, що лише титану оксид у формі анатазу являє собою білий пігмент високої якості. Для запобігання можливості утворення рутилу при прожарюванні метатитанової кислоти додавали сполуки калію, наприклад, поташ.

Пігмент рутильної форми, виготовлений вперше у 1939 р., не відповідав задовільним пігментними властивостями через недостатню дисперсність (у порівнянні з анатазом) і жовтизну [23]. Однією з причин пожовтіння рутильного оксиду титану є забарвлення його домішками нижчих сполук титану.

Таблиця 2.5. Марки  $\text{TiO}_2$ 

Марка	Характеристика	Область застосування
P-1	Рутил, необроблений	Емалі для будівництва, резина, бетон
P-O2	Рутил, оброблений неорганічними сполуками	Вододисперсійні фарби, пластики, штучна шкіра
P-O3	Рутил, оброблений неорганічними і органічними сполуками	Вододисперсійні фарби, пластики, штучна шкіра, з декоративними властивостями
P-O4	Рутил, оброблений неорганічними і органічними сполуками	Ґрунтовки, з високими декоративними властивостями
P-O5	Рутил, оброблений неорганічними сполуками	Папір, пластик, декоративні плівки
P-O7	Рутил, оброблений неорганічними сполуками	Лакофарбові матеріали, поліграфічні фарби
P-O8	Рутил, оброблений неорганічними сполуками	Ґрунтовки
P-O9	Рутил, оброблений неорганічними сполуками	Емалі, з декоративними властивостями
A-1	Анатаз, необроблений	Резина, папір, плівкові матеріали
A-2	Анатаз, необроблений	Віскозні волокна, папір
A-O1	Анатаз, оброблений неорганічними сполуками	Лакофарбові матеріали, вододисперсійні фарби всередині приміщень
A-O2	Анатаз, оброблений неорганічними сполуками	Емалі, з декоративними властивостями всередині приміщень

У 1949 р. був отриманий тонкодисперсний титану оксид рутильної форми задовільного кольору. Його відбілююча здатність виявилася на 40 % вищою, ніж у титану оксиду анатазної форми. Із цього часу випуск рутильної форми титану оксиду неухильно зростає.

Найважливішою властивістю титану оксиду рутильної форми є хімічна інертність, зумовлена більш компактним і симетричним розташуванням атомів у кристалічній ґратці (рис. 2.1). Схеми елементарних комірок кристалів анатазу і рутилу наведено на рис. 2.2.

Окрім рутильної та анатазної модифікації існує також брукітна поліморфна модифікація. Ці три поліморфні модифікації кристалізуються в двох сингоніях: брукіт – в ромбічній, анатаз і рутил – в тетрагональній, але останні відрізняються атомно-кристалічною будовою (розташуванням атомів і параметрами кристалічної ґратки). У кристалічній ґратці  $\text{TiO}_2$  атоми титану оточені атомами кисню і утворюють октаедри  $[\text{TiO}]_6$ , що є основною структурною одиницею для всіх модифікацій  $\text{TiO}_2$ . Різне взаємне розташування октаедрів  $[\text{TiO}]_6$  призводить до різних типів кристалічної структури  $\text{TiO}_2$ , які мають різну стійкість. Рутил має більш щільну упаковку йонів у кристалах, тому він перевершує анатаз і брукіт за термічною стабільністю, щільністю, твердістю, показником заломлення, діелектричною сталою і має знижену фотоактивність. У зв'язку з цим, рутильна форма пігментного  $\text{TiO}_2$  набула найбільш широкого застосування, виробництво якої становить понад 75 %.

Введення анатазного титану оксиду до складу лакофарбових матеріалів для зовнішніх покриттів супроводжується явищем «крейдування»<sup>3</sup>, що проявляється через кілька тижнів після нанесення фарби. Ступінь «крейдування» анатазного титану оксиду залежить від властивостей речовини, що утворює плівку, і яка входить до складу лакофарбового покриття. Причиною «крейдування» є фотохімічний ефект променів ультрафіолетової частини сонячного спектра, що впливають на плівку покриття. За цих умов анатазний титану оксид є каталізатором, що стимулює утворення на поверхні опромінених частинок пероксидних сполук, що руйнують органічну складову покриття. Самі частинки титану оксиду не руйнуються, але звільняються від органічної оболонки речовини, що утворює плівку, та утворюють білий наліт на поверхні покриття.

Незначне «крейдування» в деяких випадках виявляється навіть корисним. Забарвлена будівля або споруда, розташована в промисловому центрі, атмосфера якого містить частинки золи, сажі та інших твердих частинок, швидко забруднюється. Слабке «крейдування» забезпечує безперервне очищення поверхні. Білий наліт разом із пилом та брудом змивається дощами і будівля зберігає первісне яскраве забарвлення. Значне «крейдування» призводить до розтріскування плівки покриття, втрати захисних властивостей і корозії виробу під плівкою. Застосування титану оксиду рутильної форми знижує фотохімічний ефект, і термін служби зовнішнього покриття значно збільшується.

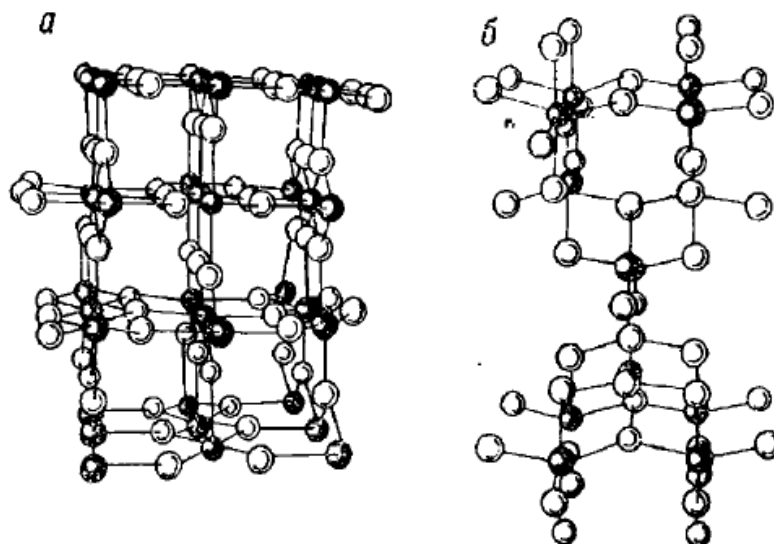


Рис. 2.1. Кристалічні ґратки рутилу (а) й анатазу (б)

<sup>3</sup> Від рос. «меление» – руйнування лакофарбового покриття з утворенням окремих частинок пігментів.

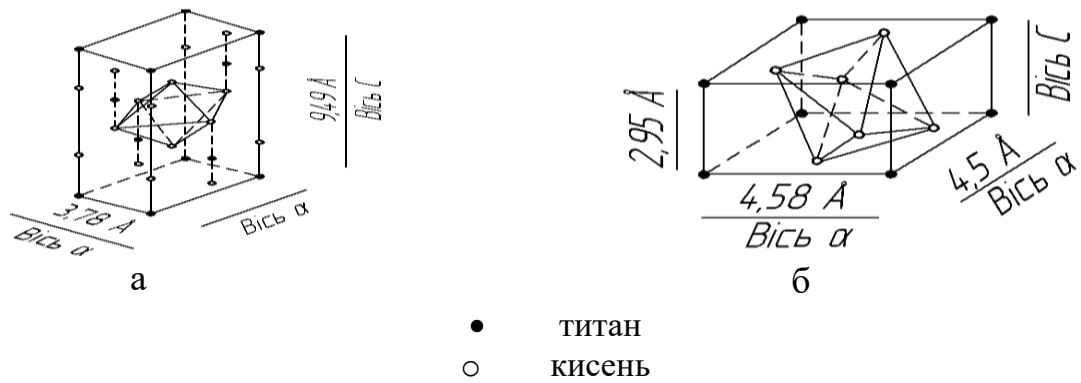


Рис. 2.2. Елементарна комірка кристалів анатазу (а) і рутилу (б)

Прожарювання анатазу за температури близько 915 °С призводить до переходу його в рутил. За наявності домішок, що стабілізують анатаз, перехід відбувається за температури понад 950 °С. Стабілізатори вбудовуються в кристалічну ґратку так, що переміщення атомів і груп атомів значно ускладнюється. Стабілізаторами є аніони дво- і багатоосновних кислот, зокрема сульфатної та ортофосфатної.

Температура утворення оксиду титану з хімічно чистої метатитанової кислоти значно нижча (близько 650 °С). Введення у виробничу метатитанову кислоту рутилізуючих зародків знижує температуру переходу анатазу в рутил до 850 °С.

### 2.3.2. Характеристика, склад та хімічні властивості ферумовмісних пігментів

Ферумовмісними називають пігменти, забарвлення яких зумовлено присутністю в них одного з оксидів феруму. Ферумовмісні пігменти поділяються на дві групи: штучні та природні. Кожна з цих груп об'єднує пігменти жовтого, червоного, коричневого та чорного кольору.

Ферум із киснем утворює ряд оксидів: феруму (II) оксид – FeO, феруму (III) оксид – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, змішаний феруму (II, III) оксид – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, феруму (II) гідроксид – Fe(OH)<sub>2</sub> і феруму (III) гідроксид – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O. Майже всі сполуки феруму забарвлені: за наявності катіону Fe<sup>2+</sup>, що є дуже слабким хромофором, в світлий зеленувато-жовтий колір, а за наявності катіону Fe<sup>3+</sup> (сильного хромофору) – в буро-червоний або жовто-бурий колір. Спільна присутність йонів Fe<sup>2+</sup> і Fe<sup>3+</sup> викликає появу синього або чорно-синього забарвлення.

За хімічним складом ферумовмісні пігменти представляють собою феруму (III) оксид, феруму (III) гідроксид або феруму (II) оксид. Ці сполуки в чистому вигляді, в суміші між собою і в суміші з наповнювачами утворюють весь комплекс природних і штучних ферумовмісних пігментів.

Між хімічним складом і кольором ферумовмісних пігментів існує певна залежність, а саме: жовті пігменти – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, червоні – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, чорні – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а коричневі – суміші червоних та чорних пігментів, а інколи й суміші всіх трьох: червоного, чорного та жовтого.

За хімічним складом жовті ферумовмісні пігменти являють собою феруму (III) гідроксид, який зазвичай зображають формулою однієї сполуки  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  або  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Насправді ж існує ряд гідратів феруму (III) оксиду, що відрізняються за складом (за вмістом гідратної води), за кристалічною структурою, а також за фізичним станом частинок.

Всі гідрати феруму (III) оксиду мають різний колір (відтінок) і різні пігментні властивості. Тому, при зміні умов утворення феруму (III) гідроксиду, змінюється колір (відтінок) і пігментні властивості жовтих ферумовмісних пігментів у дуже широких межах.

*Характеристика, склад та властивості ферумовмісних пігментів.* Оксиди й оксигідроксиди феруму є одними з найбільш поширених порошкових матеріалів, що широко застосовуються при виробництві неорганічних пігментів і наповнювачів, магнітних носіїв інформації, каталізаторів та сорбентів.

Речовини цього класу значною мірою відрізняються за властивостями (фазовим складом, розміром і формою частинок, кольором, наявністю магнітних властивостей тощо), які в кінцевому випадку визначають області їх використання. Основні типи оксидів та оксигідроксидів феруму і деякі їх фізико-хімічні властивості представлені в табл. 2.6.

Завдяки своїм фізико-хімічним властивостям оксиди й оксигідроксиди феруму є одними з найбільш широко розповсюджених типів неорганічних матеріалів, що виробляються промисловістю.

Всі сполуки феруму (III) забарвлені в жовтий, червоний або коричневий колір, завдяки інтенсивному поглинанню в короткохвильовій області спектру, викликаному ПЗ-переходом (ПЗ – перенос заряду), що зумовлений електронними переходами з молекулярних оболонки, локалізованих переважно на лігандах та атомах металу. Розширення смуги поглинання на всю видиму область спектру спостерігається для магнетиту, чим визначається його чорний колір. У цьому випадку розширення смуги поглинання світла викликане переходом електрона з катіона більш низького ступеня окиснення на катіон більш високого ступеня окиснення. Можливість отримання з недефіцитної сировини матеріалів ьз широкою гамою кольорів, що відрізняються чудовою світлостійкістю і термостабільністю, зумовило широке застосування ферумовмісних порошків як неорганічних пігментів.

Однак, не кожен оксид феруму необхідної структури може бути пігментом і володіти потрібним кольором. Необхідно, щоб частинки пігменту мали певну форму і розмір, мінімальний ступінь полідисперсності, певний ступінь дефектності поверхневих шарів кристалу.

Голчасті частинки  $\alpha\text{-FeOOH}$  при товщині 0,2–0,4 мкм і довжині 1,5 мкм мають яскравий жовтий колір; при збільшенні довжини частинок з'являється зеленуватий відтінок, при зменшенні – помаранчевий. Овальні частинки  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  діаметром 0,2–0,4 мкм мають яскраво-червоний колір. Зменшення розміру частинок робить пігмент більш світлим, а збільшення зсуває відтінок у вишневі тони. Однак, зменшення діаметру до розміру 0,05 мкм і менше робить колір пігменту тьмяним у певному тоні, але при зниженні вмісту

пігменту в лаку покриття стає прозорим. На цьому явищі ґрунтується отримання легуючих пігментів жовтого, помаранчевого і червоного кольорів, що мають ту ж структуру, але менший розмір частинок. Високий ступінь полідисперсності частинок надає пігменту коричневий відтінок.

Чітке огранювання в частинках робить колір пігменту більш «благородним», але погіршує взаємодію пігментних частинок із носієм. Частинки легко осідають і цементуються на дні тари, так що їх важко знову перевести у зважений стан. При цьому слід зазначити, що власне пігментна частинка являє собою міцний агрегат із первинних часток і має розмір близько 10–30 мкм. Товарний продукт, як правило, складається з неміцних агломератів (вторинних агрегатів) розміром 100–200 мкм, які руйнуються в процесі диспергування при приготуванні фарби.

Також, при використанні деяких оксидів феруму слід враховувати їх магнітні властивості. Наявність в атомі феруму внутрішнього незаповненого рівня ( $3d^6$ ), на якому знаходяться 4 некомпенсованих електрона, що мають спіновий магнітний момент, призводить до появи в атомі феруму сумарного магнітного моменту, рівного 4 магнетонам Бора. Наявність магнітного моменту атома є необхідною умовою виникнення явища кооперативного магнетизму, що включає в себе феромагнетизм, антиферомагнетизм і ферімагнетизм (некомпенсований антиферомагнетизм). Феромагнітні (і ферімагнітні) властивості виявляються тільки при певній кристалічній структурі і за температури не вище критичної (для феромагнетиків – температура Кюрі, для ферімагнетиків – температура Нееля). При цьому між електронами незаповнених внутрішніх рівнів сусідніх атомів виникає сильна електростатична взаємодія, що називається обмінною. Зі сполук феруму феромагнетиками з сильно вираженими магнітними властивостями є магнетит ( $Fe_3O_4$ ) і  $\gamma$ -оксиди феруму ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), що зумовлює їх широке застосування (особливо  $\gamma-Fe_2O_3$ ) як порошкових магнітних матеріалів.

Слід зазначити, що магнітні властивості матеріалів і, зокрема коерцитивна сила, що перешкоджає мимовільному розмагнічуванню магнітних матеріалів, істотно залежить від розмірів частинок порошків. Максимальною коерцитивною силою володіють однодоменні частинки. Частинки великих розмірів складаються з декількох доменів, і їх намагнічення може бути змінене слабким магнітним полем, що виникає при змішуванні доменних стінок.

Таблиця 2.6. Оксиди та оксигідроксиди феруму

Хімічна формула	Назва	Сингонія, параметри ґратки	Колір	Форма часток	Максимальний розмір часток
FeO	Вюстит	Кубічна $a = 4,293 \text{ \AA}$	Чорний	Кубічні кристали	Кілька мікрон
Fe(OH) <sub>2</sub>		Тригональна $a = 3,258 \text{ \AA}$ $c = 4,605 \text{ \AA}$	Білий	Шестикутні пластини	Кілька мікрон
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Магнетит	Кубічна $a = 8,396 \text{ \AA}$	Чорний	Кубічні або октаедричні кристали	Кілька мікрон
Fe(OH) <sub>3</sub>		Рентгено-аморфний	Червоно-коричневий	Глобули	3–5 нм
$\alpha$ -FeOOH	Гетит	Ромбічна $a = 4,608 \text{ \AA}$ $h = 9,957 \text{ \AA}$ $c = 3,021 \text{ \AA}$	Жовтий	Голчасті кристали [довжина:ширина $\geq$ (5-6) : 1]	Кілька мікрон (довжина)
$\beta$ -FeOOH	Акаганейт	Тригональна $a = 10,53 \text{ \AA}$ $c = 3,030 \text{ \AA}$	Жовто-коричневий	Голчасті кристали [довжина:ширина $\geq$ (5-6) : 1]	Кілька мікрон (довжина)
$\gamma$ -FeOOH	Лепідокрокіт	Ромбічна $u = 12,52 \text{ \AA}$ $h = 3,873 \text{ \AA}$ $c = 3,071 \text{ \AA}$	Помаранчевий	Голчасті кристали [довжина:ширина $\geq$ (5-6) : 1]	Кілька мікрон (довжина)
$\delta$ -FeOOH		Тригональна $a = 2,94 \text{ \AA}$ $c = 4,50 \text{ \AA}$	Коричневий	Шестикутні пластини	Кілька мікрон (довжина)
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Гематит	Тригональна $a = 5,035 \text{ \AA}$ $c = 13,74 \text{ \AA}$	Червоний	Голчасті кристали [довжина:ширина $\geq$ (5-6) : 1]	Кілька мікрон (довжина)

У випадку однодомених частинок перемагнічування здійснюється тільки за рахунок повороту вектору намагніченості. Цьому повороту перешкоджають сили анізотропії, зумовлені формою частинок, магнітокристалічною структурою речовини і механічними напруженнями. Отже, для отримання висококоерцитивного порошкового матеріалу необхідно використовувати речовину, що проявляє високу магнітокристалічну анізотропію і складається з частинок видовженої форми. Також можливе створення в частинках сильних анізотропних механічних напруг. У порошоків  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> коерцитивна сила приблизно на 70 % зумовлена анізотропією форми часток і приблизно на 30 % – магнітокристалічною

складовою; частка механічних напружень незначна. Оптимальним вважається довжина частинок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  порядку 300–500 нм за фактора форми 6–8. Максимальна величина коерцитивної сили таких порошків становить 350–400 Е. Для запису відеосигналів зазвичай використовують процес поверхневого кобальтування частинок  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  шаром фериту кобальту, що дозволяє підвищити коерцитивну силу до 1000 Е.

*Жовтий феруму оксид.* Жовтий феруму оксид являє собою кристалічний моногідрат феруму оксиду складу  $\text{FeOON}$  або  $\text{FeO}\cdot\text{H}_2\text{O}$  дуже яскравого і чистого охряно-жовтого кольору з відтінками від лимонно-жовтого до помаранчевого.

Жовтий феруму оксид володіє дуже високими пігментними властивостями: покриваюча здатність досягає 10–12 г/дм<sup>2</sup>, тобто вона вища, ніж у всіх інших жовтих пігментів, включаючи й органічні; інтенсивність майже дорівнює інтенсивності свинцевого крона. Стійкість жовтого феруму оксиду до дії світла, атмосферних впливів і лугів дуже висока; в кислотах він розчиняється. За нагрівання понад 150–200 °С жовтий феруму оксид починає втрачати гідратну воду і переходить в червоний феруму оксид; при 275–300 °С цей перехід відбувається дуже швидко.

Кристалічна структура жовтого феруму оксиду відповідає гетиту. Його питома вага 4, маслоємність ~ 65,0, розмір частинок 0,3–0,8 мк.

Жовтий феруму оксид застосовують для виробництва фарб та емалей усіх типів: масляних, нітролакових, клейових, фасадних і художніх. У великих кількостях жовтий феруму оксид застосовують для виготовлення штучної охри. Суміш жовтого феруму оксиду з наповнювачами у співвідношенні 1 : 4– 1 : 5 утворює штучну охру, що перевершує природну за кольором і пігментними властивостями, особливо за маслоємністю, внаслідок чого штучні охри поступово витісняють природні.

*Червоні ферумовмісні пігменти.* Група червоних ферумовмісних пігментів об'єднує ряд пігментів, що мають відтінки від оранжево-червоного до синюватого, і навіть фіолетово-червоного. Всі вони складаються з чистого феруму оксиду  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  однієї й тієї ж кристалічної модифікації – гематиту (гексагональної системи). Різниця їх відтінків зумовлена тільки різним фізичним станом частинок (їх дисперсністю, формою і деякими іншими властивостями), і тому всі ці пігменти об'єднані в одну групу – червоного феруму (III) оксиду. Мікроскопічне дослідження показало, що  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  оранжевого відтінку складається з частинок, що мають форму пластинок розміром 0,25 мкм, а синюватого відтінку – із зерен діаметром 0,75 мкм.

Група штучних червоних ферумовмісних пігментів об'єднує також деякі пігменти, що відрізняються від червоного феруму (III) оксиду не лише кольором, але й пігментними властивостями (покриваючою здатністю та ін.). Ці пігменти, відомі під назвою «червоні марси», містять у своєму складі домішки й отримуються особливим методом; тому червоні марси майже не застосовуються.

Червоний феруму (III) оксид дуже стійкий до дії сонячного світла, атмосферних явищ, лугів і слабких кислот; у сильній сульфатній кислоті він

розчиняється тільки за нагрівання. Покриваюча здатність червоного феруму (III) оксиду дуже велика, 3–4 г/м<sup>2</sup>, тобто за цим показником він перевершує всі пігменти, крім сажі; інтенсивність його також велика; питома вага 5–5,15. Червоний феруму (III) оксид застосовують для виробництва різноманітних фарб та емалей.

*Чорні ферумовмісні пігменти.* Чорний феруму оксид являє собою за хімічним складом змішаний оксид – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, зазвичай із домішками невеликої кількості Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вміст FeO в цьому пігменті коливається в межах 18–26 %, а Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 72–74 %. Чорний феруму оксид володіє насиченим синювато-чорним кольором, дуже високою покриваючою здатністю, високою інтенсивністю і стійкістю до дії світла та атмосферних явищ. У слабких кислотах він розчиняється, в концентрованій нітратній кислоті і в аміаку не розчиняється. При промиванні і сушінні на повітрі чорний феруму оксид майже не окиснюється, а при прожарюванні з доступом повітря легко окиснюється, переходячи в червоний феруму (III) оксид. Чорний феруму оксид кристалізується в кубічній системі. Питома вага чорного феруму оксиду 4,73; маслоємність 28, середній розмір частинок коливається в межах 0,25–0,50 мкм.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> застосовують для ґрунтувальних і покривних фарб по металу в тих випадках, коли від плівки вимагається висока механічна міцність. Його також використовують замість сажі, яка має тенденцію спливати на поверхню плівки. Чорний феруму оксид застосовують, крім того, як вихідну сировину для отримання червоного феруму оксиду, для чого його прожарюють за високих температур.

*Коричневий пігмент* являє собою механічну суміш червоного і чорного оксиду феруму з додаванням, у разі потреби, для збільшення кольору, жовтого оксиду феруму. Суміш цих компонентів дуже однорідна, оскільки всі вони мають приблизно однакову дисперсність.

Кількість феруму (II) оксиду в коричневому пігменті коливається залежно від відтінку пігменту. Найбільш часто вживаний світло-коричневий пігмент містить Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 93 %, FeO – 6 %, а яскраво-коричневий Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 85 % і FeO 14 %. Питома вага таких сумішей 4,9, маслоємність 25, середній діаметр часток 0,25–0,75 мкм.

## 2.4. Технології отримання мінеральних пігментів

Пігмент TiO<sub>2</sub> виробляють двома способами: сульфатним та хлоридним. Якість пігментів, виготовлених за сульфатною технологією не відрізняється від якості пігментів TiO<sub>2</sub>, виготовлених за хлоридною технологією, але за хлоридною технологією кількість відходів є значно меншою, ніж за сульфатною [22, 25].

В Україні пігмент TiO<sub>2</sub> виробляється сульфатним способом. Вітчизняними виробниками є «Кримський титан» та «Сумихімпром».

Закордонні виробники TiO<sub>2</sub>, що використовують сульфатну технологію, повністю утилізують відходи: солі феруму – у виробництві

коагулянтів, кольорових пігментів (червоний, жовтий, чорний); відходи  $H_2SO_4$  використовують у виробництві  $CO_2$ ,  $CaSO_4$  та ін.

Сировиною для сульфатного методу отримання  $TiO_2$  є:

1) ільменіт із вмістом  $TiO_2$  не більше 45–56 %. При більшому вмісті  $TiO_2$  в ільменіті останній погано розкладається  $H_2SO_4$ . Бажана повна відсутність природного рутилу та відношення  $FeO/Fe_2O_3$  в ільменіті не менше 2;

2) титанові шлаки із вмістом  $TiO_2$  75–80 %. Вони утворюються в Україні на Вільногірському гірничо-металургійному комбінаті (до 92 %  $TiO_2$ ) та Запорізькому титано-магнієвому комбінаті ( $TiO_2$  62–72 %).

При отриманні  $TiO_2$  хлоридним способом сировинна база більш різноманітна: ільменіт, природний рутил, титанові шлаки ( $TiO_2 = 85–90$  %), інші відходи, в яких вміст  $TiO_2$  понад 90 %.

У табл. 2.7 наведено порівняння сульфатного та хлоридного способів переробки ільменіту.

**Таблиця 2.7. Порівняння способів переробки ільменіту [22, 25]**

Сульфатний спосіб	Хлоридний спосіб
Ільменітовий концентрат	
Сушіння, розмелювання	
Розкладання	Сушіння, розмелювання коксу
Відновлення феруму	Плавка шихти в печах
Очищення розчину	Розлив чавуну і шлаку
Вакуум-кристалізація	Охолодження і закалка
Видалення залізного купоросу	Подрібнення і розмелювання шлаку
Вакуум-випарювання	Змішування шлаку зі смолою
Гідроліз	Брикетування шлаку
«Біла» фільтрація	Хлорування
Обробка солями	Вловлювання $TiCl_4$
Прожарювання	1 Ректифікація $TiCl_4$
Сухе розмелювання	2 Ректифікація $TiCl_4$
Мокре розмелювання	Спалювання $TiCl_4$ в плазмі
Гідрокласифікація	Вловлювання $TiO_2$ і $Cl_2$
Поверхнева обробка	

Згідно представленої схеми переробку ільменіту за сульфатним способом проводять наступним чином: ільменітовий концентрат сушать, розмелюють, розкладають  $H_2SO_4$ , відновлюють  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ , видаляють залізний купорос, очищений розчин гідролізують,

фільтрують, обробляють, розмелюють, і, за необхідності, проводять поверхневу обробку. За хлоридним способом ільменітовий концентрат сушать, розмелюють, змішують із коксом, виплавляють і отримують чавун, відділяють титановий шлак, розмелюють його і змішують зі смолою, брикетують, хлорують брикети, конденсують  $TiCl_4$ , очищують  $TiCl_4$ , спалюють, відділяють утворений  $TiO_2$ , за необхідності проводять поверхневу обробку.

Недоліки сульфатного способу: багатостадійність, велика кількість відходів. Недоліки хлоридного способу: утилізація феруму (III) хлориду та інших домішок, необхідність використання корозійностійких матеріалів для виробництва обладнання. Однак, перевагами хлоридного способу є: більша екологічність на відміну від сульфатного способу, безперервність процесу, його повна автоматизація.

#### **2.4.1. Технологія виробництва пігментного титану (IV) оксиду сульфатним способом**

Пігментну промисловість в основному цікавлять ільменітові концентрати, що містять: ільменіт –  $FeTiO_3$ ; титаномagnetит –  $[TiFe_2O_3 + Fe_3O_4]$  зі співвідношенням  $FeO/Fe_2O_3$  не нижче 2; гематито-ільменіт –  $FeTiO_3 \cdot Fe_2O_3$  зі співвідношенням  $FeO/Fe_2O_3$  не нижче 2.

*Принципова схема одержання пігментного титану (IV) оксиду сульфатним способом.* Метод заснований на обробці титанових концентратів (ільменіту –  $FeTiO_3$ , перовскіту –  $CaTiO_3$ , сфену –  $CaTi(SiO_4)O$ ) і титанових шлаків сульфатною кислотою для отримання розчину титаніл-сульфату або титану оксисульфату ( $TiOSO_4$ ), який потім гідролізують з утворенням титану гідроксиду ( $TiO(OH)_2 \cdot nH_2O$ ), з подальшим прожарюванням утвореного осаду для одержання порошку титану оксиду ( $TiO_2$ ) зі структурою анатазу або рутилу.

Цей метод складний і містить багато стадій, головними з яких є:

- 1) підготовка сировини;
- 2) обробка (розкриття, розкладання) концентрату сульфатною кислотою;
- 3) очищення отриманих сульфатних розчинів;
- 4) гідроліз розчинів;
- 5) прожарювання гідроксиду титану до оксиду;
- 6) заключна обробка (охолодження, розмелювання).

Недоліком переробки перовскіту і сфену сульфатним методом є утворення великої кількості гіпсу або суміші гіпсу і кремнезему. Це значно ускладнює процес, і саме тому сировиною, що використовується найбільш широко, є ільменіт.

Принципова схема процесу переробки ільменіту сульфатним способом представлена на рис. 2.3.

Розглянемо більш детально наведені вище стадії.

*Підготовка сировини.* Спосіб механізації розвантаження, приймання, зберігання і внутрішньозаводського транспортування ільменітового концентрату значною мірою залежить від його властивостей.

Важливим фактором є вологість концентрату. За вмісту до 1,0 % вологи концентрат у зимовий час не замерзає, має кут природного нахилу  $35^\circ$ , не злежується і придатний для зберігання в силосних баштах без їх аерування.

Концентрати, що не розмелювалися на збагачувальній фабриці в кульових млинах, часто відрізняються неправильною формою частинок, внаслідок чого кут природного нахилу підвищується до  $45^\circ$ . За вмісту 1,5 % вологи концентрат змерзається, тому механізувати його розвантаження та транспортування неможливо.

Якщо на збагачувальній фабриці застосовується мокре гравітаційне збагачення чи флотажія, то процес збагачення повинен закінчуватися сушінням до залишкового вмісту вологи не більше 1,0 % (при періодичному процесі розкладання). Сушіння можна здійснювати при безпосередньому контакті концентрату з продуктами горіння палива, наприклад в обертових барабанах і в печах із киплячим шаром.

Безперервне розкладання концентрату пов'язане з приготуванням суміші концентрату з олеумом. У цьому випадку залишковий вміст вологи в концентраті не повинен перевищувати 0,1 %. Для досягнення такого низького вмісту вологи потрібне встановлення сушарки. Паливом може слугувати мазут або газ. В останньому випадку допустиме спалювання газу безпосередньо всередині сушильного барабана. Перегрів концентрату до  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  не впливає на хід розкладання. Тривалість перебування концентрату в сушарці при його початковій вологості 5–6 % складає 6 хв. Таким чином, продуктивність сушарки досить висока.

Концентрат зазвичай розмелюють у кульових млинах безперервної дії з повітряною сепарацією в замкнутому циклі. На рис. 2.4 наведена принципова схема сушіння і розмелювання ільменіту. Ільменіт із бункера 1 подається в сушильний барабан 9 для досягнення залишкового вмісту вологи в концентраті не більше 0,1 %. Далі транспортером 10 висушений ільменітовий концентрат подається до елеватора 2, з якого потрапляє на розмелювання в кульовий млин 3 до 45 мкм.

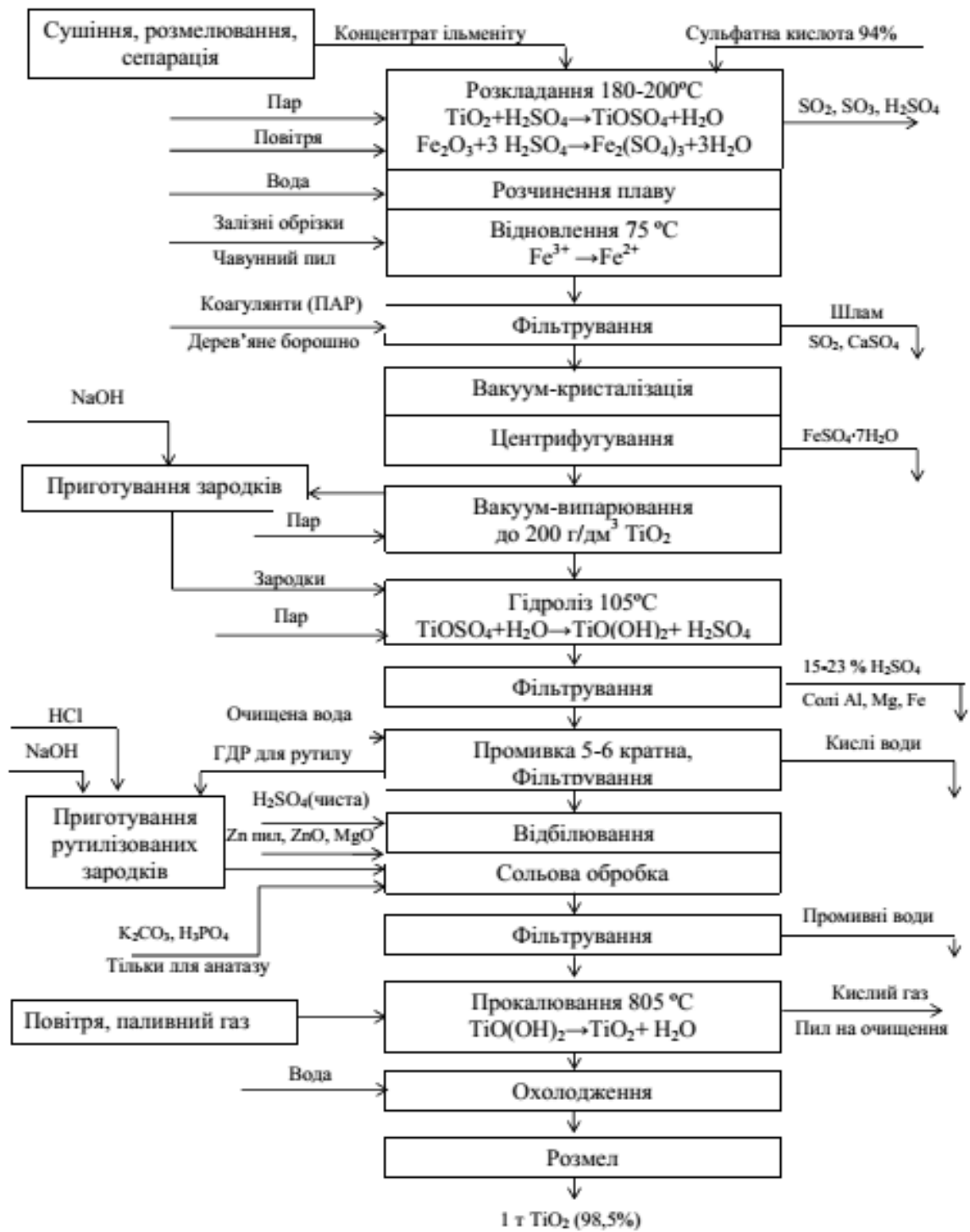


Рис. 2.3. Принципова схема отримання пігментного титану (IV) оксиду сульфатним способом

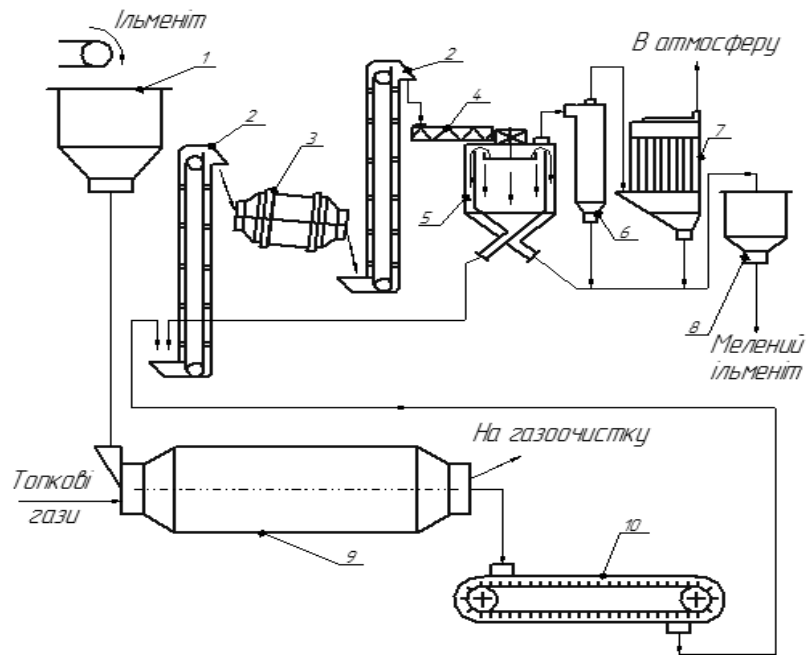


Рис. 2.4. Принципова схема сушіння і розмелювання сировини:  
 1 – витратний бункер; 2 – елеватор; 3 – трубний млин;  
 4 – живильник; 5 – повітряний сепаратор; 6 – циклон;  
 7 – рукавний фільтр; 8 – бункер видачі; 9 – сушильний барабан;  
 10 – скребковий транспортер

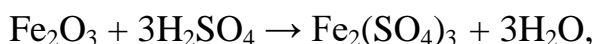
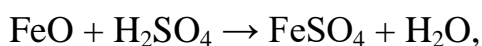
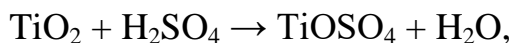
Після цього концентрат подається у повітряний проточний сепаратор 5, в якому груба фракція пилу повертається в млин, а тонка переноситься повітрям у батареїні циклони. Надлишкове повітря, що потрапляє в систему в результаті підсосу, виділяється через всмоктувальний рукавний фільтр 7 із автоматичним струшуванням.

До недоліків схеми відноситься велика кратність циркуляції, необхідна для отримання мінімального вмісту грубої фракції в продукті розмелювання, що неминуче провокує значний вміст тонкої фракції в матеріалі, який повертають у цикл розмелювання. До того ж вміст фракції  $< 40$  мкм у вихідному концентраті незначний і часткове виділення її при попередній сепарації, розрахованій на велику кратність циркуляції, не компенсує шкідливого для подальшої переробки концентрату надлишкового подрібнення, що відбувається в двокамерному млині.

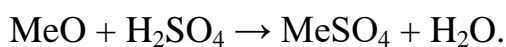
*Розкладання титановмісного концентрату.* Зазвичай тонкоподрібнений титановмісний концентрат розкладають концентрованою сульфатною кислотою (85–95 %) у реакторах періодичної дії. Реакційну суміш нагрівають гострою парою та одночасно перемішують стисненим повітрям. Оскільки реакція взаємодії ільменіту з сульфатною кислотою екзотермічна, то, розпочавшись за температури 120–135 °С, вона бурхливо перебігає з одночасним розігріванням реакційної маси до 180–220 °С протягом декількох хвилин. Далі спостерігається утворення піни, після чого маса твердне. Загальний вихід продукту за ільменітом складає 94–97 %. Після охолодження впродовж декількох годин, плав вилуговують водою за 55–65 °С. Отриманий

кислий розчин має складний колоїдно-хімічний склад, що залежить від вмісту кислоти, температури, тривалості витримки. Оптимальний склад розчину наступний: 110–120 г/дм<sup>3</sup> TiO<sub>2</sub>, 40–100 г/дм<sup>3</sup> феруму сульфату, 220–240 г/дм<sup>3</sup> активної H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та домішок інших сульфатів. Крім того, частина нерозчинних домішок міститься у вигляді колоїдної суспензії.

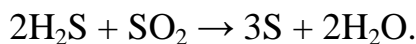
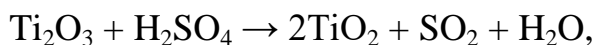
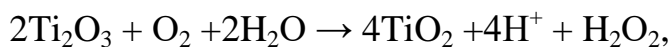
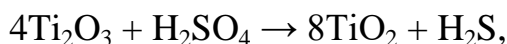
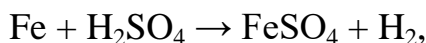
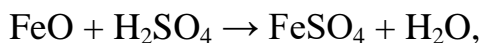
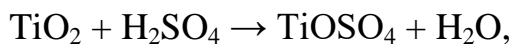
У процесі розкладання сульфатною кислотою ільменіту мають місце реакції:



та інші метали:



При розкладанні титанових шлаків сульфатною кислотою спостерігається більш складний механізм:



Щоб забезпечити достатньо високий ступінь розкладання концентрату, необхідно проводити операції з великим надлишком сульфатної кислоти або швидко виводити воду із зони реакції. Спосіб розкладання, що заснований на швидкому видаленні води із зони реакції, в літературі відомий під назвою «твердофазне розкладання».

Реакції розкладання ільменіту сульфатною кислотою супроводжуються значним виділенням теплоти. Чим вищий вміст TiO<sub>2</sub> у концентраті, тим менше теплоти виділяється в результаті розкладання і тим більше теплоти потрібно підводити ззовні в суміш концентрату з кислотою. Співвідношення масової кількості сульфатної кислоти і титану (IV) оксиду становить 1,22. Для отримання TiO<sub>2</sub> із задовільними пігментними властивостями необхідно, щоб у розчині, що надходить на гідроліз, масове співвідношення активної сульфатної кислоти і титану (IV) оксиду становило 1,9–2,0. Збільшити надлишок сульфатної кислоти не можна без шкоди для якості гідролізного розчину. На деяких підприємствах для економії сульфатної кислоти, вказане відношення в плаві після розкладання знижується до 1,7, а необхідна кількість сульфатної кислоти вводиться при вилуговуванні плаву за рахунок використання кислих промивних вод

від наступних операцій. У цьому випадку в цикл повертається титану (IV) оксид, що міститься в промивних водах.

Найважливіша відмінна особливість розчину титану оксисульфату – безперервна зміна його складу в часі. З моменту утворення розчину починається укрупнення молекул, яке супроводжується відщепленням груп  $\text{SO}_4^{2-}$  і заміною їх ОН-групами. За тривалого зберігання розчину утворюються агрегати молекул колоїдного розміру, а потім розчин стає каламутним і випадає білий осад метатитанової кислоти.

Ступінь стабільності розчину визначається таким чином:  $25 \text{ см}^3$  розчину розводять водою в мірній колбі ємністю  $250 \text{ см}^3$ , фільтрують і відбирають  $10 \text{ см}^3$  фільтрату в колбу ємністю  $500 \text{ см}^3$ , в яку додають воду порціями по  $50 \text{ см}^3$  (2 рази), а потім по  $100 \text{ см}^3$ . Після кожної добавки води пробу збовтують і, якщо протягом 1–2 хвилин проба стала каламутною, додають наступну порцію. При появі опалесценції або слабкої каламуті додають по  $50 \text{ см}^3$  води.

Ступінь стабільності характеризується загальним числом  $\text{см}^3$  води, доданих до  $10 \text{ см}^3$  фільтрату (тобто до  $1 \text{ см}^3$  вихідного розчину). Для розчину необхідної якості це число становить 600–700. Якщо воно нижче 300, вважається, що розчин втратив стабільність і непридатний для гідролізу. Чистий, відфільтрований розчин зберігає достатню стабільність протягом 2–3 діб. Однак, при зберіганні нефільтрованого розчину істотне зниження стабільності настає вже до кінця першої доби. Різко падає стабільність при потраплянні в розчин частинок метатитанової кислоти, які можуть служити зародками, що сприяють гідролізу. Шкідливо позначаються на стабільності коливання температури, навіть незначне розбавлення розчину водою, а особливо нагрів розчину гострою парою.

Висока концентрація феруму сульфату (до  $130 \text{ г/дм}^3$  у перерахунку на ферум) – друга особливість розчину. Вже за температури  $45^\circ\text{C}$  починається випадання в осад кристалів гептагідрату феруму сульфату, що супроводжується підвищенням концентрації титану оксисульфату в розчині.

Третя важлива особливість – висока корозійна активність розчину по відношенню до чорних металів. Наявність у розчині сильного відновника (тривалентного титану) зумовлює руйнування плівки оксидів, що пасивують поверхню сталі. Наприклад, поширена неіржавіюча сталь марки 1X18H9T досить стійка в 20 %-вій сульфатній кислоті, але в промислових розчинах титану (III) сульфату, що містять кислоту тієї ж концентрації, є нестійкою (крім операції відновлення).

Розглянемо принципову схему розкладання (рис. 2.5) титановмісної сировини. Із бункера 1 підготовленого ільменіту скребковим транспортером 2 помелений концентрат завантажується в бункер 3, що оснащений вагами. Концентрат подається в реактор розкладання 4, куди також додають: 93 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , піногасник, воду, гостру пару, стиснене повітря. Наявність амонію сульфату збільшує вихід  $\text{TiOSO}_4$ . Плав, отриманий у реакторі, через проміжну ємність 5 потрапляє у реактор відновлення феруму.

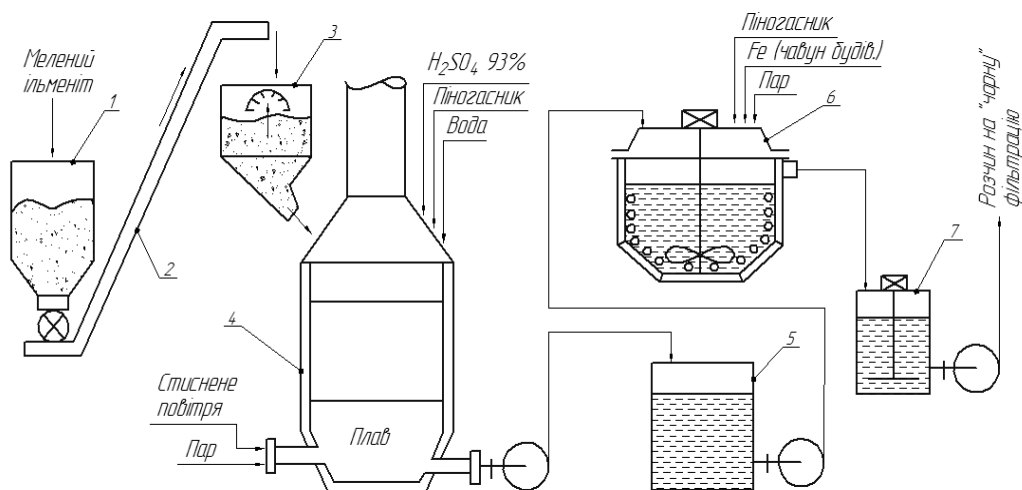
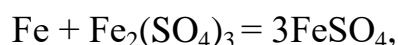
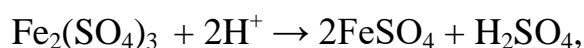
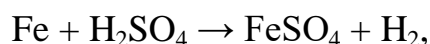


Рис. 2.5. Схема розкладання титановмісної сировини:

- 1 – бункер меленого ільменіту; 2 – похилий редлер (транспортер);  
 3 – бункер-ваги; 4 – реактор розкладання; 5 – проміжна ємність;  
 6 – реактор відновлення; 7 – ємність відновлених розчинів

Зі складу розчину, отриманого розкладанням (за реакціями 2.2 та 2.3), стає зрозумілим, що основною домішкою є феруму (II) сульфат та феруму (III) сульфат. При цьому феруму (III) сульфат гідролізується і осаджується за рН 2. Тому для запобігання осадження (Fe (III) разом із титану гідроксидом) проводять попереднє відновлення Fe (III) до Fe (II) (рН початку осадження 6), додаючи в розчин залізну стружку. Кінець реакції визначають за появою фіолетового забарвлення, тобто утворення йонів  $Ti^{3+}$  (у кількості 3–5 г/дм<sup>3</sup>).



Сполуки  $Ti^{3+}$  є сильними відновниками, і вони запобігають можливості повторного окиснення Fe (II) в Fe (III) і, відповідно, осадженню та адсорбції феруму на гідроксиді титану.

Відновлення можна здійснювати як періодично, так і безперервно. Безперервне відновлення, розроблене для безперервного вилуговування, може поєднуватися і з періодичним розкладанням. У цьому випадку між апаратами розкладання і відновлення встановлюють проміжну ємність із мішалкою.

Відновником служить чавунна стружка, що безперервно надходить у перший за ходом процесу апарат відновлення, оснащений мішалкою. Туди ж безперервно подається розчин із проміжної ємності. Послідовно підключається не менше трьох апаратів відновлення. Подача чавунної стружки регулюється автоматично в залежності від вмісту тривалентного титану в розчині, що витікає. Розміри шматочків чавунної

стружки, які надходять на завод, не повинні перевищувати 3 мм, в іншому випадку має бути передбачене їх подрібнення.

Паралельно з відновленням відбувається й окиснення розчину киснем повітря, що подається в апарат для перемішування. Тому якість стружки має першорядне значення. При незадовільній якості стружки різко збільшується тривалість відновлення, аж до настання рівноваги між швидкістю розчинення металу і швидкістю окиснення тривалентного титану киснем повітря. Температура розчину знижується, розчин доводиться підігрівати гострою парою, що пов'язано зі зниженням найважливішого показника якості розчину – його стабільністю. Чавунна стружка повинна відповідати хімічному складу, що наведений у табл. 2.8.

**Таблиця 2.8. Склад чавунної стружки**

Речовина	%
Fe, не менше	85,0
Cr, не більше	0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , не більше	0,4
Mn, не більше	1,25
Волога, не більше	4,0

Якщо відновлення проводиться в окремому апараті, то ємність апарату розкладання доходить до 300 м<sup>3</sup>. У цехах меншої потужності, де застосовують реактори ємністю 45 м<sup>3</sup> і менше, відновлення здійснюється у самих апаратах розкладання (рис. 2.6).

Згідно цієї схеми, через 2–3 години після початку вилуговування в апарат розкладання зверху через люк вводять пакетовану стружку чорної жерсті для відновлення тривалентного феруму, що міститься в розчині, до двовалентного. До кінця вилуговування в апарат розкладання за допомогою тельфера опускають кошик з неіржавіючої сталі з пакетованою стружкою, і через 2–3 год відновлення закінчується.

Завдяки захисній дії стружки жерсті, що розчиняється, кошик виготовляють із неіржавіючої сталі марки 1X18H9T, яка на інших операціях виробництва титану (IV) оксиду швидко кородує. Склад і основні показники відновленого розчину наведені в табл. 2.9 [23, 25].

**Таблиця 2.9. Склад і основні показники відновленого розчину**

Показники, склад	Значення
TiO <sub>2</sub> , г/дм <sup>3</sup>	130-140
Ti <sup>3+</sup> , г/дм <sup>3</sup>	2-3
Шлам, г/дм <sup>3</sup>	20-30
Відношення: Fe : TiO <sub>2</sub>	0,90-0,95
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : TiO <sub>2</sub>	1,9-2,0
Стабільність	700
Температура, °C	65-70

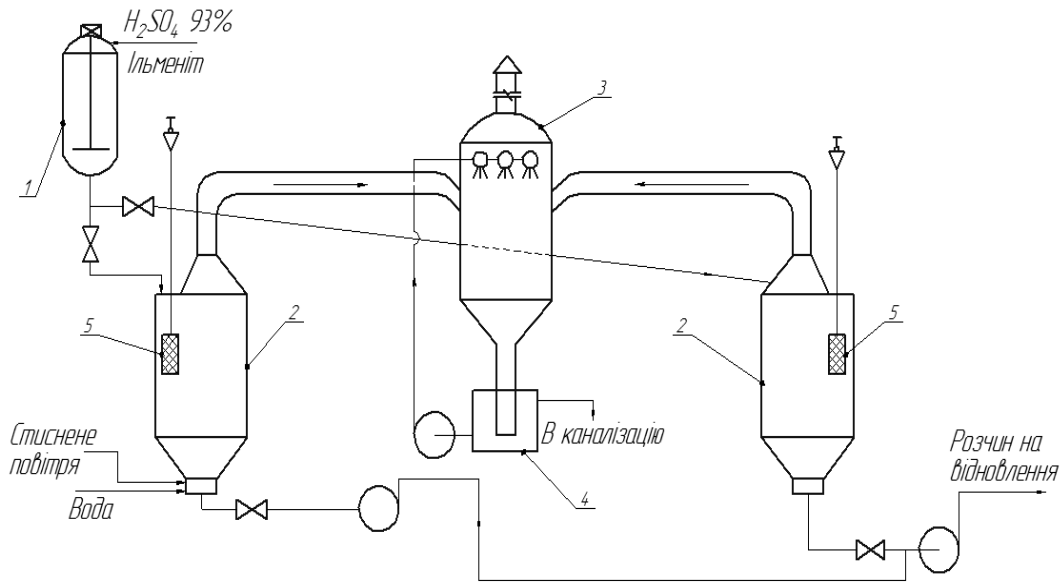


Рис. 2.6. Принципова схема суміщеного розкладання і відновлення:  
 1 – змішувач-дозатор; 2 – реактор розкладання; 3 – зрошувач вихлопних газів; 4 – гідрозатвор; 5 – кошики зі стружкою

*Очищення сульфатних розчинів.* Далі отриманий відновлений розчин відмивають на наливних фільтрах від шламу. Проводять так звану «чорну» фільтрацію (рис. 2.7). Шлам, що залишається в розчині після розкладання і відновлення, містить в середньому 25 %  $TiO_2$ , 40 %  $(SiO_2+Al_2O_3)$ , 30 % оксидів феруму.

За гранулометричним складом шлам ділиться на дві фракції:

- 1) груба фракція, яка містить частинки кварцового піску, ільменіту, що не розклався, та інших мінералів і відрізняється високою швидкістю осадження;
- 2) тонка фракція, що є продуктом розкладання ільменіту, багата на кремнієву кислоту, і осаджується дуже повільно.

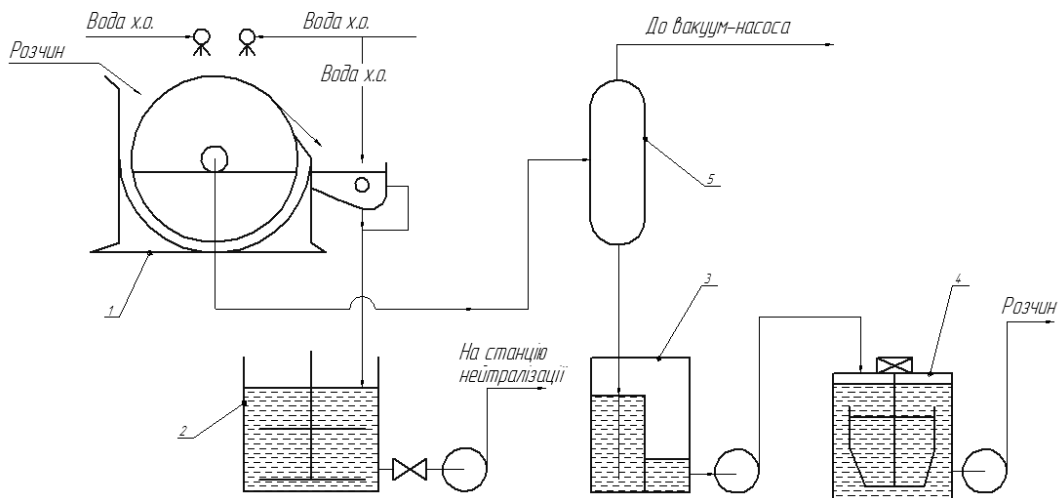


Рис. 2.7. Принципова схема «чорної» фільтрації:  
 1 – барабанний вакуум-фільтр; 2 – збірник шламу; 3 – гідрозатвор;  
 4 – збірник відфільтрованих розчинів; 5 – вакуум-сепаратор

Для освітлення розчину застосовують коагулянти, але навіть за їх ведення швидкість осадження тонкої фракції не висока. Швидкість осадження шламу може змінюватися в залежності від властивостей концентрату, методу його збагачення і характеру реагентів, що застосовуються (коагулянтів та флокулянтів). Значний вплив на швидкість освітлення розчину має ступінь його стабільності. Коагуляцію (флокуляцію) колоїдних частинок зазвичай проводять за допомогою флокулянтів – поверхнево-активних речовин або високомолекулярних сполук.

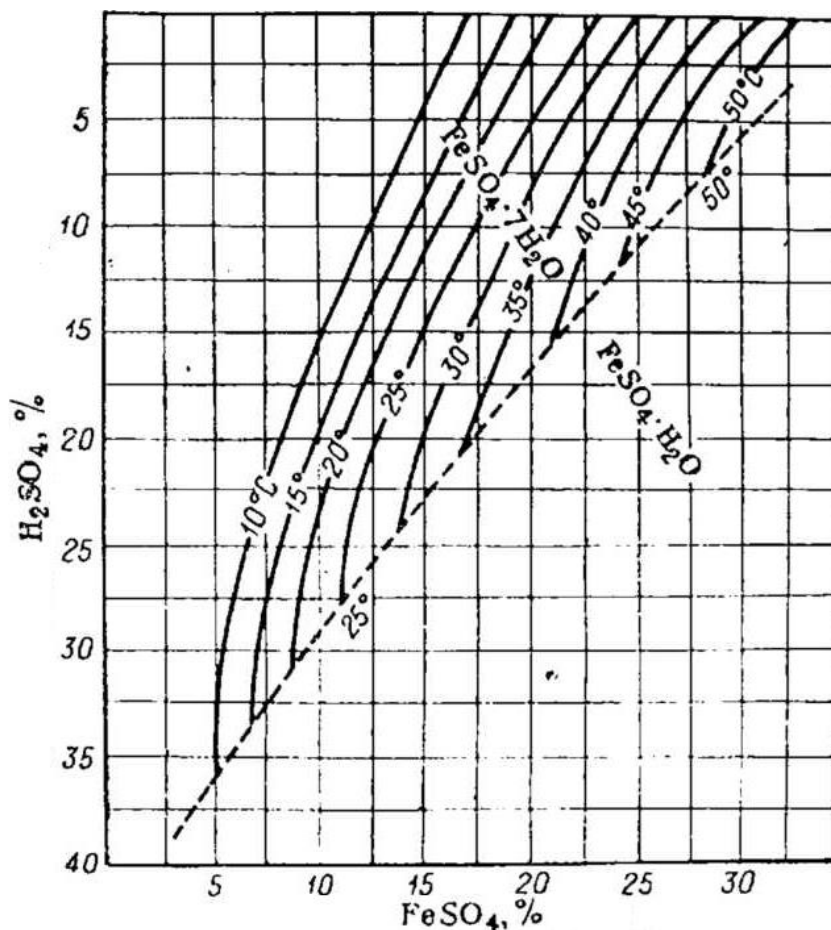


Рис. 2.8. Діаграма розчинності системи  $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Освітлений розчин охолоджують від температури 50–60 °С до 10–15 °С, за якої відбувається майже повна кристалізація залізного купоросу ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

Залежність розчинності феруму (II) сульфату від концентрації сульфатної кислоти за різних температур може бути зображена діаграмою (рис. 2.8). Кристалізація проводиться до залишкового співвідношення в розчині  $\text{Fe} : \text{TiO}_2 = 0,25 : 0,30$ .

Охолодження розчину досягається за рахунок випаровування під вакуумом у вакуум-крісталізаторах безперервної дії, в яких вакуум підтримується багатоступінчастою пароежекторною установкою, що вимагає постійного тиску пари в мережі.

Освітлений розчин зі згущувача або з барабанних вакуум-фільтрів із наливним шаром надходить у вакуум-кристалізатори 3 і проходить послідовно щонайменше через три таких апарати, де під вакуумом розчини закипають, вода випаровується, розчин стає пересиченим та з нього випадають кристали залізного купоросу. Розчин із кристалами залізного купоросу стікає в збірник 6 (рис. 2.9).

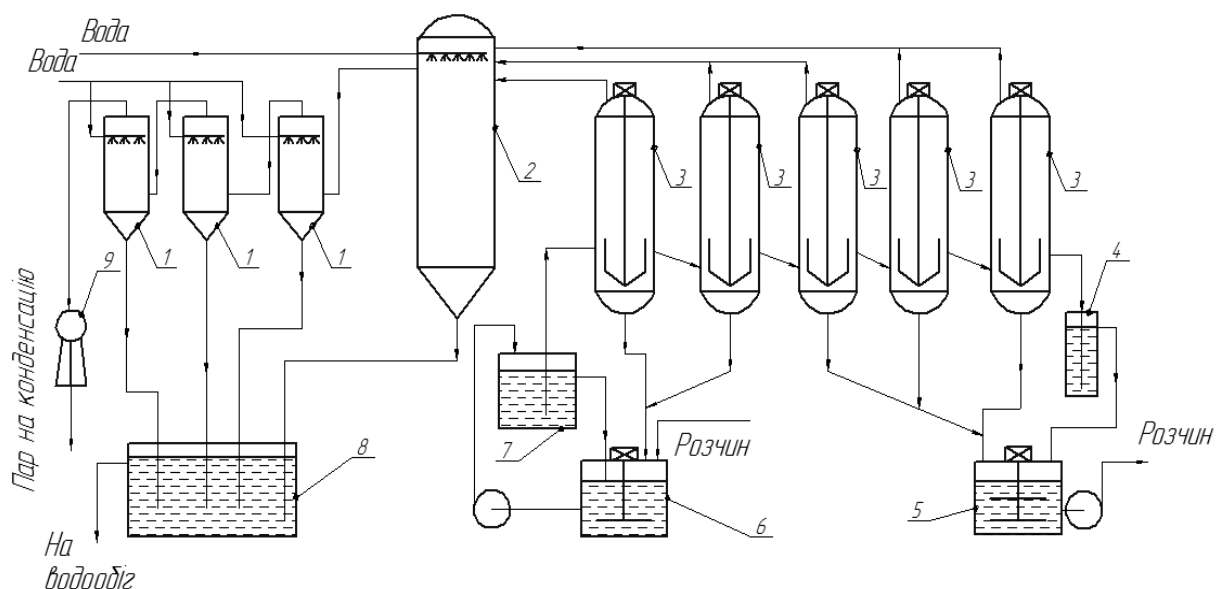


Рис. 2.9. Принципова схема установки п'ятиступеневої кристалізації безперервної дії:

- 1 – допоміжні конденсатори; 2 – головний конденсатор; 3 – вакуум-кристалізатори;  
4 – гідрозатвор пульпи; 5 – збірник пульпи; 6 – збірник розчину;  
7 – гідрозатвор розчину; 8 – гідрозатвор води; 9 – пароежекторний насос

Далі суспензія з кристалами  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  надходить на центрифуги і план-фільтри (рис. 2.10), де кристали відокремлюють від розчину центрифугуванням або фільтруванням. На 1 т  $\text{TiO}_2$ , одержується 3,2–3,6 т  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , який далі може бути використаний при виробництві жовтого та/або червоного ферумовмісних пігментів.

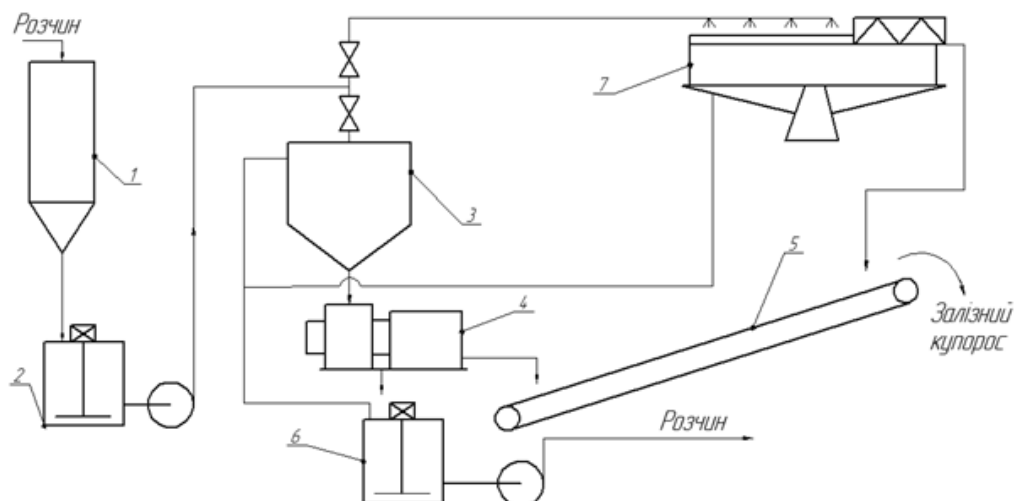


Рис. 2.10. Принципова схема видалення із суспензії семиводного залізного купоросу за допомогою центрифуг і план-фільтра:

- 1 – гідрозатвор; 2 – збірник суспензії; 3 – згущувач; 4 – центрифуга;  
5 – транспортер; 6 – збірник прозорих розчинів; 7 – план-фільтр

Отриманий очищений кислий розчин має наступний склад: 140–150 г/дм<sup>3</sup> TiO<sub>2</sub>, 280–300 г/дм<sup>3</sup> активної H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25–30 г/дм<sup>3</sup> Fe. Для проведення гідролізу з отриманням пігментного титану оксиду найбільш придатні розчини, що містять до 200 г/дм<sup>3</sup> TiO<sub>2</sub> і мають кислотний фактор (відношення H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:TiO<sub>2</sub>) порядку 2. Тому розчин упарюють на вакуум-випарних апаратах за 70–75 °С до 200 г/дм<sup>3</sup> TiO<sub>2</sub> і направляють на гідроліз.

*Гідроліз розчинів титаніл сульфату.* Для уникнення передчасного гідролізу, випарювання розчину проводиться за температури 55–57 °С і залишковому тиску 60–80 мм рт. ст. На рис. 2.11 показані випарні апарати безперервної дії. Розчин зі збірника 5 через напірний бак 1 надходить у випарний апарат 2 і зливається до збірника 7. Утворена пара проходить через барометричний конденсатор 4, несконденсовані гази відсмоктуються пароежекторним блоком. Гаряча вода через гідравлічний затвор спускається в каналізацію або використовується у водообороті. Приблизний склад упареного розчину наведений у табл. 2.10.

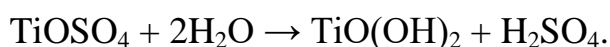
Для прискорення гідролізу, підвищення виходу та отримання частинок титану гідроксиду певного розміру в розчин перед гідролізом вводять спеціально приготовані зародки титану гідроксиду. Зазвичай для отримання зародків відбирають невелику частину кислого розчину (0,3–0,5 % мас. від загального змісту TiO<sub>2</sub>) і в окремому реакторі нейтралізують розчином NaOH до рН 3, витримуючи осад 1–2 години за 60–80 °С.

Таблиця 2.10. Склад упареного розчину

Речовина	Вміст, г/м <sup>3</sup>
TiO <sub>2</sub>	220
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	420
Fe	60
TiO <sup>3+</sup>	2-3

Гідроліз проводять, в основному, періодично у реакторах, оснащених мішалкою і змішувачами для обігріву та охолодження. Кислий розчин нагрівають, додають отриманий зародковий золь і проводять процес за температури кипіння розчину (105–110 °С) до 96–97 % перетворення титану оксисульфату у титану оксигідроксид. Загальна тривалість операції гідролізу, включаючи завантаження і вивантаження, складає 7 год.

Точний механізм гідролізу невідомий. Вважається, що відбувається наступна сумарна реакція:



Процес утворення TiO(OH)<sub>2</sub> або H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> (метатитанової кислоти) проходить через ряд складних перетворень, що залежать від кислотності середовища, концентрації TiO<sub>2</sub>, температури тощо. У загальному випадку утворюються міцели, які перетворюються у золі (олові групи), далі вони

коагулюють та осаджуються. При старінні осаду так звані олові групи перетворюються в оксогрупи, які є більш стійкими і менш реакційно здатними. Процес гідролізу завершується, коли вся ортотитанова кислота ( $\text{TiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) під дією температури, часу, зародків, випадає у вигляді метатитанової кислоти ( $\text{TiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ).

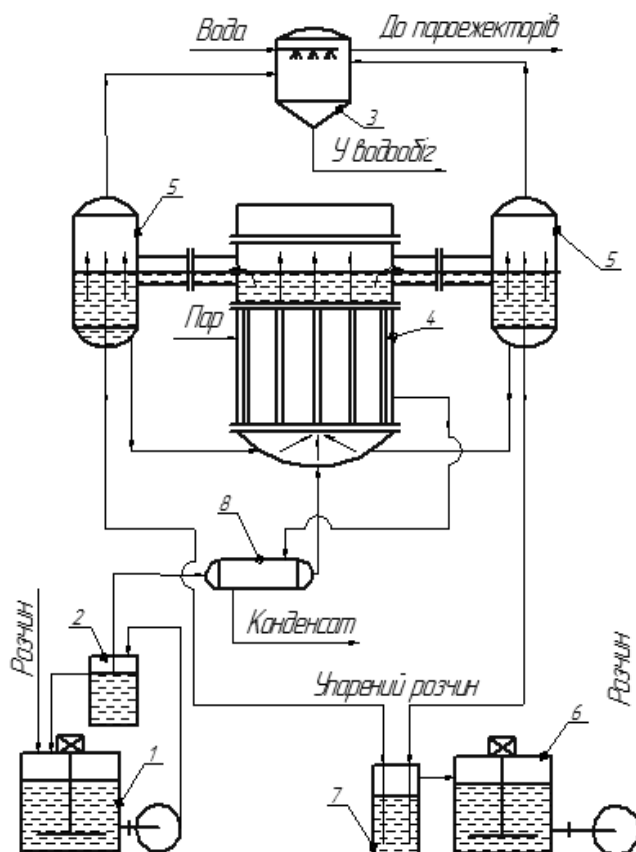


Рис. 2.11. Принципова схема двостороннього вакуум-випарного апарата:

- 1 – ємність для робочого розчину; 2 – гідрозатор; 3 – конденсатор;  
 4 – головний теплообмінник; 5 – випарник-сепаратор;  
 6 – ємність для упареного розчину; 7 – гідрозатор; 8 – допоміжний підігрівач.

Отриманий осад, що має приблизний склад  $\text{TiO}_2 \cdot 0,71\text{H}_2\text{O} \cdot 0,07\text{SO}_3$ , відфільтровують і піддають 3–6-кратній промивці на барабанних вакуум-фільтрах. Для видалення залишкових адсорбованих іонів феруму проводять так зване «відбілювання», відновлюючи Fe (III) до Fe (II). Для цього вводять порошок металевого алюмінію і хімічно чисту сульфатну кислоту. На рис. 2.12 показана схема процесу фільтрування та промивання метатитанової кислоти на барабанних вакуум-фільтрах. Суспензія після відбілювання містить  $240 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$  і  $50\text{--}80 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ .

Перед подачею на прожарювання метатитанова кислота підлягає сольовій обробці в мішалках. Для сольової обробки, як і для промивання, застосовується очищена вода. Рецептатура сольових добавок залежить від бажаної кристалічної форми титану оксиду. Вміст оксиду титану в суспензії на цій операції становить  $270\text{--}290 \text{ г/дм}^3$ . Процес проводиться без підігрівання.

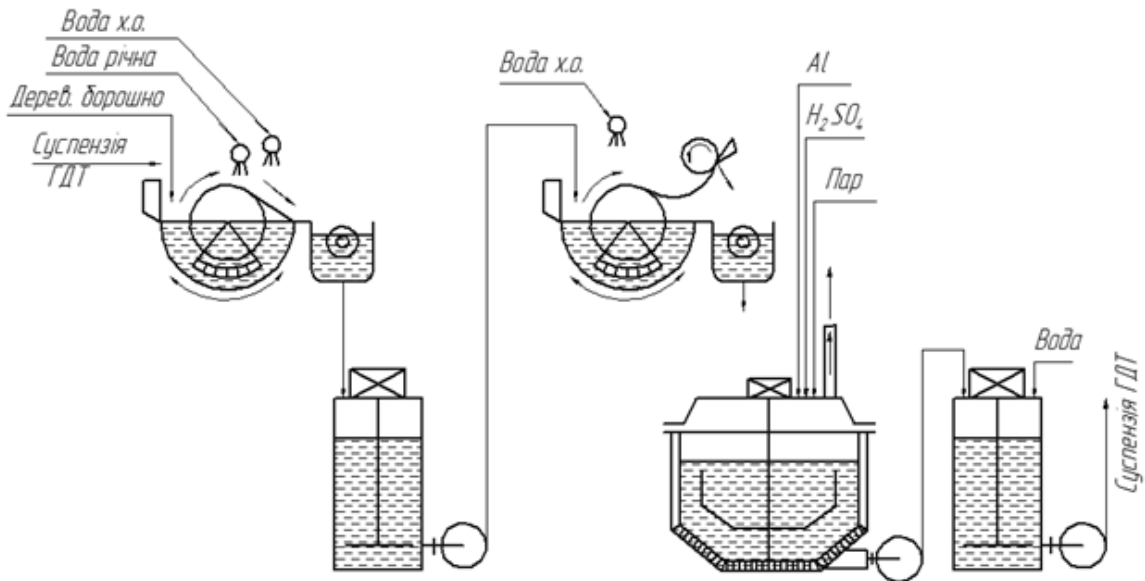


Рис. 2.12. Принципова схема I і II стадій фільтрації та відбілювання:  
 1 – барабанний вакуум-фільтр із наливним шаром; 2 – збірник; 3 – барабанні вакуум-фільтри з валиками; 4 – реактор відбілювання; 5 – збірник

Для отримання рутильної форми  $TiO_2$  додають до 3 % мас.  $ZnO$  і спеціально приготовані рутильні зародки. Для отримання анатазної форми вводять мінерал поташ  $K_2CO_3$ , що полегшує видалення води при прожарюванні, і 0,5 % ортофосфатної кислоти, що стабілізує анатазну форму.

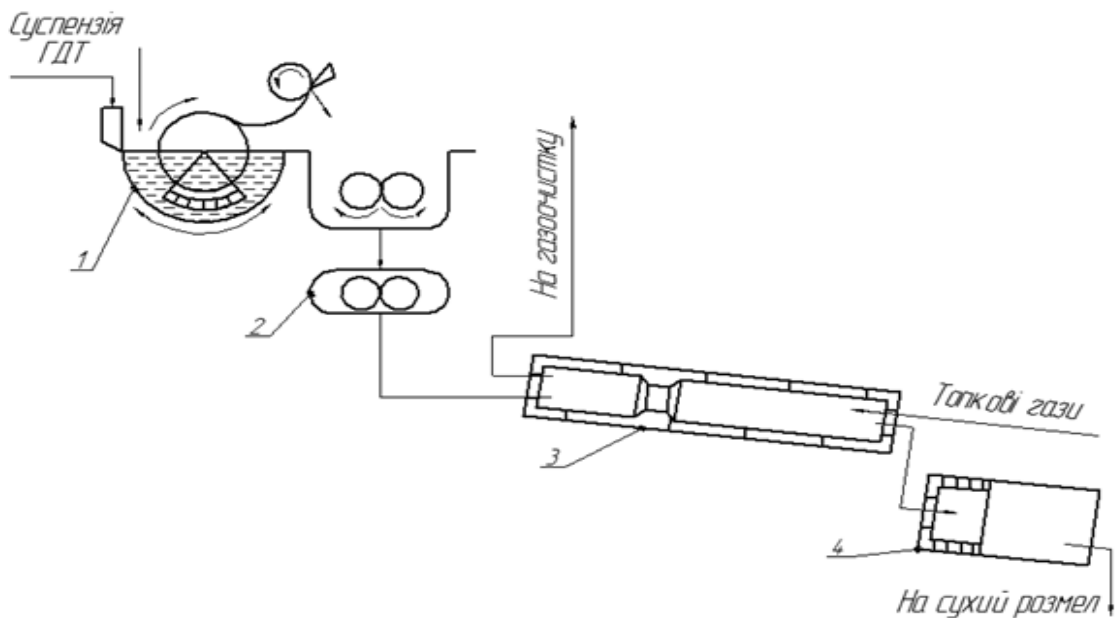


Рис. 2.13. Принципова схема VI стадії фільтрації і прожарювання:  
 1 – барабанний вакуум-фільтр; 2 – шестерневий насос; 3 – піч для прожарювання;  
 4 – холодильний барабан

Прожарювання гідроксиду титану (рис. 2.13) проводиться в трубчастій обертвовій печі 1 протитоком при безпосередньому контакті матеріалу з продуктами згоряння палива. Суворостальність технологічного та

температурного режимів – найважливіша умова отримання пігменту із заданими властивостями. Максимальна температура нагрівання титану (IV) оксиду анатазної форми 900–950 °С. Однак прожарювання необхідно проводити таким чином, щоб досягти якомога повнішої відгонки сульфатної кислоти за температури до 800 °С. Тому тривалість перебування титану (IV) оксиду в обертовій печі складає близько 14 годин.

Температура газів на виході з печі повинна бути в інтервалі 350–400 °С; нижче значення температури на виході може спричинити конденсацію сульфатної кислоти в завантажувальній камері. Швидкість газу на виході з печі досягає 2,0 м/с. Незважаючи на високий ступінь дисперсності пігментного оксиду титану, винесення пилу невелике і не перевищує за такої швидкості 5 % від маси завантаженого титану (IV) оксиду.

Відгонка гігроскопічної вологи закінчується приблизно на відстані чверті довжини печі від завантажувального кінця.

Розподіл температур по довжині печі контролюється багатоточковим самописним потенціометром за допомогою декількох термопар, встановлених по довжині печі, і з'єднаних із контактними кільцями, що розташовані на корпусі печі.

Піч опалюється очищеним природним або генераторним газом, що спалюється у виносній топці.

*Заклучна обробка.* Поверхневу обробку і мікроподрібнення можна проводити сухим або мокрим способом. Оброблений пігментний  $TiO_2$  за мокрим способом підлягає висушуванню, мікронізації в парових струменевих млинах з наступним пакуванням у тару. При використанні сухого способу поверхневої обробки на поверхню частинок титану (IV) оксиду наносять плівку алюмінію оксиду шляхом введення останньої в парострумний млин. За більш поширеним мокрим способом після репульпації меленого титану (IV) оксиду в воді з невеликою добавкою рідкого скла, проводять класифікацію на відстійних центрифугах із подальшим мокрим подрібненням грубої фракції на кульовому млині в замкнутому циклі з гідроциклонами або з центрифугою відстійного типу. Для цього застосовуються кульові млини безперервної дії, внутрішня поверхня яких пристосована під керамічну футеровку.

Відмінна особливість центрифуги відстійного типу НОГШ-500-3Н, що застосовується для класифікації титану (IV) оксиду, полягає в тому, що довжина циліндричної частини зони відстоювання, де відцентрова сила досягає максимальної величини, відповідає фактору розділення (за великим діаметром) 2000, приблизно в 3 рази більша, ніж довжина конічної частини зони відстоювання. Такий пристрій забезпечує майже повне виділення в осад частинок діаметром 2 мкм і вище. Після гідрокласифікації проводиться нанесення поверхневої оболонки.

Багато сортів титану (IV) оксиду анатазної і деякі сорти рутильної форми поверхневій обробці не підлягають, але для застосування пігментного титану (IV) оксиду рутильної форми в лакофарбовій промисловості поверхнева обробка обов'язкова.

Мокре розмелювання в кульовому млині, особливо в тих випадках, коли розмелюванню підлягає весь титану (IV) оксид, а не тільки груба фракція, що відділяється на відстійних центрифугах, несприятливо впливає на якість пігментного  $TiO_2$ . Незважаючи на те, що тіла, які розмелюються, і футеровка млинів виготовляються з білого зносостійкого матеріалу – твердої порцеляни або стеатиту, домішки стороннього матеріалу, що відрізняється за дисперсністю від титану (IV) оксиду, неминучі.

Можливі й більш економічні схеми. Нижче показаний варіант мокрої поверхневої обробки титану (IV) оксиду (рис. 2.13). Відмінна особливість цієї схеми – відсутність мокрої розмелювання без дублювання мікроподрібнення. Спільні сушка та подрібнення грубої фракції відбуваються в кільцевому струменевому млині нового типу із збільшеним перетином зони сушіння та подрібнення. За такою схемою можливо випустити 85–90 % продукту вищих марок.

Поверхнева обробка полягає в нанесенні на поверхню частинок титану (IV) оксиду плівки алюмінію гідроксиду, силікатної кислоти, цинку оксиду та інших мінеральних або органічних компонентів, що, поряд зі зниженням абразивності рутилу, сприяють підвищенню атмосферної стійкості (зниженню фотохімічної активності поверхні), а також надають пігменту гідрофобності (для марок, що застосовуються в алкідних емалях) або, навпаки, гідрофільності (для марок, що застосовуються у водорозчинних фарбах).

Склад добавок, що вводяться при поверхневій обробці, дозування, режим і послідовність їх внесення є предметом численних досліджень. На сьогодні досліджено вплив сполук алюмінію, силіцію та титану на фізико-технічні властивості титану (IV) оксиду.

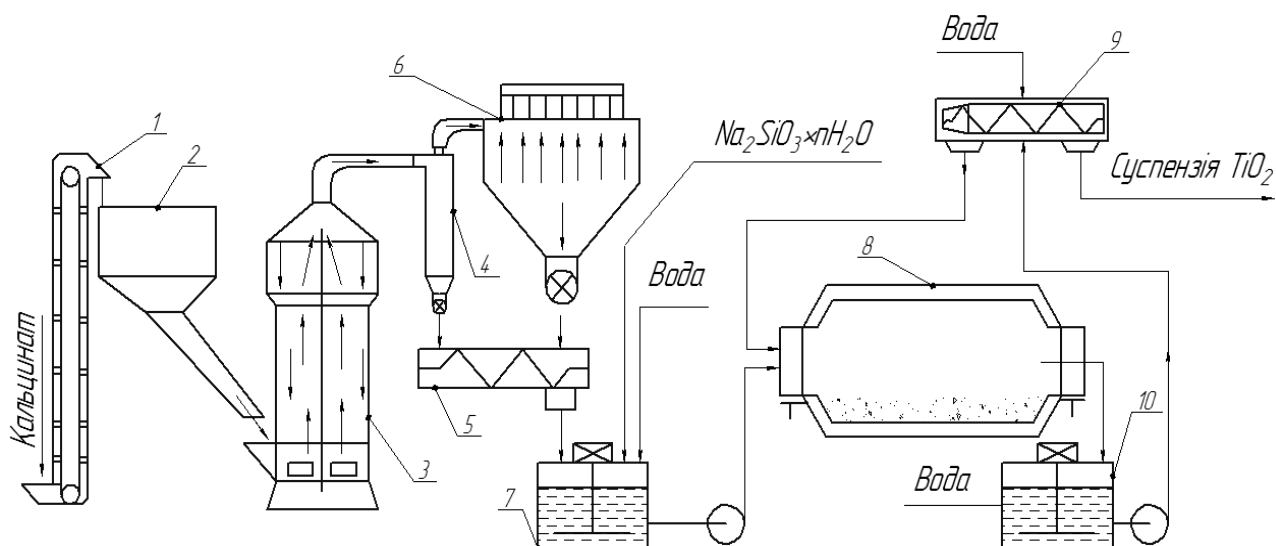


Рис. 2.14. Принципова схема сухого і мокрої розмелювання титану (IV) оксиду:

- 1 – елеватор; 2 – бункер-накопичувач; 3 – млин Раймонда;  
4 – циклон; 5 – шнек; 6 – рукавний фільтр; 7 – репульпатор; 8 – млин  
мокрої розмелювання; 9 – відстійна центрифуга; 10 – збірник

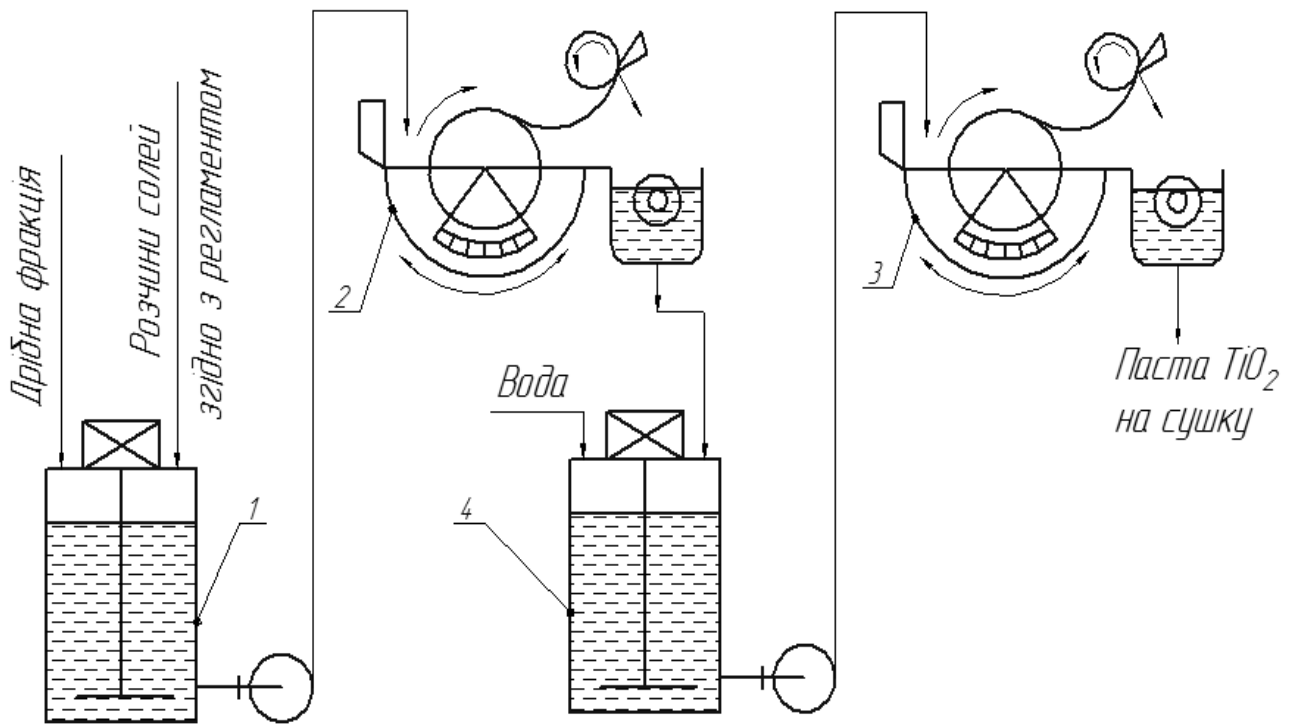


Рис. 2.15. Принципова схема поверхневої обробки і контрольної фільтрації:  
 1 – реактор-репульгатор; 2,3 – вакуум-фільтр; 4 – репульгатор

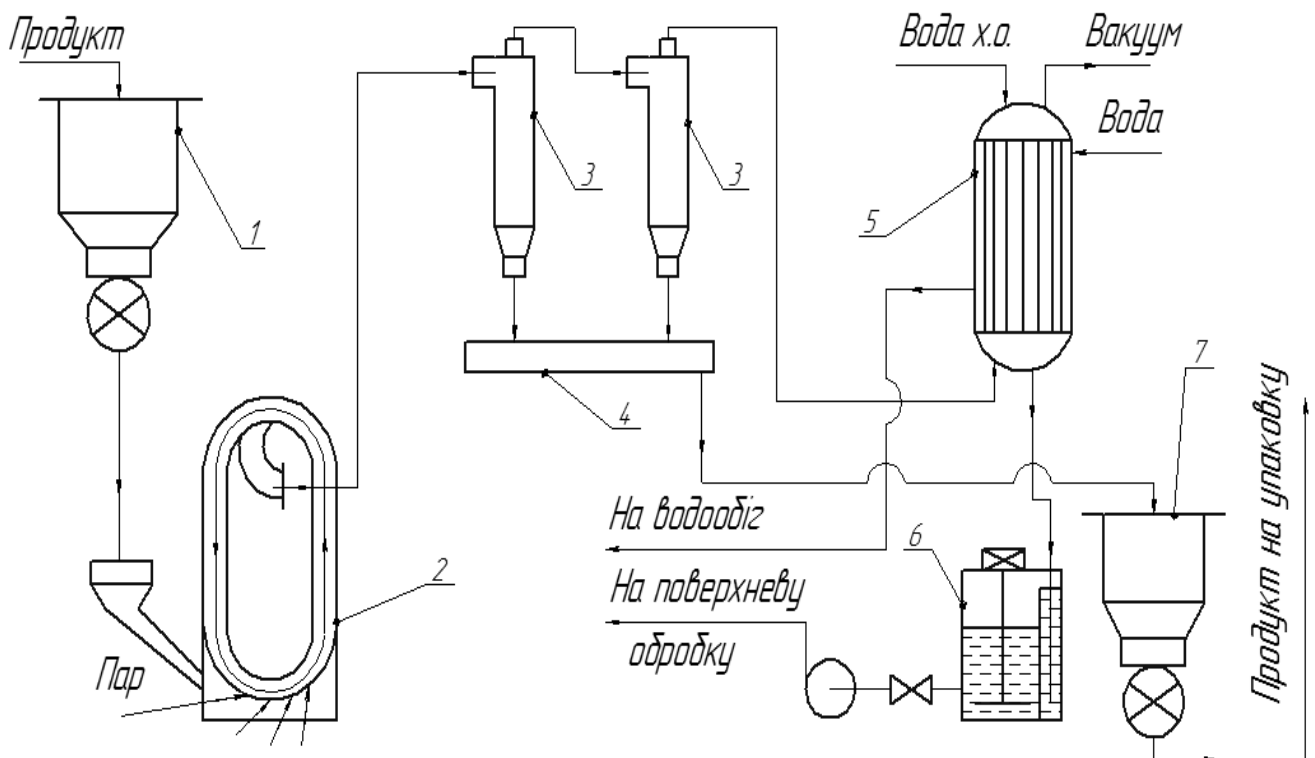
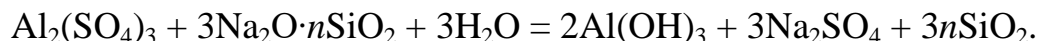


Рис. 2.16. Принципова схема мікророзмелювання:  
 1 – бункер; 2 – струминний млин; 3 – циклони; 4 – шнек;  
 5 – конденсатор пари; 6 – збірник конденсату; 7 – бункер меленого продукту

Велика кількість рецептур для поверхневої обробки включає відмивання титану (IV) оксиду від електролітів, що утворилися, наприклад, у результаті взаємодії алюмінію сульфату із силікатом натрію:



Відмивання можна проводити за допомогою барабаних вакуум-фільтрів із валиковим зніманням осаду шляхом повторного фільтрування і репульпації (рис. 2.14).

Пасту промитого титану (IV) оксиду сушать на стрічковій сушарці з пристроєм формування або в розпилювальній сушарці. В обох випадках паливо (природний або очищений генераторний газ) повинно спалюватись у виносній топці. Паста титану (IV) оксиду, як і паста метатитанової кислоти, володіє тиксотропними властивостями: під впливом вібрації, механічного перемішування, при русі по трубах вона стає текучою. Це забезпечує можливість розпилювального сушіння пасти при додаванні до неї малої кількості води після фільтрування, але перешкоджає застосуванню петльових сушарок (які використовуються для сушіння літопону), оскільки паста, нанесена на комірочки стрічки, витікає з них, не встигаючи висохнути.

Висушений титану (IV) оксид піддається мікроподрібненню в парострумних камерних або кільцевих млинах.

На рисунку 2.15 наведена принципова схема поверхневої обробки і контрольної фільтрації, а на рисунку 2.16 – принципова схема мікророзмелювання титану (IV) оксиду.

Титану (IV) оксид із бункера 1 надходить у парострумний млин 2, проходить циклон 3 і вивантажується гвинтовим конвеєром 4. Невловлений у циклонах пил переноситься парою в конденсатори 5. Конденсат, що містить суспензію титану (IV) оксиду, стікає в збірник 7 і використовується для промивання титану (IV) оксиду після поверхневої обробки. Титану (IV) оксид із гвинтового конвеєра 4 надходить у бункер 6, а звідти – на пакувальну машину 8. Титану (IV) оксид упаковується на підприємствах по 30 кг у багат шарові паперові мішки з крафтцелюлози (переважно шестишарові).

Упаковка може проводитися за допомогою автоматичних вагів у відкриті мішки, які потім зашиваються окремою машиною на конвеєрі. Можлива також упаковка в клапанні мішки за допомогою пакувальних машин, аерованих повітрям.

Реальні стадії, що мають місце на «Кримському титані», наведені на рис. 2.17.

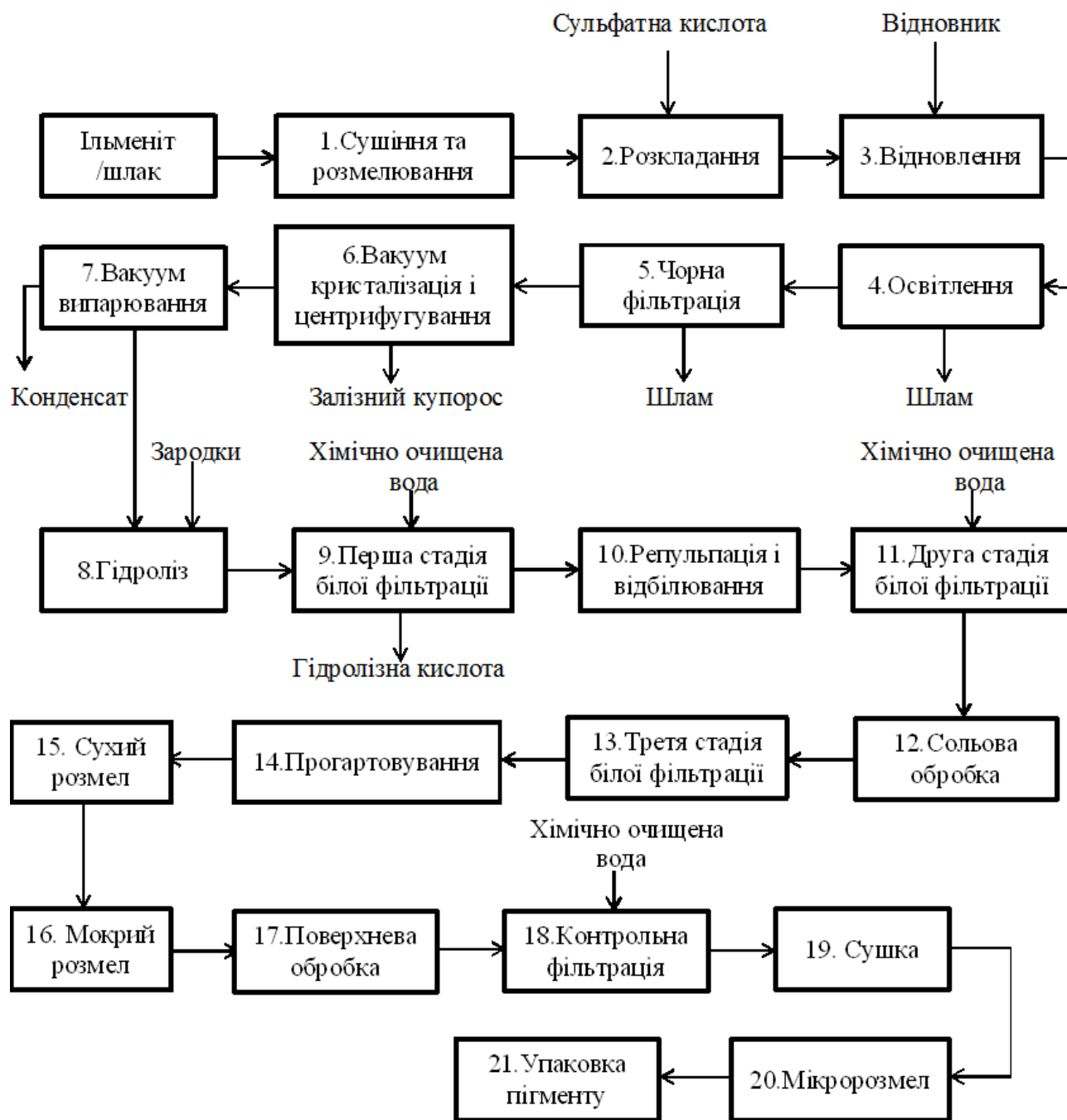
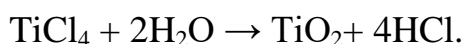


Рис. 2.17. Стадії виробництва пігментного титану (IV) оксиду сульфатним способом

#### 2.4.2. Технології отримання пігментного титану (IV) оксиду хлоридним способом

Альтернативний промисловий метод отримання нанодисперсних порошоків титану оксиду заснований на високотемпературних реакціях титану (IV) хлориду в газовій фазі. При цьому використовуються два способи: парофазний гідроліз і окиснення.

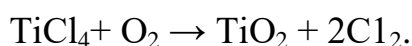
Парофазний гідроліз заснований на реакції:



Процес здійснюється двома способами: за низьких температур (300–400 °C) і за високих (> 900 °C). Низькотемпературний процес здійснити

технологічно простіше. Утворений при цьому анатаз швидко переходить в рутил, в той же час одержаний  $\text{TiO}_2$  може бути забруднений продуктами неповного гідролізу, що вимагає його додаткову термообробку. Якість продукту, отриманого за високотемпературним способом, є вищою, проте виникає питання підбору корозійностійких матеріалів для апаратів, що використовуються. Основним недоліком процесу парофазного гідролізу є складність створення замкненого циклу за хлором, оскільки регенерація хлору вимагає більших витрат.

Окиснення киснем повітря є більш перспективним процесом, що дозволяє створити замкнений цикл за хлором:



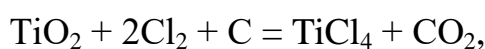
Окиснення починається з  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , однак швидкість реакції невелика. Для досягнення технологічно відповідних величин швидкостей процес проводять за  $1100\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Прогресивним способом є спалювання  $\text{TiCl}_4$  у високочастотному плазмотроні, де кисень повітря попередньо йонізують нагріванням до  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ . Отримані частинки  $\text{TiO}_2$  піддають різкому охолодженню, так званому «загартовуванню» для запобігання їх росту, агрегації і спікання.

Найбільш бажаною сировиною для виробництва  $\text{TiO}_2$  хлоридним способом є рутиловий концентрат із вмістом оксиду титану  $95\text{--}98\%$ . Проте, світові запаси рутилу незначні, тому часто як вихідну сировину використовують титанові шлаки.

Високий міст титану в вихідній сировині є одним із найважливіших вимог для використання її в хлоридному способі. Ця вимога пов'язана з можливістю регенерації хлору, а не з якістю пігментного оксиду титану. Процес виробництва оксиду титану хлоридним способом має такі етапи.

1) Хлорування титанового концентрату (включаючи операції брикетування або гранулювання).

При хлоруванні  $\text{TiO}_2$  в присутності вуглецю можливі такі реакції:



Хлорування починається за  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ; понад  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ступінь перетворення  $\text{TiO}_2$  в  $\text{TiCl}_4$  близька до  $100\%$ . Домінування тієї чи іншої реакції залежить від температури та визначається рівновагою в системі вуглець-кисень. Рутил, титанові шлаки хлорують у вигляді брикетів із нафтовим коксом; на швидкість хлорування впливають склад і ступінь розмелювання шихти, розміри брикету, поруватість. Хлорування сировини відбувається у шахтних електропечах періодичної або безперервної дії. Після хлоратора парогазова суміш надходить на конденсацію (попереднє очищення).

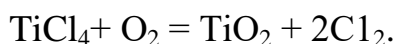
2) Очищення титану (IV) хлориду ректифікацією.

Конденсація продуктів хлорування титанової сировини – дуже складний процес: хлориди гігроскопічні і схильні до гідролізу,

тому всі апарати повинні бути абсолютно герметичними. При конденсації відмінність у температурі кипіння і плавлення хлоридів використовується для попереднього очищення  $TiCl_4$ . Були випробувані в промислових масштабах різні схеми конденсації (роздільна, спільна); найбільш ефективною виявилася комбінована схема. Після конденсації  $TiCl_4$  ще містить невелику кількість домішок ( $VOCl_3$ ,  $TiOCl_2$ ). Його направляють на очищення в ректифікаційну колону.

3) Спалювання титану (IV) хлориду в газовій фазі (включаючи попереднє підігрівання компонентів).

Окиснення титану (IV) хлориду відбувається за реакцією, що дозволяє створити замкнений цикл виробництва за хлором:



Ступінь перетворення  $TiCl_4$  в  $TiO_2$  залежить від температури і співвідношення  $O_2$  і  $Cl_2$  в газовій фазі, але рівноважний стан, внаслідок специфічності реакції (з двох газоподібних речовин утворюється тверда речовина), не досягається. Процес незворотній. Утворений  $TiO_2$  складається з суміші рутилу та анатазу.

Спосіб простий, проте технічне його здійснення пов'язане з рядом труднощів: складний підбір конструкційних матеріалів; необхідно попередньо підігрівати реагенти ( $500-1000^\circ C$ ) або реактор, оскільки, незважаючи на екзотермічність реакції, тепла, що виділяється, недостатньо, щоб створити гідродинамічний режим, що виключає заростання комунікацій твердим  $TiO_2$  і забезпечує отримання його з необхідною дисперсністю.

Спосіб спалювання застосовується в промислових масштабах, успішно конкурує і витісняє сульфатний спосіб отримання пігментного титану (IV) оксиду.

4) Сухе уловлювання титану (IV) оксиду.

5) Прожарювання титану (IV) оксиду (видалення хлору).

6) Додаткова (мокра) поверхнева обробка титану оксиду за схемою, аналогічною тій, що застосовується в сульфатнокислотному способі.

7) Уловлювання хлору або безпосереднє повернення його на хлорування.

На сьогодні великі перспективи має комбінований спосіб отримання пігментного титану оксиду. Він базується на поєднанні сульфатнокислотного розкладання відносно бідного концентрату з отриманням титану оксиду через хлорид титану. Спочатку реалізують стадії, що належать сульфатному способу, далі отриманий розчин тіосульфату титану насичують газоподібним хлоридом водню; у результаті утворюються жовті кристали комплексної сполуки  $K_2TiCl_6$ . Далі кристали промивають та нагрівають до  $300-500^\circ C$ . Відбувається термічне розкладання комплексної солі з утворенням титану (IV) хлориду. Після цього титану хлорид потрапляє на конденсацію і на наступні стадії з метою отримання пігментного титану оксиду. Титану хлорид, отриманий таким чином, придатний для одержання металічного титану.

### 2.4.3. Виробництво ферумовмісних пігментів

Є кілька основних типів виробництв дисперсних порошків оксидів феруму. За кордоном існує спосіб отримання жовтого і чорного ферумовмісних пігментів у ваніліновому виробництві. Такий спосіб називають «Лаукс» («Laux»). Його використовує, наприклад, фірма «Bayer» (провідний світовий виробник лакофарбових матеріалів, у тому числі й пігментів) на своєму заводі з виробництва пігментів у м. Уірденген (Німеччина).

Згідно даної технології при отриманні анілінових барвників вихідну сировину – нітробензол – відновлюють чавунною стружкою. При цьому стружка окиснюється з утворенням  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (чорна) або  $\alpha\text{-FeOOH}$  (жовта). Процес проводять таким чином, що отриманні оксиди можуть бути використані як пігменти.

Всі інші типи технологічних процесів одержання ферумовмісних порошків засновані, головним чином, на використанні як вихідної сировини розчину феруму (II) сульфату, який може бути отриманий із:

1) травильних сульфатних розчинів (відходів у прокатному виробництві) або залізного купоросу ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Якщо залізний купорос отриманий не з травильних розчинів, а, наприклад, є відходом виробництва титану (IV) оксиду, сировину необхідно очищати від супутніх речовин. Однак, це може потребувати досить складних технологічних прийомів. Без очищення застосування сировини не рекомендується;

2) сталевій стружки, металобрухту. Метал розчиняють у сульфатній кислоті, а отриманий розчин феруму (II) сульфату використовують як вихідну сировину;

3) окалини. Окаліну відновлюють до губчастого феруму і розчиняють у сульфатній кислоті з отриманням розчину феруму сульфату, який і використовують у синтезі. Якщо окаліна забруднена маслом, то воно вигорає при відновленні і не заважає подальшому процесу. Ця технологія вимагає більших витрат і на виробництво, і на капітальні витрати підприємства, але це виправдано економічно;

4) ферумовмісних шламів. Це ще більш витратна технологія, оскільки необхідна переробка шламів і вилуговування з них розчину феруму сульфату, хоча й вона економічно, зазвичай, вигідна. Складність у тому, що не кожен шлам придатний для такої переробки. Необхідно всі компоненти шламу утилізувати, інакше з'являться власні відходи. Тому питання утилізації побічних продуктів шламу є вирішальним при визначенні можливості використання його у виробництві пігментів.

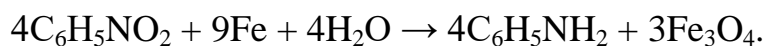
Технологічні процеси, засновані на використанні як однієї з вихідних речовин розчину солі (сульфату) феруму (II), можна поділити на прожарювальні, осаджувальні та змішаного типу (осаджувальні з подальшою термообробкою продуктів синтезу).

*Метод П. Лаукса* (Горощенко А. Я. «Хімія титану») [26]. Жовтий феруму оксид ( $\text{FeOOH}$  або  $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) або чорний  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , які отримують окисненням металічного феруму ароматичними

нітросполуками в розчинах хлористого або сульфатнокислого феруму. В даному випадку пігменти є побічними продуктами виробництва отримання ароматичних амінів, що утворюються в результаті відновлення нітросполук металевим залізом. Для окиснення феруму застосовують нітробензол, нітронафталін, нітросульфокислоти і ряд інших нітросполук. У результаті відновлення вони переходять в анілін, нафтиламін і аміносульфокислоти.

Анілін отримують відновленням нітробензолу металічним ферумом у водному середовищі в присутності невеликої кількості хлоридної кислоти. Процес є бурхливим і перебігає за температури кипіння. Хлоридна кислота не бере безпосередньої участі в процесі, а тільки прискорює окиснення металічного феруму.

Реакції, що відбуваються при взаємодії нітробензолу з металічним ферумом з отриманням  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  чорного кольору, можна представити таким сумарним рівнянням:



Змішаний оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , що утворюється в результаті цього процесу, являє собою грубодисперсний порошок. Він має недостатньо насичений колір. Внаслідок цього  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  довго не знаходив застосування як пігмент і нагромаджувався на заводах, що виробляють анілін, у великих кількостях у вигляді відходу виробництва. Але далі було запропоновано змінити умови відновлення нітробензолу в анілін, за яких можна отримати окиснений ферум не у вигляді  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а у вигляді інших оксидів ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeOOH}$ ). Для утворення певного ферумовмісного пігменту потрібно додатково застосовувати або електроліти ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  та ін.), або деякі солі металів (алюмінію, хрому, стануму, церію та деяких інших металів). Отже, під час окиснення металічного феруму нітробензолом утворюються оксиди феруму, склад і колір яких залежать від виду електроліту, в присутності якого відбувається окиснення. Наприклад, у присутності електролітів, що не піддаються гідролізу при кип'ятінні з металевим ферумом, утворюється тільки чорний  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а в присутності гідролізуючих електролітів – різні сполуки: від чорного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (за невеликого вмісту) до світло-жовтого феруму оксиду гідрату ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) при значному вмісті електроліту [28].

Найлегше утворюється змішаний оксид феруму чорного кольору. Отримання ж інших сполук: феруму (III) оксиду безводного, гідратованого і особливо кристалічного гідрату оксиду феруму відбувається тільки в результаті впливу гідрату оксиду металу (переважно тривалентного) і солі феруму (II) оксиду, що утворюються в результаті гідролізу електролітів другої групи.

Процес отримання оксидів феруму різного складу і кольору при окисненні металевого феруму нітробензолом можна представити схемою, що наведена на рис. 2.18.

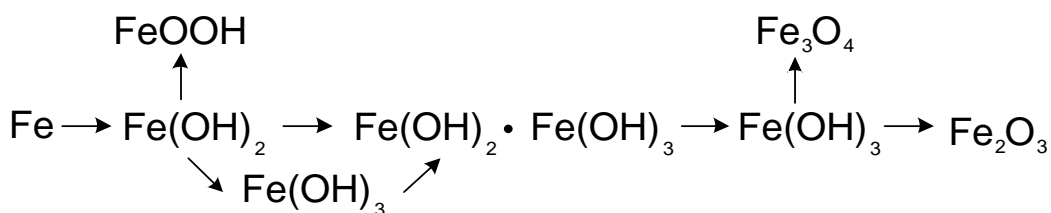


Рис 2.18. Схема окиснення феруму та його сполук

Як металевий ферум застосовують переважно чавунну і, рідше, сталеву стружку. Чавунна стружка дуже легко піддається подрібненню та розмелюванню, але вона містить значну кількість домішок карбону, марганцю тощо, які, залишаючись у пігменті, його забруднюють. Ці домішки, крім того, мають деякий вплив на хід процесу окиснення металевого феруму, внаслідок чого при їх застосуванні пігмент виходить більш тьмяного кольору, тому для отримання вищих сортів жовтого оксиду феруму користуються сталеву стружкою.

Металеву стружку перед застосуванням розмелюють і піддають очищенню для видалення з неї механічних домішок: пилу, іржі, болтів, гайок, сторонніх домішок тощо. Найкращим методом очищення стружки є просіювання і магнітна сепарація.

Відновлення нітробензолу до аніліну здійснюють у реакторах, обладнаних холодильниками. Для відновлення нітробензолу та окиснення металевого феруму в жовтий феруму (III) оксиду гідрат у реактор завантажують воду і розчин алюмінію хлориду, після чого гострою парою розчин доводять до кипіння. Завантаження стружки проводять із бункера, встановленого над завантажувальною воронкою редуктора.

Після закипання розчину подачу пари в редуктор припиняють і завантажують у нього частинами нітробензол і стружку. Температура кипіння в цей час підтримується за рахунок екзотермічності реакції. Для попередження занадто бурхливого проходження реакції, стружку слід додавати не відразу, а поступово. Останнє завантаження стружки здійснюють після подачі всього нітробензолу.

Коли реакція починає сповільнюватись (про що судять за зменшенням кількості зворотного конденсату), у редуктор знову подають пару і, нагріваючи розчин, доводять реакцію до кінця. Наприкінці відновлення конденсат, за яким спостерігають в оглядове скло на зворотній лінії, приймає вигляд білої емульсії. У цей час через пробовідбірний кран відбирають пробу і, переконавшись у відсутності в ній нітробензолу, припиняють подачу в редуктор пари. Потім реакційну масу продувають повітрям до її охолодження (80–90 °C), після чого дають їй відстоятись впродовж декількох годин. За цей час утворений анілін спливає на поверхню, залишок непрореагованого феруму осідає на дно, а пігмент залишається в суспендованому стані в маточному розчині. Верхній шар, що містить 60 % аніліну, зливають сифоном і направляють у відстійник. Анілін, що залишився в маточному розчині й осаді, відганяють із водяною парою. Відгонку проводять до тих пір, поки вміст аніліну в конденсаті не стане нижчим

0,2–0,3 %. Після відгонки аніліну суспензію пігменту перекачують у конічний відстійник, у якому відділяється металевий ферум, а потім направляють на промивання, сушіння і просіювання. Пігмент можна промивати безпосередньо на фільтрпресі з або без репульпації; при великому обсязі виробництва промивання здійснюють у безперервно діючих апаратах, що працюють за принципом протитечії. Одночасно на цих апаратах проводять і класифікацію пігменту з метою виділення з нього великих темних частинок, що утворились у процесі реакції.

Як апарати для промивання можна застосовувати встановлені послідовно однокамерні рейкові класифікатори, в яких промивається матеріал і переходить із одного класифікатора в інший, а назустріч йому рухається промивна вода. Грубі частинки осідають на дно першого класифікатора, звідки їх поступово відбирають насосом і направляють в окремий збірник. Згущену пульпу пігменту після класифікаторів відокремлюють від рідини на барабанних вакуум-фільтрах, після чого сушать у сушарках типу аероформ.

Висушений пігмент пропускають через дезінтегратор, що працює в замкнутому циклі з сепаратором.

*Прожарювальні методи отримання червоного ферумовмісного пігменту.* В Україні отримують червоний ферумовмісний пігмент (Сумське ВО «Хімпром» і Кримське ВО «Титан») термічним розкладанням залізного купоросу  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (відходу отримання титану (IV) оксиду сульфатнокислотним способом) в обертових печах. Процес проводять у дві стадії:

- отримання моногідрату феруму (II) сульфату сушінням залізного купоросу:



- одержання пігментного  $\alpha$ -оксиду феруму термічним розкладанням феруму (II) сульфату:



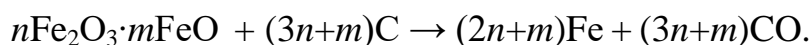
При цьому проведення процесу за температури 700–725 °С призводить до отримання червоно-оранжевого порошку, а за 730–780 °С – червоного. Подальше зростання температури до 850 °С, що супроводжується зростанням розміру часток, призводить до отримання пурпурно-фіолетового кольору. Далі одержаний  $\alpha$ -оксид феруму розмелюють, відмивають, сушать.

Перевагою даного процесу є його дешевизна, а основними недоліками: низька якість пігменту, пов'язана з неоптимальним протіканням процесу в обертовій печі; наявність великої кількості не утилізованих стічних вод; ускладнена утилізація сірчистих газів, вміст яких у відведених газах не перевищує 1,5 %.

У вдосконаленому технологічному процесі проведена заміна обертових печей печами киплячого шару. Згідно цього методу як вихідну сировину використовують відхід металургійного виробництва – окалину. Вологу окалину, забруднену маслом, після відділення механічних забруднень

сушать в обертівій печі 1 і розмелюють у дробарці 2 разом із коксовим пилом (рис. 2.19).

Висушену окалину змішують із графітом, після чого прожарюють без доступу повітря. Окалина відновлюється до губчастого феруму:



При цьому масло також є відновником і частково заміняє в цьому процесі графіт. Карбону (II) оксид, який утворився, спалюють у пальниках печі, або в факелі, залежно від проектного рішення. Суміш подають дозатором 3 в трубчасту піч 4, де відновлюють до губчастого феруму. Нагрівання печі 4 проводять через стінку газовими пальниками. Домішки хрому, ванадію і марганцю, присутні в окалині, залишаються у вигляді оксидів і згодом видаляються; їх повертають у процес. Відхідні гази, що містять карбону (II) оксид, подають на окиснення (у факел або в пальники печі).

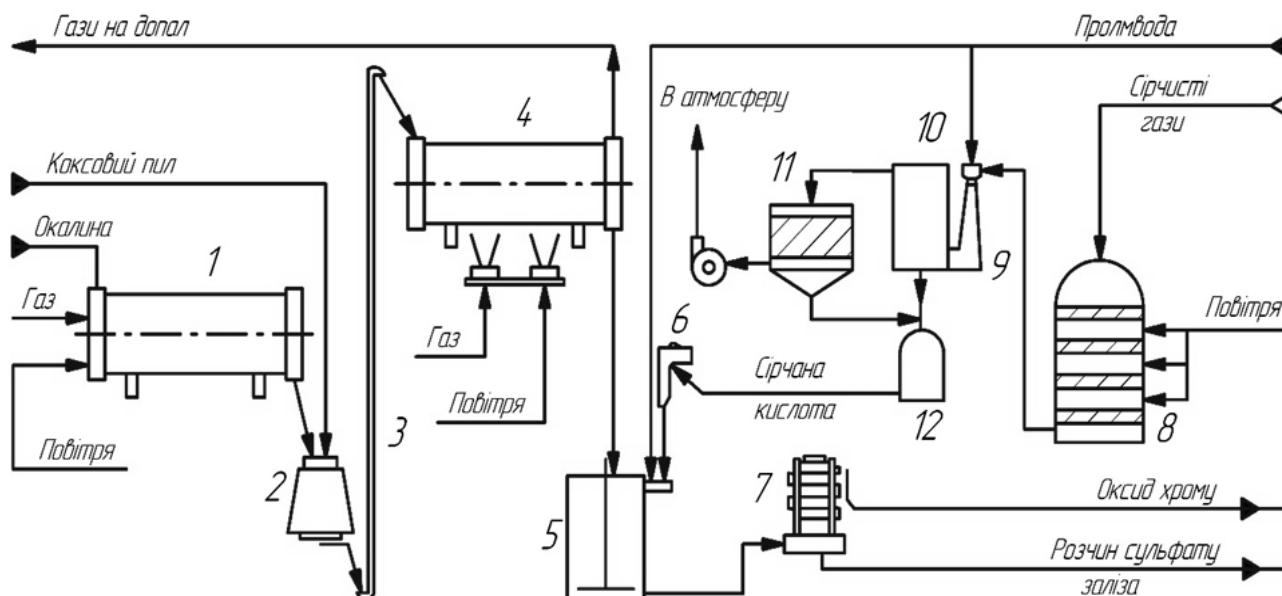


Рис. 2.19. Технологічна схема отримання розчину сульфату феруму (1-7) і зворотної сульфатної кислоти (8-12):

- 1 – обертова піч; 2 – дробарка; 3 – дозатор; 4 – трубчаста піч; 5 – реактор;  
6 – дозатор; 7 – фільтр-прес; 8 – контактний апарат; 9 – скруббер Вентурі;  
10 – вловлювач бризок; 11 – фільтр; 12 – збірник сульфатної кислоти

Відновлений губчастий ферум подають у реактор 5, де розчиняють у зворотній сульфатній кислоті (подається дозатором 6), з отриманням розчину феруму (II) сульфату:



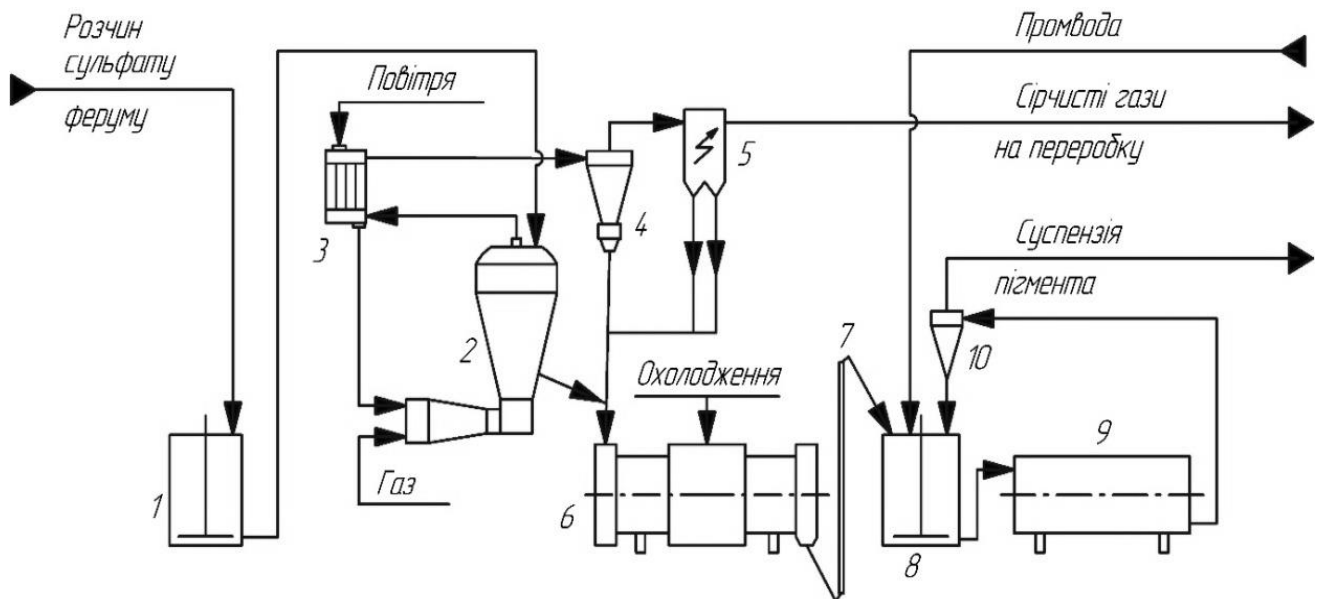
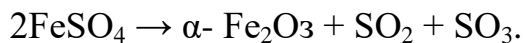


Рис. 2.20. Технологічна схема термічного розкладання сульфату феруму (II) з отриманням пігментного оксиду феруму: 1 – проміжний апарат; 2 – під киплячого шару; 3 – теплообмінник; 4 – циклон; 5 – електрофільтр; 6 – холодильник; 7 – дозатор; 8 – репульпатор; 9 – кульовий млин; 10 – гідроциклон

Кислоту попередньо розбавляють промивною водою, яку одержують при відмиванні пігменту. Отриманий розчин феруму (II) сульфату очищають від суспензій на фільтр-пресі 7 і накопичують в апараті 1 (рис. 2.20) [24]. Суспензії, що містять, в основному, оксид хрому, повертають у металургійне виробництво як добавку до ферохрому.

Відфільтрований розчин феруму (II) сульфату подають у під киплячого шару 2, де за температури близько 800 °С відбувається розкладання солі:



*Осаджувальні методи отримання жовтого і червоного ферумовмісних пігментів.* Дана група методів заснована на осадженні лужним агентом солей феруму (II), подальшому окисненні отриманої суспензії з отриманням сполук феруму (III), що є або кінцевим продуктом (при отриманні пігментів), або проміжною речовиною (при отриманні магнітних порошків).

У зв'язку з цим стадія осадження доповнюється стадією наступної термообробки. Існує дві основні модифікації методу осадження з отриманням ферумовмісних порошків:

1. спосіб Р. Пеннімана, заснований на окисненні металевого феруму киснем повітря в суспензії, що містить розчин феруму (II) сульфату, і спеціально приготувану затравку кристалічних частинок сполук феруму;

2. спосіб К. Мартіна, або «аміачний спосіб», заснований на осадженні аміаком солей феруму (II) з подальшим окисненням суспензії з отриманням затравки у вигляді сполук феруму (III) і подальшому зростанні її кількості завдяки поступовій нейтралізації і окисненні реакційної маси.

Слід зазначити, що обидва варіанти можуть бути використані як для виробництва пігментів (як жовтих, так і червоних), так і магнітних порошків. Різниця полягає лише в конкретних умовах проведення синтезу тим чи

іншим способом.

*Спосіб Р. Пеннімана* [24]. Спосіб широко використовується за кордоном. Його застосовують такі фірми як «Байєр», Німеччина, «Магнокс», США, «Херділла», Індія.

Метод є двохстадійним. На першій стадії осадження і подальшим окиснення сполук феруму (II) отримують кристалічні частинки сполук феруму (III)), які служать затравкою для другої стадії процесу. Для цього в реактори синтезу затравки 1 (рис. 2.20) завантажують розчин феруму (II) сульфату з апарату 2, воду і розчин натрію гідроксиду з бака 3, частково отримуючи феруму (II) гідроксид, який окиснюється повітрям до феруму (III) оксигідроксиду. На другій стадії отриману суспензію затравки завантажують у реактори росту 5, куди кран-балкою зі складу подають металевий ферум (із обрізків листової сталі) в контейнері 4, після чого реакційну масу нагрівають гострою парою до необхідної температури, та окиснюють повітрям упродовж 36–48 годин. При правильному проведенні процесу зростання дрібних затравочних частинок до пігментних розмірів відбувається без утворення побічних продуктів корозії феруму.

Готову суспензію пігменту далі перекачують у збірник і фільтрують на фільтр-пресі за схемою, аналогічною представленої на рис. 2.9. Матковий розчин, що містить 15 г/дм<sup>3</sup> натрію сульфату і до 30 г/дм<sup>3</sup> феруму сульфату, відокремлюють та утилізують. Пасту пігменту відмивають водою безпосередньо на тканині фільтра. Промивну воду можна скидати в міську каналізацію. Відмиту пасту сушать у сушарці. Готовий пігмент упаковують у паперові мішки або в поворотні гумові контейнери.

Слід зазначити, що цей процес дозволяє отримувати як жовтий ( $\alpha$ -FeOOH), так і червоний ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) пігменти зміною умов окиснення (у першу чергу типу кристалічної структури затравки і температури на стадії росту). При цьому одержувані частинки  $\alpha$ -FeOOH є не тільки готовим пігментним продуктом, але й можуть бути використані як проміжна речовина при отриманні магнітних порошків. Подальша термообробка в м'яких умовах, що зберігають розмір і форму вихідних анізотропних частинок  $\alpha$ -FeOOH, дозволяє отримати порошок голчастого  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, з високими магнітними характеристиками.

*Спосіб К. Мартіна або «аміачний спосіб»*. Спосіб К. Мартіна або «аміачний спосіб», реалізований на виробництві в колишній Чехословаччині та на фірмі «Монтекатіні» в Італії. Це єдиний промислово реалізований у широкому масштабі спосіб отримання жовтого пігменту з розчину феруму (II) сульфату в Росії. Спосіб заснований на використанні як осаджувача аміаку, застосування якого викликане необхідністю дуже м'якого режиму нейтралізації – тільки в цих умовах можна отримати продукт високої якості. М'який режим нейтралізації забезпечується сильним розведенням газоподібного аміаку повітрям, так щоб у місці його контакту з реакційною масою не було локального перевищення величини рН.

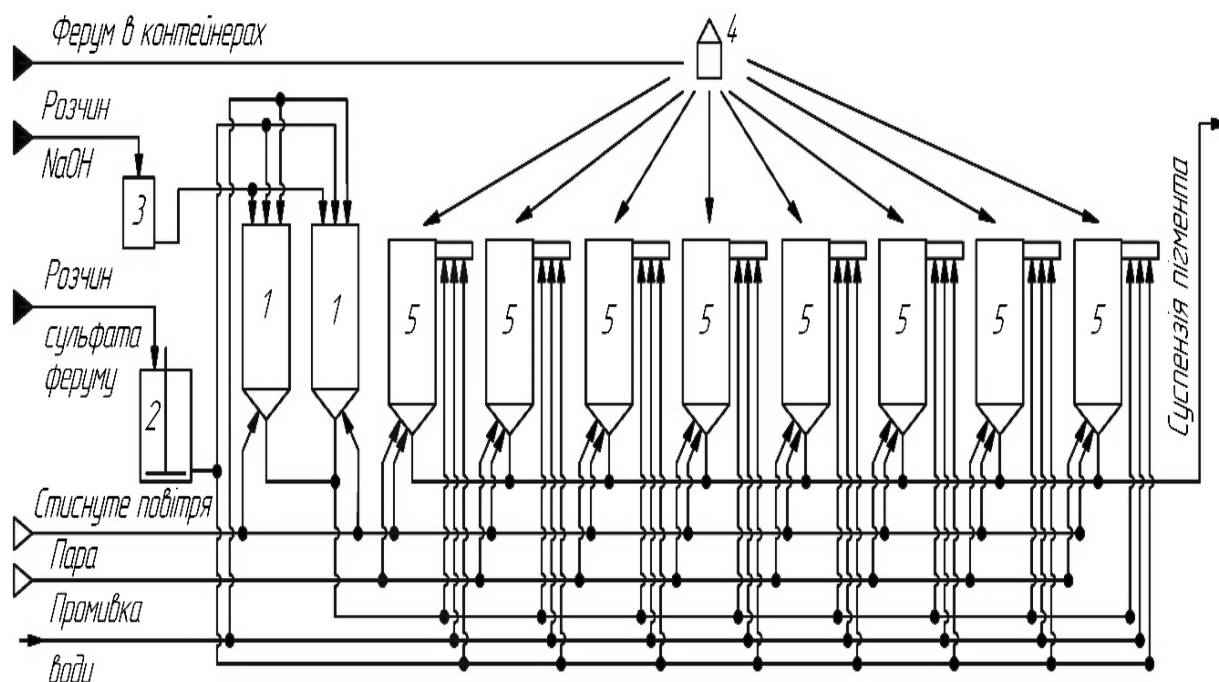
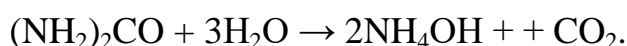


Рис. 2.21. Технологічна схема синтезу ферумокисного пігменту за способом Р. Пеннімана:

1 – реактори синтезу затравок; 2 – апарат із розчином феруму сульфату; 3 – бак із натрієм гідроксидом; 4 – контейнери з металевим ферумом; 5 – реактори росту

Можна також використовувати як осаджувач аміачну воду або карбамід (сечовину). Застосування карбаміду зумовлено тим, що він здатний розчинятися в реакційному середовищі, не вступаючи у взаємодію з нею, рівномірно розподілятися по об'єму, повільно гідролізується із підвищенням температури та утворенням йонів амонію:



При цьому реалізується дуже м'який режим нейтралізації без локальних пересичень за величиною рН.

Інші нейтралізатори, такі як їдкий натр або їдкий калій, необхідно розбавляти водою, але сильно розбавляти їх небажано, оскільки це призводить до надмірного збільшення обсягу реакційної маси.

Процес отримання ферумовмісного пігменту (так само, як і в способі Р. Пеннімана) проводять у дві стадії. На першій стадії осадженням і подальшим окисненням сполук феруму (II) отримують кристалічні часточки сполук феруму (III), які служать затравкою для другої стадії процесу. Для цього розчин феруму (II) сульфату, очищений від домішок, направляють на виробництво пігменту в апарат 1 (рис. 2.22). У реактор 3 завантажують розчин феруму (II) сульфату, водопровідну та аміачну воду з мірника 2. Нейтралізацію розчину феруму (II) сульфату проводять частково. Далі реакційну масу продувають сильним струменем стисненого повітря, отримуючи суспензію затравочних частинок зі структурою  $\alpha\text{-FeOOH}$ .

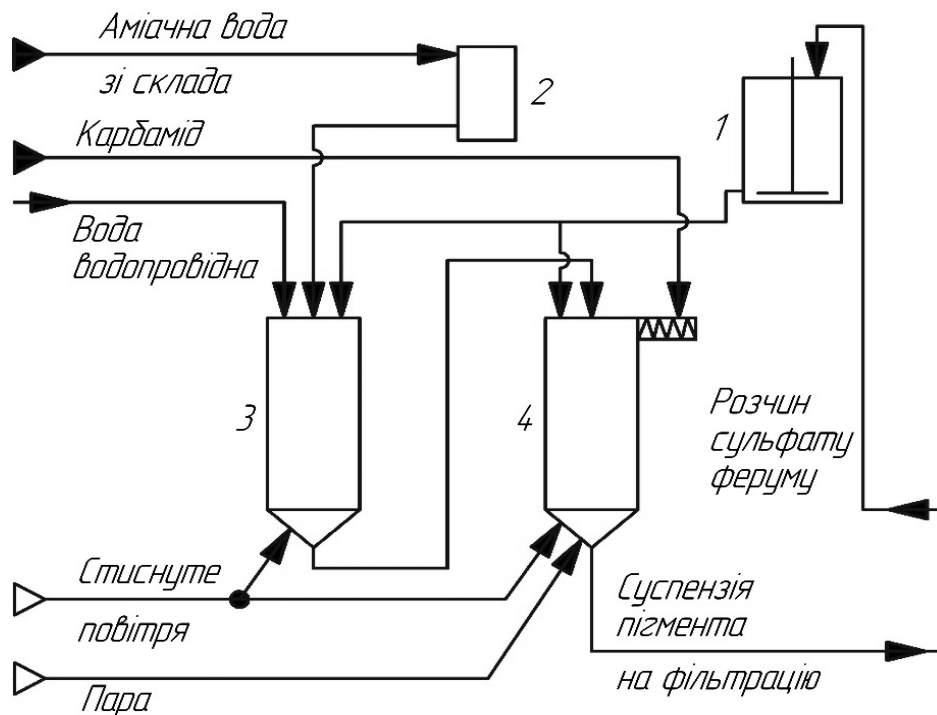
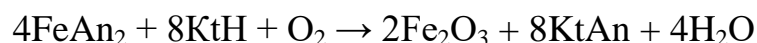
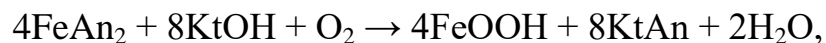
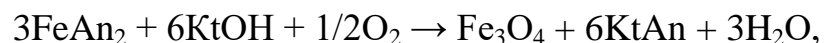


Рис. 2.22. Схема синтезу ферумовмісного пігменту «аміачним способом»: 1 – апарат із розчином феруму сульфату; 2 – мірник; 3 – реактор синтезу пігменту; 4 – реактор синтезу затравок

Суспензію затравки подають у реактор 4, туди ж завантажують і розчин феруму (II) сульфату з апарату 1. Реакційну масу нагрівають паром до 60–80 °С, і через неї продувають суміш аміаку з повітрям для окиснення сполук феруму (II) до сполук феруму (III). У випадку використання аміачної води починають її поступове дозування в окиснювану суспензію. При використанні карбаміду його подають у реактор за допомогою шнекового дозатора, де частинки виростають до пігментних розмірів, близьких до довжини напівхвилі видимого світла. При використанні аміаку (аміачної води) реакція описується рівняннями

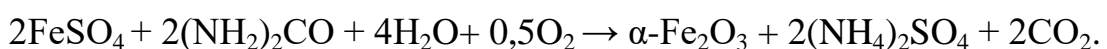
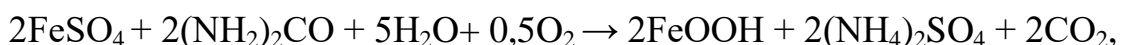


або



де An – аніони  $\text{Cl}^-$ ,  $1/2\text{SO}_4^{2-}$ ; Kt – катіони  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,

а при застосуванні карбаміду – рівняннями:



Процес триває 36 годин, кінець реакції визначають за досягненням продуктом необхідного кольору (відповідність еталону кольору).

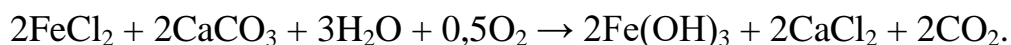
Цей момент відповідає також досягненню частками оксигідроксиду певного розміру.

Далі суспензію готового продукту перекачують в усереднювач, тобто ємність із мішалкою, де накопичується продукт із декількох синтезів, усереднюючи його властивості. З усереднювача суспензію подають на фільтр-прес для відділення від маточного розчину фільтрацією. Маточний розчин, що містить розчинений амонію сульфат, потрапляє у збірник, звідки він подається у випарники. Фільтри відмивають конденсатом від операції упарювання розчину амонію сульфату, промивні води збирають і використовують як технічну воду в циклі виробництва. Відмиту пасту пігменту вивантажують із фільтра і подають у сушарку зі зваженим шаром інертного матеріалу. Висушений пігмент відокремлюють або відхідними газами, або циклоном і рукавними фільтрами, і подають на упаковку. Гази, очищені від пилу, викидають в атмосферу.

Слід зазначити, що «аміачний» процес (так само, як описаним раніше спосіб Р. Пеннімана) дозволяє легко отримувати як жовтий ( $\alpha$ -FeOOH), так і червоний ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) пігмент зміною лише умов окиснення, без будь-якої заміни обладнання. Одержуваний при цьому пігмент має дуже високу якість і відповідає світовим стандартам.

*Інші методи отримання ферумовмісних пігментів.*

*Жовті пігменти* можна отримувати й іншими методами. Наприклад, взаємодією хлористого заліза із крейдою з подальшим окисненням осаду повітрям. При цьому перебігає реакція, яка може бути представлена наступним рівнянням:



Умови реакції дуже впливають на якість отриманого пігменту. Для пігменту яскравого кольору крейду слід вводити в реакцію в надлишку проти розрахованої кількості, розчини повинні бути сильно розведеними і нагрітими не вище 20 °С. Окиснення слід проводити за температури не вище 10–15 °С. За такої температури окиснення перебігає повільно. Іноді до розчину FeCl<sub>2</sub> додають невелику кількість (3–6 %) NaNO<sub>2</sub> або ZnCl<sub>2</sub>, роль яких полягає у прискоренні процесу окиснення.

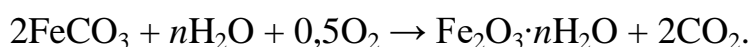
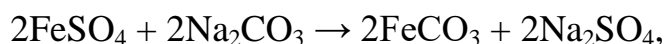
Пігмент, одержаний за цим методом, має дуже гарний оксамитовий жовтий колір і володіє високою стійкістю до дії світла і лугів. Він застосовується переважно для фасадних вапняних фарб; для олійних робіт він непридатний через велику маслоємність, погану покриваючу здатність і недостатню стійкість у масляних фарбах до атмосферних явищ.

Отриманий таким чином феруму (III) оксиду гідрат («жовтий марс») є аморфною речовиною, чим і пояснюються його незадовільні пігментні властивості, а також активність у сполучених речовинах, особливо масляних.

Для одержання «жовтого марсу» за цим методом у дерев'яному чані (реакторі) готують розчин хлористого заліза, що містить FeCl<sub>2</sub> 50–100 г/дм<sup>3</sup>, додають до нього крейду (100–120 % від маси FeCl<sub>2</sub>) і потім через всю масу

пропускають при перемішуванні струмінь повітря до повного осадження феруму й окиснення його в ферум (III) оксид гідрат. Осад утвореного «жовтого марсу» відмивають від водорозчинних солей, фільтрують і сушать. Промивання пігменту можна проводити декантацією або на фільтр-пресах, оскільки «жовтий марс» добре відстоюється і фільтрується. Сушіння «жовтого марсу» слід проводити, щоб уникнути зміни відтінку, тобто за температури не вище 80 °С.

До іншого методу отримання «жовтого марсу» відноситься окиснення вуглекислого феруму повітрям. За цим методом спочатку отримують вуглекислий ферум взаємодією залізного купоросу з содою, далі отриманий вуглекислий ферум окиснюють повітрям або бертолетовою сіллю:

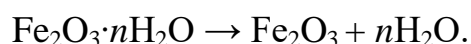


Для отримання пігменту в реактор зливають при перемішуванні 10 %-ві розчини залізного купоросу і соди. У результаті реакції між ними випадає світло-зелений осад, який потім окиснюють повітрям за 20–25 °С або розчином бертолетової солі за 50–60 °С. Окиснення повітрям триває приблизно 10–12 годин, а бертолетовою сіллю – 3–4 години. Спочатку окиснення перебігає дуже швидко, а потім дуже сповільнюється. Процес окиснення може закінчитися за наявності в осаді до 5–6 % солі феруму (II), оскільки під час висушування осаду відбувається доокиснення солей феруму (II).

Підвищення температури окиснення погіршує колір пігменту. Так, за 70–80 °С утворюються чорні або чорно-бурі продукти.

Марс, виготовлений за цим методом, має коричневий відтінок, яскравість та не відрізняється від марсу, отриманого взаємодією хлористого заліза із крейдою, але має більшу покриваючу здатність, меншу маслоємність, неактивний у сполучених матеріалах і може застосовуватись для виробництва олійних фарб. Він також використовується для виготовлення художніх фарб.

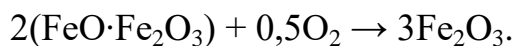
*Червоні ферумовмісні пігменти* також можна отримувати прожарюванням осадженого феруму (III) гідроксиду або осадженого змішаного феруму оксиду за 600–700 °С. Отримання оксиду феруму прожарюванням осадженого феруму (III) оксиду гідрату базується на здатності останнього легко дисоціювати за підвищеної температури:



$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  дисоціює майже повністю за 300 °С, але  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , утворений за цієї температури, не володіє необхідними пігментними властивостями: чистим і яскравим кольором, високою покриваючою здатністю і т.д. Феруму оксид набуває цих властивостей тільки в результаті прожарювання феруму оксиду гідрату за 600–700 °С за рахунок кристалізації.

Червоний оксид феруму утворюється, крім того, при прожарюванні змішаного феруму оксиду  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  або  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , тобто з чорного

феруму оксиду. Окиснення  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  відбувається за порівняно низьких температур (275–300 °C) і перебігає за реакцією:



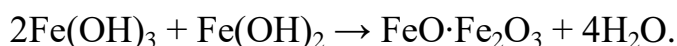
Однак, у цьому випадку, так само як і при прожарюванні феруму гідрату оксиду, пігмент необхідного кольору одержується при прожарюванні осаду тільки за температури понад 500 °C, а саме за 600–700 °C. Чорний феруму оксид ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) утворюється у великих кількостях як побічний продукт при виробництві аніліну, і тому його застосування для отримання червоного оксиду заліза становить практичний інтерес.

Також червоні ферумовмісні пігменти можна отримувати з колчеданних недогарків. Вони є відходами виробництва сульфатної кислоти і складаються, в основному, із феруму оксиду, і тому використання їх як пігментів є перспективним. Колчеданні недогарки мають тьмянний темно-фіолетовим колір і містять значну кількість домішок у вигляді сполук купруму, сульфідів, основних і водорозчинних солей, вільної сульфатної кислоти, а також чорного феруму оксиду. Загальний вміст сірки в недогарках складає до 3–4 %, купруму – до 0,6 %, цинку – до 1,5 %, і тому їх безпосереднє використання як пігменту неможливе.

Дослідження показали, що з колчеданних недогарків можна виділити менш забруднені фракції, що мають прийнятний синювато-червоний колір. Після розмелювання і відповідної мокрої обробки для видалення з них домішок, ці фракції, що містяться в недогарках у кількості 30–40 %, знаходять застосування як пігменти. У них міститься найбільша кількість феруму оксиду і найменша – домішок; виділяючи їх із недогарків сухим або мокрим шляхом, можна отримати сировину, придатну для переробки на червоний феруму оксид. Типовий хімічний склад червоного феруму оксиду з колчеданних недогарків:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 90 %;  $\text{SiO}_2$  – 6 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2,5 %. Питома вага такого пігменту 4,95; розмір частинок 0,2–20 мкм; колір фіолетово-червоний.

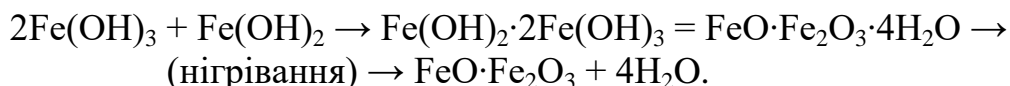
*Чорні та коричневі пігменти.* Змішаний феруму оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  зустрічається в природі у вигляді мінералу магнетиту і може бути отриманий штучним шляхом із солей феруму (II) і феруму (III) мокрими методами. Він являє собою шпінель типу  $\text{MeO}\cdot\text{Me}_2\text{O}_3$ , в якій ферум присутній у вигляді як дво- так і тривалентного оксиду. Таким чином, склад змішаного оксиду феруму може бути представлений формулою  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Всі методи отримання  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  мокрими способами засновані на здатності гідратів оксидів заліза вступати у взаємодію між собою з утворенням змішаного феруму оксиду за такою схемою:



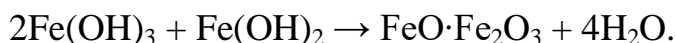
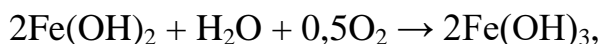
Можливість взаємодії гідратів зумовлена кислотним характером  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  і основним характером  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Реакція утворення  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$

зводиться до отримання продуктів приєднання гідратів  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  і  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , які потім дегідратуються:

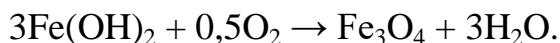
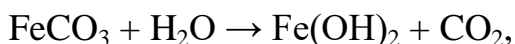


Умови синтезу мають значний вплив на склад і властивості  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Часто  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  виходить у вигляді активної сполуки, що адсорбує значну кількість води і легко окиснюється киснем повітря до оксиду або гідроксиду феруму (III). Такий  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , зокрема, утворюється при взаємодії  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  зі свіжоосадженим аморфним  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

В основі даного методу лежить взаємодія солі феруму (III) з їдкими або вуглекислими лугами і окиснення утвореного осаду до  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , який полягає в окисненні  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  киснем повітря до  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Гідроксид тривалентного феруму вступає у взаємодію із ще не окисненим гідроксидом феруму (II):



Замість  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  можна застосовувати вуглекислий ферум, який за нагрівання гідролізується, утворюючи  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , а потім окиснюється у  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ :



Окиснення проводять при нагріванні, однак, навіть і в цьому випадку процес перебігає дуже повільно. За даними деяких досліджень, окиснення може бути значно прискорене додаванням до  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  невеликих кількостей нітриту натрію або хлористого цинку.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , одержаний за цим методом, має дуже високу стійкість: він не окиснюється киснем повітря і відрізняється пігментними властивостями.

Для виготовлення  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  за цією технологією залізний купорос розчиняють при нагріванні у воді й до розчину додають розчин соди в кількості, необхідній для повного осадження вуглекислого феруму. Розчин залізного купоросу повинен містити  $\text{FeSO}_4$  200–300 г/дм<sup>3</sup>, а розчин соди –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  100–150 г/дм<sup>3</sup>. При додаванні соди відразу ж осаджується вуглекислий ферум.

Отриману суспензію нагрівають до 80–90 °С і потім через неї пропускають струмінь повітря. Окиснення відбувається дуже повільно і триває до 20–30 годин. При цьому відбувається утворення змішаного феруму оксиду синювато-чорного кольору і високої стійкості. Отриманий пігмент промивають для видалення водорозчинних солей і сушать за 60–80 °С.

При приготуванні штучного чорного феруму оксиду не вдається отримати чистий  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , що містить розрахункову кількість  $\text{FeO}$ , тобто 31,03 %. Вміст  $\text{FeO}$  в технічних продуктах зазвичай знаходиться

в межах 17–25 %, причому чим активніший  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  в стадії отримання, тим менше в ньому міститься  $\text{FeO}$ . Як пігменти слід застосовувати сполуки, що містять  $\text{FeO}$  в кількості не менше 17–18 %.

#### **2.4.4. Виробництво природних ферумовмісних пігментів**

*Характеристика природних ферумовмісних пігментів.*

*Жовті природні ферумовмісні пігменти* є різновидом бурого залізняка, що володіють чистим кольором та м'якою структурою. За хімічним складом вони є оксидами феруму (III) гідрату з домішками глини, які мають назву мергелі. Окрім оксиду феруму (III) гідрату та глини до їх складу можуть входити оксид феруму (II), оксиди феруму (II) та феруму(III), оксид марганцю, органічні сполуки. За рахунок присутності цих домішок жовтий колір природних пігментів на основі мергелів може змінюватись від жовтого до блідо-помаранчевого та коричнево-червоного.

Пігментні властивості жовтих природних пігментів тим кращі, чим більше в них міститься оксиду феруму (III) гідрату. Як пігменти для виробництва масляних фарб використовують мінерали та руди, що містять не менше 12 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Пігменти з меншим вмістом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  застосовуються у будівництві. Жовті природні ферумовмісні пігменти називають жовтими охрами. Охри – найбільш дешеві та міцні пігменти. Вони мають широку сферу використання: у вапняних, клейових та масляних фарбах, у будівельному виробництві.

*Як червоні природні ферумовмісні пігменти* використовують різні види гематиту та бурих залізняків. Також, як червоні природні пігменти використовують червоний залізняк та боксити. За вмістом у них оксиду феруму (III) червоні природні пігменти поділяються на мумії (20–70 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) та сурики (75–85 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Червоні природні ферумовмісні пігменти відрізняються високою стійкістю до дії світла, атмосферних впливів та кородуючих агентів.

Мумії поділяються на світлі (до 35 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) та темні (35–70 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), звичайні та бокситні. Їх застосовують для виробництва усіх видів фарб: масляних, клейових та фасадних.

Залізний сурик являє собою природну суміш оксиду феруму (III) з глинистими речовинами та кварцом. Колір залізного сурику змінюється від темно-вишневого до жовто-червоного. Він застосовується дуже широко: водні та масляні фарби, ґрунтовки та ін. Як залізний сурик використовують цілий ряд залізних руд, що містять велику кількість  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Представником коричневих природних пігментів є умбра натуральна і прожарена. Її колір зумовлений наявністю в залізних рудах марганцю і змінюється від червоно-коричневого до зеленувато-коричневого. За хімічним складом умбра схожа на охру, від якої відрізняється тільки вмістом марганцю. Пігментні характеристики умбри також схожі на пігментні характеристик охри. Умбру застосовують при виготовленні масляних фарб для масляного та фрескового живопису. Умбра, прожарена за невисоких температур, змінює колір на більш темний:

від темно-коричневого до чорно-коричневого. Використовується з тією ж метою, що й натуральна умбра.

*Технологічні операції виробництва природних ферумовмісних пігментів.*

Мінерали та руди, що застосовуються як сировина для виготовлення природних ферумовмісних пігментів, піддають механічній обробці для подрібнення та видалення домішок, а у випадку червоних пігментів – ще й деградації. Механічна обробка включає подрібнення, розмелювання, відмочування, прожарювання, просіювання, повітряної сепарації та ін.

Подрібнення проводять у шокових або дискових дробарках (для подрібнення твердих порід), бігунах або валках (для подрібнення не дуже твердих та м'яких порід).

Розмелювання залізних руд реалізують на кульових та барабанних млинах або в дезінтеграторах.

Відмочування здійснюють з метою видалення з залізних руд домішок, наприклад, піска, камнів та інших механічних домішок. Апаратура, що застосовується для відмочування, досить різноманітна: декілька баків, з'єднаних між собою; змішувач зі збагачувальним столом та ін.

**Таблиця 2.11. Основні показники якості мінеральних пігментів [25]**

Показник	Охра вищого ґатунку	Охра відмочена	Охра невідмочена	Мумія бокситна	Мумія світла	Мумія темна	Сурик залізний сухий	Умбра коричнева суха
Вміст Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	18	18	12	17	20	35	75	48
Втрати при прожарюванні, не більше, %	10	10	10	-	-	-	-	1
Реакція водної витяжки, рН	нейтральна							
Розчинних солей феруму, не більше, %	-	-	-	-	сліди	сліди	0,0001	-
Вологість, не більше, %	5	5	5	3	3	3	3	3
Залишок на ситі, 4900 отв/см <sup>2</sup> , не більше, %	-	0,5	2	2	2	2	3	2
Залишок на ситі, 10000 отв/см <sup>2</sup> , не більше, %	0,1	-	-	-	-	-	-	-
Покриваюча здатність, не більше, г/м <sup>2</sup>	65	70	90	60	45	30	20	40

Природні пігменти погано фільтруються, тому зневоднення проводять у дві стадії. Першу стадію реалізують у відстійниках або згущувачах, де відділяють основну масу води. Для прискорення осадження пігмент коагулюють невеликою кількістю хлориду кальцію та сульфатом алюмінію. Далі суспензію, що містить до 50–70 % сухої речовини, направляють на подальше зневоднення на нутч-фільтрах, фільтр-пресах та барабанних фільтрах. Остаточне зневоднення проводять у сушарках різного типу за температур, що не перевищують 100–110 °С.

Прожарювання залізних руд реалізують для перетворення оксидів феруму гідрату в оксид феруму, тобто жовтих та коричневих руд у червоні, а також для деструкції органічних домішок. Для прожарювання за невеликої потужності застосовуються муфельні або полум'яні печі, за великої потужності – обертові циліндричні печі.

Розмелювання пігменту проводять для зменшення розміру крупних частинок, що залишились після відмочування, та руйнування грудок, утворених при прожарюванні. У першому випадку використовують кульові та трубчасті млини, у другому – дезінтегратори.

Наступним кроком підготовки природних пігментів є розсіювання або сепарація для отримання пігменту заданої дисперсності.

Кінцевий продукт – природні ферумовмісні пігменти (повинні відповідати умовам, що наведені в табл. 2.11).

### **Питання та завдання для самоконтролю**

1. Наведіть загальні відомості про коагулянти та коагуляцію, а також виробників коагулянтів в Україні та їх типи.
2. Наведіть характеристику неочищеного та очищеного сульфату алюмінію. Охарактеризуйте алюмінійвмісні коагулянти: оксихлорид алюмінію, алюмінат натрію, хлорид алюмінію.
3. Надайте характеристику сульфату феруму (II) та сульфату феруму (III). Охарактеризуйте ферумовмісні коагулянти: хлорид феруму (III), хлорований сульфат алюмінію, змішаний алюмоферумовмісний.
4. Вкажіть сировинну базу для виробництва коагулянтів.
5. Наведіть та охарактеризуйте основні стадії виробництва сульфату алюмінію з гідроксиду алюмінію.
6. Наведіть фізико-хімічні основи отримання сульфату алюмінію з каолінів.
7. Опишіть технологічну схему отримання сульфату алюмінію з гідроксиду алюмінію періодичним способом.
8. Опишіть технологічну схему отримання неочищеного сульфату алюмінію з каолінів.
9. Наведіть хімічну схему отримання гідроксиду алюмінію за способом А. Байєра.
10. Наведіть функціональну схему виробництва глинозему.

11. Опишіть цикл А. Байєра.
12. Охарактеризуйте хімічні перетворення домішок, наявних у сировині, що мають місце в процесі А. Байєра.
13. Опишіть технологічну схему отримання гідроксиду алюмінію за способом Байєра.
14. Надайте сучасну класифікацію пігментів та наведіть приклади їх основних видів.
15. Охарактеризуйте і дайте визначення основним пігментним властивостям.
16. Наведіть фізико-хімічну і пігментну характеристики титану (IV) оксиду.
17. Наведіть та коротко охарактеризуйте стадії виробництва білого пігменту ( $\text{TiO}_2$ ) сульфатним способом.
18. Опишіть принципову схему розкладання титановмісної сировини та відновлення феруму. Наведіть фізико-хімічні основи гідролізу в виробництві  $\text{TiO}_2$ .
20. Надайте характеристику ферумоксидних матеріалів. Сировинна база ферумовмісних пігментів.
21. Характеристика жовтого, червоного та чорного пігментів. Отримання зазначених пігментів в Україні.
22. Наведіть існуючі способи одержання жовтого, червоного та чорного пігментів.
23. Надайте характеристику методу отримання жовтого, червоного та чорного пігментів в аніліновому виробництві.
24. Перелічіть сировину та методи отримання пігментів із феруму (II) сульфату.
25. Надайте хімізм процесу отримання червоного пігменту методами прожарювання.
26. Опишіть технологічну схему отримання червоно пігменту термічним розкладанням.
27. Наведіть методи хімічного осадження, що використовуються для отримання ферумовмісних пігментів.
28. Надайте характеристику та опис схеми отримання ферумовмісних пігментів методом Р. Пеннімана.
29. Приведіть особливості аміачного методу синтезу ферумовмісних пігментів та опис схеми їх отримання.

## РОЗДІЛ 3. ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ ІЗ ДИСЦИПЛІНИ «АДСОРБЦІЯ, АДСОРБЕНТИ І КАТАЛІЗАТОРИ НА ЇХ ОСНОВІ»

### Лабораторна робота № 1. Синтез активного вугілля

*Мета роботи:* ознайомитися з теорією синтезу активного вугілля; вивчити на практиці процеси активування, окиснення та азотування. Синтезувати в лабораторних умовах три різних модифікації вихідного активного вугілля.

#### Стислі теоретичні відомості

Активне вугілля є різновидом мікрокристалічного вуглецю і належить до групи графітових тіл, являючи собою просторовий полімер. Основний структурний елемент усіх типів вугілля – це система конденсованих ароматичних кілець (складова частина кристалічної ґратки графіту) та ланцюжків лінійно полімеризованого вуглецю, пов'язаних із ними, що можуть нести різноманітні функціональні групи, аналогічні органічним (рис. 3.1.1).

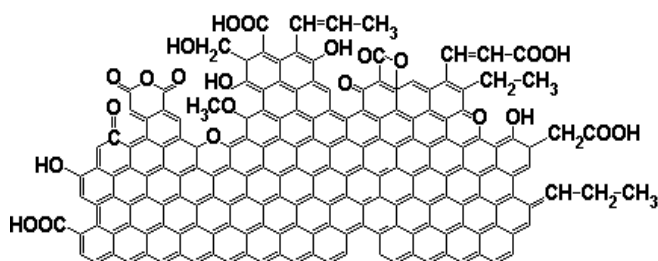


Рис. 3.1.1. Фрагмент поверхні активного вугілля

В основі синтезу цього класу речовин лежить здатність вуглеводнів окиснюватися на повітрі та розкладатися при нагріванні. Фактично активне вугілля можна отримати піролізом будь-якої мінеральної та органічної вуглецевовмісної

сировини. При цьому неуглецеві елементи окиснюються до летких оксидів та видаляються, а вільні атоми карбону, що утворилися, починають структуруватися в елементарні кристаліти, ланцюжки та аморфний вуглець.

Більшість відомих методів синтезу є лише варіантами єдиного процесу, специфічні умови якого впливають на характеристики одержуваного активного вугілля. Природну сировину, яку використовують у промисловості для отримання активного вугілля, за походженням класифікують на викопну, рослинно-тваринну та виробничі відходи. Фенолоформальдегідні та вінілпіридинові смоли, стирол, дивінілбензол, вініл, полівініл, полівінілдіхлорид та їхні сополімери, а також ряд інших органічних речовин використовують для отримання синтетичного активного вугілля.

Хімія поверхні має суттєвий вплив на властивості вуглецевих сорбентів і визначає їх поведінку у різноманітних фізико-хімічних процесах, у тому числі, технологічних. Присутність навіть незначної кількості тих або інших поверхневих груп або атомів може суттєвим чином впливати на характеристики активного вугілля та докорінно змінювати параметри



## Експериментальна частина

### Прилади, посуд, реактиви

Муфельна піч. Сушильна шафа. Електрична плита. Апарат для струшування. Технічні ваги. Хімічний термостійкий стакан об'ємом 500 см<sup>3</sup>. Конічна колба об'ємом 250 см<sup>3</sup>. Скляна паличка. Балон з азотом. Концентрований розчин Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>. Меламін.

### Опис схеми установки

Для високотемпературних синтезів використовують установку (рис. 3.1.4), що складається із трубчастої муфельної печі 1, кварцового реактора 2 для прожарювання (довжина 1,2 м, внутрішній діаметр робочої зони 3 см), який за допомогою газовідвідної трубки 3 (внутрішній діаметр 12 мм) з однієї сторони з'єднується з балоном із азотом 4, а з другої – за допомогою такої ж газовідвідної трубки, із системою вловлювачів-поглиначів. Вловлювач 5, що заповнений розчином сульфатної кислоти (C(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)=0,5 моль/дм<sup>3</sup>) (з індикатором метиловим оранжевим), служить для поглинання аміаку. Поглинач 6, який містить розчин гідроксиду натрію (ω(NaOH)=30 %), служить для поглинання CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S та інших кислотних газів.

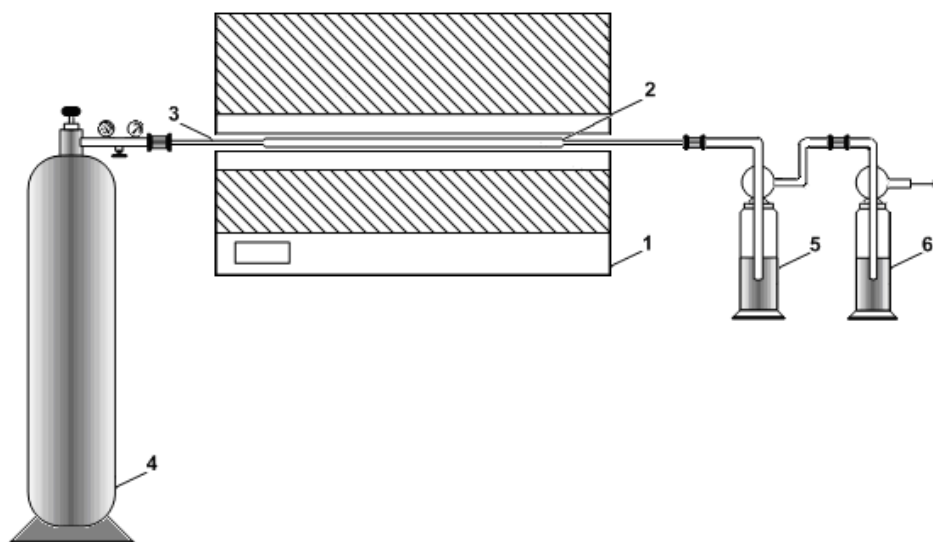


Рис. 3.1.4. Схема лабораторної установки:

1 – муфельна піч; 2 – кварцовий реактор; 3 – газовідвідна трубка;  
4 – балон із азотом; 5,6 – вловлювачі-поглиначі

### Активування

Наважку вихідного вугілля-сирцю масою ~20 г, зважену на технічних вагах, за допомогою хімічної лійки переносять до кварцового реактора, який з'єднують газовідвідною трубкою з балоном і розміщують у муфельній печі. Включають нагрів печі, відкривають балон і встановлюють постійну витрату азоту ~1–2 бульбашки в секунду, що спостерігається у вловлювачі 5 (див. рис. 3.1.4). Після досягнення у печі температури 850 °С, яка надалі

підтримуватиметься автоматично, протягом 1 години проводять піроліз, уважно слідкуючи за витратою газів на виході з реактора. Після завершення процесу, не відключаючи подачі азоту, реактор дуже обережно (!) виймають із печі, яку потім виключають (ці операції виконуються не студентами, а навчальним персоналом). Кварцовий реактор і вугілля в ньому охолоджують до кімнатної температури, продовжуючи безперервно подавати азот у зону реакції. Лише після повного охолодження системи закривають вентиль балону та від'єднують газовідвідну трубку. Отриманий продукт зважують на технічних вагах і пересипають у суху, чисту та заздалегідь підписану ємність, що щільно закривається. Розраховують втрату маси ( $\Delta_{акт}$ , %):

$$\Delta_{акт} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1},$$

де  $m_1$  – маса вихідного вугілля-сирцю, г;  $m_2$  – маса отриманого активованого вугілля, г.

### **Окиснення**

Наважку вихідного вугілля-сирцю масою  $\sim 20$  г, зважену на технічних вагах, переносять у хімічний стакан місткістю  $500 \text{ см}^3$ , у який невеликими порціями ( $\sim 25\text{--}30 \text{ см}^3$ ) поступово додають  $250 \text{ см}^3$  концентрованого розчину пероксиду водню. Після додавання кожної порції рідини суміш ретельно перемішують скляною паличкою до повного розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; залишки рідини випарюють на електричній плитці, безперервно перемішуючи суміш. Після остаточного висушування в сушильній шафі ( $100\text{--}110 \text{ }^\circ\text{C}$ ) одержаний продукт зважують і пересипають у суху, чисту та заздалегідь підписану ємність, що щільно закривається. Розраховують втрату маси ( $\Delta_{ок}$ , %):

$$\Delta_{ок} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1},$$

де  $m_1$  – маса вихідного вугілля-сирцю, г;  $m_2$  – маса отриманого окисненого вугілля, г.

### **Азотування**

Наважку вихідного активного вугілля масою  $\sim 20$  г, зважену на технічних вагах, переносять у конічну колбу на  $250 \text{ см}^3$ , додають 5 г меламіну і  $150 \text{ см}^3$  дистильованої води, щільно закривають і збовтують протягом 30 хвилин. Після цього колбу відкривають, ставлять на електричну плиту і, безперервно перемішуючи суміш, випарюють рідину. Після остаточного висушування у сушильній шафі ( $100\text{--}110 \text{ }^\circ\text{C}$ ) одержаний напівпродукт за допомогою хімічної лійки переносять до кварцового реактора, який з'єднують газовідвідною трубкою з балоном і розміщують у муфельній печі.

### ***Техніка безпеки***

1. Відкриття крану балону з азотом виконується тільки викладачем або навчально-допоміжним персоналом.
2. Вмикання електричної муфельної печі здійснюється після перевірки навчально-допоміжним персоналом правильності з'єднання елементів лабораторної установки.
3. Під час роботи не залишати без нагляду лабораторну установку та уважно слідкувати за витратою газів на виході з реактора.
4. Дотримуватися правил роботи з хімічними речовинами та електричними приладами.

### **Контрольні запитання**

#### ***Допуск до роботи***

1. Що таке активне вугілля? Яка його внутрішня структура?
2. Мета роботи. Схема лабораторної установки.
3. Методика отримання активованого, окисненого та азотованого активного вугілля.

#### ***Захист роботи***

1. Методи синтезу активного вугілля.
2. Сировина для отримання активного вугілля.
3. Способи модифікування активного вугілля.

## Лабораторна робота № 2. Визначення сумарного об'єму пор та граничного об'єму адсорбційного простору активного вугілля

*Мета роботи:* визначити сумарний об'єм пор та граничний об'єм адсорбційного простору активного вугілля.

### Стислі теоретичні відомості

Поруватість адсорбентів визначають, виходячи з їх істинної та уявної густини, і виражають у відсотках від об'єму адсорбента:

$$P = \frac{(d - \delta) \cdot 100}{d},$$

де  $P$  – поруватість, %;  $d$  – істинна густина, г/см<sup>3</sup>;  $\delta$  – уявна густина, г/см<sup>3</sup>.

Ступінь розвитку поруватості адсорбентів характеризується сумарним об'ємом пор  $V_{\Sigma}$ . У науковій літературі зустрічається позначення  $v_{\Sigma}$ , а також використовуються терміни «максимальний (ад)сорбований об'єм», «об'єм (ад)сорбційного (поруватого) простору». Сумарна поруватість може бути знайдена як різниця між об'ємом  $v_1$ , що займає 1 г адсорбента,  $q$  істинним об'ємом його твердої речовини  $v_2$ :

$$V_{\Sigma} = v_1 - v_2.$$

Загальний питомий об'єм  $v_1 = 1/\delta$ . Істинний об'єм  $v_2$  може бути знайдений з істинної густини речовини, оскільки  $v_2 = d^{-1}$ .

Уявна густина дорівнює масі одиниці об'єму поруватого матеріалу. Її можна визначити методом А. Кубелка, який базується на припущенні, що об'єм зерен залишається незмінним після просочування сорбента парафіном, що заповнює тільки його зовнішні пори. Уявна густина активного вугілля знаходиться також по об'єму ртуті, оскільки ртуть не змочує вугілля і за атмосферного тиску заповнює не пори вугілля, а лише пустоти між зернами зразка.

Для вивчення істинної густини необхідно застосовувати рідини чи гази, молекули яких достатньо малі й можуть проникати до найбільш вузьких пор. Як основний стандартний метод визначення істинної густини прийнято спосіб заповнення гелієм пор адсорбента, що був попередньо евакуйований (сферичні молекули гелію мають діаметр Й. Ван-дер-Ваальса  $D = 20$  нм).

Відносна складність методики змусила розробити більш простий метод – приблизне визначення сумарного об'єму пор активного вугілля, за яким отримують величини  $V_{\Sigma}$ , що співпадають із величинами, знайденими гелієвим методом. Придатним для більшості практичних цілей виявився метод просочування адсорбентів водою при кип'ятінні. За таких умов вода витісняє повітря з пор активного вугілля досить ефективно. Воду із пустот між зернами видаляють фільтруванням під вакуумом за тиску  $8 \cdot 10^{-3}$  МПа.

Діаметр Й. Ван-дер-Ваальса молекули води складає 35 нм. Тому її використання замість гелію виключає із загального об'єму адсорбційного простору ті пори, діаметр яких  $\leq 35$  нм, але  $> 20$  нм. Це може

внести похибку при дослідженні адсорбції деяких газів, наприклад, O або CO<sub>2</sub> ( $D = 28$  нм). Однак для адсорбції переважної кількості газів, парів чи розчинених речовин пори таких розмірів недоступні і тому їх можна виключити із сумарної поруватості активного вугілля.

Використовуючи набір пікнометричних рідин із різним розміром молекул (табл. 3.2.1) і виключаючи таким чином послідовно із загального об'єму пор ті з них, що мають діаметр, менший за розмір Й. Ван-дер-Ваальса цих молекул, можна диференціювати об'єм найдрібніших пор за їх ефективним радіусом. Тоді об'єм пор, яким нехтують при заміні пікнометричної рідини 1 рідиною 2, що має більші молекули, буде складати:

$$\Delta v = \frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2}.$$

Таблиця 3.2.1. Діаметри молекул пікнометричних рідин за Й. Ван-дер-Ваальсом

Адсорбат	$D$ , нм	Адсорбат	$D$ , нм
Вода	35	Діоксан	59
Метиловий спирт	46	Чотирихлористий вуглець	61
Оцтова кислота	51	Толуол	63
Етиловий спирт	52	<i>n</i> -Гексан	67
Ацетон	56	Триетиламін	69
Бензол	58	<i>n</i> -Октан	73

Об'єм пор активного вугілля, що заповнюється за відносного тиску  $p/p_s \approx 1$ , являє собою граничний об'єм (ад)сорбційного простору, що також називається максимальним (ад)сорбційним об'ємом. За деякого наближення він може бути охарактеризований статичною активністю в рівноважних умовах. Максимальна кількість газу (пари), що сорбується одиницею маси сорбенту при рівновазі з газом (парою), що міститься в повітрі за даної температури, і має певну концентрацію, називається рівноважною статичною активністю адсорбента. За постійного тиску вона є функцією температури і концентрації.

Рівноважну статичну активність виражають в см<sup>3</sup> пари або газу (за н. у.), що сорбований 1 г адсорбенту ( $a_s$  см<sup>3</sup>/г); в мг газу (пари) на 1 г сорбенту (мг/г), а також відношенням маси адсорбованого газу (пари) до маси вихідного сорбенту в %. Ці способи вираження пов'язані між собою:

$$a_s [\text{ммоль} / \text{г}] = \frac{1}{22,4} \cdot a_s [\text{см}^3 / \text{г}],$$

$$a_s [\text{ммоль} / \text{г}] = \frac{1}{M} \cdot a_s [\text{мг} / \text{г}],$$

$$a_s [\text{ммоль} / \text{г}] = \frac{1000}{100M} \cdot a_s [\%],$$

де  $M$  – молярна маса газу; 22,4 – об'єм 1 ммоль газу (пари) (за н. у.), см<sup>3</sup>.

Часто величину адсорбції відносять до маси адсорбента, що міститься в одиниці об'єму його шару.

Якщо  $\Delta$  – маса  $1 \text{ см}^3$  шару адсорбента (насипна густина), то рівноважна статична активність  $1 \text{ см}^3$  його шару складає:

$$a_s [\text{ммоль} / \text{см}^3] = \Delta a_s [\text{ммоль} / \text{г}].$$

Найбільш розповсюджений метод визначення рівноважної статичної активності твердих поруватих матеріалів – ексікаторний.

### Експериментальна частина

#### Прилади, посуд, реактиви

Сушильна шафа. Аналітичні ваги. Водострумний насос. Манометр. Секундомір. Сито з полотном № 05. Лійка А. Бюхнера. Колба Р. Бунзена. Конічні колби об'ємом  $250 \text{ см}^3$ , 2 шт. Скляний циліндр об'ємом  $10 \text{ см}^3$ . Широкі скляні бюкси з притертими кришками, 8 шт. Ексікатор із бензолом об'ємом  $2 \text{ дм}^3$ . Ексікатор із  $\text{CaCl}_2$  об'ємом  $2 \text{ дм}^3$ . Фарфоровий шпатель. Затискач. Лабораторний фільтрувальний папір.

#### Сумарний об'єм пор

Метод визначення сумарного об'єму пор за водою заснований на заповненні водою пор розміром від  $0,3$  до  $10^4 \text{ нм}$  при кип'ятінні наважки вугілля у воді та видалення надлишку води з поверхні зерен відсмоктуванням за певних умов.

#### Опис установки

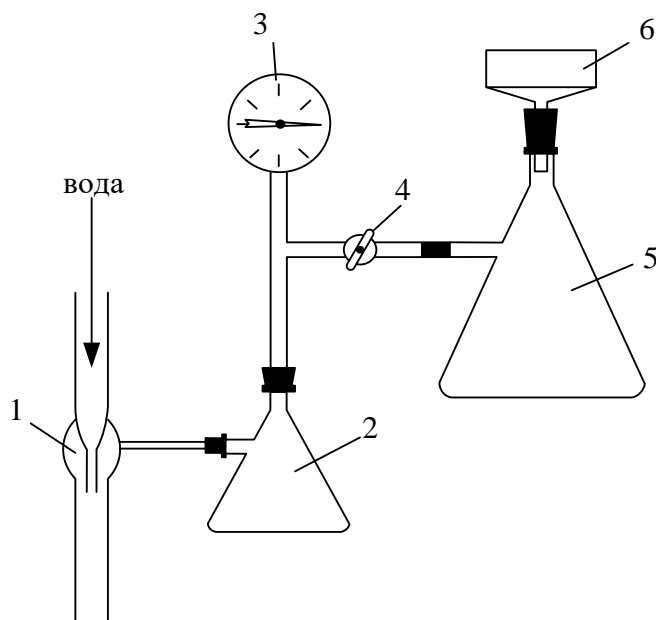


Рис. 3.2.1. Схема лабораторної установки:

- 1 – водострумний насос; 2 – проміжна буферна ємність;  
3 – манометр; 4 – кран з'єднувальний скляний; 5 – лійка А. Бюхнера;  
6 – колба Р. Бунзена

Для визначення сумарного об'єму пор за водою збирають установку, загальний вигляд якої представлений на рис. 3.2.1. При роботі водострумного насосу 1 зміну витрати води регулюють водопровідним

краном. Розрідження вимірюють манометром 3. Колба 2 слугує буферною ємністю. Запірний кран 4 (зі скляним отвором діаметром 6–8 мм) пристосований для відключення колби 5, до якої кріпиться порцелянова лійка Бюхнера 6.

#### *Проведення аналізу*

Перед початком визначення вугілля просіюють на ситі з полотном № 05 для відокремлення від пилу, потім висушують у сушильній шафі за температури 100–110 °С (шар товщиною не більше 5 мм) протягом 1 години у порцеляновій чашці. Із висушеної проби насипають у мірний циліндр при слабкому струшуванні 10 см<sup>3</sup> вугілля і пересипають у попередньо зважений бюкс, закривають кришкою і зважують із похибкою ≤ 0,01 г.

Після зважування вугілля кількісно переносять до конічної колби, заливають 100 см<sup>3</sup> води і відмічають її рівень. Вміст кип'ятять протягом 15 хвилин, після чого додають холодну дистильовану воду до початкового об'єму і зовнішню поверхню колби охолоджують до кімнатної температури водою з-під крану.

На дно порцелянаної лійки 6 вкладають паперовий фільтр і змочують його водою. При закритому крані 5 у колбі створюють розрідження 8·10<sup>-3</sup> МПа, після чого її відключають. Уважно стежать за тим, щоб при відсмоктуванні фільтр щільно прилягав до дна лійки і щоб з'єднувальні шланги не перетискались.

Вміст конічної колби обережно переносять у лійку для відсмоктування і розрівнюють вугілля шпателем по поверхні фільтру. Починають відсмоктування, одночасно запускаючи секундомір, і протягом 3 хвилин підтримують розрідження 60 мм рт. ст.

Після цього вугілля зсипають у бюкс, в якому проводили початкове зважування, для чого колбу з лійкою обережно нахиляють при відкритому крані, слідкуючи за тим, щоб вода не потрапила в лійку. Зерна, що залишились на фільтрі, акуратно знімають шпателем, переносять в бюкс без втрат і закривають кришкою. Бюкс із вологим вугіллям зважують із похибкою не більше 0,01 г і не пізніше, ніж через 3 хвилини після закінчення відсмоктування.

Перекривають кран, знімають фільтр, із колби виливають воду та готують установку для наступного досліду. Результати двох паралельних дослідів не повинні відрізнятись між собою більше, ніж на 5 %.

Розраховують сумарну поруватість за формулою:

$$V_{\Sigma} = \frac{(m_p - m_0)}{m_0 \cdot d_{\text{води}}},$$

де  $m_p$  – маса вологого активного вугілля (без бюкса), г;  $m_0$  – маса вихідного активного вугілля (без бюкса), г;  $d_{\text{води}}$  – густина води за даної температури, г/см<sup>3</sup>.

### ***Рівноважна статична активність***

Наважку активного вугілля масою  $\sim 1$  г, що зважена з точністю до  $0,001$  г, переносять у попередньо зважений (разом із кришкою) скляний бюкс, ставлять у сушильну шафу, нагріту до температури  $100\text{--}110$  °С і відкривають кришку.

Бюкс, закритий і охолоджений до кімнатної температури в ексікаторі з  $\text{CaCl}_2$ , кожні 30 хвилин зважують на аналітичних вагах. Коли відхилення між результатами двох послідовних зважувань не перевищуватиме  $0,5$  %, бюкс із вугіллям залишають на добу відкритим в ексікаторі з бензолом.

Потім бюкс закривають і зважують на аналітичних вагах. Об'єм адсорбційного простору розраховують за формулою:

$$a_s = \frac{(m_p - m_0)}{m_0 \cdot d_b},$$

де  $m_p$  – маса вугілля після контакту з бензолом (без бюкса), г;  $m_0$  – маса вихідного (сухого охолодженого) активного вугілля (без бюкса), г;  $d_b$  – густина бензолу за даної температури, г/см<sup>3</sup>.

Усі отримані експериментальні дані заносять до табл. 3.2.2.

*Таблиця 3.2.2. Експериментальні дані*

Марка вугілля	$V_\Sigma$ , см <sup>3</sup> /г	$a_s$ , см <sup>3</sup> /г

### **Техніка безпеки**

1. При роботі на лабораторній установці необхідно слідкувати, щоб при відсмоктуванні фільтр щільно прилягав до дна лійки (повітря не повинно "свистіти") і щоб з'єднувальні шланги не перегиналися.
2. При пересипанні вологого вугілля з лійки до бюксу не допускати втрати зерен адсорбенту.
3. Для запобігання термічних опіків при вилученні гарячого бюксу із сушильної шафи користуватись металічними щипцями.
4. Усі роботи з бензолом проводити у витяжній шафі.

### **Контрольні запитання**

#### ***Допуск до роботи***

1. Мета роботи. Техніка безпеки.
2. Поняття сумарного об'єму пор та граничного об'єму адсорбційного простору, методи їх визначення в лабораторних умовах.
3. Схема лабораторної установки, порядок і правила безпечної роботи з нею.

### *Захист роботи*

1. Чим характеризується і як виражається поруватість активного вугілля?
2. Якими методами можна визначити уявну та істинну густину поруватого тіла?
3. Що називають рівноважною статичною активністю адсорбента? Від чого вона залежить?
4. Яка різниця між сумарним об'ємом пор, максимальним адсорбованим об'ємом, об'ємом адсорбційного простору та об'ємом поруватого простору? Які одиниці вимірювання мають ці величини?
5. Що таке граничний об'єм адсорбційного простору, максимальний адсорбційний об'єм? В яких одиницях вони можуть вимірюватися?

### **Лабораторна робота № 3. Дослідження об'ємів пор та питомої площі поверхні активного вугілля**

*Мета роботи:* визначити об'єми мікро-, перехідних та макропор, питому площу поверхні зразка активного вугілля.

#### **Стислі теоретичні відомості**

Більшість марок активного вугілля має всі три різновиди пор, що являють собою єдину розгалужену систему. У ній перехідні пори є відгалуженням від макропор, а мікропори – продовженням перехідних пор. Характер поруватості активного вугілля визначається властивостями вихідного матеріалу, умовами карбонізації та активації. Порувата структура має великий вплив на перебіг адсорбційних, іонообмінних, каталітичних та інших процесів на поверхні адсорбентів.

Активне вугілля має досить великі значення питомої площі поверхні (500–1000 м<sup>2</sup>/г і більше). Ці сорбенти зазвичай характеризуються розвинутою полідисперсною структурою, а спеціальними синтезами можуть бути отримані зразки з вузьким розподілом пор за радіусами необхідних розмірів.

Величина сумарного об'єму пор адсорбента не дає уявлення про його активність і максимальний об'єм речовини, який може поглинути цей адсорбент із пари або розчину. Частина загальної кількості пор може мати достатньо крупні розміри (макропори), внаслідок чого вона не заповнюється при капілярній конденсації пари навіть за відносного тиску, що наближається до одиниці. Адсорбція на поверхні цих пор також мізерно мала, оскільки їх поверхня також мала.

Об'єм перехідних пор відіграє значну роль у поглинанні речовини. Цей об'єм може бути оцінений за кількістю капілярно сконденсованої пари за  $p/p_s \approx 1$  (зазвичай виміри ведуть за  $p/p_s \approx 0,9$ ). Адсорбційна ємність перехідних пор за відносного тиску, що є недостатнім для початку капілярної конденсації парів на них, характеризується величиною питомої площі поверхні ( $S_{sum}$ ).

У неоднорідно поруватих тілах частка загальної поруватості, що припадає на мікропори, інколи перевищує об'єм решти пор. Частка поруватості, що припадає на мікропори, об'ємно заповнюється при адсорбції парів за тисків, що відповідають початку капілярної конденсації. Адсорбційну ємність цієї частини структури адсорбенту найбільш однозначно визначає об'єм мікропор.

Таким чином, поруваті адсорбенти повинні бути охарактеризовані, що найменше, чотирма параметрами – сумарним об'ємом всіх пор, а також об'ємами макро-, перехідних і мікропор. Більш детальна характеристика поруватості структури адсорбентів можлива лише за наявності відомостей про розподіл об'єму кожної з цих основних груп пор за радіусами ( $r$ ).

Найбільш крупні пори, враховуючи безпосередньо видимі при невеликому збільшенні, – макропори з  $r > 50$  нм. Перехідні пори –

більш крупний різновид; їх радіус знаходиться в межах 2–50 нм). При сорбції парів у діапазоні високих значень відносних тисків (до тиску насичення) у цих порах відбувається капілярна конденсація – зжиження тиску пари в результаті зниження значення пружності насиченої пари над ввігнутих меніском рідини. Мікропори – найдрібніші пори, їх розміри молекулярного порядку ( $r < 2$  нм). Макропорам належить уся поверхня, на якій відбувається адсорбція.

На частку макропор від загального об'єму пор 1 г активного вугілля зазвичай припадає 0,2–0,5 см<sup>3</sup>/г, мезопор – 0,02–0,1 (у спеціальних випадках – у вугілля, що призначене для сорбції крупних молекул, до 0,7 см<sup>3</sup>/г), мікропор 0,15–0,60 см<sup>3</sup>/г. Питома площа поверхні вугільних адсорбентів забезпечується, головним чином, макро- і мезопорами, оскільки, згідно уявлень теорії об'ємного заповнення мікропор, поняття поверхні мікропор не має фізичного змісту.

## Експериментальна частина

### *Прилади, посуд, реактиви*

Сушильна шафа. Аналітичні ваги. Рефрактометр. Скляна паличка. Пікнометри об'ємом 10 см<sup>3</sup>, 6 шт. Мірні колби з резиновими пробками об'ємом 100 см<sup>3</sup>, 6 шт. Скляні пробірки з резиновими пробками об'ємом 50 см<sup>3</sup>, 8 шт. Скляні градуйовані ампули із щільно притертими пробками об'ємом 25 см<sup>3</sup>, 6 шт. Скляні ампули, не градуйовані, з пробками, які щільно притерті, об'ємом 10 см<sup>3</sup>, 6 шт. Хімічні лійки з вузьким горлом, 8 шт. Градуйовані піпетки об'ємом 5 см<sup>3</sup>, 1 шт. та об'ємом 25 см<sup>3</sup>, 3 шт. Не градуйовані піпетки об'ємом 5 см<sup>3</sup> і 25 см<sup>3</sup>, по 1 шт. Фільтрувальний папір. Ізопропіловий спирт. Толуол. Ізооктан.

### *Об'єм макропор*

Об'єм макропор ( $V_{\text{мак}}$ , см<sup>3</sup>/г) вугілля знаходять за різницею між сумарною поруватістю  $V_{\Sigma}$  і граничним об'ємом адсорбційного простору  $a_s$ :

$$V_{\text{мак}} = V_{\Sigma} - a_s.$$

### *Об'єм мікропор і перехідних пор*

#### *Побудова калібрувального графіка*

У шести пронумерованих мірних колбах об'ємом 100 см<sup>3</sup> із щільно притертими пробками готують вихідні розчини ізопропілового спирту у воді з концентраціями  $c_0 = 0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5; 5,5$  моль/дм<sup>3</sup>. Для цього в колби піпеткою приливають 3,8; 11,5; 19,1; 26,7; 34,4; 42,0 см<sup>3</sup> ізопропанолу і доводять об'єми водою до мітки. Вміст колб ретельно перемішують і вимірюють показник заломлення вихідних розчинів ( $n_{D(\theta)}^{20}$ ).

Отримані дані заносять до табл. 3.1 і будують калібрувальний графік – залежність показника заломлення ( $n_{D(\theta)}^{20}$ ) від концентрації вихідного розчину ізопропанолу ( $c_0$ , моль/дм<sup>3</sup>).

### Проведення аналізу

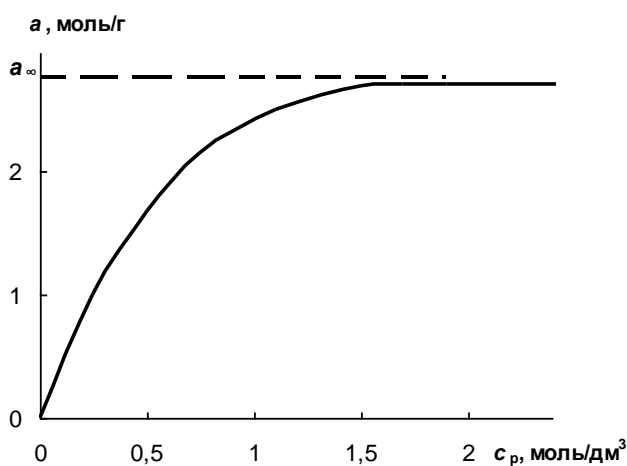
Перед початком визначення вугілля висушують у сушильній шафі за температури 100–110 °С протягом 1 години.

У шести пронумерованих скляних пробірках на 50 см<sup>3</sup> із резиновими пробками зважують по 1 г активного вугілля з точністю до 0,01 г і приливають по 25 см<sup>3</sup> приготованих розчинів спирту. Вміст ампул ретельно перемішують, одночасно готуючи ще дві ампули (контрольні) – з паралельним і холостим дослідями.

Потім вміст ампул швидко відфільтровують через сухий знезолений фільтр (фільтр не змочується водою, перші порції фільтрату відкидати!) і визначають показники заломлення рівноважних розчинів ( $n_{D(ρ)}^{20}$ ).

### Обробка і представлення результатів

Будують ізотерму адсорбції спирту на досліджуваному зразку активного вугілля (рис. 3.3.1).



Для цього на вісі абсцис відкладають значення рівноважної концентрації розчину ізопропілового спирту  $c_p$ , що знайдені за калібрувальним графіком, а на вісі ординат – відповідне значення адсорбції  $a$  ізопропанолу, розраховане за формулою:

$$a = \frac{(c_0 - c_p) \cdot V}{1000 \cdot m},$$

Рис. 3.3.1. Ізотерма адсорбції ізопропілового спирту на березовому активному вугіллі

де  $V$  – об'єм розчину ізопропанолу, см<sup>3</sup>;  $m$  – маса

наважки адсорбента, г.

Усі дані заносять до табл. 3.1.

Знайшовши за графіком граничне значення адсорбції  $a_\infty$  (моль/г), розраховують об'єм мікропор ( $V_{\text{мік}}$ , см<sup>3</sup>/г) і перехідних пор ( $V_{\text{пер}}$ , см<sup>3</sup>/г):

$$V_{\text{мік}} = a_\infty \cdot V_m,$$

$$V_{\text{пер}} = a_s - V_{\text{мік}},$$

де  $V_m$  – молярний об'єм ізопропілового спирту, см<sup>3</sup>/моль.

За отриманими даними будують структурну криву досліджуваного активного вугілля. Вона представляє собою залежність розрахованих об'ємів вивчених різновидів пор від їх радіусу. При побудові графіка припускають, що радіус мікропор складає 10<sup>-8</sup> см, перехідних пор 10<sup>-6</sup> см і макропор 10<sup>-2</sup> см.

Таблиця 3.3.1. Результати аналізу вихідних і рівноважних розчинів ізопропанолу

№ колби	1	2	3	4	5	6
$c_0$ , моль/дм <sup>3</sup>	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5
$n_{D(в)}^{20}$						
$n_{D(р)}^{20}$						
$c_p$ , моль/дм <sup>3</sup>						
$a$ , ммоль/г						

### Питома площа поверхні

Метод рідиннофазної адсорбції толуолу з його розчинів в ізооктані придатний для швидкого визначення питомої поверхні високоактивних адсорбентів. Однак невиміряною залишається невелика частина поверхні, що припадає на тонкі пори, які не доступні молекулам толуолу. Безпосередня задача цього методу – визначення максимальної адсорбції толуолу (вона пропорційна питомій площі поверхні).

### Приготування вихідних розчинів толуолу

У шести пронумерованих градуйованих скляних ампулах місткістю 25 см<sup>3</sup> зі шліфами та щільно притертими пробками готують шість вихідних розчинів толуолу в ізооктані різної концентрації ( $C$ ). Для цього за допомогою циліндру в ампули приливають об'єми толуолу ( $V_T$ ) та ізооктану ( $V_{iz}$ ), як вказано в табл. 3.3.2. Вміст ампул ретельно перемішують і вимірюють показник заломлення ( $n_{D(в)}^{20}$ ) та густину ( $d_{20}$ ) отриманих розчинів.

Якщо виміряне значення  $n_D^{20}$  відрізняється від заданого (див. табл. 3.2) більше, ніж на 0,0003, концентрацію розчину корегують, додаючи необхідний компонент, і знову вимірюють показник заломлення.

Таблиця 3.3.2. Показники вихідних розчинів толуолу в ізооктані

№ колби	1	2	3	4	5	6
$C$ , % об.	27,1	30,0	32,8	35,7	38,5	41,4
$V_T$ , см <sup>3</sup>	5,4	6,0	6,6	7,1	7,7	8,3
$V_{iz}$ , см <sup>3</sup>	14,6	14,0	13,4	12,9	12,3	11,7
$n_{D(в)}^{20}$	1,4200	1,4230	1,4260	1,4290	1,4320	1,4350
$d_{20}$ , м <sup>2</sup> /г						

### Проведення аналізу

Шість пронумерованих скляних не градуйованих ампул місткістю 10 см<sup>3</sup> із шліфами та щільно притертими пробками зважують на аналітичних вагах ( $m_1$ ). У кожену ампулу вносять по 1 г активного вугілля з точністю 0,01 г ( $m$ ), приливають 4–5 см<sup>3</sup> приготованого розчину толуолу в ізооктані на 1–2 см<sup>3</sup> вище рівня адсорбента і знову зважують ( $m_2$ ). Всі отримані експериментальні дані заносять у таблицю 3.3 і розраховують масу розчину толуолу,

що залитий у кожну ампулу ( $m_m$ ). Вміст ампул ретельно перемішують і вимірюють показник заломлення рівноважних розчинів ( $n^{20}_{D(p)}$ ).

Якщо температура в лабораторії відрізняється від 20 °С, значення показників заломлення ( $n^{20}_{D(e)}$  та  $n^{20}_{D(p)}$ ) перераховують на реальну температуру:

$$n = n^{20} + (20 - t) \cdot 0,0002.$$

На основі отриманих даних розраховують величину адсорбції толуолу активним вугіллям, використовуючи формулу:

$$a = \frac{m_T \cdot (n^{20}_{D(e)} - n^{20}_{D(p)}) \cdot 10^4}{m \cdot d_{20}}.$$

Одержані результати також заносять до таблиці 3.3.

**Таблиця 3.3.3. Аналіз рівноважних розчинів толуолу в ізооктані**

№ колби	1	2	3	4	5	6
$m_1$ , Г						
$m_2$ , Г						
$m_T$ , Г						
$n^{20}_{D(p)}$						
$a$ , М <sup>2</sup> /Г						

#### *Обробка результатів*

Будують графік залежності показника заломлення рівноважних розчинів толуолу в ізооктані від розрахованих величин питомої адсорбції в масштабі: 1 см вісі абсцис відповідає 0,01 одиниці ( $n^{20}_{D(p)}$ ), а 1 см вісі ординат – 10 одиницям  $a$ . Показник заломлення 100 %-вого розчину толуолу складає 1,4964 (рис. 3.3.2).

За графіком визначають  $a_{max}$  і розраховують питому площу поверхні досліджуваного активного вугілля (М<sup>2</sup>/Г):

$$S_{num} = 3,2 \cdot a_{max}.$$

Результати дослідження поруватої структури активного вугілля, що отримані у лабораторній роботі, представляють у вигляді таблиці 3.3.4.

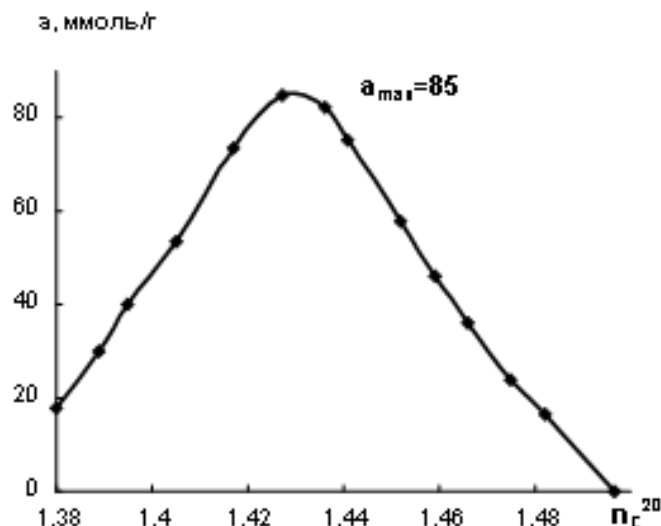


Рис. 3.3.2. Графік для визначення адсорбції толуолу в ізооктані за зміною показника заломлення  $n_D^{20}$

Таблиця 3.3.4. Експериментальні дані

Марка вугілля	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$a_s$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\max}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{пер}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{мік}}$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{\text{пит}}$ , м <sup>2</sup> /г

### Техніка безпеки

1. Виконувати роботу у послідовності, вказаній у протоколі. За наявності сумнівів щодо виконання будь-якої процедури звертатись до викладача.
2. Перед початком роботи перевірити встановлення нуля-пункту рефрактометра.
3. Кількість рідини, що заливається в кювету рефрактометра, в усіх випадках вимірювання повинна бути однаковою.
4. Усі роботи з толуолом та ізооктаном проводити тільки у витяжній шафі з використанням пробовідбірників.

### Контрольні запитання

#### Допуск до роботи

1. Мета роботи та послідовність її виконання. Техніка безпеки.
2. Назвіть різновиди пор, що можуть існувати в активному вугіллі, їх розміри та частки від загального об'єму пор.
3. У яких процесах порувата структура активного вугілля відіграє вирішальну роль? Поясніть чому.
4. Перерахуйте та розкрийте суть методів вимірювання поруватості твердих тіл.

### *Захист роботи*

1. Чим визначається характер поруватості активного вугілля?
2. Які величини питомої площі поверхні має активне вугілля?
3. Яка доля питомої площі поверхні активного вугілля припадає на кожен різновид пор?
4. Якими видами пор переважно представлена поверхня активного вугілля? Чому?
5. Назвіть розміри мікро-, мезо- та макропор?

## Лабораторна робота № 4. Вивчення властивостей поверхні активного вугілля

*Мета роботи:* ознайомитися з основними фізико-хімічними властивостями активного вугілля. Для даного зразку активного вугілля визначити статичну обмінну ємність, функціональний склад поверхні та її рН, а також залежність обмінної ємності вугілля від рН розчину.

### Стислі теоретичні відомості

Кисневі комплекси активного вугілля, так звані поверхневі оксиди, значною мірою впливають на полярні властивості його поверхні та її адсорбційну здатність, що є важливим із практичної точки зору. Полярність поверхні кисеньвмісного активного вугілля зумовлює інтенсивну адсорбцію водяної пари з вологої газової атмосфери та одночасно уповільнює поглинання інших парів та газів. У рідкій фазі вибіркова адсорбційна здатність активного вугілля по відношенню до різних речовин полярної природи також залежить від цих поверхневих сполук.

Активне вугілля, що було прожарене за 1000 °С у вакуумі, поглинає кисень за кімнатної температури. У присутності води чи водних розчинів кислот нейтралізується кількість кислоти, еквівалентна кількості кисню, що поглинувся. Поверхневі оксиди, що утворюються за цих умов, мають лужний характер (рис. 3.4.1). Однак значно частіше спостерігаються поверхневі оксиди з кислою реакцією, які утворюються під час взаємодії вугілля або з киснем за підвищеної температури (300–500 °С), або із окиснювачем – хлором, озоном, азотною кислотою, перманганатом калію, тощо – у водному розчині (рис. 3.4.2).

Пунктирна лінія на рис. 3.4.1 означає, що карбонільна група та група піронового типу розташовані не в одному бензольному кільці, а з'єднані через резонансну систему  $\pi$ -електронів графітових шарів, що розташовані один над одним, або у різних графітових шарах.

Здатність поверхневих функціональних груп активного вугілля до дисоціації та обміну іонами дозволяє використати для аналізу хімії його поверхні стандартні аналітичні методики. Так, визначення однієї з найважливіших характеристик вуглецевих сорбентів – статичної обмінної ємності, засновано на реакції нейтралізації й реалізується методом кислотно-основної титриметрії.

При взаємодії сильної основи з поверхнею вугілля у водному розчині відбувається нейтралізація катіонів вугілля аніонами лугу, що утворилися внаслідок дисоціації вихідних речовин. Відтитрувавши отриманий і вихідний розчини лугу кислотою, визначають кількість ОН-іонів, що прореагували. Вона еквівалентна концентрації  $H^+$  на поверхні вугілля і характеризує загальний вміст кислотних груп (ммоль/г). При взаємодії ж із кислотою нейтралізуються поверхневі центри оснóвного характеру, кількість яких також встановлюють кислотно-основним титруванням.

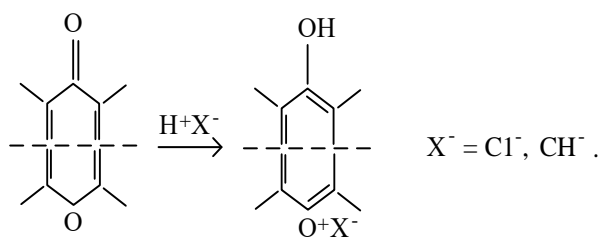


Рис. 3.4.1. Структура лужних поверхневих оксидів за Й. Бьомом

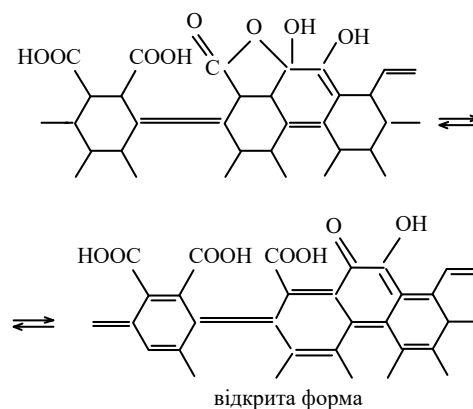


Рис. 3.4.2. Структура кислотних поверхневих оксидів за Й. Бьомом

Аналогічним чином аналізують функціональний склад поверхні вугілля. Вивчаючи розподіл поверхневих функціональних груп за ступенем кислотності, вугілля титрують основами різної сили NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> та HCl. Цей метод розроблений відомим німецьким ученим Й. Бьомом і ґрунтується на припущенні, що бікарбонат натрію нейтралізує найбільш сильнокислотні центри, гідрокарбонат – їх же та слабокислотні карбоксильні групи, луг – ще й фенольні, тоді як кислота може взаємодіяти лише із поверхневими групами оснóвного типу.

Вивчення функціональної залежності ємності іонообмінного матеріалу від рН розчину здійснюється за методикою рН-потенціометричного титрування. Вона полягає в побудові двох кривих титрування речовини, що може обмінюватися іонами з активним вугіллям у його присутності та без нього. Якщо іоніт перебуває в Н-формі (дисоціює з утворенням іонів водню, тобто проявляє кислотні властивості), то при титруванні розчину електроліту в його присутності витрата лугу буде більша, ніж при титруванні того ж розчину без катіоніту. Внаслідок цього крива титрування в присутності катіоніту буде зміщена в бік зростання об'єму лугу (рис. 3.4.3).

При дослідженні іонообмінних властивостей активного вугілля кількість та якість окремих типів поверхневих груп, що здатні до обміну іонами, оцінюють на підставі аналізу кривих титрування. За видом цих кривих (рН розчину, як функція кількості доданого лугу або кислоти; залежність кількості поглинених іонів – абсолютного або відносного – від рН) можна досить точно встановити характеристики іонообмінника (моно- або поліфункціональний), про тип активних груп, про їх здатність до дисоціації, про найбільш зручний для роботи інтервал рН та ін.

Різниця абсцис двох точок, що лежать на різних кривих титрування за однакового значення рН, дає можливість обчислити кількість мілімолів іонів  $H^+$ , що витіснена з катіоніту при даному рН. Знаючи це число, можна розрахувати кількість мілімолів інших катіонів  $a$ , що обмінялися з іонами  $H^+$  іоніту (виражається в ммоль/г сухого катіоніту). Вимірюючи на графіку різницю абсцис за різних рН, знаходять залежність величини  $a$  від рН:

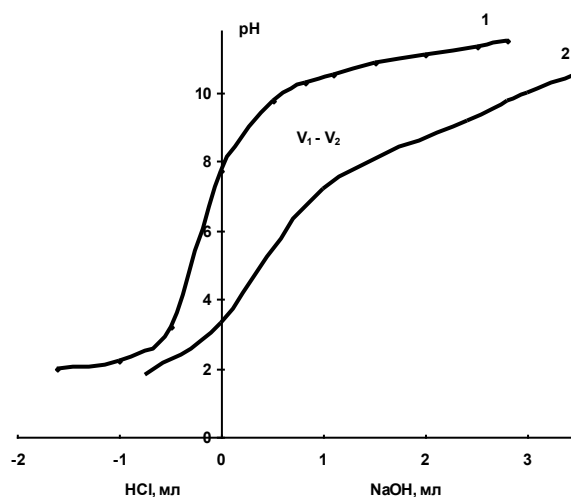


Рис. 3.4.3. Крива титрування за відсутності (1) і в присутності (2) активного вугілля

$$a = c \cdot (V_1 - V_0) / m,$$

де  $c$  — концентрація розчину кислоти (лугу), ммоль/дм<sup>3</sup>;  $V_1$  — об'єм титрованого розчину лугу, що відповідає даному значенню рН розчину в присутності катіоніту, дм<sup>3</sup>;  $V_0$  — те ж без катіоніту, дм<sup>3</sup>;  $m$  — наважка сухого катіоніту, г.

Якщо умовно розділити криві титрування на ряд ділянок і визначити середні константи іонізації кожного типу функціональних груп за методом Б. Гріссбаха, вважаючи, що  $pH = pK$  у точці, що відповідає 50 %-вій нейтралізації типу груп, який представляється даною ділянкою, можна обчислити константи дисоціації поліфункціональних іонітів.

За цим способом, наприклад, стало відомо, що карбоксильні і фенольні групи на поверхні окисненого активного вугілля функціонують в інтервалі рН 1–8 та 8–10, відповідно. Уявні константи дисоціації функціональних груп вугілля, що було окиснене нітратною кислотою, які були розраховані за рівнянням Хендерсона-Хасельбаха, для карбоксильних груп склали  $4,2 \cdot 10^{-5}$ , а для фенольних —  $4,7 \cdot 10^{-10}$ .

## Експериментальна частина

### Прилади, посуд, реактиви

Сушильна шафа. Апарат для струшування. Аналітичні ваги. Електрична плита. рН-метр. Фарфорова ступка й маточка. Бюретки для титрування ємністю 25 см<sup>3</sup>, 4 шт. Конічні колби ємністю 100 см<sup>3</sup>, 30 шт. Конічні колби ємністю 250 см<sup>3</sup>, 5 шт. Скляні лійки, 6 шт. Піпетки місткістю 5 см<sup>3</sup>. Титровані розчини NaCl 0,2 М; NaOH 0,1 М; HCl 0,1 М; NaOH 0,05 М; HCl 0,05 М; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0,05 М; NaHCO<sub>3</sub> 0,05 М.

Індикатори: метиловий червоний 1,0 %, метиловий помаранчевий 1,0 %, фенолфталеїн 1,0 %.

### **Статична обмінна ємність**

У конічній колбі об'ємом 100 см<sup>3</sup> на аналітичних вагах зважують ~0,25 г активного вугілля, доливають 25 см<sup>3</sup> 0,1 М розчину NaOH, щільно закривають і струшують протягом 4 годин, або залишають без струшування на добу.

Потім фільтрують, відкидаючи перші порції фільтрату, відбирають 5 см<sup>3</sup> фільтрату і переносять у колбу для титрування. Доводять об'єм розчину до 50 см<sup>3</sup> дистильованою водою і титрують 0,1 М HCl у присутності метилового червоного до переходу забарвлення з жовтого в червоне. За цим способом визначають рівноважну концентрацію лугу ( $c_p$ , моль/дм<sup>3</sup>).

Аналогічним чином аналізують вихідний розчин NaOH, уточнюючи вихідну концентрацію лугу ( $c_0$ , моль/дм<sup>3</sup>). Статичну обмінну ємність (COE, моль/г) аналізованого вугілля визначають за формулою:

$$COE = V(c_0 - c_p) / m,$$

де  $V$  – об'єм розчину NaOH, що взятий для реакції, дм<sup>3</sup>;  
 $m$  – маса вихідного активного вугілля, г.

### **Функціональний склад поверхні**

На аналітичних вагах у пронумеровані конічні колби об'ємом 100 см<sup>3</sup> беруть чотири наважки (~0,25 г) активного вугілля. У кожену колбу доливають по 50 см<sup>3</sup> 0,05 М HCl, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і NaHCO<sub>3</sub>, щільно закривають і струшують протягом 4 годин або залишають без струшування на добу. Потім фільтрують, відкидаючи перші порції фільтрату, і відбирають по 5 см<sup>3</sup> фільтрату у колби для титрування.

Визначають рівноважні концентрації розчинів та уточнюють їх вихідні концентрації. Для титрування кислоти використовують 0,05 М розчин NaOH та індикатор фенолфталеїн. Гідроксид, карбонат і гідрокарбонат натрію титрують 0,05 М HCl у присутності метилового червоного.

Користуючись формулою 4.2, розраховують кількість кислотних ( $C_{\text{кисл}}$ , моль/г), карбоксильних ( $C_{\text{карб}}$ , моль/г), фенольних ( $C_{\text{фен}}$ , моль/г) та лужних ( $C_{\text{осн}}$ , моль/г) функціональних груп на поверхні досліджуваного активного вугілля. Для цього припускають, що бікарбонат натрію нейтралізує найбільш сильні кислотні центри, гідрокарбонат – їх же та слабкокислотні карбоксильні групи, луг – ще і фенольні, тоді як кислота може взаємодіяти лише з поверхневими групами оснóвного типу. Усі дані заносять до табл. 3.4.3.

### **pH поверхні вугілля (вугільної суспензії)**

У фарфоровій ступці розтирають у порошок невелику кількість вихідного активного вугілля. На аналітичних вагах і у конічній колбі

на 250 см<sup>3</sup> зважують 0,2 г отриманого порошку і заливають 100 см<sup>3</sup> дистильованої води, щільно закривають і струшують протягом 4 годин або залишають без струшування на добу. Потім кип'ятять 5 хвилин, швидко охолоджують проточною водою і фільтрують через знезолений фільтр, відкидаючи перші порції фільтрату. рН водної витяжки вимірюють рН-метром при безперервному перемішуванні, а дані заносять до табл. 3.4.3.

### ***Залежність обмінної ємності від рН розчину***

Перед початком визначення вугілля висушують у сушильній шафі за температури 100–110 °С протягом 1 години.

На аналітичних вагах зважують 12 наважок активного вугілля по 0,5 г і переносять у 12 пронумерованих конічних колб об'ємом 100 см<sup>3</sup>. У кожену колбу доливають по 25 см<sup>3</sup> 0,2 М розчину хлориду натрію, а також розчини гідроксиду натрію (0,1 М) та хлороводневої кислоти (0,1 М) у кількостях, що зазначені в таблиці 3.4.1. До кожної колби додають дистильовану воду, щоб загальний об'єм рідини в кожній склянці складав 50 см<sup>3</sup> (завдяки цьому рівноважна концентрація NaCl в усіх склянках є однаковою і складає 0,1 М), щільно закривають і струшують в апараті для струшування протягом 4 годин або залишають на добу, після чого визначають рН кожного розчину.

*Таблиця 3.4.1. Дані для приготування серії вихідних розчинів*

Номер колби	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Об'єм NaCl, см <sup>3</sup>	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Об'єм NaOH, см <sup>3</sup>	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	0	0	0	0
Об'єм HCl, см <sup>3</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5	1,0	1,5	2,0
Об'єм H <sub>2</sub> O, см <sup>3</sup>	25,0	24,5	24,0	23,5	23,0	22,5	22,0	21,5	24,5	24,0	23,5	23,0

Отримані дані спочатку відкладають на графіку, по осі абсцис якого – число см<sup>3</sup> розчину лугу (кислоти), що додано в кожену склянку, а по осі ординат – виміряні значення рН, а потім заносять до таблиці 3.4.2. Таким чином одержують криву 2 (рис. 3.4.3).

Для отримання кривої 1 проводять так званий "холостий" дослід – експеримент, аналогічний попередньому, але без вугілля. Для цього у 12 конічних колб наливають по 25 см<sup>3</sup> розчину хлориду натрію, додають аналогічні кількості NaOH або HCl і доводять об'єм кожної склянки до 50 см<sup>3</sup>. Потім струшують на апараті для струшування протягом 4 годин, або залишають на добу, після чого визначають рН кожного розчину, дані заносять до таблиці 3.4.2.

Користуючись побудованими кривими, обчислюють різницю абсцис для заданих значень рН і за формулою (4.1) розраховують *a*. Отримані значення заносять у табл. 3.4.2 і будують графічну залежність у координатах рН – *a*, встановлюючи тип аналізованого матеріалу.

Таблиця 3.4.2. Результати рН-метричного титрування

№ колби	$V_1$	рН розчину з вугіллям	$V_0$	рН розчину без вугілля	$V_1 - V_0$	рН для різниці $V_1 - V_0$	$c$ , моль/дм <sup>3</sup>	$a$ , моль/г
1								
2								
3								
4								

Таблиця 3.4.3. Експериментальні дані

Марка вугілля	СОЕ, моль/г	рН поверхні вугілля	$C_{\text{кисл}}$ , моль/г	$C_{\text{карб}}$ , моль/г	$C_{\text{фен}}$ , моль/г	$C_{\text{осн}}$ , моль/г	$a$ , моль/г

### Техніка безпеки

1. При виконанні роботи необхідно дотримуватися загальних правил поведінки в хімічній лабораторії, а також правил безпечної роботи з хімічними реагентами, скляним посудом та електричними приладами.
2. Суворо дотримуватися правил безпечної роботи з кислотами, лугами, що викладені у загальній інструкції з техніки безпеки в хімічній лабораторії.

### Контрольні запитання

#### Допуск до роботи

1. Мета роботи та послідовність її виконання. Техніка безпеки.
2. Методи визначення статичної обмінної ємності, функціонального складу поверхні та її рН, а також залежності обмінної ємності вугілля від рН розчину.

#### Захист роботи

1. Як виглядають та яким чином утворюються лужні та кислотні поверхневі оксиди активного вугілля? Який вплив вони мають на перебіг фізико-хімічних процесів за участю активного вугілля?
2. Якими аналітичними методами можна досліджувати властивості поверхні, а також хімічний склад активного вугілля?
3. Що таке СОЕ активного вугілля і про що "говорить" ця величина?
4. Яку інформацію про склад та властивості поверхні активного вугілля дозволяє отримати метод рН-потенціометричного титрування?

## Лабораторна робота № 5. Методи випробування активного вугілля

*Мета роботи:* ознайомитися з основними методами випробування промислового активного вугілля. Для даного зразку активного вугілля визначити адсорбційну активність за метиловим оранжевим і йодом, а також освітлюючу здатність за метиленовим блакитним.

### Стислі теоретичні відомості

Визначення питомої поверхні та поруватості сорбційних матеріалів часто проводять за допомогою моноіонних барвників. Залежно від заряду, якого набуває у воді поверхня сорбента, барвники поділяються на аніонні та катіонні. Більшість порошкоподібних та гранульованих адсорбентів, що представляють інтерес для промисловості, наприклад, кремнезем, активне вугілля, набувають негативного заряду в воді, тому аніонні барвники адсорбуються на їх поверхні.

Оскільки розмір пор багатьох промислових адсорбентів порівняний із розмірами молекул барвників, їх можна використовувати як молекулярні сита та, оцінюючи селективність, встановлювати особливості поруватої структури. Результати, що отримані таким способом, зазвичай узгоджуються з відповідними даними інших методів.

Ізотерму адсорбції барвників можна побудувати на основі вимірювань величини адсорбції за кімнатної температури. Зазвичай ця ізотерма характеризується ділянкою, що майже паралельна вісі абсцис. Вважається, що плато на ізотермі відображає завершення утворення конденсованого мономолекулярного покриття адсорбента. Якщо відома площа поперечного перерізу адсорбованої молекули барвника, за ізотермою можна розрахувати питому поверхню адсорбента.

Згідно розрахунків, барвники адсорбуються у формі міцел, у яких молекули розташовуються у декілька шарів, а середнє число молекул в одній міцелі збільшується в кубічній залежності від маси забарвлюючого іона в молекулі барвника. Так, у метиленового блакитного (молярна маса 302 г/моль) число молекул в агрегаті ( $N$ ) складає 2,0, і це означає, що барвник адсорбується у вигляді димерів, а у барвника чистого блакитного (молярна маса 477 г/моль)  $N = 9$ . Встановлено також, що на поверхні адсорбента міцели розташовуються в один шар, тому кожна міцела займає таку ж ділянку, як ізольована молекула барвника.

Адсорбція метиленового блакитного дає уяву про поверхню активного вугілля, що утворена порами з діаметром понад 1,5 нм. Титром метиленового блакитного вважається число  $\text{см}^3$  знебарвлюючого розчину.

Активне вугілля, в залежності від сфер застосування, поділяється на три групи:

- освітлююче активне вугілля, що призначене для знебарвлення розчинів, тобто для адсорбції забарвлюючих домішок із крупними молекулами або частинками колоїдного ступеня дисперсності;

- вугілля газового типу, що використовується для адсорбції газів, парів (за малих концентрацій) та розчинених речовин, молекули яких за розмірами близькі до молекул пароподібних речовин;
- рекупераційне активне вугілля, що застосовується для уловлювання та повернення до виробництва парів летких розчинників (за високих концентрацій).

До першої групи належить активне вугілля марок А, Б, АГС-4, ОС, МД та ін. Вугілля деревне освітлююче марок А та Б виготовляється із деревного вугілля-сирцю методом активації із наступним подрібненням у порошок; використовується для освітлення харчових, фармацевтичних та інших продуктів. Вугілля активне гранульоване марки АГС-4 застосовується для знебарвлення цукрових сиропів у цукрово-рафінадних виробництвах. Вугілля активне мелене деревне марки МД призначене для освітлення забруднених та забарвлених розчинів, а також для видалення різноманітних речовин із розчинів та паро- (газо-) повітряних сумішей. Вугілля освітлююче активне марки ОС використовується для очищення рідин від високомолекулярних смолистих та забарвлюючих речовин.

Активне вугілля газового типу призначене для тонкого очищення та розділення газів, адсорбції розчинених речовин із малою площею молекули за відносно невеликих концентрацій, для видалення неприємного запаху з води, як каталізатор і основа каталізатора тощо. Сорбційна активність за йодом (йодний індекс, йодне число, адсорбція йоду) – кількість йоду в мг, яка може бути адсорбована 1 г порошкоподібного активного вугілля з розбавленого водного розчину, – один із найважливіших параметрів вугілля цього типу.

Широко вживані марки вугілля газового типу такі, як СКТ, ДАК, КАД та інші. Вугілля активне марки СКТ використовується для уловлювання пари органічних розчинників, для очищення води та водних розчинів від різних домішок. Активне вугілля марки ДАК пристосоване для видалення масла із парового конденсату на ТЕЦ, для адсорбції емульсій типу «масло у воді», для видалення різноманітних речовин із розчинів. Активне вугілля КАД застосовується у промисловості для видалення йоду з мінералізованих бурових вод, поглинання різних речовин із розчинів та паро- (газо-) повітряних сумішей. КАД мелене використовується в кольоровій металургії при флотації руд корисних копалин.

І для освітлюючого, і для газового активного вугілля адсорбційна активність за індикаторами – метиловим оранжевим і метиловим блакитним є важливим фізико-хімічним показником, до якого ставляться жорсткі вимоги.

## **Експериментальна частина**

### ***Прилади, посуд, реактиви***

Апарат для струшування. Фотоелектроколориметр. Кювети с товщиною поглинаючого шару 10 мм. Кутова центрифуга. Бюретки для титрування

ємністю 25 см<sup>3</sup>, 2 шт. Мірна колба місткістю 100 см<sup>3</sup>, 11 шт. Конічна колба місткістю 100 см<sup>3</sup>, 5 шт. Піпетки ємністю 1 та 10 см<sup>3</sup>. Розчини метилового оранжевого 150 мг/дм<sup>3</sup> та метиленового блакитного 0,15 %. Розчин йоду 0,1 М та тіосульфату натрію 0,1 М. Індикатор крохмаль.

### ***Адсорбційна активність за метиловим оранжевим***

#### ***Побудова калібрувального графіка***

Для побудови калібрувального графіка готують розчини порівняння. Для цього у 10 мірних колб місткістю 100 см<sup>3</sup> кожна вводять 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 см<sup>3</sup> робочого розчину метилового оранжевого з концентрацією 150 мг/дм<sup>3</sup>, після чого об'єми доводять водою до мітки. Отримані розчини містять в 1 дм<sup>3</sup> 0,75; 1,50; 3,00; 4,50; 6,00; 7,50; 9,00; 10,50; 12,00; 13,50 мг/дм<sup>3</sup> метилового оранжевого відповідно.

Оптичну густину приготованих розчинів порівняння вимірюють на фотоелектроколориметрі, використовуючи світлофільтр із довжиною хвилі ( $\lambda$ ) від 390 до 410 нм у кюветах із товщиною поглинаючого шару 10 мм. Як контрольний розчин використовують дистильовану воду.

За отриманими даними будують калібрувальний графік – залежність оптичної густини від початкової концентрації розчину порівняння ( $c_0$ , мг/дм<sup>3</sup>).

#### ***Проведення аналізу***

Перед початком визначення вугілля висушують у сушильній шафі за температури 10–110 °С протягом 1 години.

На аналітичних вагах у конічній колбі на 100 см<sup>3</sup> зважують ~0,1 г активного вугілля. Доливають 25 см<sup>3</sup> розчину метилового оранжевого з концентрацією 150 мг/дм<sup>3</sup>, закривають і збовтують в апараті для струшування протягом 30 хвилин. Потім вугільну суспензію переносять у пробірки для центрифугування та центрифугують протягом 15 хвилин. Відбирають у мірну колбу (на 100 см<sup>3</sup>) 1 см<sup>3</sup> розчину, доводять об'єм до мітки дистильованою водою і вимірюють оптичну густину.

За отриманим значенням оптичної густини, користуючись калібрувальним графіком, знаходять залишкову концентрацію метилового оранжевого у розбавленому розчині. Адсорбційну активність вугілля за індикатором ( $X$ , мг/г) розраховують за формулою:

$$X = V(c_0 - Kc_p) / m,$$

де  $V$  – об'єм розчину індикатора, що взятий на освітлення, дм<sup>3</sup>;  $m$  – маса наважки активного вугілля, г;  $c_0$  – початкова концентрація метилового оранжевого, 150 мг/дм<sup>3</sup>;  $K$  – коефіцієнт розбавлення, що дорівнює 100;  $c_p$  – залишкова концентрація метилового оранжевого у розбавленому розчині, мг/дм<sup>3</sup>.

Проводять 2–3 паралельних визначення, розбіжність між якими не повинна перевищувати 5 %.

### *Адсорбційна активність за йодом*

Перед початком визначення вугілля висушують у сушильній шафі за температури 100–110 °С протягом 1 години.

На технохімічних вагах у конічній колбі об'ємом 100 см<sup>3</sup> зважують 1,0 г активного вугілля. Доливають 100 см<sup>3</sup> 0,1 М розчину йоду, закривають і збовтують на апараті для струшування 30 хвилин. Потім піпеткою відбирають 10 см<sup>3</sup> освітленого розчину і титрують 0,1 М розчином тіосульфату натрію в присутності індикатора крохмалю, який доливають наприкінці титрування. Аналогічним чином уточнюють концентрацію вихідного розчину йоду.

Адсорбційну активність за йодом ( $F$ , %) розраховують за формулою:

$$F = (V_0 - V_p) \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot 100 / 10 \cdot m,$$

де  $V_0$  – об'єм розчину тіосульфату натрію, що пішов на титрування вихідного розчину йоду, см<sup>3</sup>;  $V_p$  – об'єм розчину тіосульфату натрію, що пішов на титрування розчину йоду після освітлення досліджуванним активним вугіллям, см<sup>3</sup>;  $m$  – маса наважки активного вугілля, г; 0,0127 – кількість йоду, що відповідає 1 см<sup>3</sup> 0,1 М розчину тіосульфату натрію, г.

Проводять 2–3 паралельних визначення, розбіжність між якими не повинна перевищувати 5 %.

### *Освітлююча здатність за метиленовим блакитним*

Перед початком визначення вугілля висушують у сушильній шафі за температури 100–110 °С протягом 1 години.

На технохімічних вагах у конічній колбі на 100 см<sup>3</sup> зважують 1,0 г активного вугілля, доливають 10 см<sup>3</sup> 0,15 % розчину метиленового блакитного, щільно закривають і збовтують протягом 10 хвилин. Після знебарвлення продовжують додавати розчин метиленового блакитного по 1 см<sup>3</sup> до синього забарвлення розчину, що не зникає протягом 5 хвилин.

Якщо перші 10 см<sup>3</sup> барвника не знебарвлюються протягом 10 хвилин, дослід повторюють, починаючи з меншої кількості метиленового блакитного.

Освітлюючу здатність активного вугілля ( $E$ , %) виражають у відсотках до умовно прийнятої величини – освітлюючої здатності сорбенту, 1 г якого знебарвлює 20 см<sup>3</sup> 0,15 %-вого водного розчину метиленового блакитного (умовно прийнята за 100 %):

$$E = 5n,$$

де  $n$  – об'єм розчину метиленового блакитного, який знебарвлює 1 г активного вугілля, см<sup>3</sup>; 5 – коефіцієнт розбавлення.

Проводять 2–3 паралельних визначення, розбіжність між якими не повинна перевищувати 5 %.

Результати випробування активного вугілля представляють у вигляді таблиці 3.5.1.

Таблиця 3.5.1. Експериментальні дані

Марка вугілля	X, мг/г	F, %	E, %

#### **Техніка безпеки**

1. При виконанні роботи необхідно дотримуватися загальних правил поведінки в хімічній лабораторії, а також правил безпечної роботи з хімічними реагентами, скляним посудом та електричними приладами.
2. Перед початком роботи перевірити установку нуля-пункту рефрактометра.

#### **Контрольні запитання**

##### *Допуск до роботи*

1. На які групи поділяють активне вугілля в залежності від галузей його застосування?
2. Які аніонні барвники вам відомі?
3. Чому на поверхні деяких сорбентів адсорбуються аніонні барвники?

##### *Захист роботи*

1. Назвіть марки вугілля газового типу.
2. У якій галузі застосовується активне вугілля марки АГС-4?
3. Який показник називають адсорбційною активністю за йодом? Як інакше він називається? Що виражає коефіцієнт 5 у формулі для розрахунку адсорбційної активності за метиленовим блакитним?

## Лабораторна робота № 6. Побудова ізо терм сорбції карбонових кислот

*Мета роботи:* дослідити адсорбцію одноосновної карбонової кислоти на активному вугіллі, побудувати ізо терму адсорбції, розрахувати значення питомої адсорбції.

### Стислі теоретичні відомості

Дослідження адсорбції в системах «рідина–тверде тіло» проводять статичними і динамічним методами. До останніх належить хроматографічний метод, за якого розчин безперервно пропускають крізь шар адсорбента у хроматографічній колонці до повного насичення адсорбатом. Однак, адсорбенти із розвиненою питомою поверхнею, до яких належить активне вугілля, викликають настільки значну адсорбцію з розчинів, що зміна концентрації адсорбованої речовини в об'ємі достатня для її визначення звичайними аналітичними методами.

Добре відомо, що адсорбція залежить від площі поверхні адсорбента, температури, концентрації розчину, а також від природи адсорбента, адсорбата і розчинника. При підвищенні концентрації розчину адсорбція зростає. Залежність адсорбції (за сталої температури) від рівноважної концентрації адсорбату виражається рівнянням, що називається ізо термою адсорбції.

На рис. 3.6.1 графічно представлена типова ізо терма адсорбції, що виражає залежність кількості адсорбату, що поглинутий 1 кг адсорбента ( $a=x/m$ ) від рівноважної концентрації адсорбату ( $c_p$ ). За малих рівноважних концентрацій адсорбція зростає пропорційно концентрації, що відображається прямолінійним ходом ізо терми на ділянці АВ. Горизонтальна ділянка CD ілюструє, що, не дивлячись на подальше підвищення концентрації, зростання адсорбції зупиняється внаслідок насичення поверхні адсорбента молекулами речовини, що адсорбується,

тобто досягається граничне значення питомої адсорбції – так звана питома адсорбція,  $a_{\infty}$ .

Побудова ізо терми адсорбції одноосновної карбонової кислоти активним вугіллям за класичним статичним методом відбувається наступним чином. Якщо розчин відомої концентрації привести в контакт із адсорбентом і після встановлення адсорбційної рівноваги виміряти концентрацію рівноважного розчину, то кількість

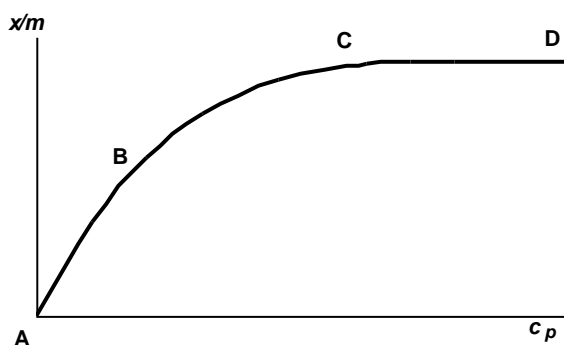


Рис. 3.6.1. Ізо терма адсорбції

речовини, адсорбованої із розчину, визначиться за різницею

між концентраціями розчину до та після адсорбції.

Для визначення форми ізотерми адсорбції вибирають одне із прийнятих рівнянь і трансформують його в лінійне. Отримавши таким чином пряму лінію, впевнюються у правильності або помилковості вибору рівняння для опису одержаної ізотерми адсорбції. В останньому випадку обирають інше рівняння. У даній роботі ізотерма адсорбції задовільно описується рівнянням І. Ленгмюра.

## Експериментальна частина

### Прилади, посуд, реактиви

Апарат для струшування. Конічні колби місткістю 100 см<sup>3</sup>, 12 шт. Градуйована скляна хімічна піпетка ємністю 25 см<sup>3</sup>, 1 шт. Хімічні лійки, 6 шт. Бюретки для титрування, 3 шт. Розчин гідроксиду натрію 0,1 Н. Мурашина, оцтова, пропіонова кислоти. Індикатор фенолфталеїн. Фільтрувальний папір.

### Приготування вихідних розчинів кислоти

Отримавши у викладача вихідний розчин карбонової кислоти (мурашиної, оцтової, пропіонової), уточнюють її концентрацію, для чого 5 см<sup>3</sup> кислоти титрують 2–3 рази 0,1 М розчином гідроксиду натрію в присутності фенолфталеїну ( $c_{\text{вих}} \approx 0,2$  моль/дм<sup>3</sup>).

Потім у шести пронумерованих конічних колбах ємністю 100 см<sup>3</sup> готують шість розчинів цієї кислоти різної концентрації. Для цього з однієї бюретки доливають вихідний розчин кислоти ( $V_{\text{к}}$ , см<sup>3</sup>) встановленої концентрації, а з іншої – дистильовану воду ( $V_{\text{в}}$ , см<sup>3</sup>), у кількостях, що вказані в табл. 3.6.1.

Таблиця 3.6.1. Дані для приготування серії вихідних розчинів

№ колби	1	2	3	4	5	6
$V_{\text{к}}, \text{см}^3$	50	40	30	20	10	5
$V_{\text{в}}, \text{см}^3$	10	20	30	40	50	55
$c_0, \text{моль/дм}^3$						

Концентрацію всіх приготованих розчинів ( $c_0$ , моль/дм<sup>3</sup>) розраховують за формулою:

$$c_0 = (V_{\text{к}} \cdot c_{\text{вих}}) / 60,$$

де  $V_{\text{к}}$  – об'єм вихідної карбонової кислоти, що залитий у відповідну колбу, см<sup>3</sup>;  $c_{\text{вих}}$  – концентрація вихідної карбонової кислоти, моль/дм<sup>3</sup>; 60 – загальний об'єм розчину карбонової кислоти у кожній колбі, см<sup>3</sup>.

Отримані дані заносять до табл. 3.6.1.

### **Проведення адсорбції**

Перед початком визначення вихідне активне вугілля висушують у сушильній шафі за температури 100–110 °С протягом 1 години.

У кожному з шести пронумерованих колб із приготованими розчинами додають по ~1 г активного вугілля, що зважене з точністю 0,01 г. Колби щільно закривають і струшують протягом 4 годин, або залишають без струшування на добу, після чого фільтрують у пронумеровані сухі колби через складчасті паперові фільтри. Фільтри водою не змочують, щоб не змінити концентрацію фільтрату. Перші 5–7 см<sup>3</sup> фільтрату виливають, оскільки у перших відфільтрованих порціях концентрація кислоти занижена внаслідок адсорбції її фільтрувальним папером.

### **Обробка і представлення експериментальних результатів**

По закінченні адсорбції визначають рівноважні концентрації розчинів карбонової кислоти. Для цього із кожної колби відбирають об'єми аналізованої проби ( $V_{пр}$ ), як вказано в табл. 3.6.2, і титрують гідроксидом натрію ( $c_{NaOH}=0,1$  моль/дм<sup>3</sup>) до отримання співпадаючих результатів.

Таблиця 3.6.2. Результати аналізу розчинів карбонової кислоти

№ колби	1	2	3	4	5	6
$V_{пр}, \text{см}^3$	5	10	20	20	25	25
$V_{NaOH}, \text{см}^3$						
$c_p, \text{моль/дм}^3$						

Рівноважну концентрацію карбонової кислоти ( $c_p$ , моль/дм<sup>3</sup>) розраховують за формулою:

$$c_p = (V_{NaOH} \cdot c_{NaOH}) / V_{пр},$$

де  $V_{NaOH}$  – об'єм лугу, що пішов на титрування  $V_{пр}$ , см<sup>3</sup>.

Експериментальні дані заносять до табл. 3.6.2, будують ізотерму адсорбції та розраховують питому адсорбцію ( $a_{експ}$ , моль/г):

$$a_{експ} = x/m = V(c_0 - c_p) / m,$$

де  $V$  – об'єм розчину кислоти (у нашому випадку  $V = 60 \cdot 10^{-3}$  дм<sup>3</sup>);  
 $m$  – наважка активного вугілля, г.

### **Техніка безпеки**

1. Всі операції здійснювати з дотриманням правил техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії.
2. При виконанні роботи дотримуватися загальних положень та правил безпечної роботи з кислотами, лугами та іншими хімічними реагентами, а також зі скляним посудом та електричними приладами.

## **Контрольні запитання**

### ***Допуск до роботи***

1. Мета роботи та її послідовність.
2. Якими методами досліджують адсорбцію на високоактивних адсорбентах?
3. Як виглядає типова ізотерма адсорбції на твердому адсорбенті?

### ***Захист роботи***

1. Від чого залежить величина адсорбції?
2. Які типи ізотерм адсорбції вам відомі?
3. Яким способом можна визначити форму ізотерми адсорбції?
4. Якими рівняннями описуються ізотерми адсорбції?  
Чим вони відрізняються?

## Лабораторна робота № 7. Синтез тонкодисперсного сорбента – нікелю (II) фероціаніду

*Мета роботи:* здійснити синтез тонкодисперсного сорбента – нікелю (II) фероціаніду у водному розчині та встановити оптимальні умови його одержання.

### Стислі теоретичні відомості

Відомо, що найбільш ефективними сорбентами по відношенню, наприклад, до іонів цезію (потенційно радіоактивного елементу) є фероціаніди перехідних металів. При цьому утворені малорозчинні фероціаніди поведуться аналогічно іонообмінникам, які характеризуються значною ємністю.

Найчастіше фероціаніди використовуються після закріплення на носіях, наприклад, на частках цеолітів, розмір яких становить понад 1 мм. При цьому масова частка отриманого фероціанідного комплексу на носії ~10÷12%. Отже, кількість радіоактивних відходів, які необхідно захоронити, збільшується у 8÷10 разів. Таким чином, очевидно є перспективність одержання фероціанідів у водному розчині, який вміщує радіоактивні іони, зокрема іони цезію.

Відомо, що стійкість фероціанідів важких металів залежить від рН середовища. У сильно лужному середовищі фероціаніди розчиняються з утворенням гідроксидів металів, що входять до їх складу.

Найбільш стійким у лужному середовищі є нікелю (II) фероціанід, значна розчинність якого досягається тільки за рН 10,0÷10,5. Таким чином, нікелю (II) фероціанід може використовуватися як у кислих, так і в лужних розчинах.

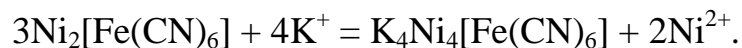
Світло-зелений осад нікелю (II) фероціаніду ( $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) утворюється при взаємодії розчинів солей нікелю (наприклад, нікелю (II) хлориду) та солей фероціанідів легких лужних металів (наприклад, калію фероціаніду). Нікелю (II) фероціанід вільний від лужного металу або нормальний утворюється лише при надлишку іонів нікелю, або при використанні фероціанідної кислоти ( $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) або її літєвої солі.

Залежно від умов зневоднення осад  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  містить різну кількість гідратної води. При зневодненні осаду в присутності кисню має місце окиснення цієї солі до феріціаніду, причому її забарвлення змінюється до жовто-коричневого. Аналогічним чином діє й бромна вода.

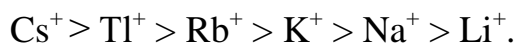
Нормальний нікелю (II) фероціанід малорозчинний у воді ( $2,7 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> за 298 К) й у розведених кислотах. Він досить стійкий у воді в діапазоні від рН 2÷3 і, як було відмічено вище, до рН 10,0÷10,5. Свіжоосаджений нікелю (II) фероціанід розчинний тільки у розчинах солей оксалатів та фосфатів лужних металів. При дії мінеральної кислоти відбувається його часткове розкладання з утворенням  $\text{H}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Нормальний нікелю фероціанід схильний до реакцій приєднання

фероціанідів лужних металів із утворенням змішаних солей. При цьому утворення змішаного нікелю (II) фероціаніду може відбуватись не тільки за рахунок приєднання фероціанідів лужних металів, але й за рахунок витіснення частини іонів нікелю з ґратки нормального нікелю (II) фероціаніду за схемою:



Здатність змішаного нікелю (II) фероціаніду до обміну іонів лужних металів змінюється в наступному ряду:



Таким чином, цілком очевидно є перспективність використання нормальних та змішаних фероціанідів для вилучення іонів лужних металів, зокрема іонів цезію.

## Експериментальна частина

### Прилади, посуд, реактиви

Сушильна шафа. Перистальтичний насос. Центрифуга. Технічні та аналітичні ваги. Водострумний насос. Лійка А. Бюхнера. Колба Р. Бунзена. Мірна колба ємністю 1 дм<sup>3</sup>, 1 шт. Мірні колби ємністю 100 см<sup>3</sup>, 1 шт. Мірна колба ємністю 50 см<sup>3</sup>, 5 шт. Пробірки скляні не градузовані, 5 шт. Розчин феруму (III) хлориду. Нікелю (II) хлорид. Калію фероціанід. Спиртовий розчин диметилгліоксиму. Аміачний розчин 10 %-вий. Папір фільтрувальний лабораторний.

### Опис схеми установки

Для одержання тонкодисперсного нікелю фероціаніду використовується лабораторна установка (рис. 3.7.1).

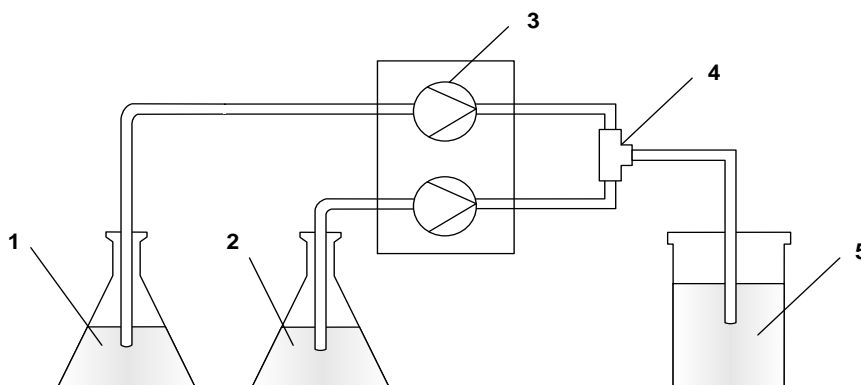


Рис. 3.7.1. Схема лабораторної установки:

1, 2 – склянки; 3 – перистальтичний насос; 4 – змішувач, 5 – приймальна склянка

Вона складається зі склянок 1 та 2 вихідних реактивів для отримання сорбенту; перистальтичного насоса 3, який подає реактиви із заданою витратою; змішувача 4, де утворюється сорбент, та приймальної склянки 5 для накопичення отриманого тонкодисперсного сорбента.

### *Синтез тонкодисперсного сорбента та визначення його виходу*

Синтез тонкодисперсного сорбента проводять наступним чином. Складають рівняння реакції для одержання нормального нікелю (II) фероціаніду. Розраховують концентрації розчинів калію фероціаніду та нікелю (II) хлориду для одержання в розчині нормального фероціаніду нікелю з концентрацією, за вказівкою викладача, у г/дм<sup>3</sup>. Розраховують концентрації розчинів калію фероціаніду за концентрації нікелю (II) хлориду, зазначеній вище, для одержання співвідношень іонів  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / 2[\text{Ni}]^{2+}$ , що вказані у таблиці 3.7.1.

Готують розчини за розрахованими концентраціями – калію фероціаніду (100 см<sup>3</sup>), нікелю (II) хлориду (1 дм<sup>3</sup>). За допомогою перистальтичного насоса отримують сорбенти об'ємом 50 см<sup>3</sup> за вказаних співвідношень.

*Таблиця 3.7.1. Експериментальні дані*

Співвідношення $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / 2[\text{Ni}]^{2+}$	Концентрація калію фероціаніду у розчині, г/дм <sup>3</sup>	Концентрація нікелю (II) хлориду у розчині, г/дм <sup>3</sup>	Якісна реакція на фероціанід- іони	Якісна реакція на іони нікелю
0,7				
0,8				
0,9				
1				
1,1				
1,2				

Одержані осаді об'ємом 50 см<sup>3</sup> за різних співвідношень  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / 2[\text{Ni}]^{2+}$  центрифугують протягом 20 хвилин. Фільтрат відбирають на аналіз та виконують якісні реакції на фероціанід-іони та іони нікелю.

Отримані дані щодо якісного аналізу заносять до табл. 3.7.1. Осади, що залишились, фільтрують за допомогою водоструминного насосу на лійці А. Бюхнера та висушують за 100–110 °С протягом 1 години.

#### *Визначення виходу тонкодисперсного сорбента*

Отриману суспензію сорбента при співвідношенні 1 : 1 об'ємом 50 см<sup>3</sup> фільтрують на лійці Бюхнера на попередньо зваженому фільтрі за допомогою водоструминного насосу. Потім осад висушують за 110 °С протягом 1 години та зважують на аналітичних вагах.

За отриманими даними розраховують вихід сорбента, використовуючи формулу:

$$F = \frac{m_1 - m_2}{m_3} ,$$

де  $m_1$  – маса одержаного осаду з фільтром, г;  $m_2$  – маса фільтра, г;  $m_3$  – маса сорбента, яка повинна утворитися за рівнянням реакції у 50 см<sup>3</sup>.

#### *Якісне визначення іонів нікелю та фероціанід-іонів у розчині*

Визначення присутності іонів нікелю проводять наступним чином. У пробірку до 2–3 крапель розчину нікелю додають 3–5 крапель розчину

аміаку та 2–3 краплі спиртового розчину диметилгліоксиму. Якщо іони нікелю присутні в розчині, то утворюється яскраво-червоний осад комплексної сполуки – нікелю диметилгліоксимату.

Фероціанід-іони виявляють за допомогою іонів феруму (III). Для цього у пробірку з розчином, який аналізується, додають декілька крапель розчину феруму (III) хлориду. Якщо фероціанід-іони присутні, утворюється яскраво синій осад –  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , який має назву берлінської лазурі.

### **Техніка безпеки**

1. При виконанні роботи необхідно дотримуватися загальних положень та правил безпечної роботи з хімічними реагентами, скляним посудом та електричними приладами.
2. Виконувати роботу треба згідно послідовності вказаної у даному тексті. За наявності сумнівів щодо виконання будь-якої процедури звертатися до викладача.

### **Контрольні запитання**

#### *Допуск до роботи*

1. Що таке сорбенти? Яке їх призначення? Які матеріали можуть використовуватися як сорбенти?
2. Мета роботи.
3. Методика одержання тонкодисперсного сорбента.

#### *Захист роботи*

1. Методи одержання ультра(нано)дисперсних матеріалів. Наведіть приклади одержання тонкодисперсних сорбентів із водних розчинів.
2. Методи видалення ультра(нано)дисперсних матеріалів із водних розчинів.
3. Використання сорбентів для очищення стічних вод. Для видалення яких поліютантів використовуються сорбенти?

## **Лабораторна робота № 8. Біосорбція важких металів із водних розчинів**

*Мета роботи:* вивчити процес сорбції важких та радіоактивних металів (на прикладі іонів міді) із водних розчинів за допомогою біосорбентів (сухої біомаси різного походження).

### **Стислі теоретичні відомості**

В основі процесу біосорбції, або вилучення іонів металів із водних розчинів за допомогою біосорбентів, лежать явища взаємодії клітин із поверхневими структурами, їх метаболітів та екзополімерів. До біосорбентів належать різні біологічно активні клітини, як живі, так і відмерлі – бактерії, водорості, рослини, гриби, дріжджі та ін. Механізм зв'язування металів біосорбентом визначається наступними основними типами взаємодій: реакція обміну іонів; комплексоутворення (утворення координаційних сполук); сорбційно-осаджувальний механізм.

Перший та другий тип аналогічні процесам, що відбуваються на поверхні іонообмінних смол. Третій тип взаємодії включає в себе як зв'язування катіонів металів, так і одночасне утворення осадів нерозчинних сполук на частках та всередині часток біосорбента. Біосорбенти також здатні селективно акумулювати іони металів на своїй поверхні.

Біосорбція може бути активною та пасивною. Активна біосорбція перебігає за рахунок метаболічних процесів включення металів до структури клітин. При цьому швидкість іонного обміну досить низька. Пасивна біосорбція відбувається на поверхні клітин та пояснюється фізико-хімічними взаємодіями іонів металів з іонообмінними групами мембран клітин. При цьому процес перебігає порівняно швидко – за декілька годин.

Здатність біосорбента акумулювати метали характеризується величиною, яку називають сорбційною ємністю біомаси – кількістю адсорбованого металу в мг чи ммоль, яка відповідає 1 г біомаси. Звичайно, це усереднена величина, так як реальне значення ємності може змінюватися в широких межах.

Так, найбільш відомим та широко використовуваним у процесах біологічного очищення є активний мул. Він має високу сорбційну ємність щодо важких металів. Також, як біосорбенти перспективно використовувати відходи біотехнологічних виробництв, таких як виробництво дріжджів та ін.

Вибір природних біосорбентів або біосорбентів на основі відходів біотехнологічних виробництв для очищення води від іонів важких металів зумовлює ряд переваг: доступність та дешевизна біосорбентів і низькі собівартість та енергоємність технології очищення.

## Експериментальна частина

### Прилади, посуд, реактиви

Апарат для струшування. Фотоелектроколориметр. Конічні колби об'ємом 250 см<sup>3</sup>, 9 шт. Мірні колби об'ємом 100 см<sup>3</sup>, 6 шт. Бюретки об'ємом 25, 50 та 100 см<sup>3</sup>, 1шт. Мірні циліндри об'ємом 10, 25 та 50 см<sup>3</sup>, 1 шт. Хімічні лійки, 9 шт. Стандартний розчин міді (II) сульфату (1 мг Cu в 1 см<sup>3</sup>). Розчин аміаку 5 %-ний. Сульфат міді. Дріжджі, суха біомаса.

### Визначення кінетики процесу біосорбції

Приготувати 2 дм<sup>3</sup> модельного розчину, що містить концентрацію іонів міді, за вказівкою викладача, у мг/дм<sup>3</sup>. Розрахувати наважку біосорбента для отримання концентрації 1 г/дм<sup>3</sup>, якщо об'єм води, що очищується, 0,2 дм<sup>3</sup>.

Провести процес біосорбції та визначити його кінетику. Для цього взяти 5 конічних колб об'ємом 250 см<sup>3</sup>, внести в них 200 см<sup>3</sup> модельного розчину та додати наважку розрахованої маси. Поставити колби в апарат для струшування на  $\tau = 15, 30, 45, 60$  та 75 хвилин.

Після закінчення часу змішування відфільтрувати розчини від біосорбента і проаналізувати їх на вміст іонів міді разом із вихідним модельним розчином. Розрахувати ступінь вилучення іонів важких металів ( $x, \%$ ) із модельного розчину за формулою:

$$x = [(c_0 - c_i) / c_0] \times 100\%,$$

де  $c_0$  і  $c_i$  – вихідна і кінцева концентрація іонів міді, відповідно, мг/дм<sup>3</sup>.

Отримані результати занести до таблиці 3.8.1 та побудувати графік залежності ступеня вилучення від тривалості біосорбції  $x = f(\tau)$ .

Таблиця 3.8.1. Експериментальні дані

№№	$c_0$ , мг/дм <sup>3</sup>	$\tau$ , хв.	$c_i$ , мг/дм <sup>3</sup>	$x$ , %
1				
2				
3				
4				
5				

### Визначення сорбційної ємності біосорбента

Приготувати 4 колби з модельними розчинами, що містять різні концентрації іонів міді, за вказівкою викладача, у мг/дм<sup>3</sup>. Зважити наважку біосорбента для отримання його концентрації 1 г/дм<sup>3</sup>, якщо об'єм води, що очищується – 0,2 дм<sup>3</sup>.

Провести біосорбцію протягом 15, 30, 45, 60 та 75 хвилин і поставити колби в апарат для струшування. Після закінчення змішування відфільтрувати розчини від біосорбенту та проаналізувати їх на вміст іонів міді. Визначити вихідну концентрацію іонів міді у модельних розчинах.

Розрахувати адсорбцію іонів міді з модельних розчинів за формулою:

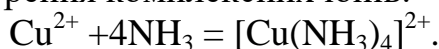
$$a = (c_0 - c_p)V / (1000m),$$

де  $c_0$  і  $c_p$  – вихідна та рівноважна концентрації іонів міді, відповідно, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – об'єм розчину, який очищується, см<sup>3</sup>;  $m$  – маса наважки сорбента, г.

За розрахованими даними побудувати графік залежності величини адсорбції від концентрації іонів міді у розчині  $a = f(c)$ .

### ***Аналіз розчинів на вміст іонів міді***

Визначення іонів міді в розчинах проводять у вигляді аміакатів. При дії надлишку аміаку на розчин солі міді з'являється інтенсивне синє забарвлення внаслідок утворення комплексних іонів:



### ***Побудова калібрувального графіка***

В 6 мірних колб ємністю 100 см<sup>3</sup> вносять 1, 3, 5, 7, 9, 10 см<sup>3</sup> стандартного розчину  $\text{CuSO}_4$ . У кожен колбу доливають по 25 см<sup>3</sup> розчину аміаку та доводять до мітки. Визначають оптичну густину при обраній довжині хвилі й товщині шару та будують калібрувальний графік.

Для визначення вмісту міді розчини обробляють, як зазначено вище. Визначають оптичну густину та вміст міді в досліджуваному розчині за калібрувальним графіком.

### **Техніка безпеки**

1. При виконанні роботи необхідно дотримуватись загальних положень та правил безпечної роботи з хімічними реагентами, скляним посудом та електричними приладами.
2. Виконувати роботу треба згідно послідовності, вказаної у даному тексті. За наявності сумнівів щодо виконання будь-якої процедури звертатися до викладача.

### **Контрольні запитання**

#### ***Допуск до роботи***

1. Що таке біосорбція? Чим біосорбція відрізняється від звичайної сорбції? У чому її переваги?
2. Мета роботи.
3. Методика визначення кінетики сорбції біосорбентом та його сорбційної ємності.

#### ***Захист роботи***

1. Перерахуйте відомі вам види сорбції. У чому їх сутність?
2. У яких формах можуть перебувати іони важких металів у водних розчинах?
3. Види біосорбції. Дати порівняльну характеристику.

## Лабораторна робота № 9. Одержання силікагелю золь-гель методом

*Мета роботи:* синтезувати силікагель золь-гель методом, визначити його питому поверхню та дослідити на поглинання водяної пари з повітря.

### Стислі теоретичні відомості

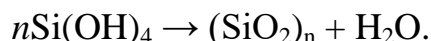
Силікагель є одним із найбільш поширених у промисловій практиці мінеральних сорбентів. Він, як відомо, володіє добре розвиненою поверхнею. Силікагель – твердий гідрофільний адсорбент, висушений гель полікремнієвої кислоти.

Залежно від способу отримання одержують дрібнопоруватий або великопоруватий силікагель. Дрібнопоруваті силікагелі використовують для поглинання водяної пари, пари спирту, ацетону, бензолу та ін. Великопоруватий силікагель є носієм для багатьох каталізаторів, наприклад, платини, паладію.

Основним методом, який використовується для одержання силікагелю, є золь-гель метод. Золь-гель процес зазвичай здійснюють у дві стадії: спочатку одержують золь, який потім перетворюють у гель. На першій стадії золь-гель процесу відбуваються реакції гідролізу та поліконденсації, що призводять до утворення колоїдного розчину – золю, розмір частинок якого не перевищує декілька десятків нанометрів. Збільшення об'ємної концентрації цих частинок або зміна зовнішніх умов (рН, заміна розчинника) призводять до інтенсивного утворення контактів між частинками та одержання гелю, в якому молекули розчинника зв'язані у гнучку, але достатньо стійку тривимірну сітку з частинками одержаного золю. Гель, лтриманий таким способом, потім висушують або прожарюють.

Золь силікатної кислоти можна одержати декількома способами: взаємодією лужного силікату з кислотами або кислими солями, лугами або лужними солями, гідролізом силіцію (IV) хлориду, омиленням метилового або етилового ефірів силікатної кислоти тощо. У промислових масштабах силікагель отримують дією сульфатної кислоти на розчинне скло.

Першою стадією, незалежно від способу приготування, є утворення розчинного  $\text{SiO}_2$ . Потім силікатна кислота конденсується до полісилікатних кислот, молекулярна маса яких поступово збільшується. Протікання процесу полімеризації призводить до утворення колоїдного розчину:



Утворені молекули  $n\text{Si}(\text{OH})_4$  укрупнюються за рахунок конденсації до утворення гелю. Швидкість гелеутворення гідрогелю силікатної кислоти залежить від ряду факторів: концентрації  $\text{SiO}_2$  в золі, температури, рН середовища та природи мінеральної кислоти або лугу.

Зі збільшенням концентрації  $\text{SiO}_2$  в золі швидкість гелеутворення значно зростає. Аналогічним чином впливає й нагрівання у випадку кислих золів силікатної кислоти, протилежно – при коагуляції сильнолужних золів. Особливим чином впливає на час гелеутворення гідрозоля силікатної

кислоти й рН середовища. Гелеутворення прискорюється як іонами  $H^+$ , так і  $OH^-$ . Тобто існує певна область значень рН, у якій стійкість силікатного золя мінімальна, – це інтервал від 5 до 8.

Суттєво впливає на швидкість гелеутворення концентрація йонів водню та гідроксонію. Найшвидше відбувається утворення гелю при додаванні нітратної кислоти, більш повільно – при додаванні сульфатної, найповільніше – при додаванні фосфатної кислоти. Тобто, швидкість гелеутворення залежить від сили кислоти або лугу, що додається.

## Експериментальна частина

### Прилади, посуд, реактиви

Термостат. Мішалка з електродвигуном. Рефрактометр. Зворотній холодильник. Утримувач для колби. Водоструминний насос. Колба Р. Бунзена. Лійка А. Бюхнера. Круглодонна термостійка колба об'ємом  $500\text{ см}^3$ . Ділильна лійка. Пробірка з притертою пробкою об'ємом  $25\text{ см}^3$ , 4 шт. Мірна колба об'ємом  $250\text{ см}^3$ . Мірна колба об'ємом  $25\text{ см}^3$ , 3 шт. Піпетка об'ємом  $2\text{ см}^3$ . Градуйована піпетка об'ємом  $10\text{ см}^3$ , 3 шт. Рідке скло (розчин  $Na_2SiO_3$ ). Розчин нітрату срібла (10 % мас.). Амонію хлорид. Кобальту (II) хлорид. Толуол. Ізооктан.

### Опис схеми установки

Лабораторна установка складається з круглодонної колби 2 місткістю  $500\text{ см}^3$ , зворотного холодильника 3, ділильної лійки 4, мішалки 5 та термостата 6 із джерелом струму 1.

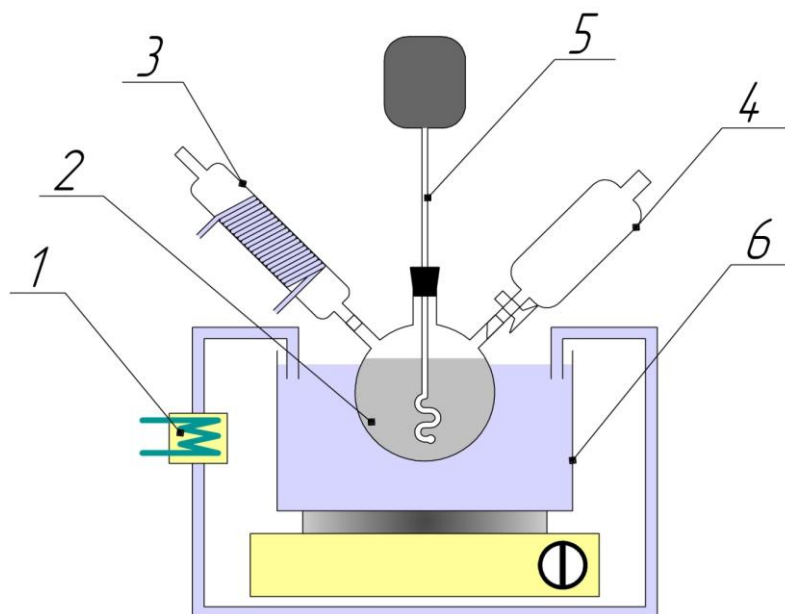


Рис. 3.9.1. Лабораторна установки для одержання силікагелю:

1 – джерело струму; 2 – круглодонна термостійка колба;  
3 – зворотний холодильник; 4 – ділильна лійка; 5 – мішалка; 6 – термостат

### Одержання силікагелю

У реактор ємністю 500 см<sup>3</sup> заливають 100 см<sup>3</sup> дистильованої води, додають 10 г амонію хлориду та перемішують до повного розчинення (нагрівають до температури, вказаною викладачем). Після розчинення амонію хлориду при інтенсивному перемішуванні додають 70 см<sup>3</sup> розчину натрію силікату (концентрація у % мас. за вказівкою викладача) протягом 15 хвилин. Одержану суспензію гідратованого силіцію оксиду охолоджують, фільтрують на лійці А. Бюхнера, промивають дистильованою водою до негативної реакції фільтрату на хлорид-іони та висушують за температури 200 °С протягом 2 годин. Висушений силікагель зважують, визначають його вихід і питому поверхню, досліджують на індикаторні властивості.

### Визначення виходу силікагелю

Для визначення виходу силікагелю розраховують за рівнянням реакції (яке складається самостійно) теоретично можливу масу ( $m_{теор}$ ) силікагелю та зважують практично одержану ( $m_{пр}$ ). Вихід продукту ( $\Phi$ , %) розраховують за формулою:

$$\Phi = (m_{пр} / m_{теор}) \cdot 100.$$

### Визначення питомої площі поверхні силікагелю

Зважують 0,5–1 г силікагелю з точністю до 0,01 г та поміщають у пробірку з притертою пробкою. Доливають 2 см<sup>3</sup> розчину, що складається з 40 % об. толуолу та 60 % об. ізооктану (коефіцієнт рефракції повинен бути в межах 1,4328–1,4330). Адсорбційна рівновага встановлюється приблизно через 2–3 години. Далі визначають коефіцієнт рефракції розчину. Паралельно проводять 2–3 досліди.

Питому площу поверхні ( $S_{num}$ , м<sup>2</sup>/г) визначають за формулою:

$$S_{num} = a_m \cdot N_A \cdot \omega_m \cdot 10^{-20}, \quad (3.9.1)$$

де  $a_m$  – кількість адсорбованого бензолу, моль/г;  
 $N_A$  – число Авогадро, моль<sup>-1</sup>;

$\omega_m$  – площа молекули бензолу, що складає 53 Å<sup>2</sup>.

Кількість адсорбованого толуолу ( $a_m$ , моль/г) можна розрахувати за формулою:

$$a_m = (V \cdot (n_{D(с)}^{20} - n_{D(р)}^{20}) \cdot \rho_T) / (100 \cdot g \cdot K \cdot (1 - \omega) \cdot M), \quad (3.9.2)$$

де  $V$  – об'єм 40 %-го розчину, що доливається до досліджуваної наважки, см<sup>3</sup>;  $n_{D(с)}^{20}$  та  $n_{D(р)}^{20}$  – коефіцієнти рефракції вихідного та рівноважного розчинів, відповідно;

$\rho_T$  – густина бензолу за температури досліджу, г/см<sup>3</sup>;

$g$  – наважка сорбента, г;

$\omega$  – об'ємна частка бензолу в розчині;

$M$  – молярна маса бензолу, г/моль.

Підставляючи у формули (3.9.1) та (3.9.2) всі константи формули для визначення питомої площі поверхні, рівняння набуває наступного вигляду:

$$S_{\text{пит}} = 47400 \cdot (V / g) \cdot (n_{D(e)}^{20} - n_{D(p)}^{20}).$$

#### Одержання індикаторного силікагелю

Зважують наважку силікагелю (за вказівкою викладача) з точністю до 0,01 г та поміщають у пробірку з притертою пробкою. Доливають 25 дм<sup>3</sup> розчину кобальту (II) хлориду з концентрацією 5 % мас. та залишають на 20 хвилин. Потім фільтрують і висушують за температури 170–180 °С протягом 1–2 години. Висушений силікагель розділяють на 2 частини: одну залишають в ексікаторі, другу – на повітрі.

Усі отримані експериментальні дані заносять до табл. 3.9.1.

Таблиця 3.9.1. Експериментальні дані

Результати	Зразки		
	1	2	3
Маса натрію силікату, г			
Теоретична маса силікагелю, г			
Практична маса силікагелю, г			
Вихід силікагелю, %			
Об'єм суміші толуолу та ізооктану для визначення питомої площі поверхні силікагелю, см <sup>3</sup>			
Наважка силікагелю для визначення питомої площі поверхні, г			
Коефіцієнт рефракції вихідного розчину толуолу та ізооктану, $n_{D(B)}^{20}$			
Коефіцієнт рефракції рівноважної суміші толуолу та ізооктану, $n_{D(P)}^{20}$			
Питома площа поверхні силікагелю, м <sup>2</sup> /г			
Колір вихідного індикаторного силікагелю			
Колір індикаторного силікагелю після поглинання водяної пари з повітря			

#### Техніка безпеки

1. Виконувати правила роботи з нагрівальними приладами.
2. Не залишати установку в робочому стані без нагляду.

## **Контрольні запитання**

### ***Допуск до роботи***

1. Мета роботи. Техніка безпеки.
2. Що таке силікагель? У яких процесах використовується силікагель?
3. На чому заснований рефрактометричний метод аналізу?

### ***Захист роботи***

1. У чому полягає золь-гель технологія?
2. Опишіть хімічну схему перетворень, що протікають під час одержання силікагелю.
3. Які ще методи одержання силікагелю ви знаєте?
4. Які параметри впливають на одержання якісного силікагелю золь-гель методом?

## Лабораторна робота № 10. Синтез Ni-, Co-шпінелей і дослідження їх структурно-сорбційних і каталітичних властивостей

*Мета роботи:* синтезувати Ni-, Co-шпінелі методом хімічного осадження з водних розчинів; дослідити структурно-сорбційні характеристики та каталітичні властивості отриманих зразків шпінелей.

### Стислі теоретичні відомості

Найбільш широкою групою неметалічних матеріалів, що досліджувались як електродні в електрокаталізі<sup>4</sup>, є оксидні системи. Серед оксидних каталізаторів великий інтерес представляють складні оксиди зі структурою шпінелі. Перевагою цих систем є висока каталітична активність, дешевизна, недефіцитність, а також задовільна термодинамічна стабільність. До недоліків шпінелей, як і інших оксидних напівпровідникових систем, відносять низьку питому площу поверхні і відносно високий електричний опір. Крім того, область їх застосування обмежується, в основному, лужними розчинами. Тим не менш, ця група оксидних каталізаторів привертає увагу дослідників, які працюють над створенням джерел струму і електролізерів [1]. До того ж, сучасні методи синтезу неорганічних речовин дозволяють отримувати оксидні системи з більшою питомою площею поверхні, а модифікування оксидних матеріалів металами призводить до зниження електричного опору.

Шпінелі – група мінералів класу складних оксидів із загальною формулою  $AB_2O_4$ , де А –  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  іноді  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , а В –  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ , рідше  $Ti^{4+}$ ,  $V^{3+}$  (табл. 3.10.1). До групи шпінелей також відносять маггеміт ( $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ ) і ульвешпінель ( $Fe_2TiO_4$ ).

Мінерали групи шпінелі мають деякі загальні властивості. Більшість із них кристалізуються в кубічній сингонії та утворюють кристали октаедричного габітуса, що добре ограновані.

Таблиця 3.10.1. Мінерали групи шпінелі [3]

Серія Шпінелі		Серія Магнетиту		Серія Хроміту	
Шпінель	$MgAl_2O_4$	Магнезиоферрит	$MgFe_2O_4$	Магнезиохроміт	$MgCr_2O_4$
Герциніт	$FeAl_2O_4$	Магнетит	$FeFe_2O_4$	Хроміт	$FeCr_2O_4$
Галаксит	$MnAl_2O_4$	Якобсит	$Fe_3O_4$ )		
Ганіт	$ZnAl_2O_4$	Франклініт	$MnFe_2O_4$		
		Треворіт	$ZnFe_2O_4$		
			$NiFe_2O_4$		

Шпінелі являють собою системи розчинів із добре розвиненим аморфізмом катіонів А і В. В залежності від переважання

<sup>4</sup> Електрокаталіз – зміна швидкості й селективності електрохімічних реакцій, що досягаються в результаті каталітичної дії електродів, на поверхні яких ці реакції перебігають [2].

катиона В розрізняють: алюмошпінелі (шпінель  $MgAl_2O_4$ , герциніт  $FeAl_2O_4$ , галаксит  $(Mn,Fe)Al_2O_4$ , ганіт  $ZnAl_2O_4$ ), ферришпінелі (магнезиоферрит  $MgFe_2O_4$ , магнетит  $FeFe_2O_4$ , яacobсит  $MnFe_2O_4$ , франклініт  $ZnFe_2O_4$ , треворіт  $NiFe_2O_4$ ), хромшпінеліди, титаношпінелі (ульвешпінель, магнезіальний аналог ульвешпінелі  $MgTiO_4$  та інші) і ванадіошпінелі (кульсоніт  $FeV_2O_4$ ). У межах кожного ізоморфного ряду відбувається повне змішування мінералів, а між членами різних рядів – обмежене. Кристалізуючись у кубічну сингонію, шпінелі утворюють, в основному, октаедричні кристали. В елементарній комірці (рис. 3.10.1) структури шпінелі – 32 аніони кисню утворюють щільну кубічну упаковку з 64 тетраедричними пустотами (катионами зайнято 8) і 32 октаедричними (катионами зайнято 16) [3].

За характером розподілу в зайнятих тетраедричних позиціях структури виділяють: нормальні (8 тетраедрів зайнято катионами  $A^{2+}$ , 16 октаедрів – катионами  $B^{3+}$ ), обернені (8 тетраедрів зайнято  $B^{3+}$ , 16 октаедрів – 8  $B^{3+}$  і 8  $A^{2+}$  в октаедричних пустотах можуть розподілятися як хаотично, так і впорядковано) і проміжні шпінелі, що визначається ступенем оберненості шпінелі. Нормальна структура шпінелі притаманна  $Mg_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$ ,  $(Mn, Fe)Al_2O_4$  та ін. (рис. 3.10.2, а). Обернена структура шпінелі характерна для  $FeFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$ ,  $Fe_2TiO_4$  та ін. (рис. 3.10.2, б). До того ж, у деяких шпінелей можуть спостерігатися спотворення кубічної сингонії, наприклад, у маггеміті ( $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ ).

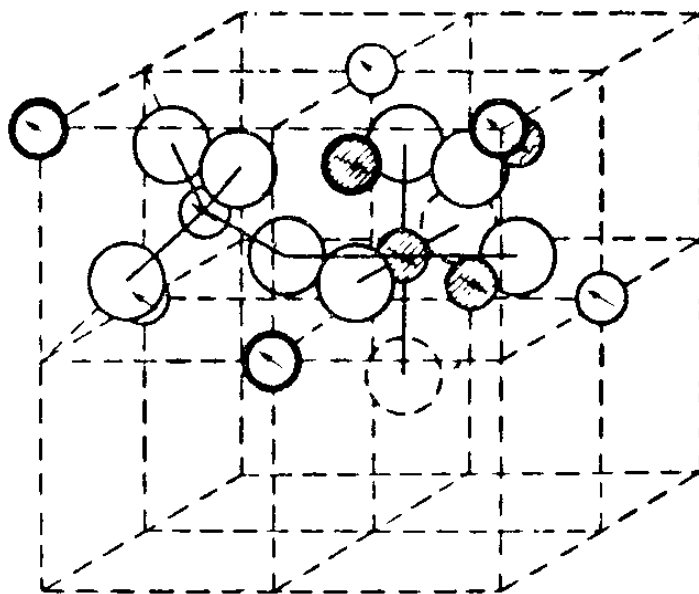


Рис. 3.10.1. Елементарна комірка гратки шпінелі:  
 1 – іони кисню; 2 – іони А (тетраедричне положення);  
 3 – іони В (октаедричне положення); стрілка вказує напрямок  
 спінового моменту

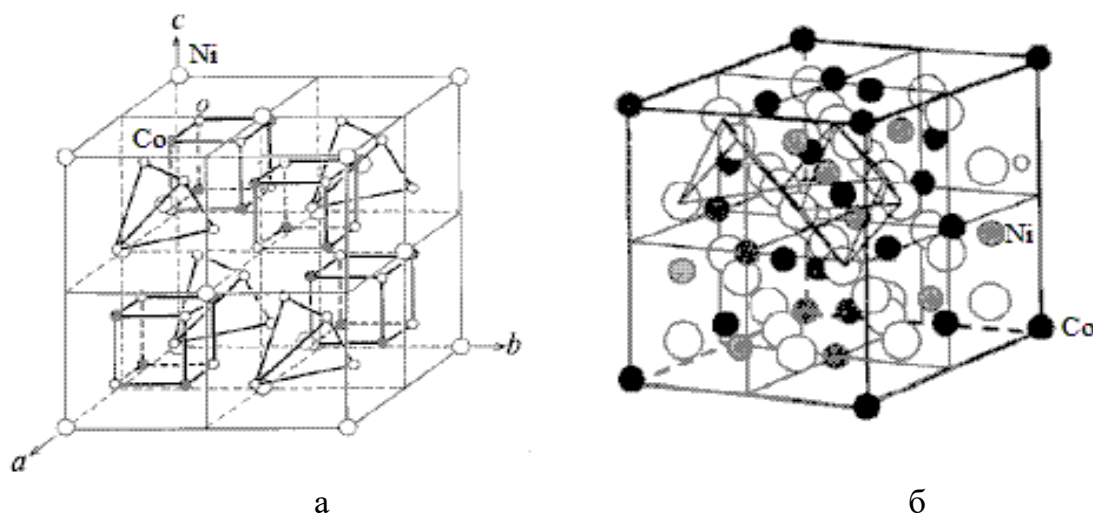


Рис. 3.10.2. Структури шпінелей:  
 а – нормальна шпінель  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; б – обернена шпінель  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

Каталітична активність та електрофізичні параметри шпінелей безпосередньо залежать від їх структури. Провідність у шпінелях, що пов'язана із каталітичною активністю, реалізується за рахунок обміну електронів між дво- і тривалентними іонами металів. При цьому, чим більшою мірою спостерігається оберненість шпінелі, тим більша частка йонів бере участь в обміні електронами і тим вища її електропровідність. Цей механізм називають обмінним механізмом Е. Вервея [1].

Каталітична активність, електрофізичні параметри тощо суттєво залежать від способу отримання шпінелей, яких існує декілька [4]. Керамічний – це загальноприйнятий метод, у якому вихідними матеріалами є оксиди металів. Для кращої гомогенізації спочатку суміш оксидів попередньо подрібнюють, потім піддають тривалому високотемпературному прожарюванню за  $1000\div 1300$  °С. При цьому відбувається значне зменшення площі поверхні зразків, що ускладнює, а в деяких випадках взагалі виключає використання їх як каталізаторів.

Інший спосіб полягає у випарюванні розчинів нітратнокислих солей відповідних металів із наступним розкладанням суміші. Цей метод дає можливість знизити температуру прожарювання до  $300\div 400$  °С. За більш високих температур можливе розкладання системи з утворенням фаз окремих оксидів.

Наступний метод – спільне осадження гідроксидів або оксалатів відповідних металів із наступним їх термічним розкладанням. Перевагою даного методу є те, що при осадженні гідроксиди або солі змішуються в осаді більш рівномірно.

Також для одержання шпінелей використовують кріохімічний метод, який полягає в розпиленні водних розчинів солей у рідкому азоті, вакуумуванні, а потім розкладанні на повітрі або в кисні. У результаті отримують однорідну суміш компонентів. Перевагою цього методу є висока однорідність кінцевого складу продукту.

## Експериментальна частина

### Прилади, посуд, реактиви

Електрична мішалка. Магнітна мішалка. Сушильна шафа. Муфельна піч. Технічні та аналітичні ваги. рН-метр. Штатив. Бюретка. Хімічний стакан ємністю 250 см<sup>3</sup>. Мірні колби об'ємом 250 см<sup>3</sup>. Градуйовані піпетки об'ємом 25, 50 см<sup>3</sup>. Установа для вимірювання каталітичної активності. Скляна паличка. Фарфорова чашка. Фарфорова ступка і маточка. Вакуум-фільтрувальна установка. Ексикатор із бензолом. Бюкси. Вакуумна сушарка. Папір фільтрувальний. Нікелю (II) та кобальту (II) нітрат. Розчин гідроксиду амонію (10 % мас.). Концентрований розчин H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### Синтез шпінелей

#### Опис схеми установки

Для синтезу шпінелей використовують лабораторну установку, схема якої зображена на рис. 3.10.3. Вона складається зі скляного реактора 1, бюретки 2, мішалки 3, що міцно закріплюються на штативі 4, як показано на рис. 3.10.3.

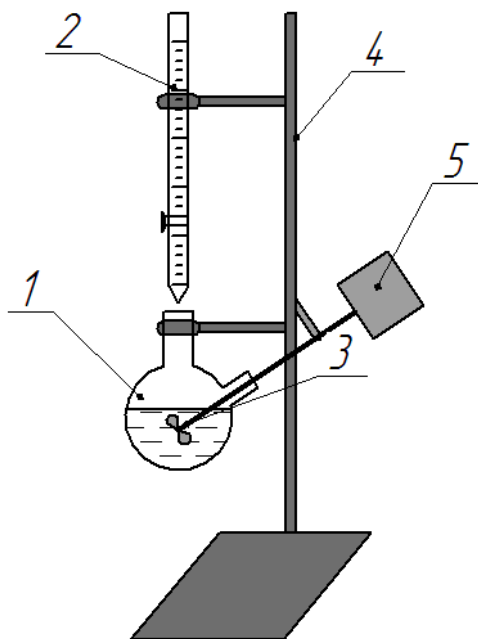


Рис. 3.10.3. Схема лабораторної установки:

1 – реактор; 2 – бюретка; 3 – мішалка; 4 – штатив; 5 – двигун мішалки

#### Синтез Ni-, Co-шпінелі

Готують розчини Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> і Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> різних концентрацій – за вказівкою викладача. Приготовані розчини Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> і Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> змішують у співвідношенні 1 : 1 по 75 см<sup>3</sup> і вносять у реактор. Вмикають мішалку та краплями дозують гідроксид амонію. Після досягнення рН 8÷9 залишають реактор на 30 хвилин із ввімкненою мішалкою. Далі вимикають мішалку, а суміш залишають на старіння на певний час (за вказівкою викладача). Відділення отриманого осаду проводять на вакуум-фільтрувальній установці

з використанням фільтрів «зелена стрічка». Отриманий зразок шпінелі висушують за температури 100 °С впродовж 2÷4 год. Після цього висушений зразок прожарюють у муфельній печі протягом 1 години за температури 300 °С. Отриману шпінель подрібнюють за допомогою фарфорової ступки і маточки.

Розраховують вихід продукту за формулою:

$$\Phi = (m_1 / m_2) \cdot 100\%,$$

де  $m_1$  – маса отриманої шпінелі, г;  $m_2$  – теоретично можлива маса шпінелі, розрахована за хімічним рівнянням (хімічне рівняння скласти самостійно), г.

### Дослідження властивостей шпінелі

#### Опис схеми установки

Для дослідження активності зразків шпінелей використовують лабораторну установку, що зображена на рис. 3.10.4. Установка складається зі штатива 3, зрівнювальної склянки 4, напірної склянки 5, реактора 8 у водяній сорочці 9, який розміщений на магнітній мішалці 7. Температура в реакторі підтримується постійною завдяки термостату 11. Пероксид водню вводиться в реактор 8 за допомогою шприца 10.

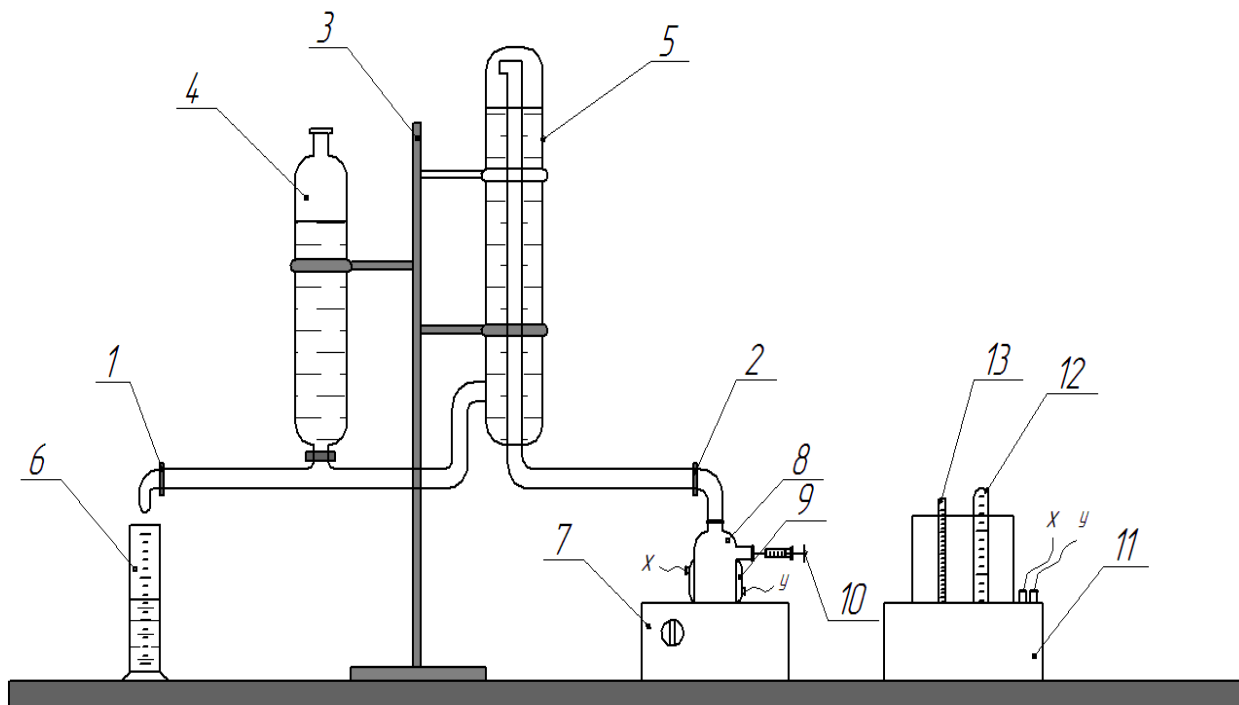


Рис. 3.10.4. Схема лабораторної установки:

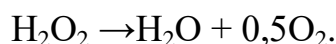
- 1, 2 – затискачі; 3 – штатив; 4 – зрівнювальна склянка; 5 – напірна склянка;  
6 – мірний циліндр; 7 – магнітна мішалка; 8 – реактор; 9 – водяна сорочка;  
10 – шприц; 11 – термостат; 12 – контактний термометр;  
13 – вимірювальний термометр

### ***Дослідження каталітичної активності зразків шпінелей***

Активність зразків шпінелей досліджують за допомогою модельної рідиннофазної окисно-відновної реакції розкладання пероксиду водню. У результаті виділяється кисень, об'єм якого вимірюється газоволюмометричним методом. Для цього за допомогою зрівнювальної склянки встановлюють необхідний рівень води в напірній склянці 5. Перевіряють герметичність установки: закривають затискач 2 і відкривають затискач 1. Якщо у циліндр 6 потрапила рідина і зупинилась, то установка герметична. Далі в реактор засипають наважку шпінелі (масу вказує викладач), відкривають затискач 2, шприцом вводять у реактор  $20 \text{ см}^3$  пероксиду водню і вмикають мішалку. Внаслідок розкладання пероксиду водню виділяється кисень, який витісняє воду в циліндр в еквівалентному об'ємному співвідношенні. Фіксують об'єм води, що виділився за певні проміжки часу (5, 10, 15 хвилин і далі). Таким чином проводять дослідження активності усіх зразків шпінелей за різних температур (за вказівкою викладача). За отриманими даними будують графік залежності  $V_{\text{газу}} = f(\tau)$ .

### ***Визначення кінетичних параметрів реакції розкладання пероксиду водню***

Згідно літературних даних [5], реакція розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$  задовільно описується рівнянням першого порядку за  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



Кінетичне рівняння для даної реакції має вигляд:

$$-\frac{dC}{dt} = kC.$$

Інтегруючи, отримуємо:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C},$$

де константа швидкості реакції виражається через рівняння Арреніуса:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Використовуючи рівняння (3.10.3) і (3.10.4) знаходять константу швидкості за різних температур ( $k(T)$ ), передекспоненціальний множник ( $k_0$ ) та енергію активації ( $E_a$ ).

### ***Визначення питомої площі поверхні зразків***

Перед початком досліджень наважку зразка масою  $\sim 1$  г, взяту із точністю до 0,001 г, поміщають у попередньо зважений (разом із кришкою) скляний бюкс, який висушений із відкритою кришкою у вакуумній сушарці за температури  $100 \div 150$  °С протягом 1 години. Далі бюкс із наважкою поміщають в ексикатор із бензолом і через кожні 30 хвилин зважують на аналітичних вагах до встановлення постійної маси.

Після цього за формулою (3.10.6) проводять розрахунок питомої площі поверхні ( $S_{\text{пит}}$ , м<sup>2</sup>/г) [6]:

$$S_{\text{пит}} = \frac{\Delta g \cdot N_A \cdot S_0}{g_{\text{сорб}} \cdot M_{\text{бенз}}},$$

де  $\Delta g$  – маса сорбованого бензолу, г;

$N_A$  – число Авогадро,  $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>;

$S_0$  – площа, яку займає одна молекула бензолу,  $39 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>;

$g_{\text{сорб}}$  – маса наважки, г;

$M_{\text{бенз}}$  – молярна маса бензолу, 78 г/моль.

### Результати досліджень

Всі експериментально отримані й розраховані дані заносять до таблиці 3.10.2.

Таблиця 3.10.2. Експериментальні та розраховані дані

Номер зразка шпінелі	Маса отриманого зразка $m_2$ , г	Вихід продукту $\Phi$ , %	Температура процесу розкладання пероксиду водню $T$ , К	Константа швидкості реакції $k(T)$	Передекспоненціальний множник $k_0$	Енергія активації $E_{as}$ кДж/моль	Питома площа поверхні $S_{\text{пит}}$ , м <sup>2</sup> /г

### Техніка безпеки

1. Під час роботи не залишати без догляду лабораторну установку.
2. Для запобігання термічних опіків при вилученні гарячої фарфорової чашки з муфельної печі користуватись металічним захватом.
3. Дотримуватися правил роботи з хімічними речовинами та електричними нагрівальними приладами.

## **Контрольні запитання**

### ***Допуск до роботи***

1. Що таке шпінель? Які є групи шпінелей?
2. У чому полягає мета роботи?
3. Опишіть схему лабораторної установки для дослідження каталітичної активності пінелі.

### ***Захист роботи***

1. У чому полягає суть отримання шпінелі методом осадження?
2. Назвіть галузі використання шпінелей. На яких властивостях вони ґрунтуються ?
3. Наведіть методи отримання шпінелей та дослідження їх електрокаталітичних та структурно-сорбційних властивостей.

## Лабораторна робота № 11. Адсорбційні та фотокаталітичні властивості титану (IV) оксиду

*Мета роботи:* дослідити адсорбційну ємність та фотокаталітичну активність зразків титану (IV) оксиду.

### Стислі теоретичні відомості

Титану (IV) оксид існує у вигляді декількох модифікацій. У природі зустрічаються кристали з тетрагональною сингонією – анатаз, рутил (рис. 3.11.1, а і б) та ромбічною сингонією – брукіт (рис. 3.11.2). Штучно отримано ще дві модифікації високого тиску – ромбічна IV та гексагональна V.

Під час нагрівання й анатаз, і брукіт перетворюються на рутил (температури переходу  $400\div 1000\text{ }^\circ\text{C}$  та близько  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , відповідно). Основою структур цих модифікацій є октаедри  $\text{TiO}_6$ , тобто кожний йон  $\text{Ti}^{4+}$  оточений шістьма іонами  $\text{O}^{2-}$ , а кожний іон  $\text{O}^{2-}$  оточений трьома іонами  $\text{Ti}^{4+}$ . Октаедри розташовані таким чином, що кожний іон кисню належить трьом октаедрам. В анатазі на один октаедр припадають 4 спільних ребра, а в рутилі – 2.

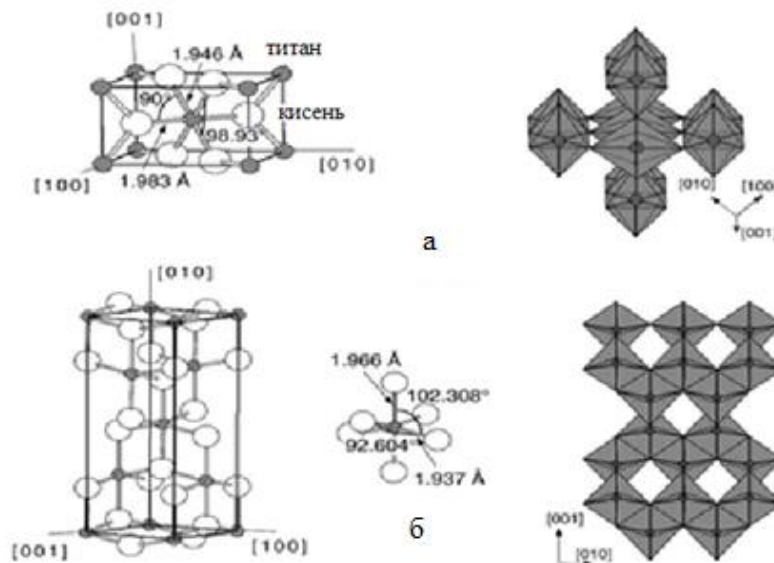


Рис. 3.11.1. Кристалічна структура:  
а – анатазу; б – рутилу [1]

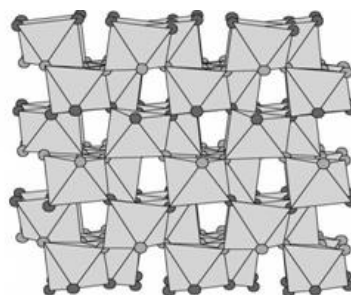
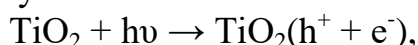


Рис. 3.11.2. Кристалічна структура брукіту [2]

На сучасному етапі розвитку науки фотокаталіз визначають як «зміну швидкості або збудження хімічних реакцій під дією світла в присутності речовин (фотокаталізаторів), що поглинають кванти світла та беруть участь у хімічних перетвореннях учасників реакції, багаторазово вступаючи з ними у проміжні взаємодії та регенеруючи свій хімічний склад після кожного циклу таких взаємодій» [3].

Одним із найбільш відомих фотокаталізаторів є напівпровідниковий титану (IV) оксид із кристалічною модифікацією анатазу. Це пов'язано з його високою фотокаталітичною активністю, хімічною стабільністю, невисокою токсичністю та відносно низькою вартістю. Фотокаталітичні властивості  $\text{TiO}_2$  визначаються особливостями його електронної структури, а саме існуванням у ньому валентної зони та зони провідності. Саме тому доцільно розглянути механізм перебігу реакцій під впливом квантів світла на прикладі титану (IV) оксиду [4, 5].

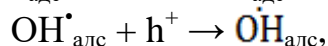
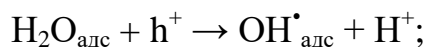
У процесі поглинання кванту світла при опроміненні в об'ємі часточки титану (IV) оксиду утворюється електронна вакансія  $h^+$  та вільний електрон  $e^-$  згідно наступного механізму:



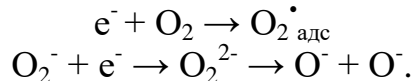
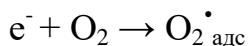
які рекомбінують або мігрують у тілі напівпровідника, частково локалізуючись на дефектних структурних центрах його кристалічної ґратки.

У напівпровідникових сполуках електрони можуть знаходитися в двох станах: вільному і зв'язаному. У першому випадку електрони рухаються по кристалічній ґратці титану (IV) оксиду, що утворена катіонами  $\text{Ti}^{4+}$  та аніонами  $\text{O}^{2-}$ . У другому випадку, електрони в основному зв'язані з іонами кристалічної ґратки та приймають участь в утворенні хімічних зв'язків. Для переходу електрона зі зв'язаного стану в вільний необхідно витратити енергію, рівну величині ширини забороненої зони, що для титану (IV) оксиду складає 3,2 еВ [4, 5].

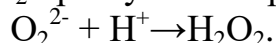
Так, на поверхні  $\text{TiO}_2$  утворюються реакційноздатні частинки — дірки. Ймовірний механізм утворення цих часточок наступний. Дірка реагує або з водою за реакціями:



або якою-небудь адсорбованою органічною (а іноді — й неорганічною) сполукою. Радикали  $\text{OH}^{\bullet}$  або  $\text{O}^{\bullet}$  також здатні окиснювати майже будь-яку органічну сполуку. Таким чином, електрон здатний взаємодіяти з киснем за реакціями:



Крім того, пероксид-іони  $\text{O}_2^{2-}$  реагують із протоном  $\text{H}^+$ :



У результаті перебігу вищеописаних процесів на поверхні титану (IV) оксиду утворюються молекули  $\text{H}_2\text{O}_2$ , який є сильним окисником [4]. Отже, фотокаталітична активність напівпровідникових структур

(зокрема,  $\text{TiO}_2$ ) характеризується гідроксильними і супероксидними радикалами, отримання яких схематично зображено на рис. 3.11.3.

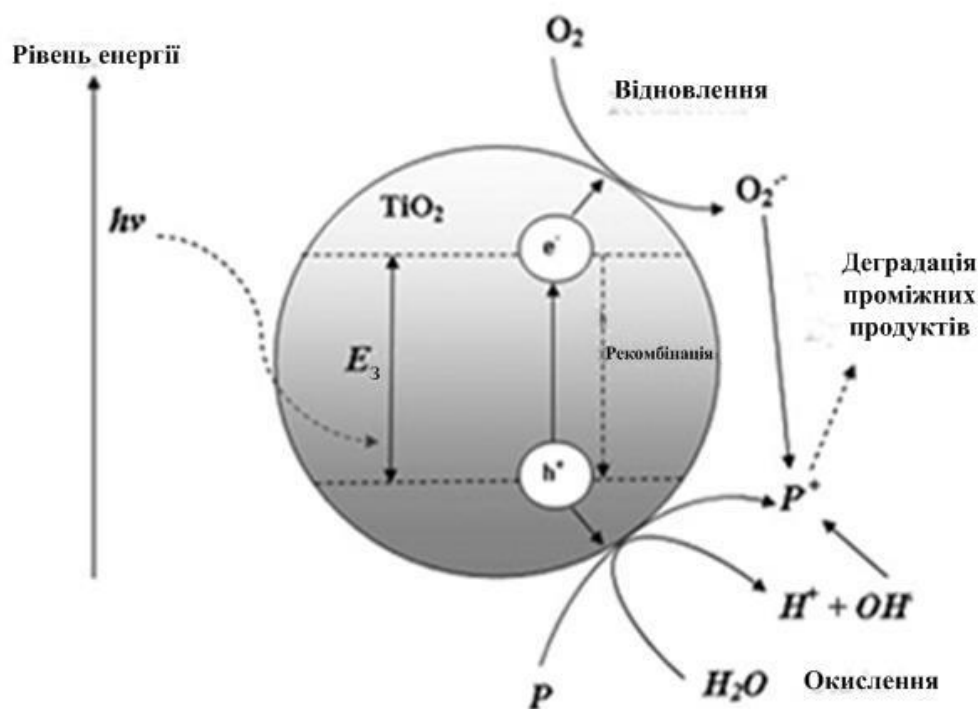


Рис. 3.11.3. Механізм фотоактивації і фотокаталізу на поверхні  $\text{TiO}_2$  [4]:  
 $P$  – поліютанти,  $E_3$  – ширина забороненої зони

Далі утворенні гідроксильні і супероксидні радикали вступають у реакції з органічними поліютантами і відбувається окиснення останніх.

Загальну схему фотокаталітичної деградації органічних поліютантів можна представити як:



Титану (IV) оксид як фотокаталізатор використовують у наступних процесах [2].

Очищення повітря від органічних домішок. На поверхні  $\text{TiO}_2$  можуть бути окиснені будь-які органічні сполуки до  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ . Якщо до складу сполук входять нітроген або атоми галогену (X), то у продуктах реакції будуть спостерігатися домішки  $\text{HNO}_3$  та  $\text{HX}$ .

Самоочисне скло.  $\text{TiO}_2$  – сполука, що є прозорою для видимого світла. Тому тонкі плівки  $\text{TiO}_2$ , нанесені на скло, непомітні для ока. А саме скло, покрите тонкою плівкою  $\text{TiO}_2$ , здатне самоочищуватися від органічних забруднень під дією світла за рахунок фотокаталітичного окиснення.

Дзеркала та скло, що не запотівають. Запотівання скла пов'язане з поганою змочуваністю поверхні, тобто утворенням на поверхні крапельок води, що розсіюють світло. Найчастіше поверхня скла або дзеркала погано змочується через забруднення органічними речовинами, що потрапляють на них із повітря або при дотику, наприклад, руками. Тонка прозора плівка фотоактивного  $\text{TiO}_2$  під дією світла руйнує органічні забрудники.

Тому вода, що потрапляє на таку поверхню, не збирається у краплі, а розтікається по поверхні, а потім випаровується.

Використання фотокаталізу для очистки води. Органічні домішки, потрапивши на поверхню частинки  $\text{TiO}_2$ , у воді можуть бути окиснені до  $\text{CO}_2$  та води. Найбільш перспективним є використання  $\text{TiO}_2$  для очищення стічних вод у накопичувальних резервуарах та відстійниках. Наприклад, пестициди, що використовуються в сільському господарстві, у водоймах руйнуються протягом кількох місяців. Додавання невеликих кількостей нешкідливого  $\text{TiO}_2$  дозволяє скоротити цей час до кількох днів без використання штучних джерел світла.

## **Експериментальна частина**

### ***Прилади, посуд, реактиви***

Магнітна мішалка. Лампа УФ-випромінювання. Комірка з відбиваючою внутрішньою поверхнею. Технічні та аналітичні ваги. Піпетки Мора об'ємом  $25 \text{ см}^3$ . Мірні колби. Конічні колби об'ємом  $250 \text{ см}^3$ . Хімічні стакани об'ємом  $50 \text{ см}^3$ . Скляні лійки. Фільтрувальний папір «червона стрічка». Якірці для магнітної мішалки. Штатив. Спектрофотометр КФК-2. рН-метр. Зразки фотокаталізаторів. Модельні розчини барвників метиленового блакитного та метиленового червоного з концентрацією  $0,01 \text{ г/дм}^3$ . Розчин глюкози з концентрацією  $1 \%$  мас. Розчин йоду  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ . Розчин  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ моль/дм}^3$ . Розчин тіосульфату натрію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,1 \text{ моль/дм}^3$ . Розчин  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ моль/дм}^3$ . Розчин крохмалю. Дистильована вода.

## **Дослідження адсорбційних і фотокаталітичних властивостей титану (IV) оксиду**

### ***Опис схеми установки***

Лабораторна установка для дослідження адсорбційних і фотокаталітичних властивостей зображена на рис. 3.11.4. Вона складається з магнітної мішалки 1, скляного стакана 2 ємністю  $50 \text{ см}^3$ , лампи ультрафіолетового випромінювання 3 та комірки з відбиваючою внутрішньою поверхнею 4.

### ***Сорбційна ємність отриманих зразків***

Сорбційні властивості фотокаталізаторів досліджують наступним чином. У скляний стакан додають наважку фотокаталізатора, зважену на аналітичних вагах, що забезпечує концентрацію  $0,75 \text{ г/дм}^3$ . За допомогою піпетки Мора наливають  $25 \text{ см}^3$  розчину поліюганта. Потім скляний стакан із суспензією встановлюють на магнітну мішалку і проводять сорбцію протягом 30 хвилин без доступу світла. Після завершення процесу осад відділяють від розчину на центрифугі (тривалість центрифугування і частота обертів центрифуги – за вказівкою викладача) або фільтруванням через кілька паперових фільтрів «червона стрічка». В отриманому розчині вимірюють залишкову концентрацію фотометрично або йодометричним титруванням).

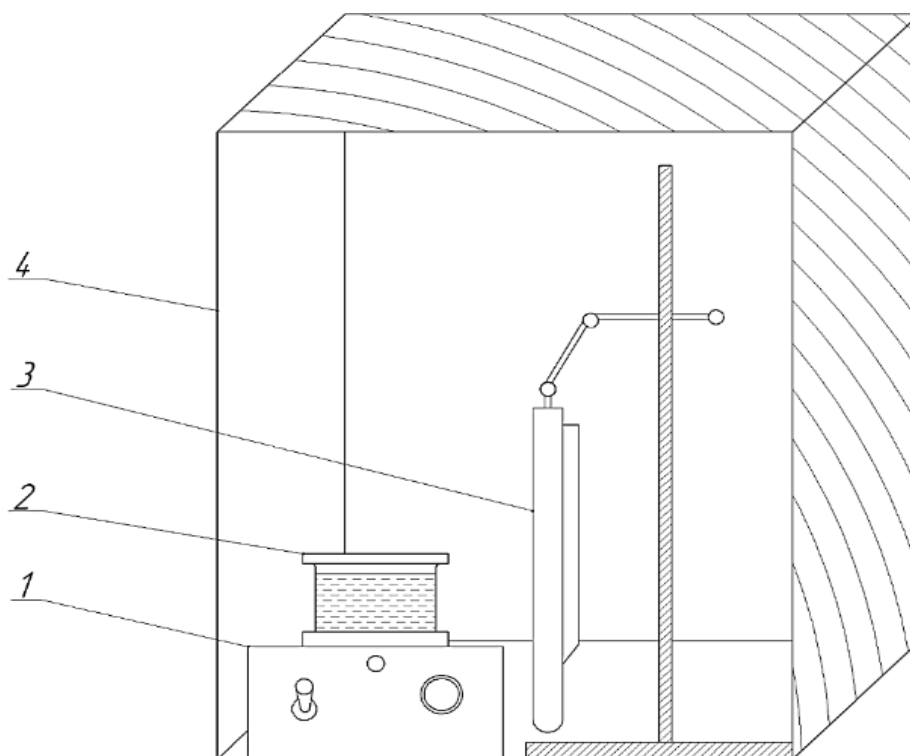


Рис. 3.11.4. Лабораторна установка для дослідження адсорбційних і фотокаталітичних властивостей зразків  $\text{TiO}_2$ :  
 1 – магнітна мішалка; 2 – стакан із робочим розчином; 3 – УФ-лампа;  
 4 – комірка з відбиваючою внутрішньою поверхнею

#### *Фотокаталітична активність отриманих зразків*

Наважку зразка, що забезпечує концентрацію фотокаталізатора  $0,75 \text{ г/дм}^3$ , поміщають у хімічний стакан, додають аліквоту розчину політанта  $25 \text{ см}^3$ . У стакан поміщають якір і вмикають магнітну мішалку. Перемішують протягом 10 хвилин.

УФ-лампу розміщують збоку, а зверху розташовують комірку з відбиваючою внутрішньою поверхнею. Після 10 хвилин перемішування, вмикають УФ-лампу на 20 хвилин.

Після завершення процесу осад відділяють від розчину на центрифугу (тривалість центрифугування і частота обертів центрифуги – за вказівкою викладача) або фільтруванням через кілька паперових фільтрів «червона стрічка». В отриманому розчині вимірюють залишкову концентрацію фотометрично або йодометричним титруванням.

Адсорбційні та фотокаталітичні властивості титану (IV) оксиду оцінюють за ступенем вилучення:

$$X = \frac{A_0 - A_x}{A_0} \cdot 100\%,$$

де  $A_0$  – оптична густина вихідного розчину барвника;

$A_x$  – оптична густина розчину барвника після сорбції (фотокаталізу).

#### *Методика йодометричного титрування*

Аліквоту досліджуваного розчину об'ємом  $10 \text{ см}^3$  переносять у колбу для титрування, доливають  $25 \text{ см}^3$  розчину йоду з концентрацією

0,1 моль/дм<sup>3</sup>, а потім при перемішуванні повільно додають 37 см<sup>3</sup> розчину NaOH з концентрацією 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Колбу закривають годинниковим склом та витримують протягом 30 хв у темряві. Після цього додають HCl з концентрацією 0,1 моль/дм<sup>3</sup> до рН 7.

Залишок йоду титрують розчином тіосульфату натрію з концентрацією 0,1 моль/дм<sup>3</sup> у присутності індикатора крохмалю.

Залишкову концентрацію глюкози визначають за формулою:

$$C_{\text{зал}} = 100 \cdot (25 - X) \cdot 0,009.$$

### Результати досліджень

Всі отримані експериментальні результати оформлюють у табл. 3.11.1 та табл. 3.11.2.

Таблиця 3.11.1. Результати визначення адсорбційної ємності

Зразок	Назва барвника	Концентрація вихідного розчину барвника $C_0$ , мг/дм <sup>3</sup>	Оптична густина вихідного розчину барвника $A_0$	Адсорбційні властивості		Фотокаталітичні властивості	
				Оптична густина після сорбції $A_x$	Ступінь знебарвлення $X$ , %	Оптична густина після фотокаталізу $A_x$	Ступінь знебарвлення $X$ , %

Таблиця 3.11.2. Результати вимірювання фотокаталітичної активності

Зразок	Назва поліюганта	Концентрація вихідного розчину поліюганта $C_0$ , мг/дм <sup>3</sup>	Адсорбційні властивості	Фотокаталітичні властивості
			Ступінь вилучення $X$ , %	Ступінь вилучення $X$ , %

### **Техніка безпеки**

1. Під час роботи не залишати без догляду лабораторну установку.
2. Для запобігання негативному впливу ультрафіолетового випромінювання на органи зору використовувати захисні щити для установки та уникати прямого погляду на випромінювання.
3. Дотримуватися правил роботи з хімічними речовинами та електричними приладами.

### **Контрольні запитання**

#### ***Допуск до роботи***

1. Які модифікації титану (IV) оксиду ви знаєте?
2. У чому полягає мета роботи?
3. Опишіть лабораторну методику дослідження сорбційно-фотокаталітичних властивостей фотокаталізаторів.

#### ***Захист роботи***

1. Які існують модифікації титану (IV) оксиду?
2. Назвіть галузі використання титану (IV) оксиду.
3. На яких властивостях  $\text{TiO}_2$  базується його використання?
4. Опишіть механізм фотозбудження фотокаталізатора на прикладі  $\text{TiO}_2$ .

## Лабораторна робота № 12. Визначення сорбційних властивостей титану (IV) оксиду

*Мета роботи:* визначити питому площу поверхні сорбента титану (IV) оксиду ексікаторним методом за адсорбцією пари бензолу; побудувати ізотерму адсорбції барвника метиленового блакитного на титану (IV) оксиді та визначити питому адсорбцію органічного забрудника.

### Стислі теоретичні відомості

Останніми роками при дослідженні каталітичних процесів основна увага приділяється використанню напівпровідників як фотокаталізаторів для видалення органічних та неорганічних забрудників із водних або газофазних систем у процесах екологічного каталізу, підготовки питної води тощо.

В основі даного методу очищення рідин чи газів лежить окиснення забрудників, в основному, органічних, до нетоксичних речовин або повна мінералізація. Найчастіше дані процеси застосовуються для знешкодження стоків, що містять барвники.

Серед багатьох неорганічних матеріалів, що розглядаються як фотокаталізатори, найбільш популярним є титану (IV) оксид ( $\text{TiO}_2$ ). Вперше фотокаталітична активність  $\text{TiO}_2$  була виявлена у 1972 році, при використанні у фотоелектрохімічному процесі, ефективність якого не перевищувала 10 % [1]. Титану (IV) оксид відрізняється високою fotocутливістю і володіє прийнятною шириною забороненої зони ( $E_g=3,2 \text{ eV}$ ). Він утримує домінуючу позицію у фотокаталізі, оскільки також є хімічно і біологічно інертним та має низьку вартість [2].

З-поміж інших фотокаталізаторів,  $\text{TiO}_2$  вивчається найактивніше та широко застосовується на практиці у зв'язку з сильними окиснювальними властивостями в процесах розкладання органічних забрудників, підвищеною хімічною стабільністю, довговічністю, нетоксичністю, відносно низькою вартістю та прозорістю по відношенню до видимого світла.

Титану (IV) оксид існує у вигляді кількох модифікацій. У природі зустрічаються кристали тетрагональної (анатаз, рутил) і ромбічної сингоній (брукіт). Вважається, що анатазна модифікація  $\text{TiO}_2$  – це найбільш ефективна модифікація як у фотостимулюючих каталітичних, так і в фотоелектричних реакціях. Посилення фотоактивності анатазу може бути спричинене вищому розташуванню рівня Фермі (на 0,1 eV) в порівнянні з рутилом. Крім того, може відігравати роль різниця в ступенях гідроксилювання поверхні. Вважається, що рутильна фаза має слабкі фотокаталітичні властивості, проте вона може бути як активною, так і неактивною в залежності від методу отримання зразка [2].

Крім фотокаталітичних властивостей,  $\text{TiO}_2$  повинен мати задовільні сорбційні характеристики, що визначаються сорбційно-структурними характеристиками порошоків. Останні можна оцінити за допомогою питомої площі поверхні та активності щодо метиленового блакитного [3].

## Експериментальна частина

### Прилади, посуд, реактиви

Ексикатор із бензолом. Скляні бюкси. Технічні та аналітичні ваги. Вакуумна сушильна шафа. Мірна колба номінальним об'ємом 500 см<sup>3</sup> – 1 шт. Мірна колба номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup> – 10 шт. Конічна колба номінальним об'ємом 250 см<sup>3</sup> – 5 шт. Гумові пробки для конічних колб – 5 шт. Мірна піпетка номінальним об'ємом 50 см<sup>3</sup> – 1 шт. Бюретка номінальним об'ємом 100 см<sup>3</sup> – 1 шт. Шпатель. Апарат для струшування. Центрифуга і металеві патрони для неї. Фотоелектроколориметр із набором кювет. Титану (IV) оксид. Метиленовий блакитний. Дистильована вода.

### Визначення питомої площі поверхні

У скляних бюксах із кришками зважують зразки титану (IV) оксиду по 1 г. Після цього поміщають відкриті скляні бюкси з наважками у вакуумну сушильну шафу і висушують за температури 378 К впродовж 2 годин.

Після висушування бюкси з наважками TiO<sub>2</sub> зважують із кришками і ставлять в ексикатор, де знаходиться ємність із бензолом. Бюкси з наважками в ексикаторі мають бути відкритими. Витяжна шафа, в якій знаходиться ексикатор із бензолом, має бути вимкнена!

Через 25 хвилин бюкси зі зразками дістають з ексикатора, вимірюють зміну маси і знову поміщають в ексикатор. Далі аналогічні операції проводять з інтервалом у 15 хвилин. Вимірювання маси проводять до тих пір, поки різниця мас за чотирьох останніх вимірювань не змінюватиметься. Повну адсорбцію визначають вимірюванням маси через 1 добу.

Питому площу поверхні ( $S_{num}$ , м<sup>2</sup>/г) розраховують за формулою:

$$S_{num} = \frac{m_{C_6H_6} \cdot N_A \cdot S_0}{m \cdot M_{C_6H_6}},$$

де  $m_{C_6H_6}$  – маса поглинутої пари бензолу, г;  $N_A$  – стала Авогадро ( $6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>);  $S_0$  – площа поверхні, яку займає одна молекула бензолу ( $39 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>);  $m$  – маса наважки, г;  $M_{C_6H_6}$  – молекулярна маса бензолу (78 г/моль).

### Побудова ізотерми адсорбції барвника

Готують модельний розчин метиленового блакитного з концентрацією 500 мг/дм<sup>3</sup>, для чого у мірну колбу об'ємом 500 см<sup>3</sup> переносять наважку метиленового блакитного 250 мг, зважену в скляному бюксі на аналітичних вагах. Розчин доводять до мітки дистильованою водою, періодично ретельно струшуючи для повного розчинення метиленового блакитного.

Готують робочі розчини метиленового блакитного з концентраціями 100; 200; 300; 400; 500 мг/дм<sup>3</sup> наступним чином: у мірні колби об'ємом 100 см<sup>3</sup> переносять відповідну кількість модельного розчину метиленового блакитного за допомогою бюретки.

У пронумеровані конічні колби об'ємом 250 см<sup>3</sup> переносять наважки титану (IV) оксиду 50 мг, зважені у скляних бюксах на аналітичних вагах. Потім у конічні колби вносять за допомогою піпетки 50 см<sup>3</sup> робочих розчинів, ретельно закривають кришками, перемішують і струшують за допомогою апарата для струшування протягом 20 хв для встановлення адсорбційної рівноваги.

Для відокремлення частинок титану (IV) оксиду від розчину метиленового блакитного суспензії з конічних колб переносять у металеві патрони і центрифугують протягом 30 хв при 7000 об/хв.

Концентрацію метиленового блакитного визначають фотометрично. Визначення оптичної густини проводять за допомогою фотоелектроколориметра за довжини хвилі 660–670 нм і товщині кювети 1 см із дистильованою водою як розчину порівняння. Сильно забарвлені розчини розбавляють дистильованою водою.

#### *Побудова калібрувального графіка*

Для побудови калібрувального графіка спочатку готують розчини метиленового блакитного з концентраціями 5; 10; 15; 20; 25; мг/дм<sup>3</sup> наступним чином: у мірні колби об'ємом 100 см<sup>3</sup> переносять відповідну кількість модельного розчину метиленового блакитного за допомогою бюретки.

Визначення оптичної густини приготованих розчинів метиленового блакитного проводять за допомогою фотоелектроколориметра за довжини хвилі 660–670 нм і товщини кювети 1 см із дистильованою водою як розчину порівняння.

#### *Обробка результатів роботи*

Питому адсорбцію метиленового блакитного ( $a$ ) розраховують за формулою, мг/г:

$$a = (C_0 - C_p) \cdot V_{м/б} / m,$$

де  $C_0$  і  $C_p$  – концентрація метиленового блакитного в розчині до і після адсорбції відповідно, мг/см<sup>3</sup>;  $V_{м/б}$  – об'єм розчину метиленового блакитного, доданий до наважки титану (IV) оксиду, см<sup>3</sup>;  $m$  – маса наважки титану (IV) оксиду, г.

Експериментальні дані записують у таблицю 3.12.1 і відповідно до них будують ізотерму адсорбції, відкладаючи по вісі ординат адсорбцію ( $a$ ), а по вісі абсцис рівноважну концентрацію ( $C_p$ ).

*Таблиця 3.12.1. Експериментальні дані*

$C_0$ , мг/см <sup>3</sup>	$V_{м/б}$ , см <sup>3</sup>	$C_p$ , мг/см <sup>3</sup>	$m$ , г	$a$ , мг/г

### **Техніка безпеки**

1. Виконувати правила роботи з вакуумною сушильною шафою.
2. Не залишати установку в робочому стані без нагляду.
3. Необхідно проявляти обережність при поводженні зі всіма хімічними речовинами, що використовуються в роботі.

### **Контрольні запитання**

#### ***Допуск до роботи***

1. Мета роботи. Техніка безпеки.
2. Що лежить в основі фотокаталітичного очищення рідин або газів?
3. На чому базується визначення питомої площі поверхні ексікаторним методом?

#### ***Захист роботи***

1. Що таке питома адсорбція?
2. Наведіть характеристики титану (IV) оксиду.
3. Назвіть галузі використання титану (IV) оксиду.

## РОЗДІЛ 4. ПРАКТИКУМ ІЗ ДИСЦИПЛІНИ «АДСОРБЦІЯ, АДСОРБЕНТИ І КАТАЛІЗАТОРИ НА ЇХ ОСНОВІ»

### 4.1. Адсорбція газів на твердій поверхні

Адсорбцією називається процес переходу газу з об'ємної фази в поверхневий шар, пов'язаний зі зміною вільної поверхневої енергії шару. Величина адсорбції визначає надлишок маси (молекул) адсорбованої речовини на одиницю поверхні шару в порівнянні з об'ємом. У процесі адсорбції формується адсорбційний шар, що утворюється на поверхні розділу адсорбента на кордоні з газом, що складається з адсорбованих молекул і характеризується підвищеною концентрацією в порівнянні з їх концентрацією в об'ємах обох фаз.

У процесі адсорбції здатна брати участь та поверхня адсорбента, на якій присутні активні центри. Поверхня одиниці маси адсорбента, на якій відбувається адсорбція, називається питомою активною поверхнею.

Питома активна поверхня може бути більшою або меншою, ніж питома поверхня, розрахована з геометричних розмірів волокон. Вона визначається наявністю на поверхні волокон полярних груп, надмолекулярною структурою (щільністю упаковки макромолекул), наявністю пор, розміром молекул адсорбату, за допомогою якого вона визначається, тощо. Значення питомої активної поверхні, знайдене методом низькотемпературної адсорбції інертних газів, відповідає значенню питомої поверхні, що розрахована з геометричних розмірів адсорбента. Питома активна поверхня, знайдена за адсорбцією водяної пари за температур понад температури формування скла із волокон, як правило, є на два порядки вищою. Для бавовни, наприклад, вона становить 200–400 м<sup>2</sup>.

### 4.2. Класифікація ізотерм адсорбції

Аналіз ізотерм адсорбції вказує, що процес адсорбції в багатьох випадках не обмежується утворенням моношару осадження, і за порівняно низьких значень відносного тиску ( $P/P_s \approx 0,1$ ) утворюються, як правило, полімолекулярні шари. Виділяють п'ять основних типів ізотерм адсорбції газів на твердих адсорбентах (рис. 4.1.).

Тип I. Ізотерма описується теорією осадження моношару і рівнянням I. Ленгмюра за асимптотичного наближення кількості адсорбованого газу до ємності осадження моношару.

Тип II. Найбільш загальний тип ізотерми, що відповідає формуванню полішару на поверхні з високим адсорбційним потенціалом.

Тип III. Тип ізотерми полішару, що сорбується з газового середовища на твердому адсорбенті, для тіл, потенціал осадження першого моношару яких малий і має той же порядок, що й теплота конденсації адсорбтива. Зустрічається порівняно рідко.

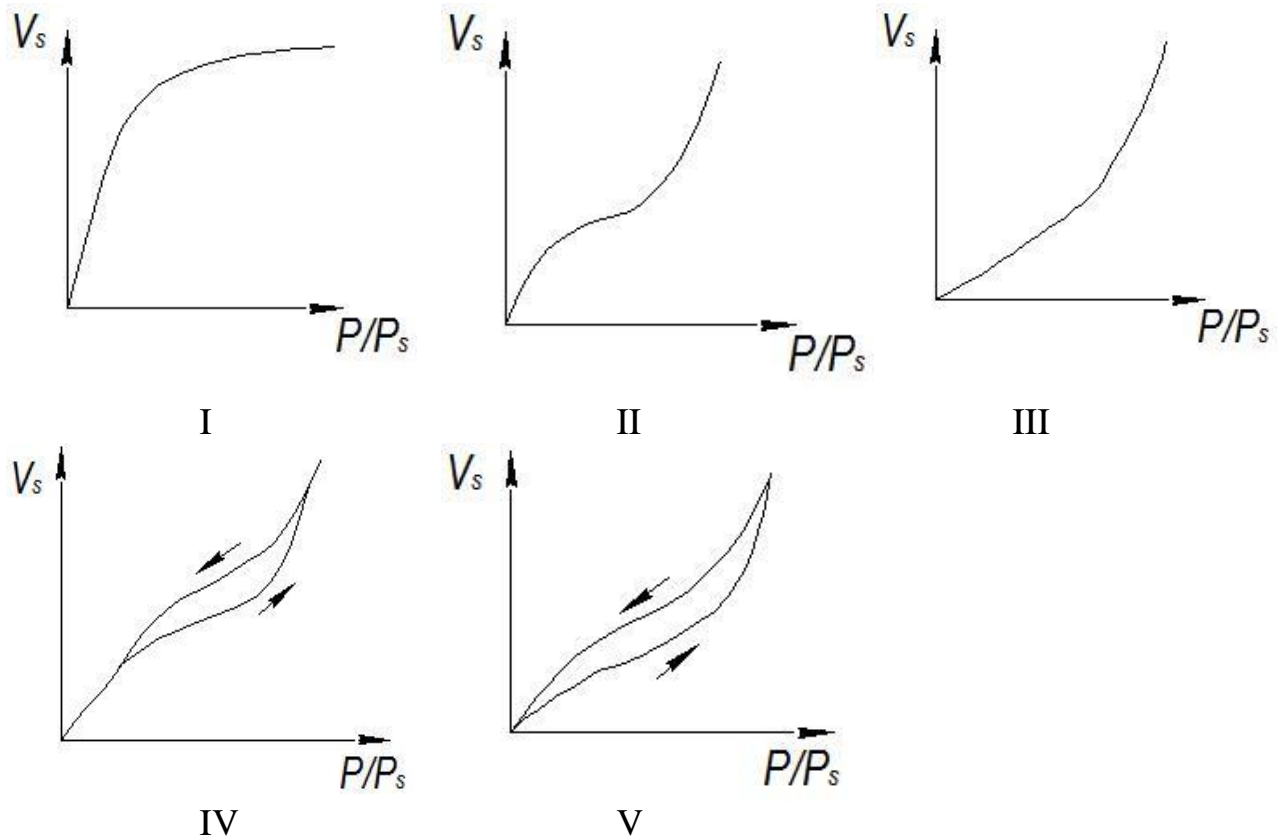


Рис. 4.1. Основні типи ізотерм адсорбції

Типи IV і V, аналогічні II і III, характерні для поруватих сорбентів, для яких адсорбція обмежена об'ємом мезопор (2–50 нм), а гранична адсорбція досягається за значень тиску  $P/P_s \ll 1$ . Часто такі ізотерми мають петлю гістерезису, що вказує на додаткове поглинання пари в результаті капілярної конденсації.

#### 4.2.1. Мономолекулярна адсорбція

Засновником мономолекулярної моделі фізичної адсорбції був І. Ленгмюр. Згідно уявлення, що він розвив, адсорбційний шар складається з молекул, локалізованих на експотенціальній поверхні, що не взаємодіють одна з одною. Латеральні, тобто бічні, взаємодії в теорії І. Ленгмюра не враховуються.

Рівноважний процес адсорбції описується рівнянням:

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{KP}{1 + KP},$$

де  $K$  – константа рівноваги процесу адсорбції;

$\Gamma_m$  – межа адсорбції на даному адсорбенті;

$P$  – рівноважний тиск газу.

Межу адсорбції знаходять за однією з лінійних форм рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m} + \frac{1}{\Gamma_m Kc}.$$

Після побудови ізотерми адсорбції в координатах цього рівняння знаходять межу адсорбції  $\Gamma_m$  як величину, зворотну відріжку, що відтинається на вісі ординат.

Можна використовувати й іншу лінійну форму ізотерми Ленгмюра:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m K} + \frac{C}{\Gamma_m}.$$

Лінійна залежність  $C/\Gamma=f(C)$  відтинає на вісі ординат відрізок, що дозволяє знайти  $1/(\Gamma_m \cdot K)$ , а тангенс кута нахилу прямої до вісі абсцис дорівнює  $1/\Gamma_m$ .

Питому активну поверхню знаходять після визначення межі адсорбції. Розрахунок проводять за рівнянням:

$$S_{\text{пит}} = \Gamma_m \cdot S_0 \cdot N_a,$$

де  $\Gamma_m$  повинна бути виражена в моль/г (або кмоль/кг);

$S_0$  – називають площею молекулярного перетину адсорбату або, частіше – адсорбційним "посадковим майданчиком" (цим параметром є площа, яку займає молекула адсорбату в насиченому мономолекулярному шарі).

Для опису мономолекулярної адсорбції в ряді випадків використовують емпіричне рівняння Фрейндліха:

$$\Gamma = KP^{1/n},$$

де  $K$  і  $n$  – емпіричні константи.

#### 4.2.2. Полімолекулярная адсорбція

Теорія полімолекулярної адсорбції була розвинена в роботах С. Брунауера, П. Еммета і Е. Теллера (БЕТ). В основі цієї теорії лежить поширення узагальнених уявлень локалізованого осадження моношару на полішарову адсорбцію. У теорії БЕТ використовується гіпотеза про те, що молекули кожного попереднього адсорбційного шару є активними центрами при утворенні наступних шарів. Ємність кожного шару однакова. Вважається, що силами взаємодії між молекулами в кожному адсорбційному шарі можна знехтувати (відсутність латеральних взаємодій), а молекули кожного адсорбційного шару локалізовані. Вважається, що адсорбційний потенціал у першому адсорбційному шарі є значно вищим, ніж в інших шарах, починаючи з другого адсорбційного шару, який можна порівняти з енергією конденсації. Існують адсорбенти, на яких формуються такі адсорбційні шари, енергія взаємодії в яких для всіх шарів однакова.

Рівняння ізотерми полімолекулярної адсорбції має вигляд:

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{CP/P_s}{\left(1 - \frac{P}{P_s}\right) \left[1 - (C-1) \frac{P}{P_s}\right]}, \quad (4.1)$$

де константа  $C$  дорівнює відношенню константи рівноваги в першому адсорбційному шарі до константи рівноваги в будь-якому шарі, починаючи з другого, яка вважається рівною константі процесу конденсації,  $C = k_1/k_2$ ;

$\Gamma_m$  – ємність будь-якого адсорбційного шару;

$P_s$  – тиск насиченої пари над плоскою поверхнею.

Рівняння (4.1) відоме як проста форма ізотерми адсорбції БЕТ. Це рівняння може бути представлене в лінійній формі. Позначимо  $P/P_s = X$  і поділимо на  $X$  обидві частини рівняння (4.1):

$$\frac{X}{\Gamma(1-X)} = \frac{1}{\Gamma_m C} + \frac{C-1}{\Gamma_m C} X .$$

У такій формі графік залежності повинен давати пряму, що відтинає відрізок на вісі ординат. Рішення двох чисельних рівнянь дозволяє визначити постійну рівняння  $C$ , межу адсорбції  $\Gamma_m$  в будь-якому моношарі й розрахувати питому площу активної поверхні.

### 4.3. Адсорбція на поруватих адсорбентах

Існує багато типів поруватих систем. Окремі пори можуть значно відрізнятися як за формою, так і за розміром як у різних зразках, так і в одному й тому ж зразку. Особливий інтерес у багатьох випадках може представляти поперечний розмір пор, наприклад, діаметр циліндричних пор або відстань між стінками щілиноподібних пор. Зручну класифікацію пор за розмірами запропонував М.М. Дубінін. Ця класифікація офіційно прийнята Міжнародною спілкою з теоретичної та прикладної хімії (IUPAC), згідно якої пори поділяються на види за розмірами: мікропори (<2 нм); мезопори (2–50 нм); макропори (>50 нм).

Ця класифікація заснована на наступному принципі: кожен інтервал розмірів пор відповідає характерним адсорбційним властивостями, що знаходить своє вираження в ізотермі адсорбції. Біля поверхні мікропори, завдяки близькості стінок пор, потенціал взаємодії з адсорбованими молекулами є значно більшим, ніж у більш широких порах, і величина адсорбції при заданому відносному тиску відповідно також більша. У мезопорах відбувається капілярна конденсація і на ізотермах спостерігається характерна петля гістерезису. Макропори настільки широкі, що для них неможливо детально вивчити ізотерми адсорбції. Тому поруваті тіла вивчають методом ртутної порометрії, визначають тиск, що необхідний для заповнення цих пор ртуттю.

### 4.3.1. Мікропоруваті адсорбенти

Враховуючи, що в мікропорах поля адсорбційних сил перекриваються, М. Дубінін і В. Радушкевіч припустили, що розподіл заповнення мікропор описується гауссовою кривою.

Таке припущення представляється у вигляді виразу:

$$W = W_0 \cdot e^{-ke^2}$$

де  $k$  – деяка стала, що залежить від природи адсорбата й адсорбента;  
 $W_0$ ,  $W$  – загальний об'єм поруватого простору адсорбента й об'єм пор, що відповідає потенціалу поля адсорбційних сил.

З огляду на рівняння Д. Поляні для потенціалу поля адсорбційних сил:

$$\varepsilon = RT \ln\left(\frac{P_s}{P}\right),$$

можна записати

$$W = W_0 \cdot \exp\left\{-D[\lg(P/P_s)]^2\right\},$$

де  $D = k \cdot (2,3 \cdot RT)^2$  – стала рівняння М. Дубініна і В. Радушкевіча.

Зазвичай для визначення загальної поруватості адсорбентів це рівняння виражають у лінійній логарифмічній формі:

$$\lg W = \lg W_0 - D[\lg(P/P_s)]^2.$$

Адсорбцію розраховують як  $\Gamma = W/V_m$ ,  
де  $V_m$  – молярний об'єм адсорбату.

### 4.3.2. Мезопоруваті адсорбенти

На рис. 4.1 наведено приклад ізотерми адсорбції на мезопоруватих адсорбентах (ізотерма типу IV). Розбіжність гілок адсорбції і десорбції свідчить про капілярну конденсацію, тобто заповненні мезопор внаслідок меншого тиску конденсації над увігнутою поверхнею рідини в капілярах, ніж над плоскою. Таке явище, коли гілки адсорбції й десорбції не збігаються, називається капілярним гістерезисом. Внаслідок різної змочуваності поверхні капіляра рідиною при формуванні плівки адсорбату на поверхні пор при адсорбції (кут натікання) і при видаленні рідини з капілярів (кут відтікання) проявляється гістерезис змочування. Капілярна конденсація в мезопорах починається за досить високого відносного тиску  $(P/P_s) > 0,25$ . Знаючи, за якого тиску відбувається відхилення форми ізотерми від типу II, можна визначити тип поруватості адсорбента. Капілярна конденсація в мезопорах дає можливість визначити розподіл поруватого простору за розмірами пор.

Для знаходження радіусу пор, заповнених за відповідного рівноважного тиску, використовують рівняння Т. Кельвіна:

$$\frac{\ln P_r}{P_s} = \frac{2V_m\sigma}{rRT}, \quad (4.2)$$

де  $P_r$ ,  $P_s$  – тиск над меніском в капілярі і тиск насичення над пласкою поверхнею;  $V_m$  – молярний об'єм рідкого адсорбата;  $\sigma$  – поверхневий натяг рідкого адсорбата;  $r$  – радіус кривизни меніска в капілярах, який зазвичай вважають рівним радіусу капіляра.

Рівняння (4.2) справедливе тільки для менісків сферичної форми. Крім того, передбачається, що рідкий адсорбат повністю змочує поверхню адсорбента. Капілярна конденсація відбуватиметься тоді, коли меніск у капілярах, що утворився при адсорбції і формуванні полімолекулярних шарів на першій стадії процесу, буде увігнутим.

Для розрахунку розподілу пор мезопоруватого адсорбента за розмірами використовують визначення адсорбції, вважаючи реальним те її значення, що відповідає гілці десорбції. Об'єм поруватого простору можна розрахувати, враховуючи, що  $W = \Gamma \cdot V_m$ . За тиску капілярної конденсації розраховують радіус капілярів і будують інтегральну та диференціальну криві розподілу. Рівноважним вважається значення адсорбції, що відповідає гілці десорбції.

Для побудови інтегральної кривої на вісі ординат відкладають сумарний об'єм капілярів по відношенню до радіусів пор від  $r_{min}$  до  $r_i$ .

Для побудови диференціальної кривої проводять графічне диференціювання інтегральної кривої або розраховують значення  $W$  за відповідних значень  $\Delta r$ , знаходять  $\Delta W / \Delta r$  і будують диференціальну криву як функцію від  $r_{cp}$ .

#### 4.4. Ртутна порометрія

Ртутна порометрія – це метод, розроблений для визначення розміру макропор, для яких метод адсорбції газів є непридатним. Крайовий кут змочування твердої поверхні ртуттю дорівнює приблизно  $140^\circ$ , тому необхідний надлишковий тиск для її вдавлювання в пори і подолання капілярного тиску. Розрахунок розміру (радіуса) пор проводять за рівнянням Дж. Уошборна:

$$r = \frac{-2\sigma \cos \theta}{P},$$

де  $P$  – тиск рідкої ртуті.

Отримане рівняння є окремим випадком рівняння Лапласа (4.2).

Визначаючи тиск, що необхідний для вдавлювання ртуті в попередньо вакуумоване порувате тіло і його об'єм, можна розрахувати радіус і об'єм пор, приймаючи їх форму циліндричною. Цей метод дозволяє визначити розмір пор від  $3,5 \cdot 10^{-9}$  м (заповнюються за максимального тиску 200 МПа) до приблизно  $7,5 \cdot 10^{-6}$  м (заповнюються за атмосферного тиску). Існують прилади, що дозволяють визначити розмір пор до  $1,5 \cdot 10^{-9}$  м

за рахунок підвищення тиску до 500 МПа, а нижня межа розширена в результаті застосування тиску меншого, ніж атмосферний.

#### 4.5. Приклади розв'язання задач

##### 4.5.1. Рішення типових завдань із мономолекулярної адсорбції

Константи рівняння ізотерми адсорбції Е. Фрейндліха (розраховані при вираженні адсорбції в кг  $\text{CS}_2$  (сірковуглецю) / кг вугілля для поруватого активованого вугілля марки АРТ-2 за  $20^\circ\text{C}$  становлять  $K = 0,939$ ;  $1/n = 0,2606$ .

Визначити, яка кількість повітря, що містить  $5 \text{ г/м}^3 \text{CS}_2$ , можна очистити в адсорбері. Адсорбер містить 30000 кг вугілля, що має питому активну поверхню  $1000 \text{ м}^2/\text{м}$ . Розрахувати площу молекули  $\text{CS}_2$  у насиченому адсорбційному шарі.

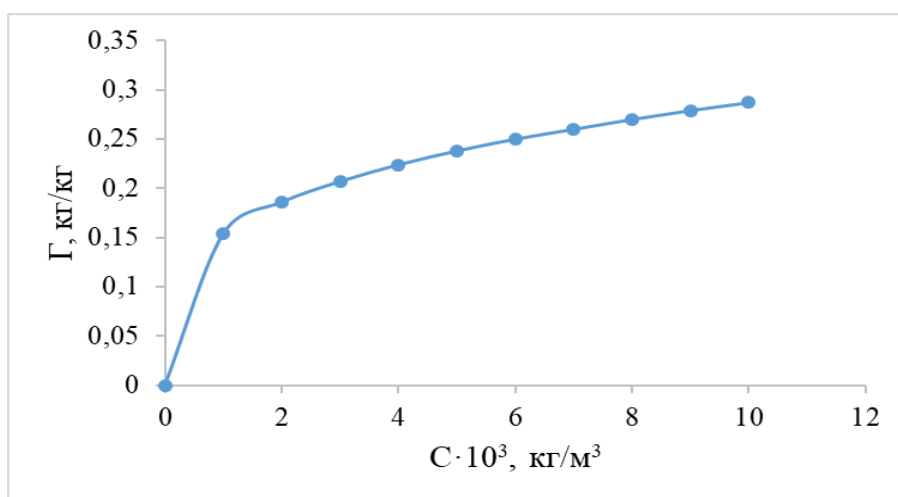


Рис. 4.2. Ізотерма адсорбції  $\text{CS}_2$  на активованому вугіллі

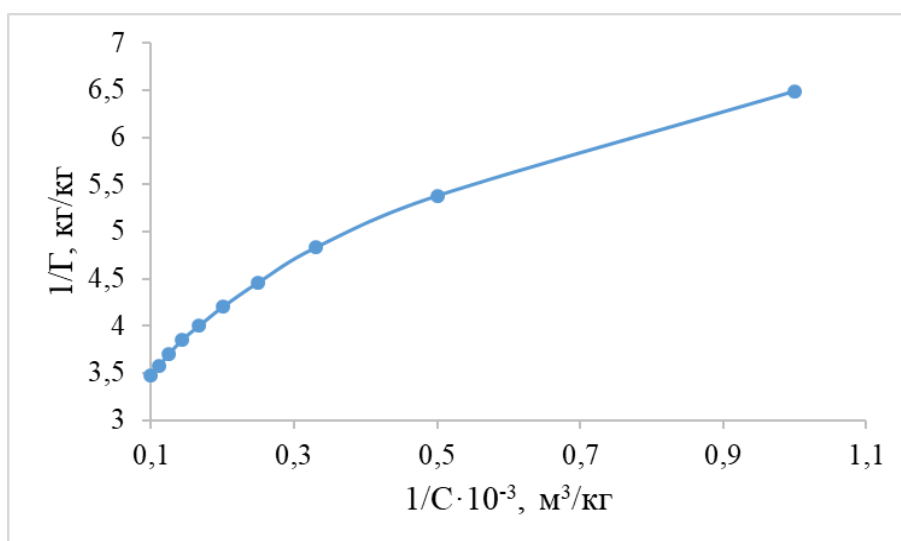


Рис. 4.3. Ізотерма адсорбції  $\text{CS}_2$  на активованому вугіллі в координатах лінійної форми рівняння І. Ленгмюра

### Рішення

- 1) Розрахувати ізотерму адсорбції за різних концентрацій в межах 1–10 г/м<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> за рівнянням ізотерми адсорбції Е. Фрейндліха (розмірність адсорбції кг CS<sub>2</sub>/кг вугілля). Результати розрахунків наводимо у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. Результати розрахунків

$C \cdot 10^3,$ кг/м <sup>3</sup>	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
$\Gamma,$ кг/кг	0,154	0,186	0,207	0,224	0,238	0,250	0,260	0,270	0,279	0,287
$(1/C)$ $\cdot 10^{-3},$ м <sup>3</sup> /кг	1,0	0,5	0,33	0,25	0,2	0,167	0,143	0,125	0,111	0,1
$1/\Gamma,$ кг/кг	6,49	5,38	4,83	4,46	4,20	4,0	3,85	3,7	3,58	3,48

Ізотерма адсорбції CS<sub>2</sub> на активному вугіллі, розрахована за константою рівняння Е. Фрейндліха, наведена на рис. 4.2.

- 2) За лінеаризованою формою рівняння ізотерми адсорбції І. Ленгмюра розраховуємо межу адсорбції, виражаючи кількість CS<sub>2</sub> в одиницях концентрації кг/м<sup>3</sup>. Розмірність знайденої величини межі адсорбції кг CS<sub>2</sub>/кг вугілля.

$$1/\Gamma = 1/\Gamma_m + 1/(\Gamma_m KC). \quad (4.3)$$

Будуємо графік у координатах рівняння (4.3). Приклад отриманої залежності наведено на рис. 4.3. Після обробки лінійної залежності методом найменших квадратів, знаходимо величину, зворотну межі адсорбції сірковуглецю,  $1/\Gamma_m = 3,2139$ . Межа адсорбції  $\Gamma_m = 0,31065$  кг/кг.

- 3) Розраховуємо об'єм повітря, очищеного в адсорбері.

Маса сірковуглецю, що може бути поглинена в адсорбері ємністю  $g = 30000$  кг складе  $Q = g \cdot \Gamma_m = 30000 \cdot 0,3106 = 9319,5$  кг.

Об'єм очищеного повітря буде дорівнювати:

$$V = Q/c = 9319,5/0,005 = 1863900 = 1,8639 \cdot 10^6 \text{ м}^3.$$

- 4) Розраховуємо площу молекули у насиченому адсорбційному шарі.

Для розрахунку використовуємо формулу:

$$S_0 = S_{num} / (\Gamma_m \cdot N_A).$$

Питома активна площа поверхні вугілля  $S_{num} = 1000$  м<sup>2</sup>/г; молекулярна маса сірковуглецю  $M = 76$  кг/кмоль; гранична адсорбція

$$\Gamma_m = 0,31065 \text{ кг/кг} = 0,31065/76 = 4,0875 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль / кг};$$

$$S_0 = 106/4,0875 \cdot 10^{-3} \cdot 6,023 \cdot 10^{26} = 40,6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекула}.$$

### 4.5.2. Рішення типових задач для полімолекулярної адсорбції

У результаті низькотемпературної адсорбції азоту на бавовняному волокні отримані дані, наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2. Експериментальні дані з адсорбції молекул азоту на бавовняному волокні

$P/P_s \cdot 10^2$	1,2	2,1	2,7	3,2	3,5
$V_s \cdot 10^2, \text{ см}^3/\text{г}$	7,77	9,70	10,84	11,57	12,08
$1-P/P_s$	0,988	0,979	0,973	0,968	0,965
$(P/P_s)/V_s(1-P/P_s)$	0,156	0,2211	0,256	0,286	0,3002

Використовуючи рівняння ізотерми адсорбції БЕТ (С. Брунауера, П. Еммета, Е. Теллера), визначити питому активну площу поверхні бавовняного волокна. Площа, яку займає одна молекула азоту в насиченому мономолекулярному адсорбційному шарі  $S = 16,25 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ . Густина азоту за нормальних умов  $\rho = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ .

#### Рішення

Для розрахунку використовуємо тільки ту ділянку ізотерми, якій відповідає утворення першого мономолекулярного шару. У лінійній формі рівняння ізотерми адсорбції БЕТ має вигляд:

$$\frac{P/P_s}{V_s(1-P/P_s)} = \frac{1}{CV_{sm}} + \frac{C-1}{CV_{sm}}(P/P_s),$$

де  $P$ ,  $P_s$  – рівноважний тиск пари азоту і тиск насичення за заданої температури;  $V_s$  – рівноважна адсорбція, виражена в одиницях об'єму адсорбованого азоту;  $C$  – константа, що характеризує рівновагу адсорбції.

Розраховуємо величину  $(P/P_s)/V_s(1-P/P_s)$  і заносимо знайдені значення до таблиці 4.2. Будуємо графік у лінійних координатах рівняння БЕТ. З отриманої залежності знаходимо:

1) відрізок, який відтинається на вісі ординат:

$$X = 1/(V_{sm} \cdot C) = 0,1 \text{ г/см}^3;$$

2) тангенс кута нахилу отриманої залежності:

$$Y = (C-1)/(V_{sm} \cdot C) = 5,76 \text{ г/см}^3;$$

3) Сума  $X + Y = 1/V_{sm} = 5,86 \text{ г/см}^3$ .  $V_{sm} = 0,161 \text{ см}^3/\text{м}$ .

Розраховуємо величину межі адсорбції ( $\Gamma_m$ , моль/г):

$$\Gamma_m = V_{sm} \cdot \rho \cdot M = 0,161 \cdot 1,25 \cdot 10^{-3} / 28 = 7,1875 \cdot 10^{-6} \text{ моль/г}.$$

Розраховуємо питому активну площу поверхні волокон:

$$S_{num} = \Gamma_m \cdot N_a \cdot S_0 = 7,1875 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 16,2 \cdot 10^{-20} = 0,701 \text{ м}^2/\text{г}.$$

$$S_{num} = 0,701 \text{ м}^2/\text{г}.$$

#### 4.5.3. Розрахунок розподілу поруватого простору адсорбента за розмірами пор

Побудувати криву капілярної конденсації, розрахувати і побудувати інтегральну та диференційну криві розподілу пор за радіусами за даними конденсації водяної пари на активованому вугіллі за температури  $T = 293 \text{ К}$ ,  $V_m = 18 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$ ,  $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ . Розрахувати загальний об'єм поруватого простору.

Таблиця 4.3. Експериментальні дані конденсації водяної пари на активному вугіллі

$p/p_s$	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	0,99
$-\lg p/p_s$	1,3	1,0	0,7	0,4	0,22	0,1	0,05	0,004
$[-\lg(p/p_s)]^2$	1,619	1,0	0,49	0,16	0,048	0,01	0,0025	0,00016
$a_{\text{адсорб}} \cdot 10^3$ , МОЛЬ/КГ	2,0	3,0	5,3	6,5	7,3	9,0	10,0	11,5
$a_{\text{десорб}} \cdot 10^3$ , МОЛЬ/КГ	2,0	3,7	6,5	8,2	9,0	10,0	10,9	11,5
$W \cdot 10^5$ , м <sup>3</sup> /КГ	3,6	6,7	11,7	14,7	16,2	18,0	19,6	20,7
$-\lg W$	4,444	4,174	3,932	3,832	3,790	3,744	3,708	3,684
$r \cdot 10^6$ , м	0,36	0,56	0,66	1,17	2,3	4,9	10,2	10,6

### Рішення

Будуємо ізотерми адсорбції і десорбції. Гілки адсорбції і десорбції не збігаються. Це свідчить про перебіг капілярної конденсації. Рівноважне значення адсорбції відповідає десорбційній гілці. Поруватість ( $W$ , м<sup>3</sup>/кг) знаходимо за формулою:

$$W = a \cdot V_m,$$

де  $a$  – адсорбція, знайдена з десорбційної гілки;  $V_m$  – молярний об'єм адсорбату.

Отримані результати наведено в таблиці 4.3.

Радіус капілярів, у яких відбувається капілярна конденсація, за відповідного значення відносного рівноважного тиску ( $P/P_s$ ) розраховуємо за рівнянням Т. Кельвіна:

$$r = -\frac{2V_m \sigma}{RT \ln(P/P_s)}.$$

Знайдені значення наведено в таблиці 4.3. Отримані дані використаємо для побудови інтегральної кривої розподілу пор активованого вугілля за розмірами.

Диференційну криву будуємо в координатах  $\Delta W/\Delta r = f(r_{cp})$ ,

де  $\Delta W$  – різниця поруватості за двох довільних значень радіусів;

$\Delta r$  – різниця цих радіусів;

$r_{cp} = (r_2 + r_1)/2$  – середнє значення радіусів.

Загальний об'єм поруватого простору знаходимо з лінійної форми рівняння ізотерми адсорбції Дубініна-Радушкевіча для дрібнопоруватих адсорбентів:

$$\lg W = \lg W_0 - D[\lg(P/P_s)]^2.$$

Відрізок, що відтинається на вісі ординат, дорівнює  $lgW = -3,73$ , звідки  $W_0 = 1,87 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

Таблиця 4.4. Результати розрахунків

$\Delta W \cdot 10^5, \text{ м}^3/\text{кг}$	1,3	2,3	3,1	5,0	1,8	1,2	1,5	1,2	0,9	1,0	0,7
$\Delta r \cdot 10^6, \text{ м}$	0,2	0,16	0,16	0,2	0,24	0,22	0,7	1,5	1,2	3,1	2,2
$(\Delta W/\Delta r) \cdot 10^{-2}, \text{ м}^2/\text{кг}$	0,65	1,44	1,9	2,2	1,05	0,54	0,21	0,08	0,05	0,32	0,31
$r_{\text{ср}} \cdot 10^6, \text{ м}$	0,10	0,28	0,46	0,61	0,78	1,03	0,73	3,05	4,35	6,45	9,10

#### 4.6. Рішення задачі на ртутну порометрію

Розрахувати і побудувати інтегральну та диференційну криві розподілу об'єму пор активованого вугілля за розмірами за даними ртутної порометрії, що наведені у таблиці 4.5. Поверхневий натяг ртуті  $\sigma = 470 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ , крайовий кут змочування  $\theta = 140^\circ$ .

*Рішення*

Проводимо розрахунок радіусу пор за рівнянням:

$$r = -\frac{2\sigma \cos\theta}{P} = \frac{2 \cdot 470 \cdot 10^{-3} \cdot 0,766}{P} = \frac{0,72}{P}, \text{ м.}$$

Підставляючи значення тиску, розраховуємо радіуси відповідних пор. Знайдені значення записуємо в таблицю 4.5.

За даними, наведеними в цій таблиці, будуємо інтегральну криву розподілу пор активованого вугілля за розмірами.

Таблиця 4.5. Залежність об'єму втиснутої пари ртуті (V) від прикладеного тиску (P)

$P \cdot 10^{-5}, \text{ Па}$	$V \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{кг}$	$r \cdot 10^9, \text{ м}$	$P \cdot 10^{-5}, \text{ Па}$	$V \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{кг}$	$r \cdot 10^9, \text{ м}$
22	21,0	327	506	236,4	14
34	45,0	212	608	236,8	11,8
45	87,0	160	712	237,0	10,1
56	120,0	128	811	237,2	8,9
64	150,0	112	905	237,5	7,9
75	169,0	96	1010	237,9	7,1
106	201,0	68	1121	238,0	6,4
206	230,5	35	1225	238,1	5,9
305	234,0	27	1300	238,2	5,5
410	236,0	18	1500	238,3	4,8

Інтегральна крива розподілу наведена на рис. 4.4. Проводимо диференціювання інтегральної кривої розподілу пор активованого вугілля за розмірами, що наведена на рис. 4.5. Для цього будемо графік на міліметровому папері розміром не менше А4 і беремо довільні значення меж радіусів пор, наприклад, через кожні  $20 \cdot 10^{-9}$  м (як показано в таблиці 4.6) і знаходимо значення об'єму заповнення, відповідні їм. Наводимо знайдені значення в таблиці 4.6 і будемо диференційну криву розподілу від значень середнього радіусу пор.

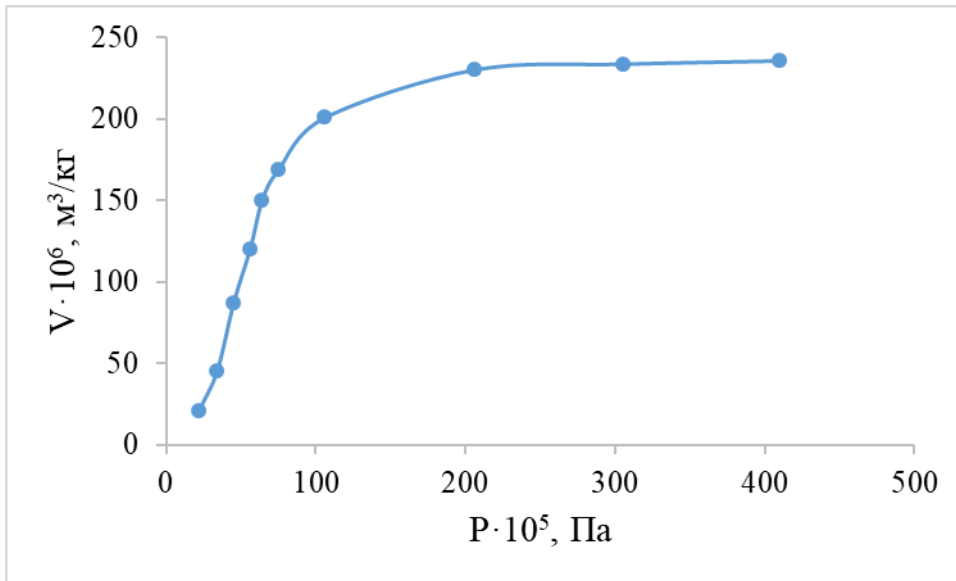


Рис. 4.4. Порограма активованого вугілля

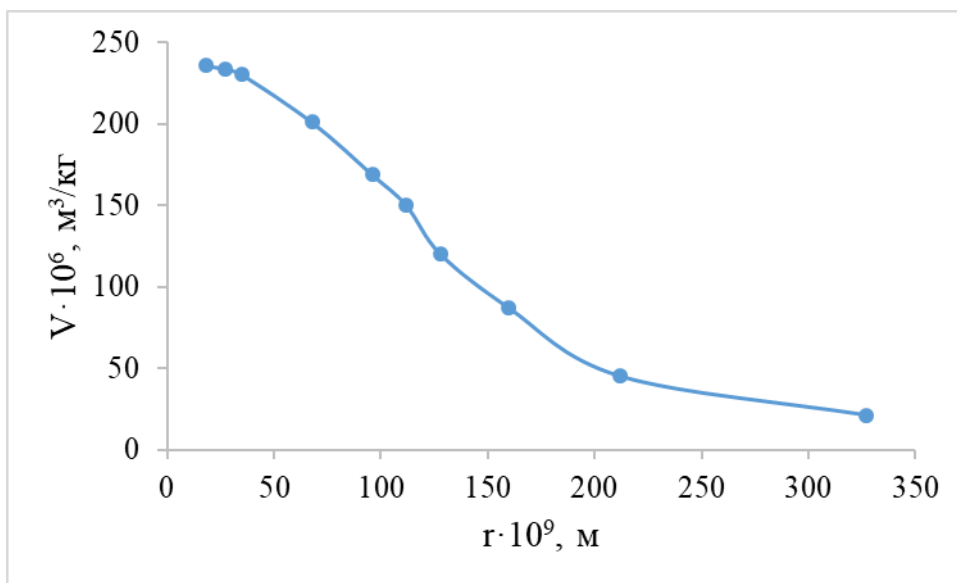


Рис. 4.5. Інтегральна крива розподілу пор активованого вугілля за розмірами

Таблиця 4.6. Параметри поруватого простору активованого вугілля

$r \cdot 10^9, \text{ м}$	$\Delta r \cdot 10^9, \text{ м}$	$\Delta V \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{кг}$	$(\Delta V/\Delta r) \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{кг}$	$r_{cp} \cdot 10^9, \text{ м}$
280	20	1,50	0,075	270
260	20	2,2	0,11	250
240	20	3,0	0,15	230
220	20	5,8	0,28	210
200	20	9,0	0,45	190
180	20	12,0	0,60	170
160	20	17,0	0,85	150
140	20	24,0	1,20	130
120	20	28,0	1,40	110
100	20	27,0	1,35	90
80	20	18,0	0,90	70
60	20	9,0	0,45	50
40	20	3,5	0,175	30
20	10	2,0	0,10	15

На рисунку 4.6 наведена розрахована диференційна крива розподілу пор активованого вугілля за розмірами.

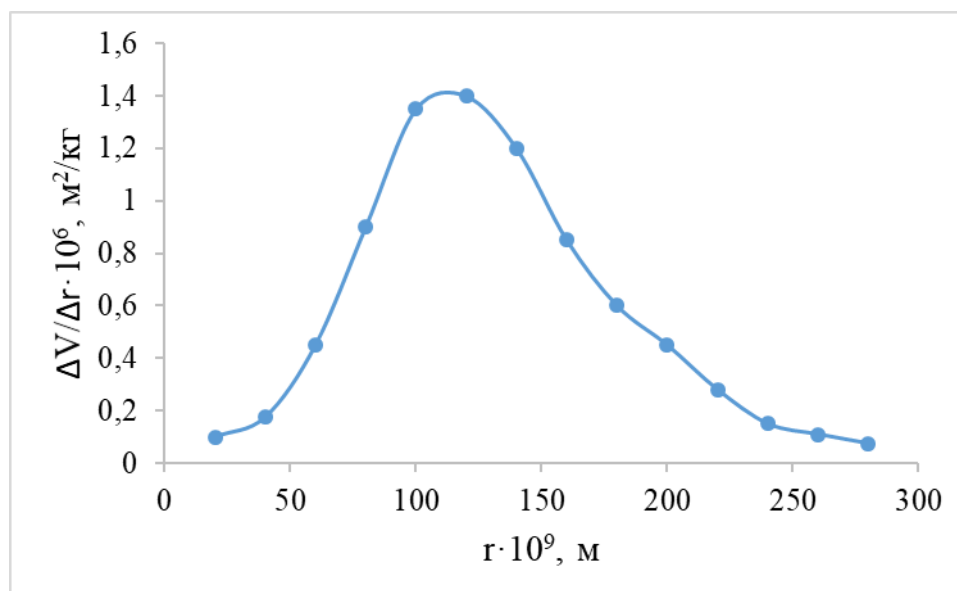


Рис. 4.12. Диференціальна крива розподілу пор активованого вугілля за розмірами

#### 4.7. Задачі для самостійного рішення

1. Побудувати ізотерми адсорбції карбону (II) оксиду на активованому вугіллі за температури 278 К і визначити константи рівняння ізотерми

адсорбції Е. Фрейндліха за експериментальними даними, що наведені в таблиці.

Рівноважний тиск, $P \cdot 10^{-2}$ н/м <sup>2</sup>	10,0	44,8	100,0	144,0	250,0	452,0
Рівноважна адсорбція $\Gamma \cdot 10^3$ , кг/кг	32,3	66,7	96,2	117,2	145,0	177,0

2. Використовуючи значення констант рівняння ізотерми адсорбції Е. Фрейндліха карбону (II) оксиду на активованому вугіллі  $K = 1,5 \cdot 10^{-3}$  і  $1/n = 0,48$  (розмірність адсорбції кг СО / кг вугілля) побудувати ізотерми адсорбції за 278 К в інтервалі рівноважних тисків від  $2 \cdot 10^2$  до  $30 \cdot 10^2$  н/м<sup>2</sup>. Розрахувати величину межі адсорбції.

3. За константам рівняння ізотерми І. Ленгмюра  $\Gamma_m = 0,182$  кг/кг і  $K = 1 \cdot 10^{-3}$  розрахувати і побудувати ізотерми адсорбції карбону (II) оксиду на активованому вугіллі в межах рівноважних тисків  $10^3 - 4 \cdot 10^4$  н/м<sup>2</sup>. Визначити інтервал рівноважних тисків, у якому справедливим є рівняння ізотерми адсорбції Е. Фрейндліха.

4. Побудувати ізотерми адсорбції карбону (II) оксиду на активованому вугіллі за температури 278 К і визначити константи рівняння ізотерми адсорбції І. Ленгмюра за експериментальними даними. Визначити інтервал рівноважних тисків, у якій справедливим є рівняння ізотерми адсорбції Е. Фрейндліха.

Рівноважний тиск $P \cdot 10^{-2}$ , н/м <sup>2</sup>	49,7	99,8	200,0	297,0	398,5
Рівноважна адсорбція $\Gamma \cdot 10^3$ , кг/кг	70,0	91,0	102,0	107,3	108,0

5. Використовуючи рівняння І. Ленгмюра, обчислити величину адсорбції азоту на цеоліті за тиску  $P = 2,8 \cdot 10^2$  Н/м<sup>2</sup>, якщо  $\Gamma_m = 3,89 \cdot 10^{-2}$  кг/кг, а  $K = 1,56 \cdot 10^{-3}$ .

6. Константи рівняння І. Ленгмюра:  $\Gamma_m = 1,82 \cdot 10^{-2}$  кг/кг,  $K = 1,4 \cdot 10^{-2}$ . Розрахуйте адсорбцію карбону (IV) оксиду на активованому вугіллі за рівноважного тиску  $5 \cdot 10^3$  Н/м<sup>2</sup>.

7. Розрахувати радіус капілярів, у яких відбувається капілярна конденсація бензолу на активованому вугіллі за рівноважного тиску  $8 \cdot 10^3$  Н/м<sup>2</sup>. Тиск насиченої пари бензолу  $P_s = 9,93 \cdot 10^3$  Н/м<sup>2</sup>, молярний об'єм бензолу  $V_m = 8,9 \cdot 10^{-2}$  м<sup>3</sup>/кмоль, поверхневий натяг  $\sigma = 28,9 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>. Температура 293 К.

8. Розрахувати радіус капілярів, у яких відбувається капілярна конденсація пари метанолу за 293 К на активованому вугіллі за рівноважного тиску  $1,025 \cdot 10^4$  Н/м<sup>2</sup>. Тиск насиченої пари  $P_s = 1,28 \cdot 10^4$  Н/м<sup>2</sup>, молярний об'єм метанолу  $V_m = 4,06 \cdot 10^{-2}$  м<sup>3</sup>/кмоль, поверхневий натяг  $\sigma = 22,6 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

9. Розрахувати радіус капілярів, у яких відбувається капілярна конденсація пари води на силікагелі за рівноважного тиску  $1,87 \cdot 10^3$  Н/м<sup>2</sup>. Тиск насиченої пари води  $P_s = 2,34 \cdot 10^3$  Н/м<sup>2</sup>, молярний об'єм води  $V_m = 1,8 \cdot 10^{-2}$  м<sup>3</sup>/кмоль, поверхневий натяг  $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>,  $T = 298$  К.

10. Розрахувати радіус капілярів, у яких відбувається капілярна конденсація води на активованому вугіллі за відносного рівноважного тиску 0,8. Тиск насиченої пари води  $P_s = 2,34 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ , молярний об'єм води  $V_m = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кмоль}$ , поверхневий натяг  $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ,  $T = 303 \text{ К}$ .

11. Розрахувати радіус капілярів, у яких відбувається капілярна конденсація води в порах синтетичного поліаміду за рівноважного тиску  $1,75 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ . Тиск насиченої пари води  $P_s = 2,34 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$ , молярний об'єм води  $V_m = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кмоль}$ , поверхневий натяг  $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ , температура  $298 \text{ К}$ .

12. Побудувати криву капілярної конденсації, розрахувати і побудувати інтегральну та диференційну криві розподілу пор за радіусами за даними конденсації пари метилового спирту на активованому вугіллі за температури  $T = 293 \text{ К}$ ,  $V_m = 4,06 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ ,  $\sigma = 22,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

$p/p_s$	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\Gamma_{\text{адсорб}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	24,0	28,3	31,0	36,0	46,0	55,0
$\Gamma_{\text{десорб}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	24,0	32,0	37,0	44,0	50,0	55,0

13. Побудувати криву капілярної конденсації, розрахувати і побудувати інтегральну та диференційну криві розподілу пор за радіусами за даними конденсації пари бензолу на активованому вугіллі за температури  $T = 293 \text{ К}$ ,  $V_m = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ ,  $\sigma = 28,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

$p/p_s$	0,19	0,3	0,4	0,6	0,8	0,9	0,99
$\Gamma_{\text{адсорб}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	4,5	5,4	6,5	10,2	14,4	17,0	20,0
$\Gamma_{\text{десорб}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	4,5	6,2	9,0	13,9	17,6	19,0	20,0

14. Побудувати криву капілярної конденсації, розрахувати і побудувати інтегральну та диференційну криві розподілу пор за радіусами за даними конденсації пари бензолу на активованому вугіллі за температури  $T = 293 \text{ К}$ ,  $V_m = 8,9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ ,  $\sigma = 28,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ,  $P_s = 99,3 \cdot 10^2 \text{ Па}$ .

$P \cdot 10^2, \text{ Па}$	20	30	40	50	60	70	80	90	99
$\Gamma_{\text{адсорб}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	4,8	5,4	6,5	7,9	9,6	12,0	14,4	17,6	20,0
$\Gamma_{\text{десорб}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	4,8	6,2	9,0	11,8	14,2	15,9	17,1	19,1	20,0

15. Побудувати криву капілярної конденсації, розрахувати і побудувати інтегральну та диференційну криві розподілу пор за радіусами за даними конденсації пари води на активованому вугіллі за температури  $T = 293 \text{ К}$ ,  $V_m = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ ,  $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ,  $P_s = 23,4 \cdot 10^2 \text{ Па}$ .

$\Gamma_{\text{адсорб}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	0,5	2,3	4,0	5,0	10,0	16,0	20,0	28,5
$\Gamma_{\text{десорб}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	0,5	3,7	5,0	7,5	15,0	23,0	27,6	28,5

16. Побудувати криву капілярної конденсації, розрахувати і побудувати інтегральну та диференційну криві розподілу пор за радіусами за даними

конденсації пари води на активованому вугіллі за температури  $T = 293$  К,  $V_m = 1,8 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль,  $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>,  $P_s = 23,4 \cdot 10^2$  Па.

$P/P_s$	5,32	10,0	11,34	12,5	14,7	17,3	20,0	23,3
$\Gamma_{\text{адсорб}} \cdot 10^3$ , моль/кг	0,5	2,3	4,0	5,0	10,0	16,0	20,0	28,5
$\Gamma_{\text{десорб}} \cdot 10^3$ , моль/кг	0,5	3,7	5,0	7,5	15,0	23,0	27,6	28,5

17. Побудувати криву капілярної конденсації, розрахувати і побудувати інтегральну та диференційну криві розподілу пор за радіусами за даними конденсації пари води на активованому вугіллі за температури  $T = 293$  К,  $V_m = 1,8 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль,  $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

$P/P_s$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
$\Gamma_{\text{адсорб}} \cdot 10^3$ , моль/кг	6,5	9,0	11,5	14	22,5	26,5	30
$\Gamma_{\text{десорб}} \cdot 10^3$ , моль/кг	7,0	10,3	13,5	16,5	25,0	27,6	30,0

18. Побудувати криву капілярної конденсації, розрахувати і побудувати інтегральну та диференційну криві розподілу пор за радіусами за даними конденсації пари води на активованому вугіллі за температури  $T = 293$  К,  $V_m = 1,8 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль,  $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

$P/P_s$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
$\Gamma_{\text{адсорб}} \cdot 10^3$ , моль/кг	3,75	5,3	6,2	8,75	10,4	12,5	13,2
$\Gamma_{\text{десорб}} \cdot 10^3$ , моль/кг	5,7	7,0	7,9	10,0	11,5	13,0	13,2

19. Побудувати криву капілярної конденсації, розрахувати і побудувати інтегральну та диференційну криві розподілу пор за радіусами за даними конденсації пари води на активованому вугіллі за температури  $T = 293$  К,  $V_m = 1,8 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль,  $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>,  $P_s = 23,4 \cdot 10^2$  Па.

$P \cdot 10^2$ , Па	2,94	5,86	11,7	17,5	20,2	23,4
$\Gamma_{\text{адсорб}} \cdot 10^3$ , моль/кг	1,0	1,4	1,7	2,3	3,0	5,0
$\Gamma_{\text{десорб}} \cdot 10^3$ , моль/кг	1,1	1,5	2,0	2,6	3,5	5,0

20. Побудувати криву капілярної конденсації, розрахувати і побудувати інтегральну та диференційну криві розподілу пор за радіусами за даними конденсації пари води на активованому вугіллі за температури  $T = 293$  К,  $V_m = 1,8 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль,  $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>,  $P_s = 23,4 \cdot 10^2$  Па.

$P \cdot 10^2$ , Па	2,34	4,68	7,03	9,35	11,7	14,0	16,4	21,0	23,4
$\Gamma_{\text{адсорб}} \cdot 10^3$ , моль/кг	4,0	6,0	7,3	8,3	9,0	9,5	10,0	12,6	17,0
$\Gamma_{\text{десорб}} \cdot 10^3$ , моль/кг	4,0	6,0	7,3	8,3	9,0	11,0	11,6	14,0	17,0

21. Побудувати криву капілярної конденсації, розрахувати і побудувати інтегральну та диференційну криві розподілу пор за радіусами за даними конденсації пари води на активованому вугіллі за температури  $T = 293 \text{ K}$ ,  $V_m = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ ,  $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

$P/P_s$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$\Gamma_{\text{адсорб}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	1,75	3,22	3,6	4,67	5,55	6,7	6,9	9,18
$\Gamma_{\text{десорб}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	2,66	3,78	4,90	6,16	6,95	7,70	8,45	9,22

22. Побудувати криву капілярної конденсації, розрахувати і побудувати інтегральну та диференційну криві розподілу пор за радіусами за даними конденсації пари води на активованому вугіллі за температури  $T = 293 \text{ K}$ ,  $V_m = 4,06 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ ,  $\sigma = 22,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ,  $P_s = 12,8 \cdot 10^3 \text{ Па}$ .

$P \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	1,28	2,56	3,84	5,12	6,4	7,68	9,0	10,2
$\Gamma_{\text{адсорб}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	7,5	8,0	8,3	8,6	9,4	10,2	11,4	13,0
$\Gamma_{\text{десорб}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	7,5	8,3	9,0	9,6	10,2	11,0	11,7	13,0

23. Побудувати криву капілярної конденсації, розрахувати і побудувати інтегральну та диференційну криві розподілу пор за радіусами за даними конденсації пари води на активованому вугіллі за температури  $T = 293 \text{ K}$ ,  $V_m = 4,06 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ ,  $\sigma = 22,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ,  $P_s = 12,8 \cdot 10^3 \text{ Па}$ .

$P \cdot 10^{-3}, \text{ Па}$	1,6	3,2	6,4	7,9	9,6	11,0	12,8
$\Gamma_{\text{адсорб}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	2,5	3,5	4,8	6,3	13,0	19,0	22,5
$\Gamma_{\text{десорб}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	2,5	3,5	4,8	6,5	17,5	21,2	22,5

24. Побудувати криву капілярної конденсації, розрахувати і побудувати інтегральну та диференційну криві розподілу пор за радіусами за даними конденсації пари води на активованому вугіллі за температури  $T = 293 \text{ K}$ ,  $V_m = 4,06 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ ,  $\sigma = 22,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .

$P/P_s$	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
$\Gamma_{\text{адсорб}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	0,8	1,3	1,6	2,32	3,4	3,87
$\Gamma_{\text{десорб}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	0,8	1,3	1,7	3,0	3,7	3,87

25. У таблиці наведено результати вивчення адсорбції етану на цеоліті за  $T = 298 \text{ K}$ .

$P \cdot 10^{-4}, \text{ Па}$	0,75	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
$a, \text{ моль/кг}$	2,31	2,37	2,53	2,83	3,21	3,77

Визначте загальну поруватість цеоліта, використовуючи метод Дубініна-Радушкевіча. Тиск насиченої пари етану за цієї температури  $P_s = 3,7 \cdot 10^4 \text{ Па}$ , молярний об'єм етану  $V_m = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ .

26. У таблиці наведено результати вивчення адсорбції етану на цеоліті за  $T = 298 \text{ K}$ .

$P \cdot 10^{-4}$ , Па	0,873	1,21	1,54	1,88	2,22	2,56
$a$ , моль /кг	2,341	2,42	2,55	2,75	2,99	3,25

Визначте загальну поруватість цеоліта, використовуючи метод Дубініна-Радушкевіча. Тиск насиченої пари етану за цієї температури  $P_s = 3,7 \cdot 10^4$  Па, молярний об'єм етану  $V_m = 6,4 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль.

27. У таблиці наведено результати вивчення адсорбції етану на цеоліті за  $T = 298$  К.

$P \cdot 10^{-4}$ , Па	0,985	1,32	1,66	1,99	2,33	2,67
$a$ , моль /кг	2,367	2,46	2,61	2,83	3,09	3,34

Визначте загальну поруватість цеоліта, використовуючи метод Дубініна-Радушкевіча. Тиск насиченої пари етану за цієї температури  $P_s = 3,7 \cdot 10^4$  Па, молярний об'єм етану  $V_m = 6,4 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль.

28. У таблиці наведено результати вивчення адсорбції етану на цеоліті за  $T = 298$  К.

$P \cdot 10^{-4}$ , Па	1,10	1,43	1,77	2,11	2,45	2,90
$a$ , моль /кг	2,392	2,50	2,68	2,91	3,16	3,55

Визначте загальну поруватість цеоліта, використовуючи метод Дубініна-Радушкевіча. Тиск насиченої пари етану за цієї температури становить  $P_s = 3,7 \cdot 10^4$  Па, молярний об'єм етану  $V_m = 6,4 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль.

#### 4.8. Багатоваріантні задачі

1. При низькотемпературній адсорбції азоту на волокні отримані дані, наведені в таблиці 4.7. Використовуючи рівняння ізотерми адсорбції БЕТ, визначте питому площу поверхні волокна. Площа, яку займає одна молекула азоту в насиченому мономолекулярному адсорбційному шарі  $S_0 = 16,25 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>. Густина азоту за нормальних умов  $\rho = 1,25 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>. Адсорбція азоту виражена в см<sup>3</sup> за нормальних умов із розрахунку на 1 г адсорбента.

Таблиця 4.7. Багатоваріантна умова задачі

Варіант	Рівноважна адсорбція азоту на волокнах ( $V \cdot 10^2$ , см <sup>3</sup> /г) за відносного рівноважного тиску ( $P/P_s \cdot 10^2$ )										
	$P/P_s \cdot 10^2$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
1	Бавовна	5,5	7,6	9,0	10,2	11,0	11,8	-	-	-	-
2	Льон	-	3,2	4,6	5,6	6,5	7,2	7,8	8,4	-	-
3	Поліефір	1,4	2,2	2,5	2,9	3,1	3,4	3,6	-	-	-
4	Шерсть	3,5	6,0	-	8,7	9,6	10,4	10,9	-	-	-

Продовження таблиці 4.7

5	Поліамідд	-	0,9	-	1,6	-	2,1	-	2,5	-	2,7
6	Лавсан	-	3,6	4,2	-	5,6	6,4	7,0	-	7,9	-
7	Капрон	-	1,9	3,0	-	4,8	5,7	-	6,3	7,0	-
8	Хлорин	-	1,8	-	3,0	4,0	-	4,9	5,4	5,9	6,2
9	Шовк	4,8	7,2	8,5	9,6		11,6		12,5		
0	Моноацетат целюлози	0,7	1,5	2,2	2,7	3,0	3,2	3,3	3,7	4,6	-
1	Гідрат-целюлоза	-	-	1,5	2,3	2,8	3,1	3,3	-	3,8	-
2	Віскоза	3,4	-	5,0	6,7	8,0	-	9,4	-	-	-
3	Х/б расшлихт.	4,0	7,5	9,2	10,0	10,8	11,4	12,0	13,0	15,2	17,3
4	Целюлоза	2,5	5,5	7,3	8,0	8,6	9,4	9,8	10,7	12,6	15,0
5	Х/б відварене	3,2	6,6	8,4	9,0	9,7	10,5	11,2	12,3	14,1	16,0
6	Х/б відбілене	5,0	8,8	10,5	11,0	11,9	12,6	13,1	14,1	16,2	18,3

2. Використовуючи рівняння БЕТ, розрахувати повну активну поверхню волокон за результатами визначення адсорбції пари води за температури  $T = 293$  К. Молярний об'єм води  $V_m = 1,8 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль; площа, яку займає одна молекула води  $S_0 = 18,5 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>/молекула.

Таблиця 4.8. Багатоваріанта умова задачі

Варі-ант	Рівноважна адсорбція води на волокнах ( $V_s \cdot 10^2$ , см <sup>3</sup> /г) за відносного рівноважного тиску ( $P/P_s \cdot 10^2$ )										
	$P/P_s \cdot 10^2$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
3	Моноацетат целюлози	0,4	1,2	2,0	2,5	2,9	3,2	3,6	4,2	5,2	7,2
4	Хлорин	0,5	1,4	2,2	2,7	3,1	3,4	3,8	4,4	5,4	7,5
5	Поліэфир	0,76	1,6	2,4	2,9	3,3	3,5	4,0	4,6	5,6	7,7
6	Капрон	0,97	1,8	2,6	3,2	3,8	4,0	4,2	4,8	5,8	7,9
7	Поліамид	1,16	2,0	2,8	3,4	4,0	4,2	4,4	5,0	6,0	8,1
8	Лавсан	1,26	2,1	2,9	3,5	4,1	4,3	4,5	5,1	6,1	8,2

Продовження таблиці 4.8

9	Бавовна	1,5	2,3	3,2	3,7	4,3	4,6	4,8	5,4	6,4	8,5
0	Целюлоза сульфатна	1,8	2,6	3,5	4,0	4,6	4,9	5,1	5,7	6,7	8,8
1	Шовк	1,9	2,9	3,8	4,3	4,9	5,2	5,4	6,0	7,0	9,1
2	Шерсть	2,0	3,2	4,1	4,6	5,2	5,5	5,7	6,3	7,3	9,4

3. За даними ізотерми адсорбції бензолу за 293 К визначити питому поверхню адсорбента.  $S_0 = 49 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>/молекула. Об'єм адсорбованого бензолу приведений до нормальних умов. Густина бензолу  $\rho = 9,87 \cdot 10^2$  кг/м<sup>3</sup>.

Таблиця 4.9. Багатоваріанта умова задачі

Варіант	Рівноважна адсорбція бензолу за відносного рівноважного тиску ( $P/P_s$ )						
	$P/P_s$	0,017	0,09	0,12	0,19	0,23	0,28
1	$V \cdot 10^2, \text{ м}^3/\text{кг}$	0,16	0,72	0,95	1,31	1,45	1,61
	$P/P_s$	0,035	0,07	0,14	0,17	0,24	0,297
2	$V \cdot 10^2, \text{ м}^3/\text{кг}$	0,315	0,60	1,05	1,23	1,50	1,66
	$P/P_s$	0,052	0,10	0,16	0,21	0,26	0,31
3	$V \cdot 10^2, \text{ м}^3/\text{кг}$	0,461	0,84	1,15	1,38	1,56	1,7
	$P/P_s$	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
4	$V \cdot 10^2, \text{ м}^3/\text{кг}$	0,79	1,12	1,36	1,52	1,65	1,78
	$P/P_s$	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,285
5	$V \cdot 10^2, \text{ м}^3/\text{кг}$	1,8	2,6	3,3	3,7	4,0	4,36

4. Розрахувати і побудувати інтегральну та диференційну криві розподілу об'єму пор активованого вугілля за розмірами за даними ртутної порометрії, що наведені в таблиці 4.10. Поверхневий натяг ртуті  $\sigma = 470 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>,  $\Theta = 140^\circ$ .

Таблиця 4.10. Багатоваріанта умова задачі

Варіант	1	2	3	4	5	6	7	8
$P \cdot 10^{-5}, \text{ Па}$	Об'єм пор $V \cdot 10^6, \text{ м}^3/\text{кг}$							
19	3	5	7	9	11	6	8	10
28	51	53	55	57	59	54	56	58
39	97	100	102	104	106	101	103	105
52	137	139	141	143	145	140	142	144
59	171	173	175	177	179	174	176	178
72	181	183	185	187	189	184	186	188
99	198	201	203	205	207	202	204	206
198	214	217	219	221	223	218	220	222
387	228	230	232	234	236	231	233	235

**Продовження таблиці 4.10**

452	231	233	235	237	239	234	236	238
500	232	235	239	238	240	238	240	239,5
598	232,5	236	240	239	240,5	238,5	240,8	240
689	233	236,5	240,5	239,5	240,8	239	241	240,5
791	233,5	236,8	240,8	239,7	241	239,4	241,2	240,9
877	234,0	237,0	241,0	239,9	241,2	239,6	241,5	241
997	234,2	237,2	241,2	240,0	241,5	239,8	241,9	241,4
1156	234,4	237,4	241,5	240,3	241,9	240	242	241,8
1287	234,6	237,8	241,9	240,5	242	240,2	242,4	242
400	242	238	244	244	236	231	232	231
9	47	44	50	54	40	41	45	46
12	98	98	91	95	94	95	97	98
16	155	150	158	162	146	147	149	150
20	197	194	200	204	190	191	192	193
30	208	204	211	215	200	201	202	203

## РОЗДІЛ 5. МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ВИВЧЕННЯ КРЕДИТНОГО МОДУЛЯ «АДСОРБЦІЯ, АДСОРБЕНТИ ТА КАТАЛІЗАТОРИ НА ЇХ ОСНОВІ»

### 5.1. Мета і завдання кредитного модуля

Після засвоєння кредитного модуля «Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі» студент має продемонструвати здатність обирати з широкого спектра промислових адсорбентів ті, що найбільшою мірою відповідають поставленому завданню очищення промислових газових і рідких викидів, рекуперації цінних компонентів з них, а також підбирати найбільш ефективні адсорбенти, придатні до роботи за даних технологічних умов.

Таблиця 5.1. Розподіл навчального часу

Форма навчання	Кредитні модулі	Всього		Розподіл навчального часу за видами занять				Семестрова атестація
		кредитів	годин	Лекції	Практичні (семінарські) заняття	Лабораторні роботи (комп'ютерні практикуми)	СРС	
Денна	Всього	7	210	36	18	54	102	
	1	7	210	36	18	54	102	екзамен
Заочна	Всього	7	210	36	18	54	102	
	1	7	210	36	18	54	102	екзамен

Після засвоєння кредитного модуля «Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі» студенти повинні продемонструвати знання властивостей стандартизованої сировини та готової продукції; основні галузі використання готової продукції, виготовленої зі стандартизованої сировини; фізико-хімічні основи технологічних процесів, на яких ґрунтуються виробництва кінцевої продукції; норми технологічних параметрів за нормального робочого режиму; методи підтримання технологічних параметрів у режимі пуску, планової та аварійної зупинки технологічного процесу; можливі неполадки в роботі та способи їх ліквідації; перспективні технології виробництва зазначеної продукції та проблеми їх впровадження; основні заходи із забезпечення охорони довкілля та створення нормальних екологічних умов у регіонах розміщення виробництв; вміння обґрунтувати значення технологічних режимів виробництва з використанням фізико-хімічних характеристик процесів, на яких ґрунтується технологія; забезпечувати умови дотримання параметрів технології у відповідності зі значеннями нормальної роботи, режимів пуску

та зупинки, а також при аварійній зупинці виробництва; набути досвід використання даних про типи, технічні характеристики, методи дослідження, способи отримання та галузі застосування промислових адсорбентів.

## 5.2. Організація навчального процесу

Таблиця 5.2. Календарно-тематичний план засвоєння дисципліни

Тиждень	Зміст навчальної роботи
1	<p><i>Лекція 1. Структура і фізико-хімічні властивості силікагелів.</i> Хімічна природа, корпускулярна будова, порувата структура та хімія поверхні силікагелів. Глобулярна будова, скелет силікагелів. Гранулометричний склад, насипна густина, механічна міцність. Застосування силікагелів для адсорбції та іонного обміну в процесах водопідготовки і очищення стічних вод.</p>
2	<p><i>Лекція 2. Класифікація, маркування, отримання та застосування промислових силікагелів.</i> Класифікація, основи маркування, марки промислових силікагелів. Стадії їх отримання. Способи отримання золю кремнієвої кислоти. Промислове отримання гранульованих силікагелів. Застосування різних їх марок. Застосування силікагелів у хроматографії. <i>Практичне заняття 1-2.</i> Технічні характеристики, галузі застосування та одержання силікагелів. Побудова ізотерм адсорбції та визначення констант рівнянь ізотерм адсорбції І. Ленгмюра та БЕТ. Розрахунок питомої площі поверхні адсорбента за ізотермою адсорбції певної речовини. <i>Лабораторне заняття 1.</i> Одержання силікагелю золь-гель методом.</p>
3	<p><i>Лекція 3. Цеоліти або молекулярні сита.</i> Склад, будова, зовнішній вигляд мінералу цеоліта. Модель утворення структури содаліту. Критичний діаметр простих молекул та розмір адсорбційних площин. Адсорбційні площини шабазіту. Кубооктаедрична структура елементарної комірки фожазіту. Будова оксигенових кілець у цеолітах. Будова цеолітів із великими й малими адсорбційними площинами. Синтетичні цеоліти. Їх структура та адсорбційні порожнини. Класифікація синтетичних цеолітів. Розділення н-гексану та бензолу на цеолітах. Схема отримання гранульованих цеолітів зі зв'язуючими добавками. Цеолітова установка для очищення трансформаторного масла. Цеоліти – каталізатори кислотно-основних реакцій.</p>
4	<p><i>Лекція 4. Структура активного вугілля.</i> Хімія поверхні активного вугілля. Визначення, кристалічна структура, зовнішня поверхня, розміри пор та розподіл пор за радіусами у активному вугіллі. Його елементний склад. Хімічний склад та властивості поверхневих оксидів. Іонообмінні властивості вугільної поверхні. Окиснене активне вугілля. Методи окиснення вугільної поверхні. Особливості азоту та сірковмісного активного вугілля. Методи встановлення частки аморфного вуглецю в складі активного вугілля. Молекулярно-стрічкова модель будови активованого вугілля. <i>Практичне заняття 3.</i> Будова, властивості, отримання і використання природних і синтетичних цеолітів. Розрахунок і побудова кривих капілярної конденсації, інтегральної та диференційної кривих розподілу об'єму пор адсорбента за радіусами.</p>

Продовження таблиці 5.2.

5	<p><i>Лекція 5. Фізико-хімічні властивості активного вугілля.</i>          Адсорбційна здатність. Адсорбція рідин, газів (парів), мікродомішок.          Селективна адсорбція. Катіоно- та аніонообмінна ємність.          Каталітична активність. Окисно-відновний та кислотно-основний каталіз.          Окисно-відновна дія. Електрохімічні процеси за участю активного вугілля.          Електронодонорна функція вугільної матриці. Особливості поведінки вуглецевих сорбентів у водних розчинах, будова подвійного електричного шару на їх поверхні.</p>
6	<p><i>Лекція 6. Промислове активне вугілля.</i>          Активне вугілля, що виробляється у країнах світу. Форми випуску активного вугілля. Класифікація активного вугілля за формою та розміром часточок.          Загальна класифікація промислового активного вугілля. Освітлююче, рекупераційне та газове активне вугілля – властивості, вимоги, марки, технічні характеристики. Світове виробництво та споживання активного вугілля. Споживання активного вугілля у країнах Західної Європи.          Виробничі потужності Західноєвропейських країн. Галузі та процеси використання промислового активного вугілля різних марок. Техніка безпеки при виробництві, транспортуванні та зберіганні активного вугілля.  <i>Практичне заняття 4-5.</i> Структура та фізико-хімічні властивості вуглецевих адсорбентів. Визначення величин адсорбції різноманітних газоподібних і рідких речовин на промислових зразках активованого вугілля з певними характеристиками та порівняння їх адсорбційної здатності.  <i>Лабораторне заняття 2-4.</i> Методи випробування активного вугілля.  <i>Лабораторне заняття 5.</i> Побудова ізотерм адсорбції карбонових кислот.  <i>Лабораторне заняття 6.</i> Визначення сумарного об'єму пор та граничного об'єму адсорбційного простору активного вугілля.</p>
7	<p><i>Лекція 7. Одержання активного вугілля.</i>          Сировинна база. Загальні принципи технологій виробництва активного вугілля. Хімічне та парогазове активування. Вплив вихідної сировини на властивості виробленого сорбента. Порівняльна характеристика активного вугілля, що одержане з різної сировини. Апаратурне оформлення процесів активування.</p>
8	<p><i>Лекція 8. Виробництво зерненого та формованого активного вугілля.</i>          Загальні принципи та закономірності виробництва зерненого та формованого активного вугілля. Технологія виробництва формованого активного вугілля парогазовим активуванням. Технологія одержання активного вугілля методом хлоро-цинкової активації.</p>
9	<p><i>Лекція 9. Регенерація активного вугілля.</i>          Способи та особливості регенерації активного вугілля.          Термічне реактивування вуглецевих сорбентів: особливості, умови.          Печі реактивування: обертові, поверхові багатополічні, реактори киплячого шару.  <i>Практичне заняття 6-7.</i> Одержання та регенерація промислових вуглецевих адсорбентів. Розрахунок матеріального балансу виробництва деревного активного вугілля методом парогазової активації, а також активного вугілля методом хлоро-цинкової активації.  <i>Лабораторне заняття 7.</i> Синтез активного вугілля.  <i>Лабораторне заняття 8.</i> Дослідження об'ємів пор та питомої площі поверхні активного вугілля.  <i>Лабораторне заняття 9.</i> Вивчення властивостей поверхні активного вугілля.</p>

Продовження таблиці 5.2.

10	<i>Контрольна робота з розділу 1.</i>
11	<i>Лекція 10. Технологічні процеси переробки нафтової сировини.</i> Установки атмосферно-вакуумної перегонки нафти. Термічні процеси (вісбкрекінг, коксування). Основні та альтернативні природні енергоносії, причини низької ефективності останніх. Переваги нафти як енергоносія.
12-13	<i>Лекція 11. Каталітичні процеси переробки нафтової сировини.</i> Каталітичний крекінг. Каталітичний риформінг. Гідрокрекінг та гідроочищення нафтових фракцій. Алкілування. Ізомеризація парафінових вуглеводнів. Полімеризація. Очищення світлих нафтопродуктів. Виробництво водню. Одержання кисеньвмісних добавок. Елементний склад нафти та її прекурсорів; теорії її органічного та неорганічного походження.
14-15	<i>Лекція 12. Технологічні установки нафтопереробних заводів.</i> Процеси первинної переробки нафти. Термодеструктивні процеси. Вісбкрекінг. Термічний крекінг: одержання сировини для технічного вуглецю. Коксування. Піроліз нафтової сировини. Каталітичні процеси переробки нафтової сировини. Каталітичний крекінг. Каталітичний риформінг. Гідроочищення і гідрокрекінг нафтових фракцій. Сірчанокислотне алкілування ізобутану олефінами. Ізомеризація парафінових вуглеводнів, отримання водню, сірки та кисеньвмісних добавок. Комбіновані установки. Вуглеводневий склад нафти: асфальтени, карбени, карбоїди, порфін, порфірини.
16	<i>Лекція 13. Каталізатори переробки нафтової сировини.</i> Підбір каталізаторів для нафтопереробних виробництв. Каталізаторні фабрики колишнього СРСР. Каталізаторні компанії США. Патентування та ліцензування процесів переробки нафтової сировини у США та у країнах колишнього СРСР. Бензин, керосин, дизельне та реактивне паливо; антидетонаційні властивості основних продуктів нафтопереробки. <i>Практичне заняття 8.</i> Нафтопереробка як сукупність каталітичних технологій. Розрахунок питомої площі поверхні сорбентів і каталізаторів за рівняннями ізотерм адсорбції I. Ленгмюра і БЕТ.
17	<i>Лекція 14. Світові запаси нафти.</i> Розвідані запаси нафти у природі. Світовий видобуток та споживання нафти. Сучасний стан промислової переробки нафти і газу в країнах колишнього СРСР та у США. Потужності нафтовидобувних та нафтопереробних підприємств. Основні показники нафтопереробної промисловості країн світу. Геологічні довідки про нафту, нафтогеологічне районування, геохронологія. Україна – нафтовидобувна та нафтопереробна країна: Борислав, Дрогобич, Карпати. Українські нафтопереробні комбінати. Сучасний стан українських нафтових родовищ. Виробництво основних нафтопродуктів, технічні умови, фракціонування нафти. <i>Практичне заняття 9.</i> Сучасний стан видобутку та переробки нафти. Розрахунок матеріального балансу процесів каталітичного крекінгу та каталітичного риформінгу нафти.
18	<i>Контрольна робота з розділу 2.</i>

На початку семестру студенти повинні увійти за своїм логіном і паролем до електронного кампусу й отримати Методичні вказівки та Конспект лекцій.

Рекомендується щотижня засвоювати навчальний матеріал однієї лекції відповідно до календарно-тематичного плану та перевірити засвоєння

навчального матеріалу, відповівши на контрольні запитання (провести тестування).

### 5.3. Лекційні заняття

Таблиця 5.3. Зміст лекційних занять та завдання на самостійну роботу

№ з/п	Назва теми лекції та перелік основних питань: перелік дидактичних засобів, посилання на літературу та завдання на СРС (самостійну роботу студентів)
1	<p><i>Структура і фізико-хімічні властивості силікагелів.</i> Хімічна природа, корпускулярна будова, порувата структура та хімія поверхні силікагелів. Їх глобулярна будова, скелет. Гранулометричний склад, насипна густина, механічна міцність.</p>
2	<p><i>Класифікація, маркування, отримання та застосування промислових силікагелів.</i> Класифікація, основи маркування, марки промислових силікагелів. Стадії отримання силікагелів. Способи отримання золю кремнієвої кислоти. Промислове отримання гранульованих силікагелів. Застосування різних марок.</p>
3	<p><i>Цеоліти або молекулярні сита.</i> Склад, будова, зовнішній вигляд мінералу цеоліта. Модель утворення структури содаліту. Критичний діаметр простих молекул та розмір адсорбційних площин. <i>Завдання на СРС:</i> будова оксигенових кілець у цеолітах. Будова цеолітів із великими й малими адсорбційними площинами. <i>Синтетичні цеоліти.</i> Структура та адсорбційні порожнини синтетичних цеолітів. Класифікація синтетичних цеолітів. Розділення н-гексану та бензолу на цеолітах. Схема отримання гранульованих цеолітів із зв'язуючими добавками. Цеолітова установка для очищення трансформаторного масла. <i>Завдання на СРС:</i> цеоліти як катализатори кислотно-основних реакцій.</p>
4	<p><i>Структура активного вугілля.</i> Хімія поверхні активного вугілля. Визначення, кристалічна структура, зовнішня поверхня, розміри пор та розподіл пор за радіусами у активному вугіллі. Елементний склад активного вугілля. Хімічний склад та властивості поверхневих оксидів. Іонообмінні властивості вугільної поверхні. Окиснене активне вугілля. Методи окиснення вугільної поверхні. Особливості азото- та сірковмісного активного вугілля. <i>Завдання на СРС:</i> методи дослідження частки аморфного вуглецю в складі активного вугілля, молекулярно-стрічкова модель його будови. Модифіковані вуглецеві сорбенти, способи та наслідки модифікування вугільної поверхні.</p>
5	<p><i>Фізико-хімічні властивості активного вугілля.</i> Адсорбційна здатність. Адсорбція рідин, газів (парів), мікроскопічних домішок. Селективна адсорбція. Катіоно- та аніонообмінна ємність. Каталітична активність. Окисно-відновний та кислотно-основний катализ. Окисно-відновна дія. Електрохімічні процеси за участю активного вугілля. Електрондонорна функція вугільної матриці. <i>Завдання на СРС:</i> особливості поведінки вуглецевих сорбентів у водних розчинах, будова подвійного електричного шару на їх поверхні. Алкілування. Ізомеризація парафінових вуглеводнів. Полімеризація. Очищення світлих нафтопродуктів. Виробництво водню. Одержання кисеньвмісних добавок нафти.</p>

6	<p><i>Промислове активне вугілля.</i>  Активне вугілля, що виробляється в країнах світу. Форми його випуску. Класифікація активного вугілля за формою та розміром часточок. Освітлююче, рекупераційне та газове активне вугілля – властивості, вимоги, марки, технічні характеристики.  Світове виробництво та споживання. Споживання активного вугілля у країнах Західної Європи. Виробничі потужності західноєвропейських країн.  <i>Завдання на СРС:</i> галузі та процеси використання промислового активного вугілля різних марок. Техніка безпеки при виробництві, транспортуванні та зберіганні активного вугілля. Класифікація активного вугілля за формою та розміром часточок. Загальна класифікація промислового активного вугілля. Освітлююче, рекупераційне та газове активне вугілля – властивості, вимоги, марки, технічні характеристики. Світове виробництво та споживання активного вугілля. Споживання активного вугілля у країнах Західної Європи. Виробничі потужності Західноєвропейських країн. Галузі та процеси використання промислового активного вугілля різних марок. Техніка безпеки при виробництві, транспортуванні та зберіганні активного вугілля.</p>
7	<p><i>Одержання активного вугілля.</i>  Сировинна база. Загальні принципи технологій виробництва активного вугілля. Хімічне та парогазове активування. Вплив вихідної сировини на властивості виробленого сорбента. Порівняльна характеристика активного вугілля, що одержане на основі різної сировини. Апаратурне оформлення процесів активування. Печі активації – обертові, шахтні, багатополічні, реактори киплячого шару.  <i>Завдання на СРС:</i> нові та альтернативні сировинні джерела у виробництві активного вугілля.</p>
8	<p><i>Виробництво зерненого та формованого активного вугілля.</i>  Загальні принципи та закономірності виробництва зерненого та формованого активного вугілля. Технологія виробництва формованого активного вугілля парогазовим активуванням.  Технологія одержання активного вугілля методом хлоро-цинкової активації. Технологічна схема. Регламент виробництва. Витратні коефіцієнти. Переваги та недоліки методу хлоро-цинкової активації. Виробництво активного вугілля медичного призначення.  <i>Завдання на СРС:</i> одержання активного вугілля з молекулярно-ситовими властивостями. Активне вугілля для захисту здоров'я та в медицині – ентросорбція, гемосорбція, цигаркові фільтри.</p>
9	<p><i>Регенерація активного вугілля.</i>  Способи та особливості регенерації активного вугілля. Термічне реактивування вуглецевих сорбентів: особливості, умови. Печі реактивування: обертові, поверхові багатополічні, реактори киплячого шару. Установки для реактивування активного вугілля.  <i>Завдання на СРС:</i> нетермічні методи реактивування вуглецевих сорбентів.</p>
10	<p><i>Технологічні процеси переробки нафтової сировини.</i>  Установки атмосферно-вакуумної перегонки нафти. Термічні процеси (віскрекінг, коксування).  <i>Завдання на СРС:</i> основні та альтернативні природні енергоносії, причини низької ефективності останніх. Переваги нафти як енергоносія.</p>

**Продовження таблиці 5.3**

11	<p><i>Каталітичні процеси переробки нафтової сировини.</i>  Каталітичний крекінг. Каталітичний риформінг. Гідрокрекінг та гідроочищення нафтових фракцій. Алкілування. Ізомеризація парафінових вуглеводнів. Полімеризація. Очищення світлих нафтопродуктів. Виробництво водню. Виробництво кисеньвмісних добавок.  <i>Завдання на СРС:</i> елементний склад нафти та її попередників (прекурсорів); теорії органічного та неорганічного походження нафти у природі.</p>
12	<p><i>Технологічні установки нафтопереробних заводів.</i>  Процеси первинної переробки нафти. Термодеструктивні процеси. Віскрекінг. Термічний крекінг: одержання сировини для технічного вуглецю. Коксування. Піроліз нафтової сировини. Каталітичні процеси переробки нафтової сировини. Каталітичний крекінг. Каталітичний риформінг. Гідроочищення і гідрокрекінг нафтових фракцій. Сірчаноокислотне алкілування ізобутану олефінами. Ізомеризація парафінових вуглеводнів, отримання водню, сірки та кисеньвмісних добавок. Комбіновані установки.  <i>Завдання на СРС:</i> вуглеводневий склад нафти: асфальтени, карбени, карбоїди, порфін, порфірини.</p>
13	<p><i>Каталізатори переробки нафтової сировини.</i>  Підбір каталізаторів для нафтопереробних виробництв. Каталізаторні фабрики колишнього СРСР. Каталізаторні компанії США. Патентування та ліцензування процесів переробки нафтової сировини у США та країнах колишнього СРСР.  <i>Завдання на СРС:</i> бензин, керосин, дизельне та реактивне паливо; антидетонаційні властивості основних продуктів нафтопереробки.</p>
14	<p><i>Світові запаси та видобуток нафти.</i>  Розвідані запаси нафти у природі. Світовий видобуток та споживання нафти. Сучасний стан промислової переробки нафти і газу в країнах колишнього СРСР та у США. Потужності нафтовидобувних та нафтопереробних підприємств. Основні показники нафтопереробної промисловості країн світу.  <i>Завдання на СРС:</i> геологічні довідки про нафту, нафтогеологічне районування, геохронологія. Україна – нафтовидобувна та нафтопереробна країна: Борислав, Дрогобич, Карпати. Українські нафтопереробні комбінати. Сучасний стан українських нафтових родовищ. Контрольна робота з розділу 2.  <i>Завдання на СРС:</i> виробництво основних нафтопродуктів, технічні умови, фракціонування нафти.</p>

**5.4. Практичні заняття**

*Таблиця 5.4. Зміст практичних занять та завдання на самостійну роботу*

№ з/п	Назва теми заняття та перелік основних питань
1-2	<p><i>Технічні характеристики, галузі застосування та одержання силікагелів.</i>  Побудова ізотерм адсорбції та визначення констант рівнянь ізотерм адсорбції І. Ленгмюра та БЕТ. Розрахунок питомої площі поверхні адсорбента за ізотермою адсорбції певної речовини.  <i>Завдання на СРС:</i> потенційна теорія адсорбції; побудова ізотерм адсорбції пари за ізотермами адсорбції пари стандартної речовини на основі потенційної теорії.</p>

**Продовження таблиці 5.4**

3	<p><i>Будова, властивості, отримання, використання природних і синтетичних цеолітів.</i>          Розрахунок і побудова кривих капілярної конденсації, інтегральної та диференціальної кривої розподілу об'єму пор адсорбента за радіусами.  <i>Завдання на СРС:</i> промислові методи періодичної адсорбції при рекуперації органічних розчинників.</p>
4-5	<p><i>Структура та фізико-хімічні властивості вуглецевих адсорбентів.</i>          Визначення величин адсорбції різноманітних газоподібних і рідких речовин на промислових зразках активованого вугілля з певними характеристиками та порівняння їх адсорбційної здатності.  <i>Завдання на СРС:</i> теплота адсорбції активованим вугіллям; вплив теплоти адсорбції на процес поглинання; температурний градієнт у шарі адсорбента, що працює.</p>
6-7	<p><i>Одержання та регенерація промислових вуглецевих адсорбентів.</i>          Розрахунок матеріального балансу виробництва деревного активного вугілля методом парогазової активації, а також активного вугілля методом хлоро-цинкової активації. Визначення основних конструктивних характеристик та розрахунок робочого об'єму печей активації.  <i>Завдання на СРС:</i> розрахунки на основі наближеного закону Дальтона; розрахунок швидкості випаровування органічних рідин.</p>
8	<p><i>Нафтопереробка як сукупність каталітичних технологій.</i>          Розрахунок питомої площі поверхні сорбентів і каталізаторів за рівняннями ізотерм адсорбції І. Ленгмюра і БЕТ.  <i>Завдання на СРС:</i> рівняння балансу поглинутої речовини; рівняння кінетики адсорбції; масопередача в адсорбційних процесах.</p>
9	<p><i>Сучасний стан нафтовидобутку та нафтопереробки.</i>          Розрахунок матеріального балансу процесів каталітичного крекінгу та каталітичного риформінгу нафти.  <i>Завдання на СРС:</i> особливості поглинання суміші парів; визначення тривалості періодичного процесу адсорбції суміші парів стаціонарним шаром адсорбента.</p>

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Новый справочник химика [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://chemanalytica.com/book/novyy\\_spravochnik\\_khimika\\_i\\_tekhnologa/05\\_syre\\_i\\_produkty\\_promyshlennosti\\_organicheskikh\\_i\\_neorganicheskikh\\_veshchestv\\_chast\\_I/5941](http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/05_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_I/5941). – Назва з екрана. – Мова укр.
2. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов: учеб. пособие / А. П. Карнаухов. – Н. : Наука, 1999. – 470 с.
3. Толмачев А. М. Адсорбция газов, паров и растворов: монография / А. М. Толмачев. – М. : Изд. группа «Граница», 2012. – 241 с.
4. Давыдов С. Ю. Диффузия и адсорбция в гетерогенных системах: учеб. пособие / С. Ю. Давыдов, Л. П. Ефименко, А. И. Мамыкин, В. А. Мошников. – Спб. : Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2001. – 48 с.
5. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники: учеб. пособие / Н. В. Кельцев. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
6. Грег С. Адсорбция. Удельная поверхность: монография / С. Грег, К. Синг. – М. : Мир, 1984. – 310 с.
7. Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение: монография / Х. Кинле, Э. Бадер. – Л. : Химия, 1984. – 216 с.
8. Фенелонов В. Б. Пористый углерод: монография / В. Б. Фенелонов. – Н. : Ин-т катализа, 1995. – 518 с.
9. Тарковская И. А. Окисленный уголь: монография / И. А. Тарковская – Киев : Наук. думка, 1981. – 200 с.
10. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод: монография / А. М. Когановский. – Киев : Наук. думка, 1983. – 240 с.
11. Когановский А. М. Адсорбция растворенных веществ: учеб. пособие / А. М. Когановский, Т. М. Левченко, В. А. Кириченко. – Киев : Наук. думка, 1977. – 222 с.
12. Колышкин Д. А. Активные угли: справочник / Д. А. Колышкин, К. К. Михайлова. – М. : Химия, 1972. – 57 с.
13. Серпионова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров: учеб. пособие / Е. Н. Серпионова. – М. : Высш. школа, 1969. – 416 с.
14. Leon C. A. Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces Chapter / C. A. Leon, L. R. Radovic // Chemistry and Physics of Carbon. – 1994. – № 1. – P. 213–310.
15. Киселев В. Я. Адсорбция на границе раздела твердое тело – раствор: учеб. пособие / В. Я. Киселев, В. М. Комаров. – М. : МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2005. – 81 с.
16. Джесси Р. Адсорбция: монография / Р. Джесси, К. Рональд. – NY : VSD, 2015. – 54 с.

17. Куприн В. П. Адсорбция органических соединений на твердой поверхности: учеб. пособие / В. П. Куприн, А. В. Щербаков. – Киев : Наук. думка, 1996. – 162 с.
18. Кировская И. А. Адсорбционные процессы: монография / И. А. Кировская. – И. : Изд-во Иркутского университета, 1995. – 304 с.
19. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: учеб. пособие / Г. Парфит, К. Рочестер. – М. : Мир, 1986. – 488 с.
20. Когановский А. М. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. – Л. : Химия, 1990. – 256 с.
21. Дункен Х. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел / Х. Дункен, В. Лыгин. – М. : Мир, 1980. – 288 с.
22. Скомороха В. Н. Производство двуокиси титана пигментного сульфатным способом / В. Н. Скомороха, В. Г. Зареченный, И. П. Воробьева, С. В. Вакал. – С. : АТЗТ «Арсенал-Пресс», 2002. – 204 с.
23. Шабанова Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – М. : ИКЦ «Академ-книга», 2006. – 301 с.
24. Беленький Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. – Л. : Научное издательство, 1949. – 624 с.
25. Хазин Л. Г. Двуокись титана / Л. Г. Хазин. – Л. : Химия, 1970. – 239 с.
26. Горощенко А. Я. Химия титана / А. Я. Горощенко. – Киев : Наукова думка, 1972. – 218 с.
27. Zhang, H. Preparing single-phase nonacristalline anatase from amorphous titania with particles sizes tailored by temperature / H. Zhang, M. Finnegan, J.F. Banfield // Nano Letters. – 2001. – № 2. – P. 81–85.
28. Мишин Д. Д. Магнитные материалы / Д. Д. Мишин. – М. : Высш. шк., 1981. – 355 с.