



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009110159/05**, **23.08.2007**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.08.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
23.08.2006 US 60/823,347

(43) Дата публикации заявки: **27.09.2010** Бюл. № 27

(45) Опубликовано: **10.10.2012** Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **SU 800134 A**, 31.01.1981. **КЕЛЬЦЕВ Н.В.**
Основы адсорбционной техники. - М.:
Химия, 1976, с.84. **RU 2160155 C2**, 10.12.2000.
RU 2019288 C1, 15.09.1994. **RU 2237513 C1**,
10.12.2004. **RU 2223812 C1**, 20.22.2004. **RU**
2277967 C2, 20.06.2006. **KR 20020072743 A1**,
10.12.2000.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: **23.03.2009**

(86) Заявка РСТ:
CA 2007/001492 (23.08.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/022461 (28.02.2008)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег.№ 517

(72) Автор(ы):

ДЖОНСОН Ричард Л. (СА),
КУЗУБ Р. Юджин (СА),
ТАК Дзин Квон (СА)

(73) Патентообладатель(и):

КАРБОН СОЛЮШНЗ ИНК. (СА)

**(54) АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ, ИМПРЕГНИРОВАННЫЙ КИСЛОТОЙ, СПОСОБЫ ЕГО
ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области сорбционных технологий. Углеродный сорбент представляет собой матрицу из активированного угля, импрегнированного неорганической кислотой. Сорбент получают путем добавления неорганической кислоты без осуществления нагрева к веществам, выбранным из ряда: древесина, подвергнутый

брожению или приготовленный в виде компоста навоз животных, торфяной мох, солома, муниципальные твердые отходы, содержащие навоз, материалы подстилки для скота, скорлупа орехов, кокосовое волокно, угольный или нефтяной кокс. На приготовленном сорбенте осуществляют поглощение аммиака из потока газа. Изобретение обеспечивает получение

эффективного сорбента аммиака из дешевого сырья по простой технологии. 3 н. и 16 з.п. ф-

лы, 1 ил., 6 табл.

RU 2 4 6 3 1 0 7 C 2

RU 2 4 6 3 1 0 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 20/32 (2006.01)**C01B 31/16** (2006.01)**B01D 53/58** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009110159/05, 23.08.2007**(24) Effective date for property rights:
23.08.2007

Priority:

(30) Convention priority:
23.08.2006 US 60/823,347(43) Application published: **27.09.2010 Bull. 27**(45) Date of publication: **10.10.2012 Bull. 28**(85) Commencement of national phase: **23.03.2009**(86) PCT application:
CA 2007/001492 (23.08.2007)(87) PCT publication:
WO 2008/022461 (28.02.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj, reg.№ 517**

(72) Inventor(s):

**DZhONSON Richard L. (CA),
KUZUB R. Judzhin (CA),
TAK Dzin Kvon (CA)**

(73) Proprietor(s):

KARBON SOLJuShNZ INK. (CA)**(54) ACTIVATED CHARCOAL IMPREGNATED WITH ACID, METHODS OF ITS PRODUCTION AND APPLICATION**

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to sorption technologies. Carbon sorbent represents a matrix of activated charcoal impregnated with inorganic acid. Said sorbent is produced by adding inorganic acid to substances selected from the following family without heating: wood, manure compost, peat-moss,

straw, municipal hard wastes containing manure, litter materials, nutshell, coir fiber, coal or oil coke. Ammonia is absorbed from gas flow on prepared sorbent.

EFFECT: efficient sorbent, cheap raw stock, simple process.

19 cl, 1 dwg, 7 tbl

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к композиции, включающей матрицу из активированного угля, импрегнированного неорганической кислотой, способам ее получения и применения.

Уровень техники

Аммиак является важным химическим веществом для промышленности и сельского хозяйства. Он используется в производстве многих полимеров и текстильных изделий, а также представляет собой важнейшую основу азотных удобрений.

Аммиак, который присутствует в воздухе или воде, может образовываться в результате разложения мочевины, белков и других азотсодержащих органических веществ или в результате случайной утечки аммиака при его использовании в промышленности или сельском хозяйстве. Содержащийся в воздухе аммиак токсичен для людей и животных в концентрациях в диапазоне от 25 до 500 ч./млн в зависимости от допустимого времени воздействия. При любой концентрации аммиак соединяется с кислотными компонентами воздуха, такими как диоксид серы, с образованием твердых частиц с диаметром меньше чем 2,5 мкм ($PM_{2,5}$), которые являются весьма вредными загрязнениями, способными глубоко проникать в дыхательные пути человека. Кроме того, содержащийся в воздухе аммиак вызывает коррозию металлических конструкций и, как полагают, является основной причиной образования запахов.

Аммиак очень хорошо растворяется в воде, где при больших концентрациях он может вызвать смертность у рыб и способствовать эвтрофикации и кислородному обеднению вследствие стимулирования роста популяций водорослей.

Аммиак может быть удален из воздуха несколькими методами. Во-первых, и с наименьшими затратами, содержащий аммиак воздух разбавляют воздухом с низкими концентрациями аммиака таким образом, чтобы получить допустимые уровни.

Однако этот "разбавительный" подход приводит к перераспределению аммиака по более широкой территории и тем самым способствует формированию $PM_{2,5}$. При содержании домашнего скота в стесненных условиях, в которых токсичные уровни аммиака накапливаются в результате отложения мочи животными, воздух из помещения удаляют и вводят наружный воздух в качестве "свежего воздуха". Однако в условиях холодного климата удаление содержащего аммиак воздуха требует нагревания заменяемого воздуха с тем, чтобы поддерживать ровную температуру в гумне.

Другой подход заключается в удалении аммиака из воздуха путем барботирования его через воду, при этом аммиак улавливается в виде аммиачной воды и ионов аммония (NH_4^+). Однако по мере увеличения концентрации аммония величина pH воды увеличивается, и аммиак вновь высвобождается в воздух. Кроме того, разбавленные водные растворы аммиака не представляют ценности и от них также необходимо избавляться. Третья возможность и, вероятно, наиболее распространенная, заключается в барботировании содержащего аммиак воздуха через неорганические кислоты, такие как серная, или хлористоводородная, или азотная кислота. Аммиак превращается в соответствующую соль (сульфат аммония, хлорид аммония или нитрат аммония). Недостатками третьего подхода являются следующие: (а) в процессе барботирования воздуха через жидкости создается значительное противодавление и (б) образующиеся соли смешиваются с жидкой кислотой и их трудно отделить, тем самым снижется полезность образующихся побочных продуктов.

Другой подход заключается в электрохимическом превращении аммиака в

газообразный азот (N_2), однако недостатком данного способа являются большие эксплуатационные расходы и необходимость использования сложного технологического оборудования.

Если аммиак необходимо удалить из воды, такой как сточная вода, которая вновь возвращается в природные водоемы, аммиак отгоняют из воды в воздух, где он вновь приводит к проблеме удаления аммиака из воздуха. Таким образом, все рассмотренные выше технологии удаления аммиака из воздуха применимы и для проведения операций с аммиаком в воде.

Таким образом, необходима матрица из активированного угля, которая удаляет аммиак из воздуха и способна устранять некоторые или все трудности, с которыми сталкиваются известные технические решения.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение касается новой композиции, содержащей импрегнированный кислотой активированный уголь, которую можно получить, превращая углеродсодержащее вещество в матрицу из активированного угля и добавляя кислоту в матрицу из активированного угля. Кроме того, настоящее изобретение может включать способ применения импрегнированного кислотой активированного угля для удаления аммиака из газовых потоков и способ получения вещества для приготовления удобрений из отходов. Кроме того, настоящее изобретение может включать способ преобразования матрицы из активированного угля, импрегнированного кислотой, и побочного продукта, импрегнированного солью удобрения, в активированный уголь.

Таким образом, в одном своем аспекте настоящее изобретение может относиться к твердой композиции, включающей матрицу из активированного угля, импрегнированного неорганической кислотой, которая может быть пригодна для хемисорбции аммиака. В одном варианте осуществления настоящего изобретения неорганическая кислота представляет собой любую из серной кислоты, хлористоводородной кислоты, фосфорной кислоты или азотной кислоты. Твердая композиция, предпочтительно, имеет площадь поверхности, равную, по меньшей мере, приблизительно $10 \text{ м}^2/\text{г}$, более предпочтительно, равную, по меньшей мере, приблизительно $30 \text{ м}^2/\text{г}$, и, наиболее предпочтительно, равную, по меньшей мере, приблизительно $500 \text{ м}^2/\text{г}$.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения матрицу из активированного угля получают из углеродсодержащего вещества путем добавления неорганической кислоты к углеродсодержащему веществу, при этом площадь поверхности матрицы из активированного угля, по меньшей мере, приблизительно в 5 раз превосходит площадь поверхности углеродсодержащего вещества, предпочтительно, приблизительно в 10 раз, более предпочтительно, приблизительно в 100 раз и, наиболее предпочтительно, приблизительно в 300 раз превосходит площадь поверхности углеродсодержащего вещества. Углеродсодержащее вещество представляет собой биомассу, образованную прежде живыми организмами, или любые вещества, образовавшиеся из прежде живых организмов, например древесины, продукты жизнедеятельности животных или торфяной мох.

В своем другом аспекте настоящее изобретение может относиться к способу получения матрицы из активированного угля, импрегнированного неорганической кислотой, который включает следующие стадии:

(а) в случае необходимости, сушку углеродсодержащего вещества до подходящего содержания влаги;

(b) измельчение углеродсодержащего вещества до подходящего диапазона размеров частиц и

(c) обработку углеродсодержащего вещества неорганической кислотой путем смешивания обоих компонентов.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения углеродсодержащее вещество может представлять собой древесину, продукты жизнедеятельности животных или торфяной мох. Углеродсодержащее вещество можно гранулировать перед обработкой неорганической кислотой или же можно гранулировать матрицу из активированного угля, импрегнированного неорганической кислотой. В одном варианте осуществления настоящего изобретения матрица из активированного угля, импрегнированного неорганической кислотой, может быть подвергнута промывке водой с тем, чтобы вымыть соль удобрения после хемосорбции аммиака.

В своем другом аспекте настоящее изобретение может относиться к способу хемисорбции аммиака из потока газа, включающему стадию пропускания потока газа над матрицей или через матрицу из активированного угля, импрегнированного неорганической кислотой. В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ может включить следующие стадии:

(a) размещение матрицы из активированного угля, импрегнированного неорганической кислотой, в реакторе; и

(b) пропускание через реактор газа, содержащего аммиак.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения матрица из активированного угля, импрегнированного неорганической кислотой, перемешивается во время протекания газа и может быть в форме таблеток или гранул.

В своем другом аспекте настоящее изобретение может относиться к способу превращения матрицы из активированного угля, импрегнированного кислотой, в удобрение, при этом способ включает стадии:

1) превращение кислоты в матрице из активированного угля в соответствующую соль путем обработки отработанной матрицы из активированного угля газообразным аммиаком; и

2) просеивание матрицы из активированного угля с целью получения частиц с требуемым диапазоном размеров или гранулирование матрицы из активированного угля с целью получения частиц с требуемым диапазоном размеров.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения способ также включает стадию вымывания вещества удобрения из матрицы из активированного угля, при этом остается активированный уголь.

Краткое описание чертежей

Настоящее изобретение далее поясняется с помощью примера его осуществления со ссылкой на упрощенные чертежи, которые приведены в виде диаграмм без соблюдения масштаба:

на фиг.1 приведен график, который показывает зависимость скорости потока газа вдоль поверхности от толщины слоя матрицы из активированного угля, необходимой для поддержания требуемого минимального падения давления.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к твердым пористым средам, полученным из углеродсодержащих веществ, которые импрегнированы кислотой, к устройству для удаления аммиака из потока газа в процессе протекания газа через твердые пористые среды, импрегнированные кислотой, и к композиции, являющейся побочным продуктом взаимодействия аммиака с кислотой, которой импрегнирована матрица из

активированного угля. При описании настоящего изобретения, если не указано иное, следующие термины имеют указанное значения. Все термины, для которых в данном описании не дано определений, имеют обычное общепринятое значение.

В той мере, в какой следующее описание представляет конкретный вариант осуществления настоящего изобретения или вариант конкретного использования настоящего изобретения, его следует рассматривать лишь как иллюстративное и не ограничивающее настоящее изобретение. Следует понимать, что приведенное далее описание охватывает все альтернативные варианты, модификации и эквивалентные варианты, которые соответствуют сущности и объему настоящего изобретения, как определено в приведенной формуле изобретения.

"Углеродсодержащее вещество" означает любое вещество биомассы, которое включает еще недавно живые или прежде живые биологические организмы, такие как растения, животные, морские водоросли или микроорганизмы, или любые вещества или остатки, которые образовались из прежде живых организмов. Углеродсодержащие вещества могут включать, без ограничения, древесину и другие вещества на основе лигноцеллюлозы, отходы животных или побочные продукты на их основе, такие как подвергнутый брожению или приготовленный в виде компоста навоз животных, побочные продукты сельского хозяйства, торфяной мох, солому, муниципальные твердые отходы, содержащие навоз материалы подстилки для скота, скорлупу орехов, кокосовое волокно, ископаемое топливо и побочные продукты на основе ископаемого топлива, такие как угольный и нефтяной кокс.

"Жидкая кислота" означает любую неорганическую кислоту, включая, но без ограничения, серную, фосфорную, азотную или хлористоводородную кислоту.

"Активированный уголь" означает твердое микропористое вещество с большой площадью поверхности, которое в основном состоит из элементарного углерода и содержит небольшие количества других элементов, изначально содержащихся в углеродсодержащих веществах, из которых получен активированный уголь, и они могут включать, но без ограничения, такие элементы, как кислород, водород, азот, сера, кремний, алюминий, железо, кальций, магний, натрий и калий.

"Матрица из активированного угля" означает активированный уголь в твердой форме, достаточно пористой, чтобы газ мог проходить через пространства внутри нее.

"Газ" означает любое вещество или комбинацию веществ, которая существует в газообразном состоянии при нормальной температуре и нормальном давлении.

"Хемосорбция" означает присоединение или адсорбцию молекулы газа на твердой или жидкой поверхности и любые реакции, которые могут протекать между молекулой газа и твердым веществом или жидкостью.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что углеродсодержащие вещества взаимодействуют с жидкой кислотой с образованием матрицы из активированного угля, импрегнированного кислотой. Указанная реакция может происходить при обычных условиях.

В общем случае матрица из активированного угля, импрегнированного неорганической кислотой, может быть получена путем

1) доведения, в случае необходимости, содержания влаги в углеродсодержащем веществе до требуемого уровня;

2) регулирования размера частиц углеродсодержащего вещества в требуемом диапазоне величин;

3) обработки углеродсодержащего вещества жидкой кислотой и

4) смешивания углеродсодержащего вещества и жидкой кислоты до тех пор, пока

химическая реакция не завершится.

Углеродсодержащее вещество может представлять собой любое подходящее вещество биомассы, включая древесину и другие вещества на основе лигноцеллюлозы, отходы животных или побочные продукты на их основе, такие как подвергнутый брожению или приготовленный в виде компоста навоз животных, торфяной мох, солому, муниципальные твердые отходы, содержащие навоз материалы подстилки для скота, скорлупу орехов, кокосовое волокно, угольный и нефтяной кокс. Наиболее предпочтительным углеродсодержащим веществом являются древесные щепки и древесная стружка.

Содержание влаги в углеродсодержащем веществе зависит от исходного сырья и размера частиц и может составлять диапазон от приблизительно 0 до 50 вес.% влажной массы, предпочтительно, может составлять приблизительно 5-35% и, более предпочтительно, может составлять приблизительно 15-25%. Углеродсодержащее вещество может быть высушено, если содержание влаги выше требуемого уровня, или же вода может быть добавлена к углеродсодержащему веществу с тем, чтобы повысить влажность углеродсодержащего вещества.

В зависимости от предполагаемого использования и исходного сырья, углеродсодержащее вещество можно переработать в частицы соответствующего размера любым подходящим способом, включая, например, дробление, измельчение, резку или любой другой способ уменьшения размера частиц. Кроме того, если исходное сырье состоит из очень маленьких частиц, то частицы можно подвергнуть агломерации с образованием подходящих частиц большего размера. Средний размер частиц углеродсодержащего вещества может составлять диапазон от приблизительно 0,1 мм до 10 мм, предпочтительно, составлять приблизительно 1-5 мм и, более предпочтительно, составлять приблизительно 3 мм.

Жидкая кислота может быть любой подходящей неорганической кислотой, такой как серная, фосфорная, хлористоводородная или азотная кислота. Выбор кислоты, естественно, изменит образующуюся соль, если кислота реагирует с хемисорбированной молекулой. Так, если вещество применяют для удаления аммиака из потока газа, то использование серной кислоты приведет к образованию сульфата аммония.

Концентрация используемой жидкой кислоты зависит от содержания влаги в углеродсодержащем веществе, при этом более низкие концентрации пригодны для более низкого содержания влаги, и может составлять диапазон от приблизительно 20 до 100%, предпочтительно, составлять приблизительно 75-100% и, более предпочтительно, составлять 100% (где 100% - концентрированная форма кислоты). Количество используемой жидкой кислоты частично зависит от размера частиц углеродсодержащего вещества и концентрации используемой кислоты и может составлять диапазон от приблизительно 1 часть кислоты к 1 части углеродсодержащего вещества (по массе) для более мелких частиц до 10 частей кислоты к 1 части углеродсодержащего вещества для самых больших (приблизительно 10 мм) частиц. Отношение кислоты к углеродсодержащему веществу, предпочтительно, составляет от приблизительно 2:1 до 5:1 и, более предпочтительно, составляет приблизительно 4:1 (по массе).

Углеродсодержащее вещество и жидкую кислоту перемешивают до тех пор, пока реакция практически не закончится, при этом длительность перемешивания зависит от содержания влаги, размера частиц, концентрации кислоты и отношения кислота/исходное сырье, но обычно составляет приблизительно диапазон 2-35 мин,

предпочтительно, диапазон приблизительно 5-25 мин и, более предпочтительно, составляет приблизительно 15 минут. В одном варианте осуществления настоящего изобретения завершение реакции можно контролировать с помощью температуры. После начала реакции температура обычно повышается, достигает максимального значения и падает по мере завершения реакции.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения жидкая кислота распыляется на углеродсодержащее вещество в процессе смешивания. В другом варианте осуществления настоящего изобретения из углеродсодержащего вещества готовят гранулы, а затем жидкую кислоту распыляют на углеродсодержащее вещество в гранулированной форме.

Кислота преобразовывает углеродсодержащее вещество в матрицу из активированного угля, а избыточная кислота впитывается в матрицу из активированного угля. Несмотря на то, что углеродная матрица импрегнирована большим количеством кислоты, продукт выглядит и ведет себя как твердое вещество. Твердая матрица, содержащая большое количество сильной кислоты, имеет важное научное и коммерческое значение, поскольку газ можно прокачивать через пористую матрицу из активированного угля более эффективно и дешево, чем через эквивалентное количество жидкости.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения превращение углеродсодержащего вещества в активированный уголь и импрегнирование кислотой протекает в одну стадию. Кроме того, матрица из активированного угля, импрегнированного кислотой, не требует дальнейшей обработки перед ее использованием в качестве хемисорбента. Таким образом, никакие стадии термической обработки, отмывки или нейтрализации или последующая стадия газового сульфирования не требуются или не желательны.

В результате матрица из активированного угля, импрегнированного кислотой, благодаря своей микропористости и большой площади поверхности, может использоваться как хемисорбент. Таким образом, любая обладающая основными свойствами составная часть газа, который прокачивается через вещество, может более эффективно удаляться и превращаться в твердый побочный продукт.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения вещество может использоваться для удаления аммиака из газового потока. Аммиак реагирует с неорганическими кислотами с образованием соответствующей соли аммония и удерживается твердым веществом по мере протекания газа.

Газовый поток, содержащий аммиак, можно направить в герметичную камеру реактора, который содержит матрицу из активированного угля, импрегнированного кислотой, в твердой, гранулированной форме или в виде таблеток. Матрица из активированного угля может представлять собой неподвижный слой или может перемешиваться газовым потоком или механическими способами, например, представлять собой сжиженный слой или псевдоожженный слой. Предпочтительно, предусмотрены средства для периодического возобновления или замены матрицы из активированного угля.

Аммиак хемисорбируется матрицей из активированного угля, импрегнированного кислотой, и преобразуется в соль удобрения, обладающую небольшой остаточной кислотностью и содержащую лишь небольшие количества углерода и других элементов. Таким образом, отработанная матрица из активированного угля пригодна в качестве источника селективных нутриентов для сельского хозяйства и садоводства. Таким образом, затраты на удаление аммиака снижаются и образуется побочный

продукт, обладающий дополнительными положительными свойствами.

Отработанную матрицу из активированного угля можно гранулировать обычными способами с образованием гранулированного удобрения или переработать каким-либо другим способом в приемлемую для использования в сельском хозяйстве или садоводстве форму. Если в результате переработки получают продукт в виде гранул, то гранулы могут обеспечить механизм медленного высвобождения удобрения в виде аммиачной соли.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения соль аммония, такую как сульфат аммония, вымывают из матрицы из активированного угля водой. Раствор сульфата аммония затем можно концентрировать и получить удобрение, при этом высвобождается матрица из активированного угля.

Примеры

Приведенные ниже примеры предназначены лишь для пояснения настоящего изобретения и не ограничивают его.

Концентрированную серную кислоту добавляют к углеродсодержащему веществу в массовых отношениях, которые варьируют от приблизительно 2,5:1 до приблизительно 4,5:1. Контролируют температуру вещества и регистрируют конечное содержание кислоты в веществе. Результаты приведены ниже в таблице 1.

Таблица 1

Конечное содержание и максимальная температура, развивающаяся в матрице из активированного угля после добавления серной кислоты к источнику углерода

Отношение кислоты к источнику углерода	Максимальная температура (°C)	Конечное содержание кислоты (%)
2,5	166,0	71,0
3,0	155,0	74,0
3,5	125,0	80,2
4,0	96,5	78,9
4,5	86,0	82,6

Из таблицы 1 также видно, что жидкая кислота не только преобразует углеродсодержащее вещество в активированный уголь, но и приводит к импрегнированию матрицы из активированного угля кислотой. В зависимости от отношения жидкой кислоты к углеродсодержащему веществу вплоть до 82 мас.% полученной матрицы из активированного угля представляют собой кислоту.

Кроме того, таблица 1 показывает, что максимальная температура реакции уменьшается по мере увеличения отношения кислоты к углеродсодержащему веществу. Хотя это не указано в таблице 1, ни один из экспериментов не приводит к потере материального баланса больше, чем на 5%, т.е. суммарная потеря углеродсодержащего вещества и кислоты во время реакции при получении твердого продукта не превышает 5%.

Количественно оценивают степень протекания реакции с серной кислотой для нескольких углеродсодержащих веществ. О преобразовании углеродсодержащих веществ в пористую матрицу активного углерода, представляющую собой активированный уголь, свидетельствует большое изменение площади поверхности (см. табл.2).

Таблица 2

Влияние на площадь поверхности добавления концентрированной серной кислоты (2,5 части) к углеродсодержащему веществу (1 часть)

Углеродсодержащее вещество	Площадь поверхности	
	до обработки	после обработки
	м ² /г	
Древесная стружка	2,07	630,89
Твердые вещества биологического происхождения, полученные от животных ⁽¹⁾	3,51	34,14
Торфяной мох	2,06	10,34
⁽¹⁾ Получены после анаэробного брожения.		

Взаимодействие углеродсодержащего вещества с жидкой кислотой приводит к большому увеличению площади поверхности углеродной матрицы, в частности, древесины. Площадь поверхности древесной стружки до проведения реакции составляет приблизительно 2 м²/г; после реакции площадь поверхности увеличивается до более чем 600 м²/г. Это соответствует увеличению площади поверхности приблизительно в 300 раз. Следует отметить, что твердые вещества биологического происхождения, полученные при анаэробном сбраживании навоза скота, при обработке серной кислотой дают приблизительно десятикратное увеличение площади поверхности, в то время как коммерческий торфяной мох при той же самой обработке дает приблизительно пятикратное увеличение площади поверхности.

Неожиданно было обнаружено, что аммиак с любой концентрацией в потоке газа полностью и быстро хемисорбируется матрицей из активированного угля, импрегнированного кислотой.

Таблица 3							
Влияние свойств газа-носителя и концентрации NH ₃ в поступающем на вход газе на адсорбцию NH ₃							
Углеродсодержащий источник адсорбента	Глубина слоя	Свойства газа-носителя				Концентрация NH ₃	
		Скорость вдоль поверхности	Температура	О.в. ⁽¹⁾	Содержание влаги	Вход	Выход
	(см)	(см/сек)	(°C)	(%)	(%, об./об.)	м.д.	
Древесная стружка	3,2	46,7	22	45	1,18	95	<1
Древесная стружка	1,4	9,6	22	100	2,58	1994	<1
Древесная стружка	1,0	11	60	100	20,32	1767	<1
Древесная стружка	9,0	3,1	21	0	0,00	80200	<1
Древесная стружка	9,0	3,1	21	100	2,43	80200	<1
Древесная стружка	7,0	7,9	23	0	0,00	150000	<1
Твердые вещества биологического происхождения, полученные от животных ⁽²⁾	1,3	9,7	23	100	2,74	1986	<1
⁽¹⁾ Относительная влажность.							
⁽²⁾ Получены после анаэробного брожения.							

Результаты, приведенные в таблице 3, показывают, что аммиак в потоке газа в количестве, составляющем диапазоне от 95-150000 ч./млн об., хемисорбируется матрицей из активированного угля таким образом, что концентрация аммиака на выходе составляет меньше, чем 1 ч./млн. Кроме того, таблица 3 показывает, что изменение температуры или относительной влажности газа не влияет на хемосорбцию аммиака, при условии, что не происходит значительного уменьшения температуры.

С целью определить критические переменные реакции проводят тесты, чтобы установить минимальную толщину слоя и время реакции, требуемые для 100%-й адсорбции аммиака, содержащегося в потоке газа.

Влияние свойств матрицы из активированного угля и температуры газа на критические переменные реакции ⁽¹⁾						
Углеродсодержащий источник адсорбента	Параметры газа				Критические переменные реакции ⁽¹⁾	
	Концентрация NH ₃ на входе (м.д. в объеме)	Скорость вдоль поверхности (см/сек)	Температура (°C)	Относительная влажность (%)	Толщина слоя (мм)	Время реакции (мсек)
Древесная стружка	1994	9,6	22	100	7	75
Древесная стружка	1767	11	60	100	7	62
Древесная стружка	1991	17	23	100	10	61
Твердые вещества биологического происхождения, полученные от животных ⁽²⁾	1986	9,7	23	100	11	109
⁽¹⁾ Критические переменные реакции представляют собой минимальные значения параметров, требуемые для адсорбции 100% NH ₃ .						
⁽²⁾ Получены после анаэробного брожения.						

Таблица 4 показывает, что для быстрой (61-109 миллисекунд) хемисорбции всего аммиака (приблизительно 2000 ч./млн об.) из газа, протекающего со скоростью 10-17 см/сек, необходима матрица из активированного угля, импрегнированного кислотой, толщина которой составляет лишь 7-11 мм. Авторы настоящего изобретения сделали вывод, что хемосорбция аммиака протекает очень быстро и для полного удаления аммиака требуется очень небольшое время контактирования с массой матрицы из активированного угля, импрегнированного кислотой. Таблица 4 показывает, что высокая температура газа (60°C) не влияет на время удерживания, необходимое для хемисорбции аммиака, при условии, что температура газа не падает по мере того, как он проходит через матрицу из активированного угля (все газовые потоки насыщены влагой для соответствующей температуры). Следует также отметить, что таблица 3 и таблица 4 показывают, что источник углеродсодержащего вещества независимо от того, является ли он древесными опилками или твердыми веществами биологического происхождения, полученными из навоза скота, не оказывает значительного влияния на время удерживания, требуемое для хемосорбции аммиака.

Путем тестирования авторы настоящего изобретения определили, что матрица из активированного угля, импрегнированного кислотой, даже в том случае, когда она превращена в соответствующую соль удобрения, позволяет протекать газу с минимальным перепадом давления даже с большими скоростями потока. Диаграмма, приведенная на фиг.1, показывает, что для негранулированной матрицы из активированного угля, импрегнированного кислотой, которая уже превращена в соответствующую соль удобрения за счет хемосорбции аммиака, перепад давления внутри матрицы из активированного угля толщиной 10 см не превышает 1,5 кПа даже для скоростей потока, составляющих до 80 см/сек. Из диаграммы, приведенной на фиг.1, также следует, что по мере уменьшения скорости потока толщина слоя матрицы из активированного угля может увеличиться экспоненциально, не приводя при этом к перепаду давления больше, чем 1,5 кПа. Кроме того, тестирование показывает, что для одной и той же скорости потока газа, измеренной как скорость вдоль поверхности, возмущенный слой, т.е. слой, который периодически перемешивают путем вибрации, приводит к меньшему перепаду давления, чем "закрепленный" слой, т.е. слой, который не перемешивают при тестировании.

Количество аммиака, адсорбированного матрицей из активированного угля, импрегнированного кислотой, определяют как отношение адсорбированного аммиака к единице массы матрицы из активированного угля. Таблица 6 показывает, что матрица из активированного угля, импрегнированного кислотой, поглощает 200-223

мг аммиака/г матрицы из активированного угля, что соответствует 20-23 мас. %.

Таблица 6

Общее количество адсорбированного NH_3 (на грамм матрицы из активированного угля) и насыпная плотность «отработанной» матрицы из активированного угля, импрегнированного кислотой, в зависимости от исходного размера частиц

5

	Размер частиц (мм)	Адсорбированный NH_3 (мг/г)	Насыпная плотность (кг/м ³)
10	<0,5	200	513
	0,5-1,0	230	614
	1,0-1,7	220	628
	1,7-2,0	220	623
	2,0-2,8	220	547
	2,8-3,4	230	636
15	3,4-4,0	220	610
	>4,0	230	680

Таблица 6 показывает, что насыпная плотность матрицы из активированного угля, импрегнированного кислотой, после хемиадсорбции аммиака возрастает приблизительно до величины в диапазоне 500-700 кг/м³.

20

Испытание проводилось с целью определить химический состав матрицы из активированного угля, импрегнированного кислотой, после хемосорбции аммиака. Подвергнутую полному превращению импрегнированную кислотой среду называют "отработанной" матрицей из активированного угля. Таблица 7 показывает, что химический состав отработанной матрицы из активированного угля после полной хемосорбции аммиака полностью сформировался. Как можно видеть из таблицы 7, соль удобрения составляет 84% от массы отработанной матрицы из активированного угля после завершения хемосорбции аммиака.

25

30

Таблица 7

Компоненты матрицы из активированного угля, импрегнированного кислотой, после завершения адсорбции NH_3

	Компоненты	Количество (%)
35	Сульфат аммония	84,0
	Элементный состав ⁽¹⁾	
	Азот	18,0
	Сера	11,2
	Углерод	5,9
	Кислород	40,0
40	Другие	4,3
	Остаточная кислота	0,6

35

40

⁽¹⁾ Включает элементы в сульфате аммония и остатки из матрицы адсорбента.

45

Кроме того, таблица 7 показывает, что только 0,6% исходной кислоты остается в отработанной матрице из активированного угля. Элементный состав отработанной матрицы из активированного угля соответствует большой пропорции соли удобрения, и ею в эксперименте, данные для которого представлены в таблице 7, является сульфат аммония. Содержание углерода, оставшееся от исходных древесных стружек или других углеродсодержащих веществ, составляет меньше чем 6 мас. %.

50

Формула изобретения

1. Твердая композиция для хемосорбции аммиака, включающая высокопористую матрицу из активированного угля, импрегнированного неорганической кислотой, в виде частиц, которую получают смешиванием кислоты с углеродсодержащим
5 веществом в одну стадию без дополнительного нагревания, где углеродсодержащее вещество включает древесину, подвергнутый брожению или приготовленный в виде компоста навоз животных, торфяной мох, солому, муниципальные твердые отходы, содержащие навоз материалы подстилки для скота, скорлупу орехов, кокосовое
10 волокно, угольный или нефтяной кокс.

2. Твердая композиция по п.1, где неорганическая кислота включает серную кислоту, хлористоводородную кислоту, фосфорную кислоту или азотную кислоту.

3. Твердая композиция по п.1, где матрица из активированного угля содержит
15 больше, чем 71 мас.% кислоты.

4. Твердая композиция по п.1, где матрица из активированного угля имеет площадь поверхности, равную, по меньшей мере, приблизительно $30 \text{ м}^2/\text{г}$.

5. Твердая композиция по п.4, где матрица из активированного угля имеет площадь поверхности, равную, по меньшей мере, приблизительно $500 \text{ м}^2/\text{г}$.

6. Твердая композиция по п.1, где матрица из активированного угля имеет площадь
20 поверхности, которая, по меньшей мере, в 5 раз превосходит площадь поверхности углеродсодержащего вещества.

7. Твердая композиция по п.1 в гранулированной или таблетированной форме.

8. Способ получения матрицы из активированного угля, импрегнированного неорганической кислотой, который включает стадии одновременного превращения
25 исходного углеродсодержащего вещества в матрицу из активированного угля и импрегнирования матрицы из активированного угля неорганической кислотой путем смешивания неорганической кислоты и углеродсодержащего вещества без
30 дополнительного нагревания, где углеродсодержащее вещество представляет собой древесину, подвергнутый брожению или приготовленный в виде компоста навоз животных, торфяной мох, солому, муниципальные твердые отходы, содержащие навоз материалы подстилки для скота, скорлупу орехов, кокосовое волокно, угольный или
35 нефтяной кокс.

9. Способ по п.8, который перед добавлением неорганической кислоты дополнительно включает стадию сушки углеродсодержащего вещества до
подходящего содержания влаги.

10. Способ по п.8 или 9, который дополнительно включает стадию измельчения
40 углеродсодержащего вещества до подходящего диапазона размеров частиц.

11. Способ по п.8, который дополнительно включает стадию гранулирования углеродсодержащего вещества перед его обработкой неорганической кислотой.

12. Способ по п.8, который дополнительно включает стадию гранулирования
45 матрицы из активированного угля, импрегнированного неорганической кислотой.

13. Способ по п.8, где неорганическая кислота включает серную, азотную, фосфорную или хлористоводородную кислоту.

14. Способ по п.11, где неорганическая кислота представляет собой
концентрированную серную кислоту.

15. Способ хемосорбции аммиака из потока газа, который включает следующие
50 стадии:

- (a) размещение в реакторе твердой композиции по любому из пп.1-7; и
- (b) пропускание через реактор газа, содержащего аммиак.

16. Способ по п.15, где твердая композиция перемешивается при протекании газа.

17. Способ по п.15, где твердая композиция находится в гранулированной или таблетированной форме.

5 18. Способ по п.17, где таблетки или гранулы твердой композиции перемешиваются при протекании газа.

19. Способ по п.15, где неорганическая кислота включает серную, азотную, фосфорную или хлористоводородную кислоту.

10

15

20

25

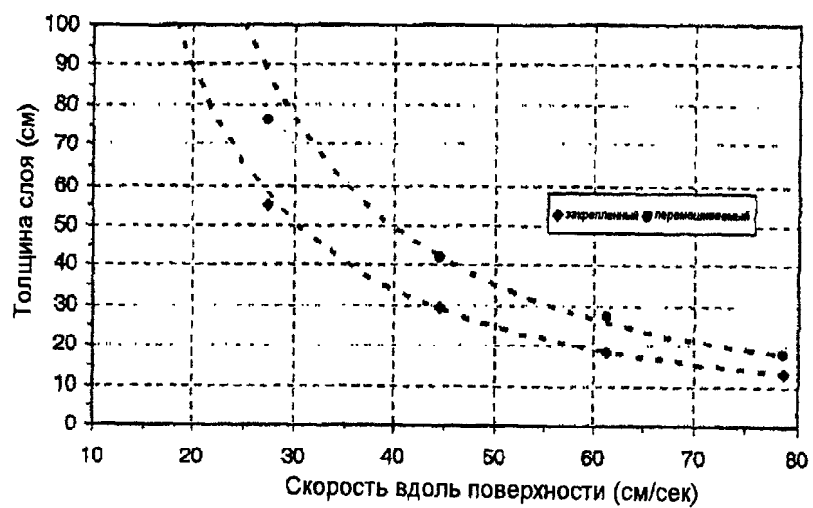
30

35

40

45

50



ФИГ. 1