

СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ, ЦЕОЛИТОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ОКСИДУ АЗОТА(II) В ВОЗДУХЕ

О.А. Карандина, аспирант, И.В. Ошанина, доцент, А.Ю. Путин, студент,
*Л.Г. Брук, заведующий кафедрой, О.Н. Темкин, профессор

кафедре Химии и технологии основного органического синтеза

**кафедре Общей химической технологии*

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: karandina-olga@yandex.ru

В динамическом режиме изучена сорбция оксида азота (II) из воздуха активированными углями, цеолитами и образцами оксида алюминия. Установлено, что максимальную скорость сорбции NO (степень поглощения 45-50%) обеспечивают различные образцы γ -оксида алюминия. Из исследованных активированных углей только образец марки АГ-3 оказался конкурентоспособным с образцами γ -Al₂O₃. Изученные цеолиты обеспечивают степень поглощения NO не более 7%.

This investigation studied the sorption of NO by activated carbons, zeolites and aluminum oxide at ambient temperature. It was found that γ -Al₂O₃ has the highest sorption capacity (45–50%). Among the studied activated carbons only AG-3 sample proved to be competitive with samples of γ -Al₂O₃. The NO sorption degree of the studied zeolites was less than 7%.

Ключевые слова: оксид азота (II), очистка воздуха, сорбция, активированные угли, оксид алюминия, цеолиты.

Key words: nitrogen(II) oxide, air purification, sorption, activated carbons, γ -aluminum oxide, zeolites.

Введение

Оксиды азота (NO_x) – одни из наиболее опасных загрязнителей атмосферного воздуха. Главными антропогенными источниками оксидов азота являются транспорт, промышленность и теплоэнергетика, а также животноводческие комплексы. При попадании в атмосферу оксиды азота участвуют в ряде химических и фотохимических реакций, что в свою очередь вызывает появление таких негативных явлений, как фотохимические смоги, кислотные дожди, разрушение озонового слоя. Многообразие источников оксидов азота определяет необходимость разработки различных методов их переработки и методов очистки воздуха в том числе.

Наибольшее количество NO_x образуется при сжигании различных видов топлива, в состав которых входят макро- и микрокомпоненты. На долю автотранспорта приходится 61% от общей массы выбросов оксидов азота, тогда как на промышленность – 32% [1]. При этом 95% оксидов азота попадают в атмосферу в виде NO и лишь 5% в виде NO₂. Для очистки воздуха от оксидов азота используют различные методы [2, 3], такие как процессы сорбции (хемосорбции), реакции восстановления до молекулярного азота, окисление монооксида азота до диоксида азота или до нитрат-иона, с последующей сорбцией или нейтрализацией, смешанные способы, включающие различные комбинации перечисленных методов. Наиболее распространенным методом очистки воздуха от оксидов азота является процесс адсорбции. Основными промышленными

адсорбентами являются активированные угли, сложные оксиды и импрегнированные сорбенты.

Активированный уголь менее селективен, чем многие другие сорбенты, и является одним из немногих, пригодных для работы во влажных газовых потоках. Очистку воздуха от оксида азота можно проводить как на обычных активированных углях, так и на активированных углях, модифицированных нанесением на поверхность различных металлов, например, никеля [4], кобальта [5] или меди [6].

Оксидные адсорбенты обладают более высокой селективностью по отношению к полярным молекулам в силу собственного неоднородного распределения электрического потенциала. К ним относят силикагели, синтетические цеолиты, оксид алюминия, обладающие повышенной термической и механической прочностью, но чувствительные к влаге, что затрудняет их применение.

В последние годы все более широкое применение получают волокнистые сорбционно-активные материалы. Мало отличаясь от гранулированных адсорбентов по своим емкостным характеристикам, они обладают более высокой химической и термической стойкостью, однородностью пористой структуры, значительным объемом микропор и более высоким коэффициентом массопередачи (в 10–100 раз больше, чем у прочих сорбционных материалов).

На сегодняшний день уже разработаны многочисленные каталитические системы, применяемые, главным образом, в процессах очистки выхлопных газов от NO_x, что предполагает работу в условиях высоких температур и высоких

концентраций оксидов азота. Однако процессы низкотемпературной очистки воздуха от NO_x при их содержании до $20\text{--}30 \text{ мг/м}^3$ остаются малоизученными.

Цель данной работы заключается в исследовании сорбционной активности различных промышленных адсорбентов (таких как активированные угли, активный оксид алюминия и цеолиты) по отношению к оксиду азота в одинаковых условиях (комнатная температура, 20 мг/м^3 оксида азота (II) в воздухе) для оценки вклада носителя в общую адсорбционную или каталитическую активность образца, приготовленного впоследствии на его основе.

Экспериментальная часть

Были изучены следующие промышленные сорбенты:

1. Активированные угли

АГ-3 – активированный уголь. Изготавливается из пыли каменноугольного полукокса, каменного угля и смолы грануляцией с последующей парогазовой активацией водяным паром при температуре $850\text{--}950^\circ\text{C}$. Представляет собой цилиндрические гранулы диаметром 1.5 мм. Высокая механическая прочность позволяет применять конструкции больших объемов, обеспечивая тем самым высокий ресурс работы. Благодаря развитой структуре как микро-, так и макропор, активированный уголь АГ-3 является универсальным для адсорбции различных органических

соединений из жидких и газовых сред [7].

АГ-ОВ – гранулированный активированный уголь на каменноугольной основе. Изготовлен из смеси лесохимической и каменноугольной смол в массовом отношении 30:70. Карбонизацию угля проводят во вращающейся электропечи при 450 и 750°C , активацию – в такой же печи при 900°C смесью водяного пара и углекислого газа [8].

БАУ-А – древесный дробленый уголь. Изготовлен из экологически чистого сырья (древесины березы) под воздействием водяного пара при температуре $800\text{--}950^\circ\text{C}$ с последующим дроблением. Данный сорбент имеет сильно развитую общую пористость, широкий диапазон пор и значительную величину удельной поверхности [9].

ДАК-5 – активированный древесный уголь. Изготовлен из экологически чистого сырья (древесины березы) под воздействием водяного пара при температуре $800\text{--}950^\circ\text{C}$ с последующим дроблением. Имеет сильно развитую общую пористость, широкий диапазон пор и значительную величину удельной поверхности ($700\text{--}800 \text{ м}^2$ на 1 г угля) [9].

Carbsorb-30 – активированный уголь на основе битумных углей [10].

Filtrisorb-100 – активированный уголь на основе битумных углей [11].

Технические показатели данных активированных углей представлены в табл. 1.

Таблица 1. Технические характеристики активированных углей.

| Показатели | Марка активированного угля | | | | | |
|---|----------------------------|------------|----------|---------|-------------|----------------|
| | АГ-3 | АГ-ОВ | БАУ-А | ДАК-5 | Carbsorb-30 | Filtrisorb-100 |
| Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ | | 768 | 700÷800 | 700÷800 | 1000 | 795 |
| Суммарный объем пор по воде, $\text{см}^3/\text{г}$, не менее | 0.8 | 0.8÷1.0 | 1.65÷1.8 | – | – | – |
| Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$ | 0.24÷0.28 | 0.28÷0.3 | 0.2÷0.25 | 0.3 | 0.48 | 0.3÷0.35 |
| Объем мезопор | 0.08÷0.10 | 0.217÷0.23 | 0.08÷0.1 | 0.3 | 0.2 | 0.17÷0.2 |
| Насыпная плотность, г/дм^3 , не более | 450÷480 | 270÷290 | 280÷320 | 240 | 450÷485 | 380÷395 |
| Массовая доля золы, %, не более | – | 7.92 | 14.8 | 10 | 9÷9.5 | 13.94 |
| Массовая доля влаги, % | 5.0 | 5.6 | 7.8 | 10 | 2.7÷3 | 4 |
| Массовая доля соединений железа в пересчете на Fe^{+3} , %, не более | – | 0.45 | 0.38 | – | – | – |
| Прочность при истирании, %, не менее | 75 | 73 | 85.4 | 74 | 85 | 88 |
| Статическая активность по бензолу, г/дм^3 , не менее | – | 0.065 | 38 | 0.115 | 0.121 | 0.126 |
| Динамическая активность по бензолу, г/дм^3 , не менее | 40 | 39 | 42 | 28 | 45 | 38 |
| Адсорбционная активность по йоду, %, не менее | – | 647 | 964 | 30 | 930 | 967 |
| Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г , не менее | – | 343 | 285 | 298 | 325 | 293 |

2. Оксид алюминия

Для адсорбционной и каталитической активности γ - Al_2O_3 важны такие характеристики, как кристаллическая структура, строение пор и химическая природа поверхности, которые в

значительной степени определяются различными факторами в процессе получения оксида алюминия.

Технические показатели использованных в работе марок активного оксида алюминия представлены в табл. 2 [12, 13].

Таблица 2. Технические характеристики активного оксида алюминия.

| Показатели | Марка оксида алюминия | | | | |
|---|---|---------------|-----------------|--------------|------------|
| | АОС | АОА-1 | СНГ-2 | А-64 | Sasol |
| Внешний вид | Гранулы цилиндрической формы белого цвета | | | | |
| Размер гранул, мм: | | | | | |
| Диаметр, длина, не более | 3 3÷5 | 4.0÷6.0 18 | 2÷3 | 1.5÷2 3÷7 | 1.5 2÷7 |
| Насыпная плотность, г/дм ³ | 812 | 450÷550 | 800÷1100 | 550÷650 | 500÷800 |
| Механическая прочность, не менее при истирании на раздавливание | | 65% | – 4 кг/гран. | | – 70 Н |
| Удельная поверхность, м ² /г | 100÷120 | > 200 | 170÷250 | 200 | 140÷170 |
| Влагоемкость, см ³ /г | | – | 0.30÷0.42 | | |
| Объем пор, мл/г, не менее | | | | 0.7 | 0.40 |
| Массовая доля железа, %, не более | | 0.05 | – | | |
| Массовая доля натрия, %, не более | | 0.03 | – | | |

3. Цеолиты

Цеолиты обычно представляют собой алюмосиликаты, то есть нестехиометрические соединения диоксида кремния и оксида алюминия. Если в их составе значительно содержание

оксида алюминия, то они обладают гидрофильными свойствами, а если преобладает диоксид кремния – гидрофобными.

Технические показатели исследованных цеолитов представлены в табл. 3 [14].

Таблица 3. Технические характеристики цеолитов.

| Показатели | Марка цеолита | | |
|--|---------------|----------|-----------|
| | CaA (5A) | NaA (4A) | NaX (13X) |
| Форма гранул | экструдат | | |
| Si/Al отношение | 1 | 1 | 1.2 |
| Диаметр пор, нм | 0.59 | 0.4 | 0.8 |
| Внутренняя удельная поверхность, м ² /г | 750÷800 | 750÷800 | 1030 |
| Насыпная плотность, считая на абсолютно сухое вещество, г/см ³ , не менее | 0.65 | 0.64 | 0.64 |
| Содержание цеолитной кристаллической фазы, %, не менее | – | 75 | 80 |
| Влагоемкость, мг/г, не менее | 170 | 220 | 160 |
| Механическая прочность на раздавливание (по образующей), МПа, не менее | 17.65 | 2.5 | 6.0 |

Исследование сорбционной способности носителей проводили в стеклянном реакторе, представляющим собой трубку диаметром 10 мм и высотой 150 мм с полкой для сорбента. Объем сорбента ($0.5 < d_p < 1.0$ мм), загружаемого в реактор, составлял 1.3 мл. В реактор с постоянной скоростью 15 л/ч подавали газо-воздушную смесь (ГВС), содержащую 20 мг/м³ оксида азота. Концентрацию оксида азота на входе и на выходе из реактора измеряли при помощи электрохимического газоанализатора МГЛ-19.4А. Скорость ГВС контролировали посредством газового счетчика. Относительную влаж-

ность ГВС поддерживали равной $50 \pm 2\%$ и регулировали с помощью измерителя влажности и температуры ИВТМ-7.

Испытания образцов проводили в течение 1 ч в одинаковых условиях (объемная скорость 12 000 ч⁻¹, $T = 35^\circ\text{C}$, относительная влажность ГВС $50 \pm 2\%$). По результатам испытаний проводили обработку зависимостей степени поглощения NO от времени.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1–3 представлены примеры зависимостей степени поглощения оксида азота от

времени, полученных для нескольких марок активированных углей, оксида алюминия и цеолитов. Из испытанных активированных углей наилучшие результаты получены для АГ-3 (табл.

4). Из данных, приведенных в табл. 1, трудно понять, с какими характеристиками этого угля связана его высокая адсорбционная активность, не ясны и причины падения активности.

Таблица 4. Сорбционные свойства (средняя за 1 ч степень поглощения NO) образцов активированных углей по отношению к NO.

| Показатель | Марка активированного угля | | | | | |
|---------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------------|----------------|
| | АГ-3 | АГ-ОБ | БАУ-А | ДАК-5 | Carbsorb-30 | Filtrisorb-100 |
| Сорбционная активность, % | 47.6 | 21.0 | 17.6 | 22.4 | 21.3 | 27.8 |

Образцы оксида алюминия продемонстрировали близкие результаты (табл. 5). Лидером в

этой группе является образец СНГ-2. За ним следуют образцы А-64 и АОА-1.

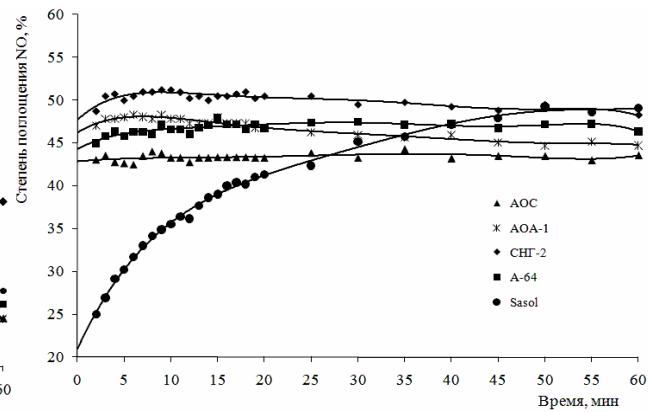
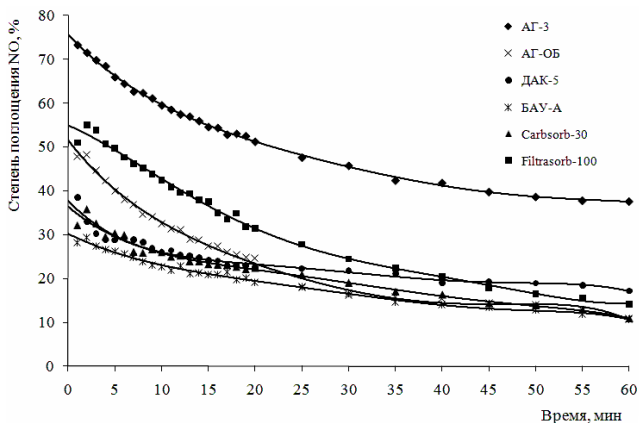


Рис. 1. Зависимость степени поглощения NO от времени сорбции активированными углями (марки углей указаны на рисунке).

Рис. 2. Зависимость степени поглощения NO образцами оксида алюминия от времени (марки оксидов алюминия указаны на рисунке).

Условия: $W = 12000 \text{ ч}^{-1}$, $[\text{NO}] = 20 \text{ мг/м}^3$, $T = 35^\circ\text{C}$, содержание влаги 20.5 г/м^3 (относительная влажность 50%).

Условия: $W = 12000 \text{ ч}^{-1}$, $[\text{NO}] = 20 \text{ мг/м}^3$, $T = 35^\circ\text{C}$, содержание влаги 20.5 г/м^3 (относительная влажность 50%).

Таблица 5. Сорбционные свойства (средняя за 1 ч степень поглощения NO) образцов оксида алюминия по отношению к NO.

| Показатель | Марка оксида алюминия | | | | |
|---------------------------|-----------------------|-------|-------|------|-------|
| | АОС | АОА-1 | СНГ-2 | А-64 | Sasol |
| Сорбционная активность, % | 43.2 | 45.8 | 49.1 | 46.5 | 42.2 |

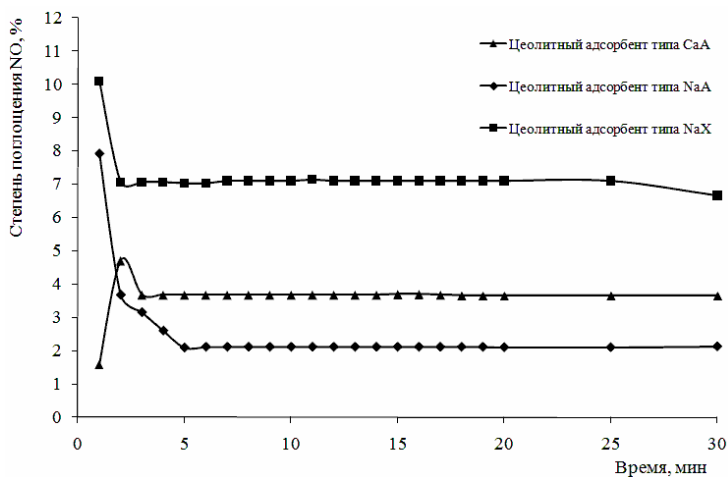


Рис. 3. Зависимость степени поглощения NO от времени сорбции на цеолитах (марки цеолитов указаны на рисунке).

Условия: $W = 12000 \text{ ч}^{-1}$, $[\text{NO}] = 20 \text{ мг/м}^3$, $T = 35^\circ\text{C}$, содержание влаги 20.5 г/м^3 (относительная влажность 50%).

Кроме того, из приведенных выше графиков видно, что в случае активированных углей и образцов оксида алюминия различается динамика сорбции. Для активированных углей характерно заметное снижение степени

поглощения оксида азота в течение времени испытания (рис. 1). В то же время образцы оксида алюминия демонстрируют практически постоянную в течение часа активность (рис. 2).

Испытанные цеолиты проявили на порядок

более низкую адсорбционную активность по сравнению с образцами оксида алюминия (рис. 3, табл. 6.). Сопоставление данных по адсорбционной активности цеолитов (табл. 6.) с их

свойствами (табл. 3.) позволяет заключить, что имеется корреляция между размером пор и сорбционной активностью. Чем больше диаметр пор, тем выше сорбционная активность.

Таблица 6. Сорбционные свойства (средняя за 30 мин степень поглощения NO) образцов цеолитов по отношению к NO.

| Показатели | Марка цеолита | | |
|---------------------------|---------------|----------|-----------|
| | CaA (5A) | NaA (4A) | NaX (13X) |
| Сорбционная активность, % | 3.5 | 2.6 | 7.0 |

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что наиболее перспективными носителями для разработки материала, способного обеспечить очистку воздуха от оксидов азота в диапазоне содержаний до 30 мг/м³, являются активированный уголь АГ-3, образцы оксида алюминия СНГ-2, А-64 и АОА-1. Цеолиты обладают очень низкой собственной

сорбционной активностью, однако это не исключает возможности их использования в качестве носителей для получения катализаторов или материалов с окислительными или восстановительными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства Москвы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Chung S.J., Pillai K. C., Moon I.S. A sustainable environmentally friendly NO_x removal process using Ag(II)/Ag(I)-mediated electrochemical oxidation // Separation & Purification Technology. 2009. V. 65. P. 156–163.
2. Остроушко А.А. Защита атмосферы от выбросов токсичных веществ: курс лекций. – Екатеринбург: Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 2007. Гл. 5. С. 30–35.
3. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник: в 3 т. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. Т. 1. Гл. 7. С. 257–263.
4. Khristova M., Mehandjiev D. Conversion of NO on a Ni-impregnated active carbon catalyst in the presence of oxygen // Carbon. 1998. V. 36. P. 1379–1385.
5. Mehandjiev D., Khristova M., Bekyarova E. Conversion of NO on Co-impregnated active carbon catalysts // Carbon. 1996. V. 34. P. 757–762.
6. Nikolov P., Khristova M., Mehandjiev D. Low-temperature NO removal over Cu-containing activated carbon // Colloids & Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. V. 295. P. 239–245.
7. Технические характеристики активированных углей марки АГ-3. URL: http://mtksorbent.ru/Tovar_id/9/Default.htm (дата обращения: 22.11.2011).
8. Технические характеристики активированных углей марки АГ-ОВ. URL: http://mtksorbent.ru/Tovar_id/13/Default.htm (дата обращения: 22.11.2011).
9. Технические характеристики активированных углей марок БАУ-А, ДАК. URL: <http://www.sorbent.ru/production/abscarbons/tree/product01.php> (дата обращения: 22.11.2011).
10. Технические характеристики активированных углей марки Carbsorb-30. URL: <http://www.inbio.ru/product/detail.php?ID=1241> (дата обращения: 22.11.2011).
11. Технические характеристики активированных углей марки Filtrasorb-100. URL: <http://www.inbio.ru/product/detail.php?ID=1095> (дата обращения: 22.11.2011).
12. Технические характеристики активного оксида алюминия марки СНГ-2. URL: <http://www.recatalys.ru/product/nosit.htm> (дата обращения: 22.11.2011).
13. Технические характеристики активного оксида алюминия марки Sasol. URL: www.sasol.com (дата обращения: 22.11.2011).
14. Технические характеристики цеолитов марок NaX, NaA, CaA. URL: http://realsorb.com/enter_rus.htm (дата обращения: 22.11.2011).