

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

*кафедра 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 - Al_2O_3 . 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 - Al_2O_3 has the highest sorption capacity (45–50%). Among the studied activated carbons only AG-3 sample proved to be competitive with samples of γ - Al_2O_3 . 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 NO_2 . 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 перерасчете 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 ($0.5 < d_r < 1.0$ 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.

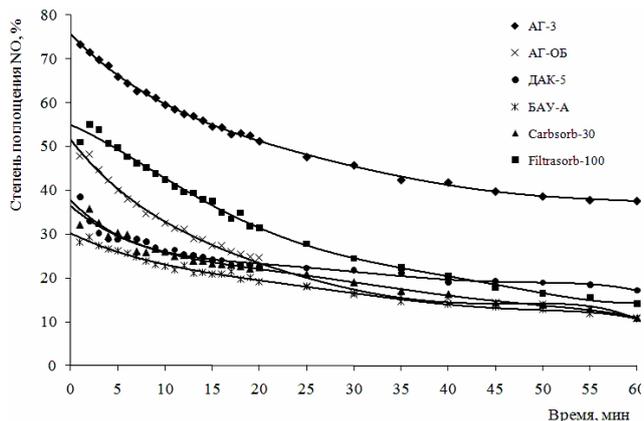


Рис. 1. Зависимость степени поглощения NO от времени сорбции активированными углями (марки углей указаны на рисунке).

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%).

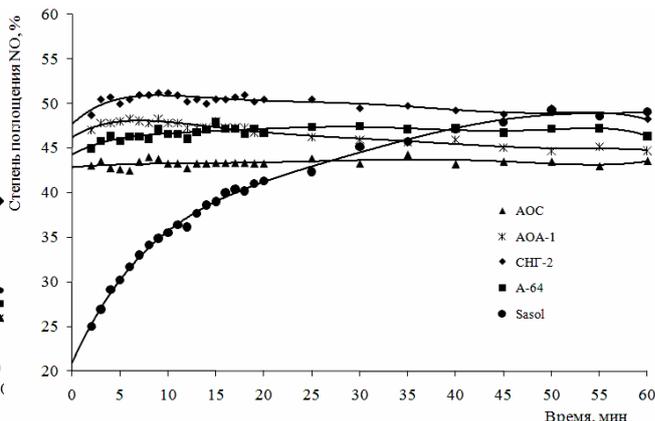


Рис. 2. Зависимость степени поглощения NO образцами оксида алюминия от времени (марки оксидов алюминия указаны на рисунке).

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%).

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

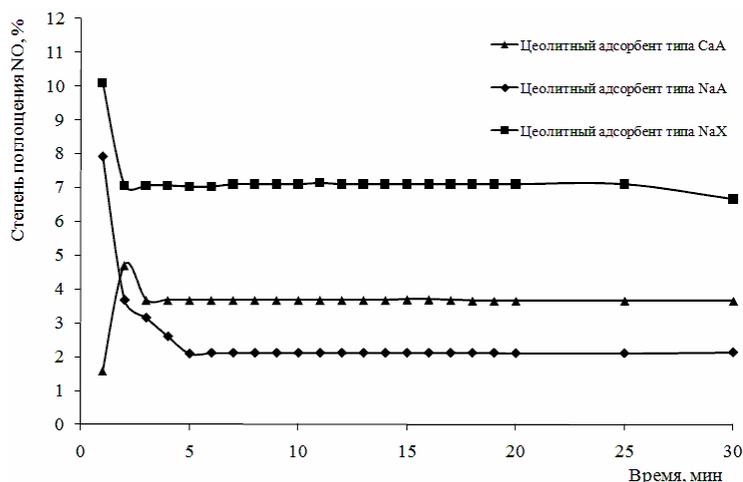


Рис. 3. Зависимость степени поглощения NO от времени сорбции на цеолитах (марки цеолитов указаны на рисунке).

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).