



УДК 661.183.2 66.081.3

Новые технологии получения активных углей из реактопластов

Мухин В.М., Зубова И.Д., Гурьянов В.В.,
Курилкин А.А., Гостев В.С.

ОАО «Электростальское Научно-Производственное Объединение «Неорганика», Электросталь

Поступила в редакцию 28.01.2009 г.

Аннотация

В работе исследованы процессы получения активных углей из полимерного сырья - текстолита и сополимера фурфурола. При этом установлено, что получаемые активные угли характеризуются высокой прочностью (88-98%) и развитым объемом (0,43-0,45 см³/г) тонких микропор. Показано, что полученные активные угли превосходят промышленные углеродные адсорбенты по сорбции низкомолекулярных газов (CO₂, SO₂) и растворителей в 2-3 раза.

Ключевые слова: реактопласты, активация, карбонизация, активный уголь, пористая структура, адсорбционная активность

In the work the processes for receiving activated carbons from such polymeric raw material as textolyte and copolymer of phurphurol are investigated. It is established that received activated carbons are characterized by high abrasion resistance (88-98%) and a developed volume of thin micropores (0,43-0,45 cm³/g). Received activated carbons is shown to better than commercial carbon adsorbents by sorption of low molecular gases (CO₂, SO₂) and solvents in 2-3 times.

Keywords: reactoplastics, carbonization, activated carbon, porous structure, adsorption activity

Введение

Изменение климата на планете, связанное с загрязнением атмосферы, в значительной мере обусловлено выбросом парниковых и других газов и паров предприятиями промышленности. При этом конкретные источники выброса углекислого газа, диоксида серы, окислов азота, углеводородов и других токсикантов, как правило, имеют большую единичную мощность от десятков тысяч до миллиона м³/ч (например, ТЭЦ или цементные заводы).

Одним из эффективных методов очистки отходящего воздуха от таких газов являются углеадсорбционные технологии. С учётом того, что аппараты адсорбционной газоочистки таких выбросов являются крупногабаритными и предполагают использование больших слоев адсорбента (1-3 м), к прочности активных углей предъявляются особые требования. С другой стороны, основные парниковые газы (CO₂, SO₂, NO_x, CH) имеют малые размеры молекул. Следовательно, применяемые углеродные адсорбенты (активные угли) должны обладать развитой структурой тонких микропор. Причем объем потребления

активных углей (АУ) для этих целей в России может достигать 1-2 тыс. тонн в год [1].

Выпускаемые в настоящее время отечественной промышленностью АУ имеют ряд недостатков для их эффективного использования в данной области адсорбционной техники (см. табл. 1) [2].

Таблица 1. Характеристика качества промышленных активных углей

| Марка АУ | Производитель | Характеристика |
|-------------|------------------------------------|--|
| типа АГ, АР | ОАО «Сорбент» (г. Пермь) | Низкая прочность Высокая зольность |
| типа БАУ | — " — | Низкая прочность Крупные микропоры |
| типа БАУ | Мелкие производители (до 50 т/год) | Тоже |
| типа СКТ | ОАО «ЭХМЗ» (г. Электросталь) | Низкая прочность Высокая зольность |
| типа АБГ | ОАО «Карбоника-Ф» (г. Красноярск) | Низкая активность Высокая зольность |

Перспективным сырьём для получения высокопрочных тонкопористых углеродных адсорбентов являются терморезактивные полимеры, в частности, фенолформальдегидные смолы и продукты их переработки (текстолит), а также сополимеры фурфурола. Причём последний, являясь продуктом переработки древесины, производился в СССР десятками тысяч тонн и его производство в нужных для решения сегодняшних задач объёмах может быть восстановлено уже через год [3].

Эксперимент, обсуждение результатов

Поэтому в качестве исходного сырья мы использовали:

- отходы производства текстолита (тканенаполненная пластмасса) ООО «Токем» (г. Кемерово);
- фурфурол, производство которого на основе различных видов растительного сырья налажено на ОАО «Биохимик» (г. Киров).

Технология получения АУ на основе отходов текстолита заключалась в карбонизации отходов (обрезки длиной 0,5-0,7 м) в печи УВП-5м со скоростью подъёма температуры 5-8 °С/мин до конечной температуры 450 °С и изотермической выдержки при конечной температуре в течение 30-40 мин с последующим охлаждением карбонизата и его дроблением до зёрен размером 0,5-2,5 мм.

Получение сферических гранул сорбента ФАС осуществляется в результате жидкостного формования сополимера фурфурола и эпоксидной смолы (2-3 %) на основе принципиально нового процесса совмещения стадий осмоления мономера, формования смеси в сферический продукт (размер 0,5-2,5 мм) и отверждения гранул. Технологическая схема получения активного угля ФАС приведена на рис. 1.

Активацию зёрен ПФТ и сферических зёрен ФАС осуществляли во вращающейся печи ЭПВ-300 смесью водяного пара и углекислого газа в соотношении 3:1 при температуре 850-900°С до обгара 40-50%, что соответствовало развитию суммарной пористости в адсорбентах на уровне 0,85-1,00 см³/г.

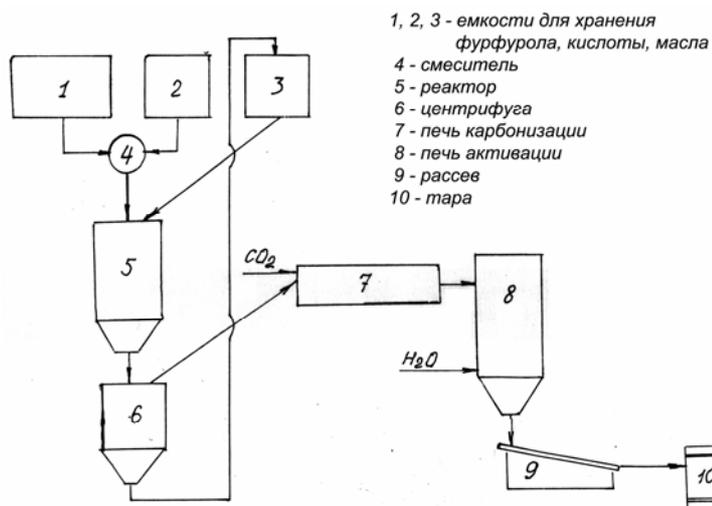


Рис.1. Технологическая схема получения активного угля ФАС

Характеристика физико-химических показателей активных углей ПФТ и ФАС в сравнении с серийными АУ приведена в табл. 2.

Таблица 2. Физико-химические показатели активных углей

| Марка АУ | Прочность | | Содержание золы, % | Объем пор, см ³ /г | |
|----------|-----------------|--------------------------------------|--------------------|-------------------------------|-----------|
| | на истирание, % | на раздавливание, кг/см ² | | общий | микро |
| ФАС | 98,4 | 7000 | < 0,5 | 0,85 | 0,45 |
| ПФТ | 88,0 | 1200 | 3,8 | 0,87 | 0,43 |
| АГ-3 | 72-75 | 200 | 12-16 | 0,80 | 0,25 |
| СКТ-3 | 70-72 | 150 | 18-20 | 0,80 | 0,37-0,40 |

Как следует из данных табл. 2, активные угли на основе реактопластов марок ФАС и ПФТ существенно превосходят серийно выпускаемые углеродные адсорбенты АГ-3 (на основе каменного угля) и СКТ-3 (на основе торфа) по своим прочностным свойствам и низкому содержанию золы при значительно большем развитии объема сорбирующих микропор.

Для выявления основной функции сорбентов в целях решения вышеназванных задач на вакуумно-адсорбционных весах Мак-Бена были измерены изотермы адсорбции паров бензола при 20 °С, из которых были рассчитаны по уравнению Дубинина-Стекля (Д-С) параметры микропор, приведенные в табл. 3.

Как следует из данных табл. 3, новые активные угли ФАС и ПФТ обладают преимущественно тонкими микропорами, о чём свидетельствует константа x_0 , характеризующая размер наиболее представленных микропор.

Таблица 3. Параметры микропор активных углей

| Марка АУ | Объем пор, см ³ /г | | Параметры микропор по уравнению Д-С | | |
|----------|-------------------------------|-------|-------------------------------------|------------|---------------|
| | суммарный | микро | W_0^o , см ³ /г | x_0 , нм | δ , нм |
| ПФТ | 0,87 | 0,43 | 0,44 | 0,45 | 0,02 |
| ФАС | 0,85 | 0,45 | 0,46 | 0,42 | 0,01 |
| АГ-3 | 0,80 | 0,25 | 0,25 | 0,62 | 0,04 |
| СКТ-3 | 0,80 | 0,38 | 0,40 | 0,48 | 0,001 |

Таким образом, исходя из результатов анализа физико-химических показателей и параметров микропористой структуры, приведённых в табл. 2 и 3, можно предполагать о хороших адсорбционных свойствах углей ФАС и ПФТ по низкомолекулярным газам и парам.

Исследование адсорбции углекислого (CO_2) и сернистого (SO_2) газов на активных углях проводили на типовой динамической адсорбционной установке [4], основным элементом которой являлась стеклянная адсорбционная колонка диаметром 25 мм и высотой 0,5 м. При изучении адсорбции CO_2 и SO_2 систему испарителя отключали и включали подачу очищенного воздуха для разбавления, а соответствующий газ дозировали из баллона.

Результаты исследования адсорбционной способности АУ по низкомолекулярным газам приведены в табл. 4.

Таблица 4. Адсорбционная активность АУ по низкомолекулярным газам

| Марка АУ | Адсорбционная активность, г/100 г | |
|----------|-----------------------------------|------------------|
| | по CO_2 | по SO_2 |
| ПФТ | 15 | 25 |
| ФАС | 12 | 21 |
| АГ-3 | 4 | 8 |
| СКТ-3 | 8 | 12 |

Примечание: концентрация $\text{SO}_2 = 0,4 \%$ об.; концентрация $\text{CO}_2 = 10 \%$ об.; температура – $20 \text{ }^\circ\text{C}$; скорость потока – 6 м/мин.

Как следует из данной таблицы, полученные активные угли имеют развитый объем тонких микропор и обладают высокой адсорбционной способностью по CO_2 и SO_2 , а также высокой прочностью, что позволяет эффективно применять их в адсорбционных аппаратах при использовании больших слоев для очистки от парниковых газов.

Не меньшую опасность для атмосферы представляют также растворители, особенно используемые в производстве вязкозных волокон (растворитель сероуглерод – CS_2) и ацетатных волокон (растворитель ацетон – $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_3$), т.к. проходящие через технологические процессы и выбрасываемые в атмосферу объёмы технологического воздуха составляют здесь миллионы $\text{м}^3/\text{сутки}$. Поэтому, получив такие высокопрочные сорбенты с высокой динамической активностью по низкомолекулярным газам, было естественным оценить их адсорбционные свойства и по низкомолекулярным растворителям CS_2 (М.в. 76,14) и $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_3$ (М.в. 58,05). В табл. 5 приведены результаты по исследованию реализуемой адсорбционной активности АУ по сероуглероду и ацетону, полученные в НИИОГАЗ (г. Дзержинск) на лабораторной установке рекуперации растворителей.

Таблица 5. Реализуемая адсорбционная активность АУ по низкомолекулярным растворителям

| Марка АУ | Адсорбционная активность, г/100 г | |
|----------|-----------------------------------|------------|
| | по сероуглероду | по ацетону |
| ФАС | 10,5 | 16,8 |
| ПФТ | 7,4 | 14,3 |
| АГ-3 | 2,6 | 5,9 |
| СКТ-3 | 4,0 | 7,3 |

Примечание: $C_{\text{CS}_2} = 1 \text{ г/м}^3$; $C_{\text{CH}_3\text{--CO--CH}_3} = 10 \text{ г/м}^3$; $\varphi_{\text{возд}} = 70 \%$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Как видно из данных табл. 5, активные угли на основе реактопластов ФАС и ПФТ имеют реализуемую адсорбционную емкость по ацетону и сероуглероду в 2,0-2,5 раза выше, чем у выпускаемых в настоящее время сорбентов.

Заключение

Разработаны две новые технологии получения высокопрочных активных углей из отходов реактопластов, имеющих низкую зольность и развитый объем тонких (0,44-0,46 нм) микропор, причём новые активные угли показали высокую адсорбционную способность по низкомолекулярным парниковым газам CO₂ и SO₂ и большую реализуемую адсорбционную емкость при рекуперации низкомолекулярных растворителей CS₂ и ацетону.

Высокие эксплуатационные свойства углей ФАС и ПФТ, прежде всего высокая чистота (содержание золы 0,5-3,0 %) и сверхвысокая прочность (у ФАС до 7 т/см²) позволит создать технологический прорыв в ряде новых областей техники (производство суперконденсаторов, особо чистых веществ, ядерных технологиях и переработке жидких радиоактивных отходов), а также здравоохранении и медицинской технике.

Скорейшая реализация в промышленных масштабах разработанных технологий позволит решить актуальные задачи защиты атмосферы от вредных выбросов и обеспечит благоприятную окружающую среду во многих промышленных регионах России.

Список литературы

1. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. Под общ. ред. А.В.Тарасова. М.: Металлургия. 2000. С.103-144.
2. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Каталог/Под общ. ред. В.М.Мухина. М.: Издательский дом «Руда и металлы». 2003. С. 18-128.
3. Оробченко Е.В., Прянишникова Н.Ю. Фурановые смолы. Киев: Гостехиздат УССР. 1963. 168 с.
4. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1984. С.171.

Мухин Виктор Михайлович – д.т.н., проф., начальник лаборатории активных углей в ОАО «ЭНПО «Неорганика»

Зубова Инна Дмитриевна – к.х.н., вед. научный сотрудник в ОАО «ЭНПО «Неорганика»

Гурьянов Василий Васильевич - д.х.н., ведущий научный сотрудник ОАО «ЭНПО «Неорганика»

Курилкин Александр Александрович – мл. научный сотрудник ОАО «ЭНПО «Неорганика»

Гостев Валерий Семёнович – к.х.н., генеральный директор ОАО «МедЭко», Нижний Новгород

Mukhin Victor M. – doctor of science, prof., chief of laboratory of active carbons PC “ENPO” Neorganika”, e-mail: neorg.el@mail.ru

Zubova Inna D. – Ph.D., senior scientific researcher PC “ENPO” Neorganika”

Gur'yanov Vasilii V. - doctor of science, senior scientific researcher PC “ENPO” Neorganika”

Kurilkin Alexandr A. – junior scientific researcher PC “ENPO” Neorganika”

Gostev Valery S. – General Manager of JSC “MedEco”, CTS, Nizhny Novgorod, e-mail: office@med-eko.ru