

УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ

на основе отечественных углей для экологических целей*



М. С. Карасева, аспирант

Институт горючих ископаемых – научно-технический центр по комплексной переработке твердых горючих ископаемых

Резко возросшее в последние годы техногенное загрязнение окружающей среды требует незамедлительного решения вопросов по повышению экологической безопасности промышленных предприятий. Существенный прогресс в этом направлении может быть достигнут за счет применения адсорбционных технологий, эффективность которых определяется, прежде всего, выбором сорбентов. Среди сорбентов наибольшее значение имеют углеродные сорбенты (активные угли). Их основным преимуществом является высокая очистка от примесей различной природы, устойчивость к высоким температурам, механическому истиранию, окислению, способность к многократной регенерации (реактивации).

Рост потребления углеродных сорбентов (прежде всего – для природоохранных технологий) в последние годы в развитых странах составил более 5 % в год. В то же время ассортимент выпускаемых в России активных углей (АУ) относительно узок, что объясняется многостадийностью, энергоемкостью и экологической небезопасностью традиционных технологий их получения.

Актуальность задачи расширения работ по созданию и внедрению в промышленность новых марок АУ для очистки биосферы подтверждается анализом рынка в зарубежных странах. Так, в США, где адсорбционная очистка получила наибольшее распространение, производится до 70 марок АУ из которых 75 % предназначены для адсорбции из жидкой фазы. Сырьем для их производства служат битуминозные, бурые угли, древесина, скорлупа орехов. Во Франции и Японии также производится широкий ассортимент АУ для очистки водного и воздушного бассейнов. Наиболее представительная сырьевая база – сырье растительного происхождения, главным образом скорлупа кокоса и фруктовые косточки. В Голландии основное сырье –

торф; в Германии – древесина, бурый уголь, скорлупа кокоса, фруктовые косточки; в Бельгии – каменный уголь; в России – каменный, бурый уголь, древесина, торф (см. рисунок).

Кроме ограниченного марочного состава, отечественный рынок АУ имеет огромный дефицит и по их количеству, что объясняется сложностью технологического процесса изготовления гранулированных углей на основе каменноугольного сырья и смоляных связующих, применяемых в настоящее время на большинстве заводов (например, марки АГ-3, АГ-5 и др.). Технологический процесс изготовления гранулированных углей многостадийен и требует применения дорогостоящего оборудования: шаровых мельниц для тонкого помола, специально оборудованных для зимнего периода смолохранилищ, смесителей для образования однородных паст и специальных шнековых пресов. Поэтому создание новых технологий, позволяющих получать конкурентоспособные углеродные сорбенты для экологических целей, является

приоритетной научно-практической задачей.

В лаборатории адсорбентов Федерального государственного унитарного предприятия «Институт горючих ископаемых – научно-технический центр по комплексной перера-



ботке твердых горючих ископаемых» (ФГУП ИГИ) разработаны технологии и оптимальные условия переработки отечественных углей, древесных и сельскохозяйственных отходов в углеродные сорбенты (УС) различного назначения.

Углеродные носители для катализаторов разложения высокотоксичных соединений

Загрязнение окружающей среды высокотоксичными газовыми выбросами – одна из важнейших проблем

*Статья подготовлена на основе научной работы – победителя XV конкурса научно-технических разработок среди молодежи «ТЭК-2006».

современности. Актуальным направлением в решении этой проблемы становится разложение токсичных соединений на гетерогенных катализаторах на основе углеродных носителей.

Углеродные носители (УН) обладают рядом преимуществ перед остальными (оксидными, минеральными, синтетическими) носителями, а именно: устойчивостью в агрессивных средах; возможностью широкого варьирования параметров пористой структуры, количественного и качественного состава минеральной части, формы и размера гранул (частиц); способностью к регенерации без значительной потери активности (адсорбционной емкости) и к утилизации с извлечением ценных компонентов. УН могут быть получены из доступного природного сырья – ископаемых углей (бурого, каменного, антрацита) и древесины.

Разработана технология и оптимальные условия переработки исходного сырья в гранулированные и дробленые УН методом карбонизации в среде продуктов пиролиза и активации водяным паром. Благодаря наличию в УН микро- и мезопор для формирования активных наноразмерных кластеров металла и устойчивости УН в агрессивных средах становится возможным создание катализаторов, эффективных в процессах разложения высокотоксичных соединений. К таким процессам относятся каталитическое гидродехлорирование (ГДХ), которое является перспективным способом переработки промышленных хлорсодержащих отходов, и прямое каталитическое разложение сероводорода, решающее важную экологическую проблему нейтрализации токсичных выбросов на производствах, связанных с добычей, потреблением и переработкой природных энергоносителей.

На основе УН получены железо-, магний- и палладийсодержащие катализаторы традиционным методом пропитки растворами соединений металлов с последующим их разложением при конвективном нагреве и под воздействием СВЧ излучения

($v = 2,45$ ГГц) на оригинальной СВЧ установке в лаборатории каталитических нанотехнологий ИНХС РАН. Метод СВЧ излучения способствует формированию в порах носителя каталитически активных наноразмерных кластерных центров.

Полученные катализаторы испытывали в многофазном гидродехлорировании м-дихлорбензола по реакции $C_6H_4Cl_2 + H_2 + 2NaOH \rightarrow C_6H_6 + 2NaCl + 2H_2O$. Выбор м-дихлорбензола в качестве модели обусловлен близостью его химических свойств к свойствам полихлорбифенилов. Проведение реакции в многофазной системе, в присутствии водной щелочи целесообразно ввиду того, что хлористый водород является сильным каталитическим ядом для

быть регенерируемы, в то время как отработанные в процессе каталитического сжигания катализаторы регенерации не подлежат. Энергоемкость процесса ГДХ низкая (процесс происходит при температуре 100 – 200 °С), по сравнению с плазмохимическим методом (более 3000 °С) и методом сжигания (1500 °С). В отличие от методов термического и каталитического дегидрохлорирования, субстратами процесса ГДХ могут быть хлорбензолы и хлорбинефилы, которые составляют большую часть промышленных отходов.

Процесс ГДХ проводился в одинаковых условиях (температура – 100 °С, давление – 1 МПа, время реакции – 60 мин). В табл. 1 представлены результаты испытаний катализаторов.

Таблица 1. Результаты испытания катализаторов в процессе ГДХ м-дихлорбензола

Катализатор	Фракция, мм	Конверсия м-ДХБ, %	Конверсия ХБ, %	Активность катализатора, г/ч	
				в расчете на 1 г катализатора	в расчете на 1 г Pd
5 % Pd/сибунит	0,63–1,25	10,17	30,10	1,51	30,25
3 % Pd/сибунит	0,63–1,25	10,48	39,00	1,56	51,95
6 % Pd/СНК-О	0,5–1,5	2,88	35,54	4,29	71,50
3 % Pd, 3 % Fe/СНК-О	0,5–1,5	2,76	46,57	4,11	205,50
1 % Pd / сибунит	0,16–0,25	21,02	44,48	3,13	312,77
5 % Fe, 2 % Mg, 1 % Pd/ДНР	0,5–1,5	2,29	56,44	4,13	413,00
5 % Fe, 2 % Mg, 1 % Pd/СНК-О	0,5–1,5	3,91	52,97	5,63	563,00
5 % Fe, 2 % Mg, 1 % Pd/ДДА	0,5–1,5	5,36	40,54	9,62	961,54

Примечания. СНК-О – обеззолненный сферический носитель на основе газового угля марки Г2; ДНР – дробленый носитель на основе газового угля марки Г2; ДДА – дробленый древесный активированный уголь.

палладия; способствует растворению палладия и частичному переходу его в раствор в виде неактивных производных двухвалентного палладия; вызывает быструю коррозию аппаратуры. Перевод хлороводорода в инертный хлорид натрия снимает указанные трудности.

Каталитическое ГДХ – наиболее перспективный метод переработки хлорорганических отходов. В отличие от широко используемого в промышленности метода термического сжигания, в процессах ГДХ исключается образование высокотоксичных соединений (хлор, фосген, диоксины), так как реакция протекает в закрытой системе с замкнутой циркуляцией водорода. Катализаторы, используемые в процессах ГДХ, могут

Из представленных в табл. 1 данных видно, что разработанные катализаторы по активности превосходят применяемый в промышленности дополнительно измельченный катализатор на основе сибунита (производитель – ЗАО «Калан»).

Не менее важной проблемой является очистка кислых газов в процессах добычи и переработки нефти и природного газа от сероводорода. Существующий метод разложения H_2S (Клаус-процесс) не обеспечивают 100 %-ной конверсии H_2S в серу и, как правило, 0,5–2 % H_2S выделяется с отходящими газами, а очистка щелочными растворами, помимо высокой стоимости, ставит новые задачи по утилизации используемых реагентов. Один из перспективных методов

исчерпывающей очистки газов от H_2S – прямое окислительное разложение на ряде металлосодержащих катализаторов. Углеродные катализаторы более эффективны в данном процессе, чем системы, использующие молекулярные сита, оксиды металлов либо драгметаллы.

Для прямого окислительного разложения сероводорода по уравнению $H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow S + H_2O$ использовали сферический УН на основе газового угля. Результаты исследований представлены в табл. 2.

патент, создается опытно-промышленная установка для каталитического разложения сероводорода, наработана партия катализатора для испытаний непосредственно на газовом месторождении.

Адсорбенты для отбензинивания углеводородных фракций C_3-C_7

Полученные в лаборатории адсорбенты на основе бурого и газового углей обладают развитой микропористой структурой (диаметр пор менее 2 нм), что позволяет исполь-

зовать их в качестве молекулярных сит для извлечения из газовых сред углеводородов бензиновых фракций (УБФ) C_3-C_7 . Большие объемы УБФ теряются: при добыче природного газа и попутных газов нефтяных месторождений; с отходящими газами нефтеперерабатывающих предприятий; при загрузке/разгрузке углеводородного сырья в транспортные терминалы; заправке автомобилей; хранении углеводородного сырья; испарении УБФ из систем питания двигателей (карбюраторы, бензобаки).

Актуальность данного направления обусловлена не только экономическим эффектом (по оценкам специалистов, только за счет этого можно получить до 20 % экономии топливно-энергетических ресурсов), но и экологическим эффектом от снижения загрязнения окружающей среды нефтепродуктами.

В табл. 3 приведены параметры пористой структуры дробленого бурогоугольного сорбента (образец № 1) и сферического сорбента из газового угля (образец № 2). Образцы испытаны в поглощении н-гептана из модельной смеси с метаном. Установлено, что оба сорбента обладают одинаково высокой адсорбционной емкостью по гептану, но по технологическим параметрам (скорость адсорбции и степень десорбции) некоторые преимущества имеет сферический сорбент на основе газового угля. Испытания на пилотной адсорбционной установке ВНИИГАЗа в условиях, приближенных к параметрам работы промышленных установок очистки природного газа, показали, что образец № 2 характеризуется почти в 3 раза более высокой адсорбционной емкостью по парам н-гептана (по массе), чем взятый для сравнения импортный силикагель КС-Трокенперлен-Н. Его динамическая адсорбционная емкость достигает 21,4 г н-гептана в расчете на 1 г сорбента.

Углеродные сорбенты для сбора нефти и нефтепродуктов

По оценкам специалистов, от 5 до 15 млн т нефти попадает ежегодно в воду в результате аварий танкеров, аварий при добыче нефти в шельфовых зонах, из-за слива балластных и мочных вод, при авариях подводных и наземных нефтепроводов.

Таблица 2. Результаты испытаний катализаторов в разложении сероводорода

Номер образца	Состав катализатора, способ получения	Показатели работы катализатора		
		Объем пропущенного газа, см ³ /г	Объем пропущенного H_2S , см ³ /г	Сероемкость, г/г
1	Углеродный носитель	4000	20,0	0,03
2	2 % Fe/УН, термообработка	97500	487,5	0,70
3	2 % Fe/УН, СВЧ (350 °С, 15 мин)	121800	609,0	0,87
4*	2 % Fe/УН, СВЧ (350 °С, 15 мин)	45000	225,0	0,32

Условия проведения эксперимента. Модельная смесь: 0,5% H_2S , 0,8 % кислорода воздуха, остальное – метан; скорость газового потока 5000 ч⁻¹; температура процесса – 150 °С; * – комнатная. Оценка активности и сероемкости катализатора проводилась при 100%-ной конверсии сероводорода до проскока.

Как видно из результатов эксперимента (см. табл. 2), исходный УН сам по себе обладает связывающей сероводород функцией за счет сорбции H_2S пористым объемом носителя и каталитически разлагает сероводород благодаря соединениям Fe и других металлов, входящих в состав золы высокоминерализованного носителя. Полученные железосодержащие катализаторы демонстрируют рекордную активность в селективном окислении сероводорода в серу. Исчерпывающее превращение сероводорода наблюдается при комнатной температуре и фиктивном времени контакта не более 1,5 с.

В результате создан принципиально новый катализатор, обеспечивающий полное адсорбционно-каталитическое извлечение H_2S , присутствующего в газе, в том числе в повышенной (0,5 % и более) концентрации, при низких температурах процесса и с возможностью многократной регенерации катализатора без значительной потери активности. В настоящее время подана заявка на

Полученные в лаборатории адсорбенты на основе бурого и газового углей обладают развитой микропористой структурой (диаметр пор менее 2 нм), что позволяет использовать их в качестве молекулярных сит для извлечения из газовых сред углеводородов бензиновых фракций (УБФ) C_3-C_7 . Большие объемы УБФ теряются: при добыче природного газа и попутных газов нефтяных месторождений; с отходящими газами нефтеперерабатывающих предприятий; при загрузке/разгрузке углеводородного сырья в транспортные терминалы; заправке автомобилей; хранении углеводородного сырья; испарении УБФ из систем питания двигателей (карбюраторы, бензобаки).

Актуальность данного направления обусловлена не только экономическим

Таблица 3. Параметры пористой структуры образцов

Номер образца	Объемы пор по бензолу, см ³ /г			Удельная поверхность, м ² /г		W_s по C_7 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм
	V	W_s	$V_{ма}$	по БЭТ	мезопор			
1	1,00	0,84	0,16	830	390	0,84	21,1	0,56
2	1,39	0,69	0,70	1000	360	0,72	18,5	0,76

Обозначения: V_{Σ} – суммарный объем пор; W_s – предельный объем сорбционного пространства; $V_{ма}$ – объем макропор; E_0 – характеристическая энергия адсорбции; x_0 – эффективный размер пор.

Особенно актуальна эта проблема в России – по данным МЧС РФ в год происходит от 20 до 30 тыс. больших и малых аварий, связанных с попаданием нефтепродуктов в гидросферу.

Для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов в мире разрабатывается большое количество сорбентов, которые подразделяются на неорганические, синтетические, а также природные органические или органоминеральные. Особую группу средств защиты водных поверхностей и грунта от нефти и нефтепродуктов составляют загустители и биопрепараты (отечественные разработки – «дизойл» (Институт ГосНИИ-синтезбелок), компания STW; биопрепарат компании «Экорос-центр»; «лидиойл» (Челябинский государственный технологический университет); зарубежные – «rigidoil» (британская фирма BP Chemicals)). Несмотря на высокую эффективность, эти препараты находят весьма ограниченное применение из-за жестких требований к условиям работы и предельно высоких цен.

Неорганические сорбенты (глины, диатомитовые породы, песок, цеолиты, туфы, пемза и др.) при низкой стоимости и возможности крупнотоннажного производства имеют недостатки, ограничивающие их применение: низкая нефтеемкость, неспособность удержать легкие нефтяные фракции, высокий удельный вес, вследствие чего они тонут вместе с нефтью (например, сорбент из вермикулита, предложенный санкт-петербургским Институтом озероведения).

Синтетические сорбенты, получившие распространение в США, Японии, странах ЕЭС, производятся из полипропиленовых волокон в виде нетканых рулонных материалов, полиуретана в виде гранул, губок и т. д. При достаточно высокой эффективности они имеют высокую стоимость и опасны экологически, так как их утилизация путем сжигания или медленного разложения приводит к образованию высокотоксич-

ных хлорорганических соединений.

Природные органические и органоминеральные сорбенты, производимые из ископаемых углей, отходов деревопереработки, сельскохозяйственных отходов, шерсти, макулатуры, модифицированного торфа и т. п. представляют собой наиболее перспективный класс нефтяных сорбентов, разрабатываемых и производимых в России и за рубежом. Сорбенты различаются по нефтеемкости и стоимости, которые зависят, в основном, от стоимости исходного сырья и используемой технологии его переработки. Основным критерием конкурентоспособности является сочетание высокой нефтеемкости и низкой стоимости, что позволяет исключить энергоемкую и дорогостоящую регенерацию. В настоящее время ни один из имеющихся на рынке сорбентов не удовлетворяет этому критерию в полной мере – эффективные сорбенты дороги и требуют регенерации, дешевые и доступные – неэффективны.

Лабораторией адсорбентов ФГУП ИГИ созданы и предлагаются к реализации нефтяные сорбенты (НС), предназначенные для сбора и удаления нефти и нефтепродуктов с водных и твердых поверхностей**. В качестве сырья для их производства

используются: бурый уголь, неликвидная древесина и постоянно пополняемые промышленные отходы деревообработки (кора, стружка, опилки, обрезь и т. п.). Преимуществами предлагаемой упрощенной технологии получения НС являются одностадийность, низкая энерго- и ресурсозатратность, компактность оборудования, неограниченные запасы сырья, требующего квалифицированной утилизации. Технология получения сорбента характеризуется рядом новых нетривиальных приемов, обеспечивающих уникальный комплекс свойств получаемого материала. Разработанная технология обеспечивает получение НС с высокими потребительскими свойствами при себестоимости производства значительно меньшей, чем себестоимость получения других известных сорбентов аналогичного назначения. Полученные НС характеризуются благоприятным сочетанием высокой нефтеемкости и низкой стоимости, что делает их конкурентоспособными в сравнении с отечественными и зарубежными аналогами. В табл. 4 приведены сравнительные характеристики предлагаемых сорбентов (выделены цветом) и аналогов.

Заложенный в основу технологии способ получения сорбента

Таблица 4. Сравнительные технико-экономические характеристики НС

Марка, страна	Сырье	Насыпная плотность, г/см ³	Нефтеемкость, кг/кг	Цена 1 кг, руб.	Эффективность, кг/руб.
Питсорб, Канада	Торф	0,16	4,0	210	0,019
Турбоджет, Франция	Торф	0,11	6,0	174	0,034
Pulsorb Pax, Бельгия	Уголь	0,32	3,5	63	0,056
Шаргсорб, Канада	Торф	0,14	6,0	210	0,028
ASSW, Япония	С/х отходы	0,12	4,5	288	0,016
RIPOTIN, Финляндия	Торф	0,10	6,0	132	0,045
SOKEROL, Австрия	С/х отходы	0,15	2,0	90	0,022
Белнефлесорб, Беларусь	Торф	0,14	4,0	75	0,053
БЛУ-М, Россия	Древесина	0,12	5,0	105	0,048
БТК, Россия	Торф	0,06	11,0	210	0,052
Сорбойл, Россия	Торф	0,25	4,6	75	0,061
СТРГ, Россия	Графит	0,003	40,0	600	0,067
УСВР, Россия	Графит	0,002	20,0	450	0,044
НС1, Россия ФГУ ИГИ	Бурый уголь	0,12	8,0	87	0,092
НС2, Россия ФГУ ИГИ	Отходы д/о	0,20	4,6	66	0,07

** Передерий М. А. Проблемы, способы и средства защиты окружающей среды от загрязнений нефтью и нефтепродуктами: Сб. трудов научн.-техн. конф. – М., 1995.

позволяет устранить недостатки конкурирующих продуктов аналогичного назначения и получить дешевый, простой в применении и утилизации экологически чистый материал, обладающий повышенными водоотталкивающими и олеофильными свойствами, высокой поглотительной способностью по отношению к нефти и нефтепродуктам, работающий в широком интервале температур, включая отрицательные. Повышение экономической эффективности

процесса обеспечивается дешевизной сырья, высоким выходом целевого продукта и возможностью одновременного получения ценного побочного продукта, что приводит к снижению затрат на производство и делает целесообразным однократное использование сорбента без регенерации. Отработанный сорбент может быть утилизирован путем сжигания в любом теплоэнергетическом оборудовании без извлечения или с предварительным извлечением нефти методом

отжима или использован для производства высококалорийных топливных брикетов.

Использование для экологических целей углеродных адсорбентов на основе отечественных углей продиктовано доступностью сырья для их производства, невысокой стоимостью, устойчивостью к агрессивным средам, регенерируемостью, низким расходом в процессе, универсальностью, позволяющей применять УС в любом адсорбционном процессе.