

УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ИЗ БУРОГО УГЛЯ КАНСКО-АЧИНСКОГО БАСЕЙНА

Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю.,
Рудковский А.В., Степанов С.Г.*, Морозов А.Б.*
*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Филиал ЗАО "Карбоника-Ф", Красноярск

Одним из направлений нетопливного использования углей является их переработка в сорбционные материалы для очистки промышленных сточных вод от различного рода примесей неорганического и органического происхождения. Так, бурые угли, подвергнутые термическому воздействию, обладают развитой пористой структурой, в которой представлены поры всех размеров – от микропор до видимых крупных пор. К наиболее перспективным источникам бурых углей как сырья для производства углеродных адсорбентов следует отнести Канско-Ачинский бассейн ввиду следующих причин: угли отличаются низкой зольностью (2-10%), низким содержанием серы (0,2-1,2%) и низкой себестоимостью, так как их добыча является крупнотоннажным производством и ведется открытым способом на разрезах большой единичной мощности.

Задачей настоящей работы является сопоставление двух способов термической обработки бурого угля с целью получения углеродных адсорбентов. Использовали бурый уголь Бородинского месторождения Канско-Ачинского бассейна со следующими характеристиками (%): W^r – 11,2; A^d – 6,3; C^{daf} – 72,4; H^{daf} – 4,8; N^{daf} – 0,8; S_t^d – 0,2.

Углеродные адсорбенты получали следующими способами: 1) в пилотной установке кипящего слоя в ИХХТ СО РАН с загрузкой до 13-15 кг исходного сырья в пересчете на сухое сырье (температура процесса 750°C, концентрация водяного пара 30 об.%, концентрация кислорода в парогазовой смеси 4,5 об.%, продолжительность пребывания частиц угля в реакторе 15 мин.); 2) в реакторе со стационарным слоем в филиале ЗАО "Карбоника-Ф" с удельным расходом угля 350-390 кг·м⁻²·ч⁻¹ (обращенное дутье, температура в верхней зоне реактора – 800-900°C, в нижней зоне – 600-800°C, расход воздуха – 300-350 м·ч⁻¹, расход водяного пара 70-80 кг·м⁻²·ч⁻¹).

Показано, что, несмотря на различные технологии получения, углеродные адсорбенты имеют близкие физико-химические и адсорбционные свойства: удельная поверхность 485-560 м²/г; суммарный объем пор 0,49-0,51 см³/г, в то числе: объем микропор 0,09-0,13 см³/г, мезопор 0,33-0,38 см³/г; адсорбционная емкость по йоду 46-48%. Приведены изотермы адсорбции азота на вышеуказанных адсорбентах, полученные методом объемной адсорбции паров азота в вакуумной адсорбционной установке при температуре жидкого азота – изотермы адсорбции азота относятся ко II типу по классификации БЭТ. Прочность на истирание углеродного адсорбента, полученного в реакторе кипящего слоя несколько выше, чем у адсорбента, полученного в реакторе со стационарным слоем – 68 и 53% соответственно.

Углеродные адсорбенты показали высокую эффективность в процессах очистки водных сред от ряда

органических соединений в широком интервале концентраций (мг/л): фенолов 20-5600, нефтепродуктов 80-1030, поверхностно-активных веществ (анионных и катионных) 50-130, летучих алифатических кислот 765-6000.

Следует отметить, что адсорбенты, полученные по технологии ЗАО "Карбоника-Ф", являются промышленным продуктом, имеющим своего потребителя. Ввиду низкой себестоимости и недостаточной высокой механической прочности вышеуказанные углеродные адсорбенты рекомендовано использовать однократно, а отработанные адсорбенты сжигать в энергетических установках в качестве высококалорийного обогороженного топлива.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Na₂S НА ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Na₂O-P₂O₅-Na₂S

Зарецкая Г.Н.
*Сахалинский Государственный Университет,
Южно-Сахалинск*

В последнее время в связи с поиском стеклообразных систем с различными видами носителей тока большое внимание уделяется созданию стеклообразных композиций, содержащих серу. Предполагается, что стекла таких систем будут обладать повышенной электропроводностью и высокой химической стойкостью к сере и её соединениям.

Для проверки высказанных предположений были изучены стеклообразование и физико-химические свойства систем Na₂O-P₂O₅-Na₂S. Синтез проводился путем стадийного нагрева до 900°C в среде аргона. В качестве сырьевых материалов использовались Na₂S·10H₂O, NaPO₃ марки «хч» и «чда».

Стекла с низким содержанием Na₂S прозрачные, бесцветные. С увеличением содержания сульфида они приобретают все более интенсивную голубую окраску. Ранее, при исследовании голубых боратных стекол, на основании изучения спектров оптического поглощения и спектров комбинационного рассеяния было показано присутствие частиц S₃⁻ и S₂⁻. В бесцветных стеклах возможно присутствие циклических молекул S₈ и поли-сульфидных ионов S_x²⁻ [x = 3÷5].

В результате химического анализа обнаружено, что максимальная концентрация Na₂S в продуктах синтеза не превышает 4мол.% независимо от количества сульфида, введенного в шихту.

Кристаллизационная способность стекол исследовалась методом принудительной кристаллизации в интервале температур 200°C-900°C. С повышением концентрации Na₂S кристаллизационная способность стекол увеличивается из-за упорядочения элементов симметрии структурных мотивов в каркасе стекла.

Измерение плотности стекол проводилось методом гидростатического взвешивания образца в толуоле. С увеличением концентрации Na₂S плотность стекол повышается. Значения плотности лежат в интервале 2.421-2.614г/см³.

Увеличение плотности, по-видимому, связано с разрывом цепи (PO₄)_n в структуре стекла. На это ука-

зывает и смещение полосы поглощения 1280см^{-1} в ИК-спектрах серосодержащих стекол до 1240см^{-1} и появление полосы 900см^{-1} .

Испытание на микротвердость как метод, чувствительный к изменению структуры и свойств материала, проводилось путем вдавливания алмазной пирамиды Виккерса. В исследуемых стеклах с увеличением содержания сульфида наблюдался рост микротвердости.

Измерение коэффициента линейного термического расширения / КЛТР/ проводилось на dilatометре ДКВ-4А. Температура начала размягчения / T_g / определялась по излому на графике изменения относительного удлинения образца от температуры, соответствующему переходу стекла из твердого в высоковязкое состояние. T_g колеблется в интервале $250\text{--}300^\circ\text{C}$. Воспроизводимость значений КЛТР в интервале $25^\circ\text{C} \text{--} 300^\circ\text{C}$ составляет 3×10^{-7} град $^{-1}$, а температуры стеклования $\pm 3^\circ\text{C}$.

КЛТР таких металлов как алюминий, олово, некоторых сплавов меди в указанном интервале температур согласуются с полученными данными, что позволяет применять данные стекла как легкоплавкие припоечные материалы.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Привалова Н.М., Двадненко М.В., Шабанов А.Н..
Кубанский государственный технологический университет

Анализ экологической ситуации на данный момент показывает, что важнейшими проблемами на планете являются смог и выбросы, способствующие образованию кислотных дождей, обусловленных содержанием в атмосфере SO_2 , NO_x , CO . Глобальную экологическую проблему представляет собой парниковый эффект, являющийся причиной общего потепления на планете. Газы, обуславливающие парниковый эффект, такие, как CO_2 , CH_4 , NO_x , хлор- и фто-

руглеводороды, стабильны; они диффундируют и накапливаются в атмосфере. В соответствии с моделью системы управления окружающей средой важным экологическим аспектом является нормализация качества атмосферного воздуха.

Приоритет в экологическом катализе в 90-х годах отдан получению и модификации полиметаллических композиций для удаления из промышленных и транспортных газовых выбросов NO_x и летучих органических соединений. Следует отметить, что особое значение приобретает очистка дизельных выбросов. Создаваемые катализаторы должны обеспечивать не только удаление конкретных экологически вредных компонентов из газового потока, но и превращение их в экологически чистые соединения: O_2 , N_2 , водяной пар и CO_2 . В то же время необходимо, чтобы они были химически стабильными в реальных рабочих условиях, устойчивыми по отношению к каталитическим ядам и не представляли потенциальной опасности для окружающей среды. Существует два каталитических способа удаления NO_x из газовых выбросов: разложение на O_2 и N_2 и селективное восстановление. Большинство разработок каталитических систем для селективного восстановления оксидов азота базируется на использовании благородных металлов и оксидов неблагородных металлов. Однако при использовании уже известных катализаторов процесса восстановления возникает несколько проблем. Практический интерес для процессов технического и экологического катализа представляют соединения ABO_3 со структурой перовскита типа CaTiO_3 .

Восстановление оксида азота(II) проводили на установке проточного типа при объемной скорости 2000ч^{-1} . Объем катализатора составлял $1,5\text{ см}^3$. Исходная газовая смесь имела состав (об%): $\text{NO} - 0.16$, $\text{NH}_3 - 11$, $\text{O}_2 - 12.6$, $\text{N}_2 - 75.24$. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом. Процесс восстановления оксида азота (II) на перовскитах осуществлялся по реакции: $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 = 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1. Конверсия α NO_x на перовскитах ряда LnAlO_3 ($\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd, Sm}$)

Катализатор	Значение α , % при температуре 450°C
LaAlO_3	37
PrAlO_3	41
NdAlO_3	45
SmAlO_3	52

Анализ данных, представленных в таблице 1 показал, что на каталитическую активность перовскитов значительное влияние оказывает варьирование металла из семейства лантаноидов. Из исследованных перовскитов ряда LnAlO_3 (где $\text{Ln} - \text{La, Pr, Nd, Sm}$) наибольшей активностью обладал SmAlO_3 . Установлено, что активным центром, который определяет каталитическую активность перовскита и его термостабильность, является не только ион переходного металла. Перовскиты - нестехиометрические соединения с различным содержанием кислорода, поэтому такими дополнительными центрами могут быть вакансии по кислороду, образующиеся в результате искажения идеальной кубической структуры типа CaTiO_3 . На-

пример, в перовскитах с лантаноидами в позиции катиона А искажения уменьшаются от гадолиния до лантана в любом ряду с постоянным радиусом иона переходного металла.

Полученные результаты исследования делают актуальной возможность использования перовскитов в качестве катализаторов процесса селективного восстановления оксида азота.