

УДК 541.183.

Поступила 28.03.2014

А. С. ПАНАСЮГИН, БНТУ, В. А. ЛОМОНОСОВ, БГУ, О. Л. СМОРЫГО, ГНУ ИП НАН Беларуси

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ ВЫБРОСОВ ФОРМОВОЧНЫХ УЧАСТКОВ ЛИТЕЙНЫХ ЦЕХОВ ОТ ПАРОВ ФЕНОЛА И ФОРМАЛЬДЕГИДА

Цель данной статьи – изучение процесса нейтрализации паров фенола и формальдегида адсорбционно-каталитическим методом.

The purpose of this article is studying of process of neutralization of the phenol and formaldehyde vapor by adsorption and catalytic method.

В машиностроительном производстве неизбежно возникает потребность в изготовлении деталей сложной конфигурации из чугуна и стали. Наиболее эффективным и распространенным методом изготовления таких деталей является отливка. К качеству металлических отливок предъявляются высокие требования с тем, чтобы затраты на их последующую механическую обработку были минимальными. Это решается путем использования формовочных смесей, в состав которых часто входят фенолформальдегидные смолы. В процессе заливки металла они выделяют в атмосферу пары фенола и формальдегида, в связи с чем остро встает проблема предотвращения выброса данных вредных веществ в окружающую среду.

В настоящее время известно достаточно большое количество методов нейтрализации паров летучих органических соединений. Среди них наиболее широкое применение получил метод прямого термического окисления, в процессе которого смесь газообразных веществ, попадая в факел открытого пламени, сгорает с выделением нетоксичных и безопасных продуктов в окружающую среду. Основными преимуществами такой технологической линии являются небольшие площади для ее размещения и простота реализации процесса, во вторую очередь – относительно малые затраты на обслуживание. Но данная схема нейтрализации вредных примесей имеет существенный недостаток – требуются большие энергозатраты, поскольку сжигается природный газ.

На ряде предприятий металлургической отрасли (например, при производстве стержней и литейных форм, где в качестве вредных газообразных выбросов преобладают фенол и формальдегид) эффективность работы подобных систем нейтрализации не превышает 85%. Это связано с тем, что в реальном производственном процессе практически никогда суммарные концентрации фенола и формальдегида не бывают постоянными и колеблются в широком пределе от 1,2 до 17 мг/м³, в результате чего оптимизировать режим работы системы нейтрализации методом прямого дожигания весьма проблематично.

В этой ситуации при выбросах больших объемов воздуха с низким содержанием вредных органических веществ рациональнее использовать адсорбционно-каталитический метод, суть которого состоит в концентрировании газообразных продуктов испарения на сорбенте с последующим периодическим беспламенным каталитическим окислением накопленных органических веществ на катализаторе глубокого низкотемпературного окисления. Преимущества низкотемпературного процесса окисления заключаются в отсутствии трудоемких стадий регенерации системы очистки, а также в особенности технологического процесса, позволяющие минимизировать энергозатраты и образование продуктов неполного сгорания углеводородов.

Разработанные нами ранее [1–3] сорбционные материалы на основе высококремнеземных цеолитов модифицированных монтмориллонитов и яче-

истые блочные катализаторы показали свою высокую эффективность в качестве адсорбентов и окислителей данного типа углеводов.

Цель данной работы – изучение процесса нейтрализации паров фенола и формальдегида адсорбционно-каталитическим методом.

Методика эксперимента

Для решения поставленной задачи в качестве сорбента нами выбран синтетический цеолит марки NaX, представляющий собой сферические гранулы диаметром 2,5–3,5 мм. В качестве катализатора глубокого окисления использовали пористые материалы с высокоразвитой модифицированной поверхностью на основе пеноникеля и пенокерамики состава Al_2O_3/SiO_2 с нанесенной активной каталитической фазой. Процесс изготовления такого блочного катализатора-окислителя в самом общем виде включает в себя следующие этапы: изготовление первичного носителя катализатора (каркас), получение вторичного носителя (подложка для активного компонента) и нанесение на нее активного компонента.

Первичный носитель состоит из высокопористого несущего каркаса (обычно на основе металла или керамики), определяющего физико-механические свойства катализатора в целом. Керамическая основа, обладая высокой коррозионной стойкостью, обеспечивает лучшую стабильность свойств при продолжительной эксплуатации в агрессивных средах. Металлические же носители обладают большей термостойкостью, что особенно важно в циклическом нагреве/охлаждении каталитиче-

ского блока, которые показали высокую эффективность в процессах окисления паров органических веществ.

Схема модельной установки нейтрализации паров фенола и формальдегида адсорбционно-каталитическим методом показана на рис. 1.

Работа установки основана на полициклическом принципе:

- 1-й цикл – адсорбция паров органических соединений на поверхности сорбента;
- 2-й цикл – термическая десорбция паров органических соединений в адсорбционном реакторе;
- 3-й цикл – глубокое каталитическое окисление паров органических веществ.

Первый цикл реализовали следующим образом: через скруббер 2, заполненный растворами фенола или формальдегида, или же их смесью, пропускали атмосферный воздух, при этом регулирование (задание) аэродинамических параметров газового потока и концентраций загрязняющих веществ производили вариатором побудителя расхода газа 1 и игольчатым краном 3. Далее газовоздушная смесь попадала в адсорбционный реактор 6, заполненный цеолитом марки NaX, где происходила адсорбция паров органических веществ.

Второй и третий циклы работы установки протекали практически одновременно.

При насыщении сорбента в адсорбционном реакторе 6 парами органических загрязнителей отключался побудитель расхода газа 1 и перекрывался игольчатый кран 3. Газовый кран 4 переводился в такое положение, при котором исключался кон-

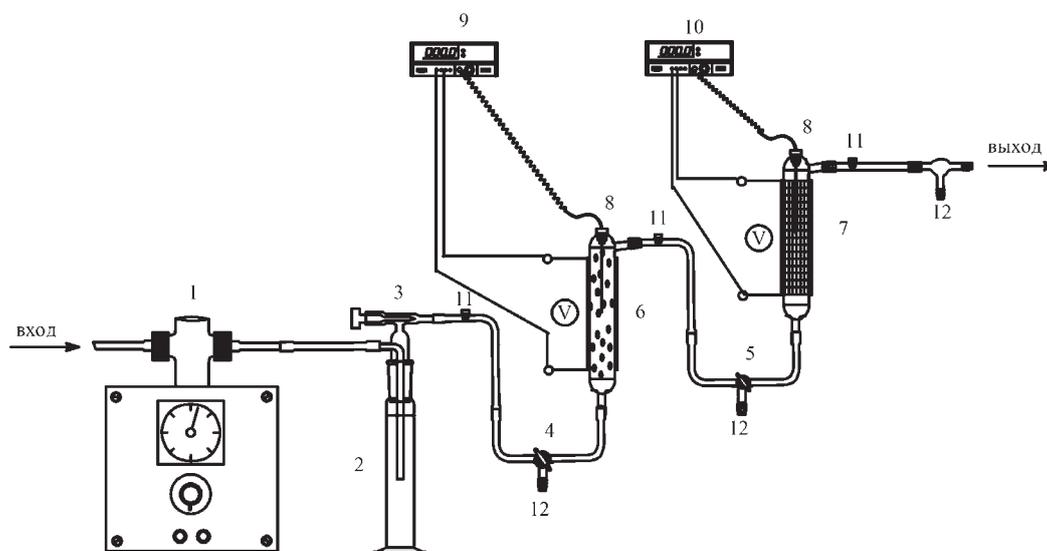


Рис. 1. Схема модельной установки нейтрализации паров фенола и формальдегида адсорбционно-каталитическим методом: 1 – побудитель расхода газа с вариатором; 2 – промывной скруббер; 3 – игольчатый кран; 4, 5 – 3-х ходовые газовые краны; 6 – адсорбционный реактор; 7 – каталитический реактор; 8 – термопары; 9 – управляющий блок адсорбционного реактора; 10 – управляющий блок каталитического реактора; 11 – места для отбора проб и проведения инструментальных замеров; 12 – предохранительные клапана

такт со скруббером, а при резком скачке давления происходил его сброс через предохранительный клапан 12. Затем включался нагрев каталитического реактора 7, каталитический элемент при этом разогревался до температуры 210–220 °С. Контроль скорости нагрева и температуру осуществляли при помощи термодатчика 8 и управляющего блока каталитического реактора 10. Газовый кран 5 переводили в такое положение, при котором в процессе протекания термодесорбции газовый поток мог свободно поступать в каталитический реактор, а при резком скачке давления происходил его сброс через предохранительный клапан 12. Далее включался нагрев сорбционного реактора 6, сорбент при этом нагревался до температуры около 300 °С. Контроль скорости нагрева и температуру осуществляли при помощи термодатчика 8 и управляющего блока адсорбционного реактора 9.

В ходе протекания всех стадий процесса нейтрализации загрязнений контроль наличия органических веществ в газовой среде осуществляли путем отбора проб (места отбора 11) с последующим количественным определением соединений методом газовой хроматографии.

Для измерения скорости движения газового потока использовали дифференциальный манометр Testo 512 и датчик скорости движения воздуха Testo 425 производства Германии.

Определение концентрации органических веществ осуществляли с помощью газовой хроматографа «Цвет-100», оснащенного пламенно-ионизационным детектором. Интерпретацию полученных хроматограмм производили с использованием программы «Мультихром 1.39».

Эффективность поглощения органических веществ оценивали по степени их извлечения (S), рассчитанной по формуле:

$$S = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100\%,$$

где C_n – начальная концентрация сорбата (перед входом в сорбционную колонку); C_k – конечная концентрация сорбата (после выхода из сорбционной колонки).

Степень конверсии S_c после десорбции газов из сорбционной колонны и прохождения через каталитический реактор определяли по аналогичной формуле, где C_n – концентрация паров загрязняющих веществ на входе в каталитический реактор и C_k – концентрация паров загрязняющих веществ на выходе из каталитического реактора.

Изменение микроструктуры поверхности блочных катализаторов наблюдали при помощи электронного сканирующего микроскопа CamScan 4.

Результаты и обсуждения

В настоящей работе при синтезе катализаторов использовали первичные носители двух типов: на основе алюмосиликатной керамики (пенокерамика) и легированного никеля (пеноникель). Процессы получения пенокерамики и пенометаллов для их применения в качестве носителей катализаторов подробно описаны в работе [4]. Структура материала пенокерамики представляет собой высокопористую, микрошероховатую поверхность, что предопределяет высокую степень адгезии вторичного носителя. Следует отметить, что для пеноникеля поверхность полученного материала достаточно гладкая. Чтобы получить более развитую шероховатую поверхность, первичный материал подвергали термодиффузионному алитированию. Окисление алитированного пеноникеля на воздухе при $T = 1150$ °С приводило к образованию высоко развитой поверхности и появлению равномерного слоя α - Al_2O_3 , способствующего высокой адгезии вторичного носителя.

Вторичный носитель являлся подложкой для нанесения каталитически активного компонента (как правило, это γ - Al_2O_3) и наносился на поверхность каркаса первичного носителя для повышения его удельной поверхности, что в дальнейшем определяло эффективность работы каталитического блока.

При определении оптимальных параметров протекания первого цикла процесса газоочистки через слой сорбента цеолита пропускали с различной скоростью воздушные потоки, содержащие пары фенола и формальдегида.

Из рис. 2 видно, что максимальная степень адсорбции фенола (формальдегида) на сорбционном блоке имеет место при скорости газового потока в интервале 0,1–1,0 м/с и находится в пределах 86–99%.

С увеличением скорости газоздушного потока более 1,0 м/с эффективность поглощения резко снижается и при 2,0 м/с составляет всего 12–30%. Данный факт, скорее всего, связан с недостатком времени взаимодействия молекул фенола (формальдегида) на границе раздела фаз летучих компонентов и поверхностью сорбента.

Помимо скорости пропускания, на процесс извлечения загрязняющих веществ из воздуха в реальных условиях влияет высота слоя сорбента.

В ходе исследований на примере газоздушной смеси, содержащей пары фенола, изучено влияние высоты слоя сорбента на степень сорбции для трех скоростей пропускания воздуха: 0,3; 0,75 и 1,2 м/с (рис. 3).

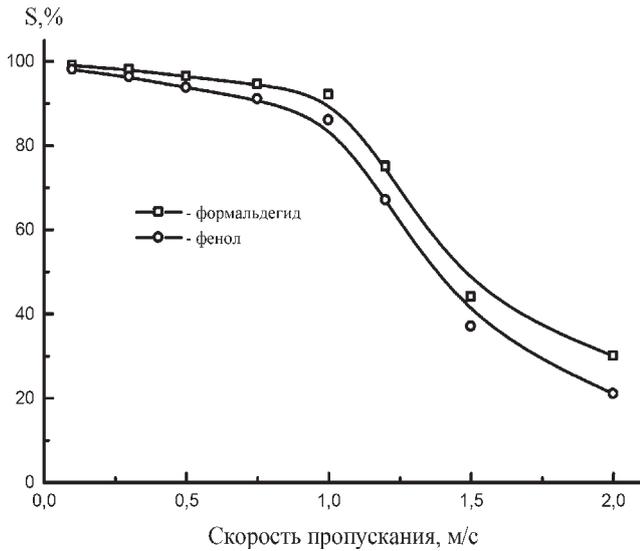


Рис. 2. Зависимость эффективности поглощения от скорости пропускания загрязненного воздуха

Из рисунка видно, что при высоте слоя сорбента 10–20 см большого различия в эффективности поглощения паров фенола для скоростей пропускания 0,3 и 0,75 м/с не наблюдается. Дальнейшее увеличение высоты слоя сорбента не приводит к заметному росту эффективности сорбции, однако сопровождается резким повышением сопротивления воздушному потоку при прохождении через сорбционный материал, что в производственных масштабах ведет к увеличению энергозатрат на продувку. Следовательно, при прочих равных условиях более предпочтительно проведение сорбционного процесса на скорости пропускания в пределах 0,6–0,8 м/с и высоте слоя сорбента не более 20 см.

Результаты реализации второго цикла работы установки (термической десорбции паров органических загрязнителей) показаны на рис. 4.

Из рисунка видно, что процесс термодесорбции значительного количества паров начинается в температурном интервале 190–200 °С и самая активная фаза приходится на 245–265 °С. Концентрации фенола и формальдегида при этих температурах находятся в пределах 450–520 мг/м³. При этом для формальдегида температурный диапазон наиболее интенсивной десорбции смещен в более низкотемпературную область, что обусловлено физико-химическими свойствами его молекул. Постепенное уменьшение количества содержания паров фенола и формальдегида на выходе из адсорбционного блока, наблюдаемое с увеличением температуры реактора более ~270 °С (рис. 4), связано с уменьшением количества паров на поверхности сорбента и низкой кинетикой десорбции молекул фенола и формальдегида с внутренних, более глубоких слоев зерна цеолита.

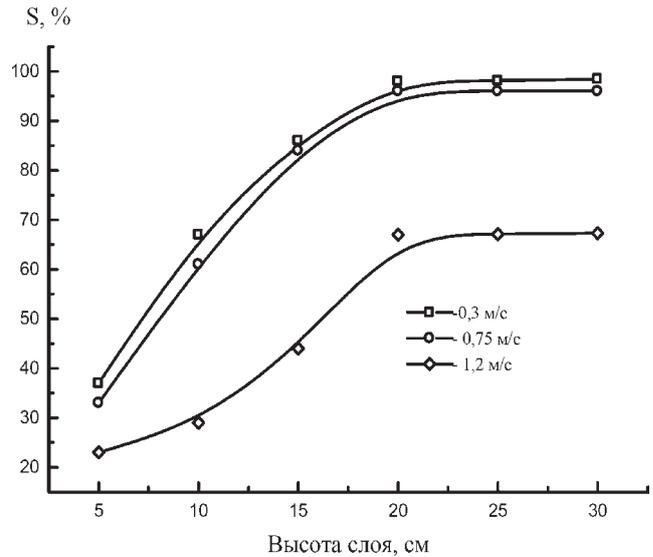


Рис. 3. Зависимость эффективности поглощения от высоты слоя сорбента

Таким образом, температура для эффективного проведения процесса термодесорбции фенол/формальдегидных соединений на цеолите NaX должна находиться в интервале 245–260 °С.

На рис. 5, а–г представлена структура образцов блочных катализаторов, используемых нами для реализации третьего цикла по очистке газовых выбросов (процесса каталитического низкотемпературного горения паров формальдегида и фенола).

При сравнении структур материала подложек на различной основе видно, что пеноникель имеет более упорядоченную ажурную структуру и более гладкую поверхность в отличие от носителя из пенокерамики (рис. 5, а, б). Несмотря на заметное различие пористости образцов из пенокерамики и пеноникеля соответственно 85 и 96% (табл. 1),

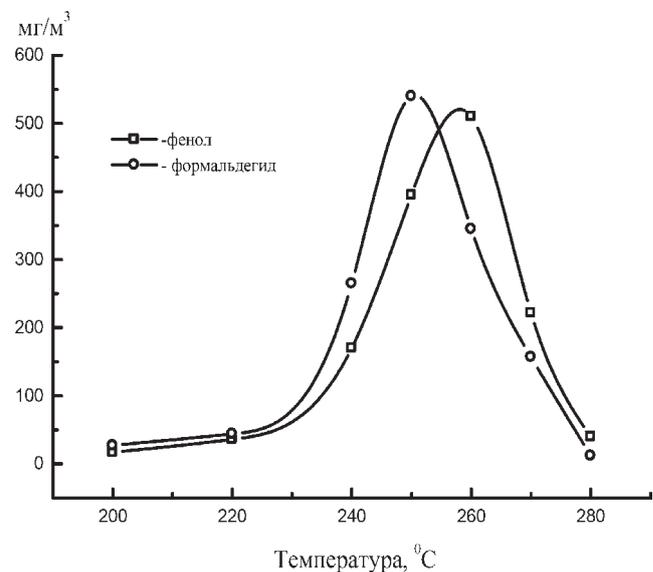


Рис. 4. Зависимость концентраций фенола и формальдегида в отходящих газах от температуры нагрева цеолита NaX

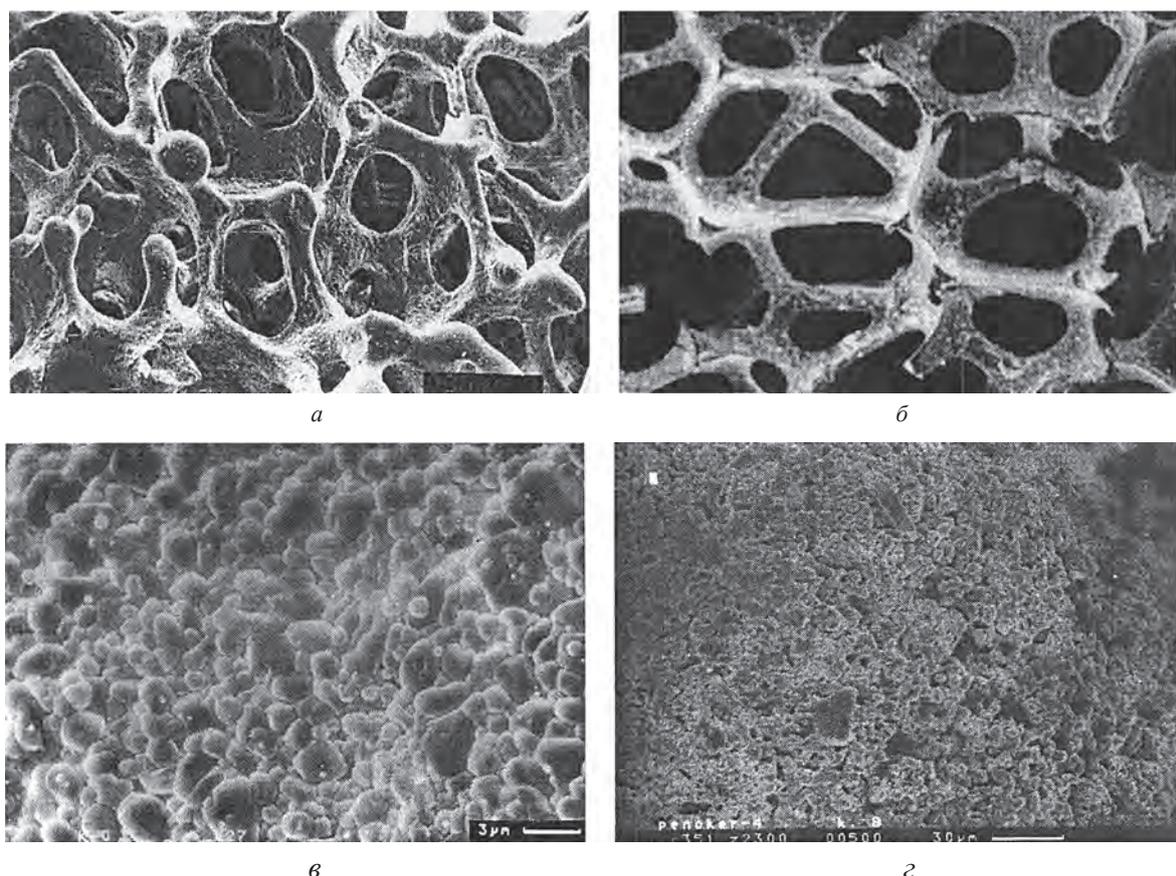


Рис. 5. Изображения микроструктуры блочных катализаторов: *а* – пористого керамического носителя на основе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$; *б* – пористого носителя на основе никеля; *в* – поверхность катализатора на основе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ с нанесенным каталитически активным слоем (соединения палладия); *г* – поверхность катализатора на основе пористого никеля с нанесенным каталитически активным слоем (соединения палладия)

Таблица 1. Структурные свойства блочных катализаторов

Первичный носитель	Пористость	Исходная удельная поверхность	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, вес. %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Степень конверсии, %
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	85	3,3	11,1	15,6	99
Ni-Al	96	3,0	5,12	5,25	89
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	81	2,6	14,4	12,0	91
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	86	3,7	19,3	11,2	89
Ni-Al	84	2,8	3,17	4,5	86
Ni-Al	97	3,1	6,03	4,25	78
Ni-Al	96	3,1	12,0	9,8	90

начальная величина удельной поверхности пенокерамики и пеноникеля отличается незначительно и составляет 0,1–0,2 $\text{м}^2/\text{г}$. В связи с этим для увеличения площади контакта и закрепления большего количества активной каталитической фазы исходный носитель модифицировали буферным слоем гидроксида алюминия, который после термообработки в соответствующих условиях переходил в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Структура поверхности и соответствующие свойства блочных катализаторов после нанесения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и активной каталитической фазы приведены в табл. 1 и на рис. 5, *в*, *г*. Как видно из таблицы и рисунка, при одинаковых условиях нанесения буферной подложки поверхность пенокерамики имеет более рыхлый вид с разветвленной,

глобулярной структурой, в то же время поверхность никелевого катализатора представляет собой достаточно плотную чешуйчатую микроструктуру.

Полученные данные по степени конверсии углеводородов (табл. 1) показывают, что определяющую роль в формировании активной поверхности блочных катализаторов с максимально эффективными каталитическими свойствами играет не только количество нанесенного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а его качественное распределение на носителе, т. е. основными критериями остаются достижение максимального увеличения значений удельной поверхности и более равномерное распределение самой активной каталитической фазы (за счет нанесенно-

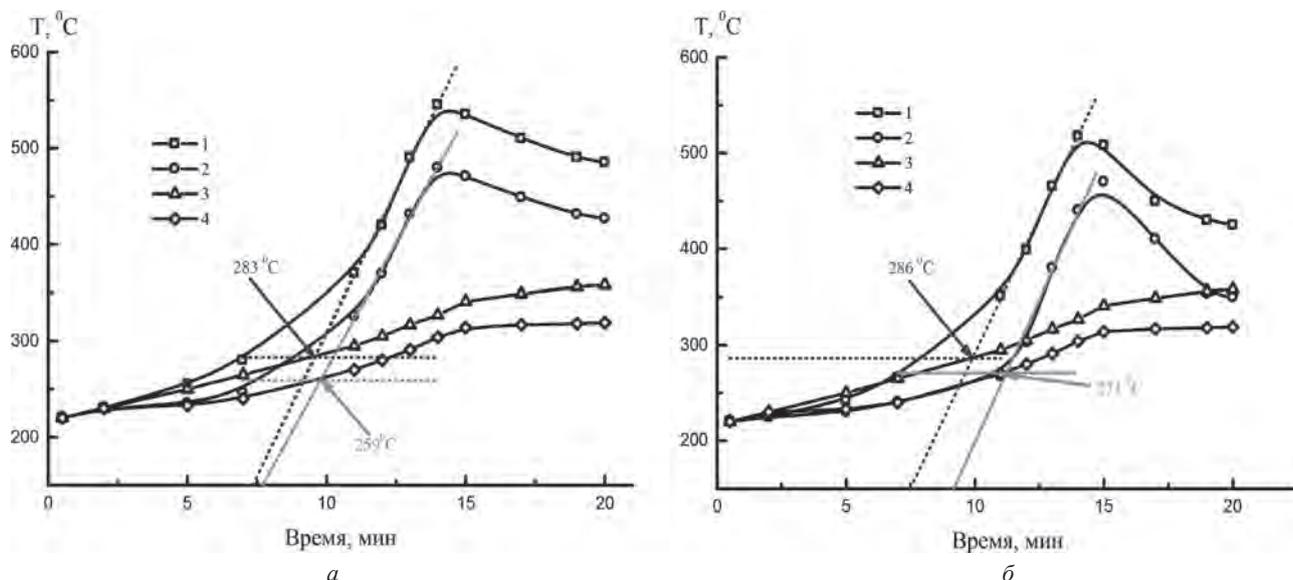


Рис. 6. Зависимость изменения температуры катализатора в процессе пропускания газового потока насыщенного: *а* – парами фенола; *б* – парами формальдегида; 1 – при пропускании газовой смеси с парами органики на пенокерамике; 2 – при пропускании газовой смеси с парами органики на пеноникеле; 3 – при пропускании газовой смеси без паров органики на пенокерамике; 4 – при пропускании газовой смеси без паров органики на пеноникеле

го слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), следствием чего является образование большего числа активных центров. В дальнейшем использовали наиболее хорошо зарекомендовавшие себя каталитические блочные элементы, имеющие на поверхности пенокерамики сформированный буферный слой, содержащий 11,1 мас.% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и обладающие удельной поверхностью 15,6 м²/г, а для пеноникеля – соответственно 5,12 мас.% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 5,25 м²/г.

Следует отметить, что при нанесении одинакового по массе количества $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на используемые носители удельная поверхность керамического катализатора оказывалась выше примерно в 1,5 раза. В этом случае закономерно наблюдалось и увеличение степени конверсии углеводородов.

На рис. 6, *а*, *б* показано изменение температуры блочных катализаторов в процессе пропускания паров фенола и формальдегида через реактор. Вид данных кривых обусловлен рядом объективных факторов: 1) при поступлении в каталитический реактор паров фенола или формальдегида постепенно возрастает температура катализатора как за счет внешнего подвода тепла, так и за счет выделения энергии при горении паров органических соединений (фенол/формальдегид), а наблюдаемый температурный пик прежде всего связан с ростом концентраций в отходящих газах паров фенола и формальдегида при максимальной их десорбции с поверхности цеолита; 2) наблюдаемое дальнейшее понижение температуры катализатора обусловлено снижением концентраций отходящих при десорбции паров органических веществ; 3) отличие максимальных температурных значений

для блочных катализаторов при конверсии паров органики обусловлено различием теплопроводности керамических и никелевых носителей.

В процессе экспериментов при нагреве в температурном интервале 250–260 °C сорбент начал активно выделять поглощенные пары органических загрязнителей. Попадая в каталитический реактор, они вызвали резкий подъем температуры всего блока, при этом температура достигала 500–520 °C. Данное обстоятельство ($T \sim 500$ °C) приводило к инициации процесса автокаталитического окисления практически всех органических составляющих газообразной смеси. Наблюдаемый процесс можно объяснить тем, что концентрации паров органических соединений в продуваемом объеме достигают таких значений, что при их разложении выделяется достаточное количество тепла, в результате чего отпадает необходимость в дополнительном подогреве катализатора от внешних источников.

На практике это реализуется следующим образом: когда концентрации фенола или формальдегида достигают значений примерно 500 мг/м³, начинается саморазогрев блочного катализатора и при температуре 250 °C происходит отключение системы нагрева каталитического реактора, в результате основная масса органических загрязнителей нейтрализуется без дополнительных энергозатрат.

Зависимость степени конверсии (S_c) паров фенола и формальдегида от температуры блочных катализаторов приведена в табл. 2. Принимая во внимание, что в ходе протекания процесса конвер-

Т а б л и ц а 2. Величина степени конверсии паров фенола и формальдегида (S_c) при различных температурах блочных катализаторов

Сорбат							
фенол				формальдегид			
катализатор пеноникель		катализатор пенокерамика Al_2O_3/SiO_2		катализатор пеноникель		катализатор пенокерамика Al_2O_3/SiO_2	
$T, ^\circ C$	$S_c, \%$	$T, ^\circ C$	$S_c, \%$	$T, ^\circ C$	$S_c, \%$	$T, ^\circ C$	$S_c, \%$
220	81	220	82	220	83	220	83,6
230	82	230	83	225	83,2	225	84,7
235	88,3	255	91	230	90,9	242	92,8
325	95,1	370	98	277	98,0	351	99,9
479	96,0	545	99	440	98,9	517	100,0
448	94,6	510	97,5	410	97,5	450	99,4
426	93,1	485	96	352	97	425	97,9

сии температура катализатора не зависит напрямую от концентрации нейтрализуемых органических веществ, а за счет инерционности процесса разогрева в объеме катализатора создается зона высокотемпературного горения ЛОС (рис. 6), в автокаталитическом режиме реализуется процесс практически полного их разложения даже при низких концентрациях. Графоаналитическим методом определены температуры начала активной фазы автокаталитического процесса, которые составили на пенокерамике $283\text{ }^\circ\text{C}$, на пеноникеле $259\text{ }^\circ\text{C}$ для фенола и соответственно 286 и $271\text{ }^\circ\text{C}$ для формальдегида. Степень конверсии во всем изученном интервале концентраций составляла $82\text{--}99,2\%$.

В заключение необходимо отметить следующее: показатели значений конверсии паров фенола и формальдегида на пенокерамическом катализаторе несколько выше, чем на никелевом. Данное обстоятельство обусловлено тем, что катализатор на пенокерамическом носителе имеет большую удельную поверхность и, как следствие, большее число активных каталитических центров.

Таким образом, установлено, что оптимальными условиями сорбционного процесса является

скорость пропускания $0,75\text{ м/с}$ при высоте слоя цеолита NaX $18\text{--}20\text{ см}$. При этом степень извлечения фенола/формальдегида находится в пределах $86\text{--}99\%$.

Показано, что максимальная степень удаления ($487\text{--}510\text{ мг/м}^3$) адсорбированных молекул органических веществ (фенол/формальдегид) с поверхности сорбента на основе цеолита NaX находится в диапазоне температур $245\text{--}260\text{ }^\circ\text{C}$.

В ходе протекания процесса конверсии температура катализатора зависит от концентрации нейтрализуемой органики, а за счет инерционности процесса разогрева в объеме каталитического реактора создается высокотемпературная зона, где в автокаталитическом режиме идет горение органических веществ (процесс нейтрализации) даже при ее низких концентрациях. Степень конверсии во всем изученном интервале концентраций составляла $82\text{--}99,2\%$. Использование пенокерамического катализатора предпочтительней, поскольку показатели значений конверсии паров фенола и формальдегида на нем несколько выше, чем на никелевом, из-за того, что он имеет большую удельную поверхность и, как следствие, большее число активных каталитических центров.

Литература

1. Алхазов Т. Г., Марголис Л. Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985.
2. Панасюгин А. С., Ратько А. И., Бондарева Г. В., Сивак Ю. Б. Использование адсорбента-катализатора на основе монтмориллонита, модифицированного смешанными оксидами Cr(III) – Cu(II), и высококремнеземных цеолитов для удаления органических загрязнений воздуха // 2-я Междунар. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике, 20–24 октября 2003 г. Минск. С. 121.
3. Панасюгин А. С., Ратько А. И., Бондарева Г. В. Окислительная активность адсорбентов-катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов // ЖПХ. 2002. Т.75, № 11. 1860–1863.
4. Lomonosov V. A., Panasyugin A. S., Smorygo O. L., Mikutskii V. A. et al. Pd/ γ - Al_2O_3 catalysts on cellular supports for VOC vapor neutralization// Catalysis in Industry. 2010. Vol. 2. No 4. P. 387–392.