

УДК 666.972

ЗАСТОСУВАННЯ ВИСОКОПОРИСТИХ НОСІЇВ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ АВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНУ ДЛЯ ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТОГО ОЧИЩЕННЯ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ АВТОКЛАВНОГО ГАЗОБЕТОНА ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

APPLICATION OF HIGH-POROUS TRANSMITTERS ON BASIS OF WASTES OF AUTOCLAVE AEROCRETE FOR AN ENVIRONMENTALLY CLEAN CLEANING OF GAS EXTRASS

Лаповська С.Д., д.т.н., заст. директора з наукової роботи ДП «НДІБМВ», Зеленина А.І., к.х.н., с.н.с., директор ТОВ «ОСНафтохимсерт»м, Волошина Т.М., с.н.с., ДП «НДІБМВ», м. Київ

Лаповская С.Д., д.т.н., зам.директора по научной работе ДП "НДИСМИ", Зеленина А.И., к.х.н., с.н.с., директор ТОВ "ОСННафтохимсерт"м, Волошина Т.М., с.н.с., ДП "НДИСМИ", г. Киев

Lapovskaya S.D., d.t.s., zam.direktora on the advanced study of DP "NDISMI", Zelenina A.I., k.kh.n., s.n.s., director TOV "OSNNaftokhimsert" m, Voloshina T.M., s.n.s., DP of "NDISMI", Kiev

Досліджено можливість використання акцептуючих контактів на основі оксидів лужних і лужноземельних металів, що нанесено на пористі носії для твердофазового глибокого очищення газових потоків і органічних рідин від домішок кислот та їх ангідридів на ряді виробництв. Доведено, що акцептуючі контакти, виготовлені з відходів автоклавного газобетону з високим вмістом лужного або лужноземельного агента мають підвищену динамічну активність, що пояснюється великим впливом ефекту розтріскування шару нової фази на більш крупних частках з утворенням додаткових транспортних пор.

Исследовано возможность использования акцептующих контактов на основе окислов щелочных и щелочноземельных металлов, что нанесено на пористые носители для твердофазовой глубокой очистки газовых потоков и органических жидкостей от примесей кислот и их ангидрида на ряду производств. Доказано, что акцептирующие контакты, изготовленные из отходов автоклавного газобетона с высоким содержанием щелочного или щелочноземельного агента имеют

повышенную динамическую активность, которая объясняется большим влиянием эффекта растрескивания слоя

We investigated the possibility of using contact acceptances based on oxides of alkali and alkaline earth metals, deposited on the porous solid phase carriers for deep purification of gas streams and liquids from organic acids and impurities on the number of anhydride production. It is proved that the Accepting contacts, made of autoclaved aerated concrete waste with a high content of alkali or alkaline earth agent have an increased dynamic activity, which explains the great influence of cracking layer effect

Ключові слова:

Акцептуючі контакти, відходи, газ, ніздрюватий бетон, поверхня розподілу, поглинання, топохімічна реакція.

Акцентируя контакты, отходы, газ, ячеистый бетон, поверхность распределения, поглощение, топохимическая реакция.

Repaying contacts, waste, gas, aerated concrete, the distribution of surface absorption Topochemical reaction.

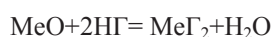
На ряді виробництв, зосереджених у крупних містах України утворюються газоподібні викиди та стічні води, що містять відносно невелику кількість кислих домішок, сполук сірки і т.п., які ускладнюють здійснення подальших стадій хімічного процесу, призводять до корозії апаратів і устаткування, погіршують якість кінцевих продуктів або забруднюють навколишнє середовище при їх видаленні в атмосферу.

У той же час видалення вищезазначених домішок в умовах ряду виробництв недоцільне через невеликі їх кількості або неможливість використання. До таких процесів, в першу чергу, відносяться: отримання галоїдоводнів, полівінілхлориду, поліетилену низького тиску, зварювальних флюсів, спецметалів, гальванічні, травильні і зварювальні ділянки машинобудівних, металургійних та інших підприємств, нафтохімічних процесів тощо.

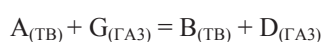
Існуючі технології очищення газових потоків і стічних вод недостатньо ефективні, тому, наприклад, відходи гальванічних виробництв є одним з основних джерел забруднення водного басейну міста високотоксичними важкими та кольоровими металами (цинк, нікель, хром, мідь, кадмій тощо).

Спеціалістами інституту НДІБМВ розроблено технологічний процес виробництва лужного акцептуючого контакту на основі використання відходів виробництва автоклавних ніздрюватих бетонів (газосилікатів). Розроблений акцептуючий контакт може бути використаний для очищення газів від сірководню та інших сірчистих сполук, неорганічних кислот (HCl, HF, H₂SO₄ і т.д.) та інших кислих домішок.

Активними компонентами акцептуючи контактів є оксиди або гідроксиди металів, на поверхні яких відбувається поглинання кислих газів (галоїдоводнів). Реакція протікає за схемою:



Взаємодія між акцептуючим контактом та кислим газовим середовищем відбувається по механізмі топохімічної реакції, особливістю якої є взаємодія вихідного твердого продукту $A_{(ТВ)}$ з газом з утворенням нової твердої фази $B_{(ТВ)}$.



Для топохімічної реакції характерне те, що хімічне перетворення не може відбуватися в будь-якій точці простору, як наприклад, у випадку реакцій, що протікають в гомогенній системі. Реакція може здійснюватися лише на контакті між двома фазами.

Специфікою топохімічних реакцій є локалізація процесу на межі розділу твердих фаз вихідної речовини і продукту реакції. Сама топохімічна реакція (газ - тверде тіло) у своєму розвитку проходить ряд стадій: початкового періоду, коли молекули твердого продукту реакції, які утворюються, дифундують вглиб твердого реагенту (до ядерний період), утворення і ріст твердого продукту реакції на поверхні вихідного твердого реагента, яка є можливою причиною автокаталізу і періоду злиття ядер і стадії утворення суцільного шару продукту реакції на поверхні твердої фази, що є відповідальним за сповільнення швидкості топохімічної реакції.

В залежності від концентрації просочуючого розчину отримували магнієві контакти з вмістом оксиду магнію від 0,3% до 8,5% за масою MgO.

Барієвий контакт готували шляхом просочення за температури $t=100$ °C 25% розчином гідрату оксиду барію стандартного кварцового носія з наступним прожарюванням за температури $t=500$ °C.

Кальцієвий контакт готували просоченням 35% розчином нітрату кальцію стандартного кварцового носія з наступним прожарюванням за температури $t=600$ °C до повного розкладу нітрату кальцію.

Літійовий контакт готували просоченням кварцового носія у 20% розчині гідроксиду літію впродовж 20 хв. з наступною сушкою за температури (150-200) °C у сушильній шафі впродовж 2 годин.

Натрієвий і калієвий контакти отримували просоченням кварцового носія розчинами відповідних гідроксидів аналогічно до літійового.

Кількість нанесеного оксиду у відсотках за масою визначали за різницею ваги рідкого носія і ваги отриманого контакту, а також за допомогою хімічного аналізу отриманого контакту.

В зв'язку з тим, що визначення питомої поверхні зразків на адсорбційній ваговій або об'ємній установці через малі розміри поверхні пов'язано з великими похибками їх значень, поверхню визначали хроматографічним

методом за кривою адсорбції азоту [1]. З метою отримання контактів з високим вмістом оксиду магнію, що відрізняються дисперсністю часток активного компонента, деякі зразки отримано шляхом просочення носія водним розчином ацетату магнію з наступним розкладанням солі у більш м'яких умовах.

У всіх випадках відмічено різке збільшення питомої поверхні контакту порівняно з поверхнею вихідного носія що свідчить про осадження активного компоненту на поверхні пор у вигляді окремих часток що дозволяє вирахувати його питому поверхню і ефективний розмір, прийнявши їхню густину за відомою довідковою густиною оксидів.

Питома поверхня і ефективний розмір часток оксиду розраховувались за співвідношеннями, що нами отримано, виходячи припущень щодо сферичної форми мікрочасток з точковим контактом між собою і про частки у формі правильного куба, оберненого гранню до поверхні носія:

$$S_{сф} = \frac{S_k - S_n(1-C)}{c}, \quad (1)$$

$$D_e = \frac{6 \cdot c \cdot 10^{-4}}{\gamma[S_k - S_n(1-C)]}, \quad (2)$$

$$S_{куб} = \frac{1.8[S_k - S_n(1-C)]}{c}, \quad (3)$$

$$l_e = \frac{4 \cdot c \cdot 10^{-4}}{\gamma[S_k - S_n(1-C)]}, \quad (4)$$

де $S_{сф}$ – питома поверхня сферичних часток, м²/г;

$S_{куб}$ – питома поверхня кубічних часток, м²/г;

S_k – питома поверхня контакту, м²/г;

S_n – питома поверхня носія, м²/г;

C – концентрація оксиду в контактї, % за масою;

D_e – ефективний діаметр частки, м;

l_e – довжина ребра куба, м;

γ – густина оксиду, г/см³

Характеристики досліджених контактів і результати розрахунків величин $S_{сф}$, $S_{куб}$, D_e та l_e наведено в таблиці 1 та на рис. 1, із яких видно, що в процесі просочення і наступного розкладення солі активний компонент осаджується на поверхні не щільним шаром, а у вигляді окремих часток, розмір яких залежить від концентрації просочуючого розчину і умов розкладу.

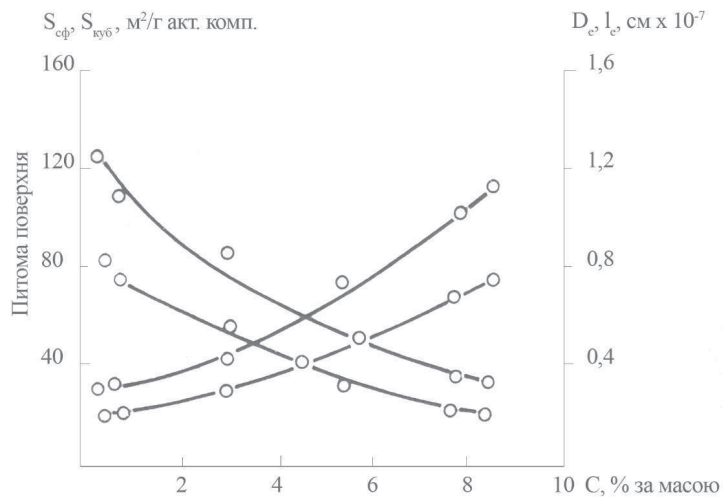


Рис. 1. Вплив вмісту активного компоненту в контакті на його питому поверхню, виходячи з припущення щодо сферичного S_{sf} і кубічного S_{kyb} контакту часток оксиду з поверхнею носія та на середні розміри цих часток (D і l):

$$1 - S_{sf} = f_1(C); \quad 2 - S_{kyb} = f_2(C); \quad 3 - D = f_3(C); \quad 4 - l = f_4(C)$$

Таблиця 1
Характеристики акцептуючих контактів на основі кварцового носія
($S_{пит} = 0,22 \text{ м}^2/\text{г}$)

№ зразка	Вміст активного компоненту, % за масою	Питома поверхня			Ефективні		Прим.
		контакту, $\text{м}^2/\text{г}$	сферичних часток активного компонента, $\text{м}^2/\text{г}$ акт. комп.	кубичних часток активного компонента, $\text{м}^2/\text{г}$ акт. комп.	діаметр частки, $\text{м} \times 10^{-7}$	довжина ребра куба, $\text{м} \times 10^{-7}$	
		S_k	S_{sf}	S_{kyb}	D_e	l_e	
1	0,30	0,47	83,60	125,30	0,30	0,20	8
2	0,65	0,70	74,80	111,10	0,34	0,23	
3	3,00	1,97	58,50	87,80	0,43	0,29	
4	5,50	2,02	32,90	49,40	0,77	0,51	
5	7,80	2,08	24,10	36,10	1,06	0,70	

продовження табл.1

6	8,50	2,05	21,70	32,60	1,17	0,78	
7	5,30	3,90	69,70	104,50	0,36	0,24	Зразок отримано розкладом
8	5,30	1,14	17,60	26,40	1,44	0,96	Зразки отримано за
9	4,90	0,84	12,80	19,30	1,98	1,32	
10	4,60	0,40	4,10	6,20	6,16	4,13	
11	6,90	0,69	7,09	10,62	0,46	0,31	
12	8,60	0,31	1,21	1,74	0,24	0,16	
13	5,40	0,36	2,78	4,17	1,06	0,71	
14	6,80	0,39	2,72	3,97	1,01	0,67	
15	17,1	0,27	0,54	0,79	1,96	1,31	

Збільшення концентрації розчину, що відповідають вмісту у контакті до 5% за масою оксиду магнію призводить до збільшення розміру часток активного компонента. Однак в подальшому швидкість реакції зменшується, що пов'язано з вирівнюванням енергетичного потенціалу на поверхні контакту. Перехід до просочення носія розчином ацетату магнію, який легко розкладається, дозволяє збільшити дисперсність активної фази, а підвищення температури просочення призводить до зростання розмірів її часток. Це пояснюється тим, що внаслідок високого ступеня іонності зв'язку дисперсність оксиду магнію сильно залежить від температури [2].

На рис. 2.1 наведено рентгенограми вихідних зразків кварцового носія. Характер рентгенограми (рис. 2) вказує на наявність у зразку кристалічного кремнезему у двох модифікаціях α -кварцу (4,26 Å, 3,39 Å, 1,81 Å) та α -кристаліту (4,06 Å, 3,15 Å, 2,85 Å).

На рентгенограмі літійового акцептуючого контакту крім α -кварцу і α -кристаліту виявлено кристали моногідрату гідроксиду літію ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) (2,96 Å, 2,8 Å, 2,67 Å, рис. 2.1 б).

На рентгенограмі натрієвого контакту (рис. 2.1 г,) присутні піки, що відповідають гідроксиду натрію – NaOH (2,86 Å, 2,35 Å), гідросилікату натрію $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2,91 Å, 2,80 Å), α -кварцу та α -кристаліту.

Рентгенограму калієвого контакту наведено на рис. 2.2 а. Виявлено піки, що вказують на присутність гідроксиду калію (KOH) (3,14 Å, 2,97 Å, 2,69 Å, 2,44 Å), α -кварцу і α -кристаліту.

На рентгенограмі магнієвого контакту рис. 2.2 б, виявлено крім α -кварцу і α -кристаліту та оксиду магнію (2,42 Å, 2,10 Å, 1,48 Å) також досить чітко виражені піки гідросилікату натрію $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2,8 Å, 1,71 Å).

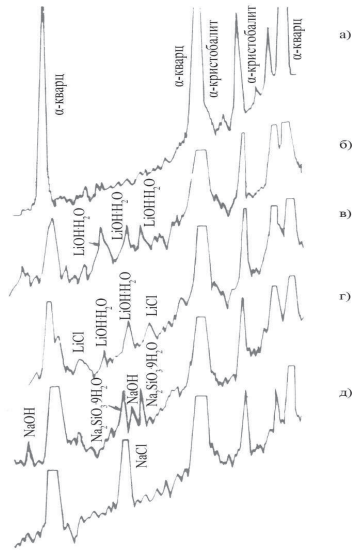


Рис. 2.1. Рентгенодифрактограми а) кварцового носія; б) літійового контакту; в) літійового контакту після обробки хлористим воднем; г) натрієвого контакту; д) натрієвого контакту після обробки хлористим воднем

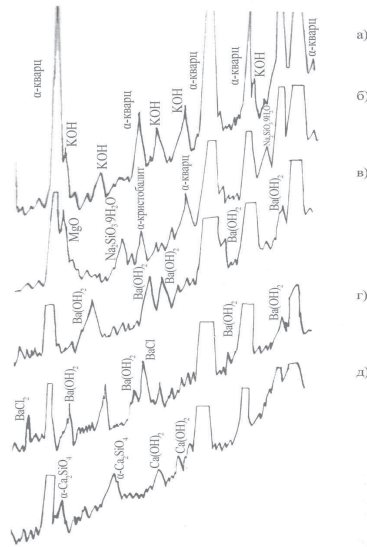


Рис. 2.2 Рентгенодифрактограми: а) калієвого контакту; б) магнієвого контакту; в) барієвого контакту; г) барієвого контакту після обробки хлористим воднем; д) кальцієвого контакту

Рентгеноструктурний аналіз зразка барієвого контакту (рис. 2.2 в) показав присутність в ньому крім α -кварцу та α -кристобаліту, наявність кристалічного гідроксиду барію (4,03 Å, 3,36 Å, 3,03 Å, 2,92 Å, 2,60 Å). Відсутність піків, що відповідають оксиду барію пояснюється інтенсивною гідrataцією оксиду барію в процесі зберігання контакту.

На рис. 2.2 д наведено ділянку рентгенограми кальцієвого контакту. Видно піки, що відповідають α -кварцу і α -кристобаліту, двокальцієвому силікату α - Ca_2SiO_4 (2,74Å, 2,53 Å, 2,19 Å, 2,01 Å) та гідроксиду кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3,15Å, 3,11 Å).

Таким чином, рентгеноструктурне дослідження фазового складу зразків показало що вихідний носій містить двоокис кремнію у вигляді α -кварцу і α -кристобаліту.

Поряд з α -кварцем і α -кристобалітом в контактах виявлено також метасилікат натрію (зразки №6 і №13). В процесі просочення поряд з оксидами і гідроксидами металів 1,2 груп утворюються також силікати цих металів (зразки №6, №14). Особливо інтенсивно утворює гідросилікати кальцієвий контакт, що, ймовірно, пояснюється жорсткими умовами розкладу нітрату кальцію.

ВИСНОВОК

Акцептуюча здатність отриманих контактів на основі лужних і лужно-земельних металів корелюється з величиною атомної ваги катіонів. Встановлено, що швидкість і гранична ступінь перетворення активного компонента (кислоти сполуки) в сіль лужного металу зростає зі зменшенням середнього розміру частинок оксидів лужних металів в контакті.

Використання носія на основі газосилікатів автоклавного тверднення значно покращує якість акцептуючи контактів порівняно з використанням носіїв на основі керамзиту або аглопориту завдяки наявності високопористої структури, що складається з макропор і наскрізних капілярів по всій масі гранул.

Це призводить як до збільшення швидкості топонімічної реакції, так і до підвищення ступеня використання активного компоненту (найдорожчої складової даної технології), що дає відчутний економічний ефект.

[1] Буянова Н.Е., Гудкова Г.Б., Карнаухов А.П. Определение удельной поверхности твердых тел методом тепловой десорбции аргона. – Кинетика и катализ, 1965. Т.6, вып.5, с.1085-1091.

[2] Боресков В.П., Валькова Т.Г., Гагарина В.А., Левицкий Э.А. О стабильности неравновесных дефектов. – Докл. АН СССР, 1969, т. 189, №5, с.1031-1034.

[3] Пористые проницаемые материалы. Справочник./ под ред. Белова С.В. – М.: Металлургия, 1987, 332 с.