

Лаповская С.Д., Зеленина А.И., Волошина Т.Н.

Государственное предприятие «Украинский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт строительных материалов и изделий «НИИСМИ», г. Киев

АКЦЕПТИРУЮЩИЕ КОНТАКТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ АВТОКЛАВНЫХ ГАЗОБЕТОНОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ И НЕВОДНЫХ ЖИДКИХ СРЕД

Основными источниками загрязнения окружающей среды в крупных городах являются промышленные предприятия энергетического комплекса (ТЭЦ, ТЭС), промышленного комплекса и транспорт. Так, например, предприятия энергетического комплекса, регулярно выбрасывают в атмосферу углекислый газ и соединения азота. Объем выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух исчисляется в тысячах тонн [1-3]. На ТЭЦ также остаются отходы золы и золошлаковой смеси, а также известковый и ванадийсодержащий шлам.

Несмотря на тенденцию некоторого уменьшения объемов образования отходов производства, в городах продолжается процесс накопления отходов разных видов. Нерешенными остаются такие основные проблемы обращения с отходами:

- не внедрена четкая система утилизации продуктов переработки макулатуры, стеклобоя, автомобильных шин, полимерных отходов, отходов легкой и пищевой промышленности, отработанных нефтепродуктов и тому подобное;

- не внедрена система обращения (уничтожения) с токсичными отходами. Например, в Киеве на территории промышленных предприятий и на свалках сконцентрировано около 170 тыс. тонн промышленных токсичных отходов;

- не организовано утилизацию золы и золошлаковой смеси, образующейся на ТЭЦ, известкового и ванадийсодержащего шламов;

- не решена проблема утилизации шламов гальванического производства и ила от мытья транспорта.

Существующие технологии очистки газовых потоков и сточных вод недостаточно эффективны, поэтому отходы гальванических производств является одним из

основных источников загрязнения водного бассейна городов высокотоксичными тяжелыми и цветными металлами (цинк, никель, хром, медь, кадмий и т.д.).

Как правило, кислые газовые потоки очищают водой или щелочной промывкой. Основным преимуществом хемосорбционных процессов является высокая и надежная степень очистки газа от кислых компонентов при низкой абсорбции углеводородных компонентов сырьевого газа. В качестве хемосорбентов применяют едкий натрий и калий, карбонаты щелочных металлов и наиболее широко — алканолламины [4-5].

Аминовые процессы применяют в промышленности, начиная с 1930-го года, когда впервые была разработана и запатентована в США схема аминовой установки с фенилгидразином в качестве абсорбента.

Процесс был усовершенствован применением в качестве поглотителя водных растворов алканолламинов. Алканолламины, являясь слабыми основаниями, вступают в реакцию с кислыми газами, например, H_2S и CO_2 , за счет чего происходит очистка газа. Образующиеся соли при нагревании насыщенного раствора легко разлагаются.

Наиболее известными этаноламины, используемыми в процессах очистки газа от H_2S и CO_2 являются: моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), дигликольамин (ДГА), диизопропаноламин (ДИПА), метилдиэтаноламин (МДЭА).

До настоящего времени в промышленности на установках по очистке кислых газов в качестве абсорбента, в основном, применяется моноэтаноламин (МЭА), а также диэтаноламин (ДЭА). Однако в пос-

ледние годы наблюдается тенденция по замене МЭА на более эффективный абсорбент — метилдиэтаноламин (МДЭА).

Использование алканоламинов для очистки газов и жидких потоков, содержащих незначительное количество кислых соединений не обеспечивает достаточной глубины очистки целевого продукта и связано со значительными затратами химических реагентов, а также образованием химически загрязненных и агрессивных стоков и выбросов в атмосферу.

Так, например, применение растворов аминов для очистки газов с малым содержанием H_2S (менее 0,5% об.) и высоким соотношением CO_2 к H_2S считается нерациональным, так как содержание H_2S в газах регенерации составляет 3–5% об. Для очистки газов, содержащих незначительные количества H_2S и CO_2 , в промышленности используют щелочные (карбонатные) способы очистки. Применение растворов щелочей (карбонатов) в качестве поглотителя повышает концентрацию H_2S в газах регенерации и упрощает схемы установок по их очистке.

Удаление гранулированными щелочами из-за малой доступной поверхности также недостаточно эффективно и уже при низкой степени превращения щелочи приводит к слипанию частиц и забивке аппаратов.

Все эти методы не всегда позволяют провести достаточно глубокую очистку потоков от кислых газов. В последнее время разработаны специальные твердые контакты, содержащие на инертном носителе различные активные компоненты, связывающие кислые газы в результате реализации на их поверхности топохимических реакций. При этом, в зависимости от общего количества кислого газа или его концентрации в очищаемом потоке, а также экономической эффективности, применяемые контакты могут подлежать регенерации или применяться однократно.

Существует два способа приготовления контактов:

- 1 - ввод активных компонентов в шихту на стадии формирования гранул;
- 2 - предварительное приготовления макропористого носителя с последующим нанесением на его поверхность активных

компонентов, преимущественно оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов традиционными методами.

Первый способ приготовления носителей заключается в формировании и спекании шихты, представляет собой смесь измельченных основных оксидов, гидроксидов и солей с оксидами 3, 4, 8 групп периодической системы элементов, в результате чего мелкодисперсные частицы агрегатного материала связываются между собой сrostками, образуящиеся в процессе спекания алюминаты, силикатами и титанатами металлов. По этому способу можно получить не только окислительные, но и пористые металлические контакты. В зависимости от состава и режима приготовления химические и структурные характеристики и механическая прочность гранул контактов может регулироваться в широких пределах.

Высокая дисперсности частиц активных компонентов на поверхности пористого носителя обеспечивает большую глубину извлечения кислых примесей, высокую поглощающую способность контактов и большую скорость и глубину регенерации галоида.

Принцип действия контактов основан на взаимодействии кислых газов с оксидами и гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов. Последние наносятся на поверхность носителя (например, кварцевого) и находятся в мелкодисперсном состоянии, что позволяет уменьшить влияние диффузионных факторов в процессе поглощения кислых соединений, резко увеличить глубину очистки и степень превращения активных компонентов в соответствующие соли металлов. Некоторые из контактов могут быть подвергнуты окислительной регенерации при повышенных температурах с выделением и возвращением в процесс элементарных целевых продуктов (напр. галоидов). Возможно также удаление из контактов целевых продуктов в виде водных растворов солей.

НИИСМИ разработан технологический процесс производства щелочного акцептирующего контакта на основе использования отходов производства автоклавных ячеистых бетонов (газосиликата) [7].

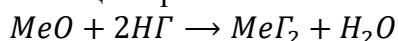
В частности, разработанный акцептирующий контакт может быть использован для очистки газов от сероводорода и других сернистых соединений, неорганических кислот (HCl, HF, H₂SO₄ и т.д.) и других кислых примесей.

В ряде производств потоки содержат относительно небольшое количество кислых примесей, соединений серы и т.п., затрудняющих осуществление последующих стадий химического процесса, приводят к коррозии аппаратов и оборудования, ухудшают качество конечных продуктов или загрязняющую окружающую среду при их выбросе в атмосферу.

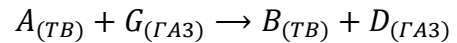
В то же время удаления этих примесей в условиях данного производства нецелесообразно через небольшие количества или невозможность использования. К таким процессам, в первую очередь, относятся: получение галоидоводородов, поливинилхлорида, полиэтилена низкого давления, сварочных флюсов, спецметаллов, гальванические, травильные и сварочные участки машиностроительных, металлургических и других предприятий, нефтехимических процессов и тому подобное.

В качестве носителя для получения акцептирующих контактов используют бой и отходы от распиловки блоков из автоклавного ячеистого бетона (газосиликата). Высокая активность контакта обеспечивается наличием в нем активных компонентов в мелкодисперсном состоянии значительным размером пор носителя. Макропористая структура контакта не затрудняет транспорт вещества к поверхности частиц активных компонентов. Значительная удельная пористость облегчает нанесение активных компонентов методом пропитки. При этом носитель (автоклавный газосиликат) практически не принимает участия в реакциях. Температурные границы эксплуатации контактов находятся в пределах от + 15 °С до + 300 °С.

Активными компонентами акцептирующих контактов являются оксиды и гидроксиды металлов, на поверхности которых происходит поглощение галоидоводорода. Реакция протекает по схеме:



Взаимодействие между акцептирующим контактом и кислой газовой средой происходит по механизму топохимической реакции, особенностью которой является взаимодействие исходного твердого продукта A_(ТВ) с газом с образованием новой твердой фазы B_(ТВ):



Для топохимической реакции характерно то, что химическое преобразование не может происходить в любой точке пространства, например, в случае реакций, протекающих в гомогенной системе. Реакция может осуществляться только на контакте между двумя фазами. Спецификой топохимических реакций является локализация процесса на границе раздела твердых фаз исходного вещества и продукта реакции.

Сама топохимическая реакция (газ - твердое тело) в своем развитии проходит ряд стадий: начального периода, когда молекулы твердого продукта реакции, образуются, диффундируют вглубь твердого реагента (доядерной период), образование и рост твердого продукта реакции на поверхности исходного твердого реагента, которая является возможной причиной автокатализа и периода слияния ядер и стадии образования сплошного слоя продукта реакции на поверхности твердой фазы, и являющаяся ответственной за замедление скорости топохимической реакции.

В процессе исследований изучены термодинамика взаимодействия углеводородов с оксидами и карбонатами металлов и кинетика взаимодействия углеводородов оксидами некоторых металлов.

Для всех изученных систем наблюдались общие закономерности (рис.1, рис.2):

- зависимость изменения скорости реакции от времени типична для топохимической реакции;

- в начальный период скорость реакции незначительна, затем быстро растет во времени и достигая максимального значения, падает. Это объясняется образованием, ростом и слиянием ядер новой твердой фазы соли щелочного металла на поверхности оксида щелочного металла и

последующим продвижением поверхности раздела фаз внутрь частиц активного компонента;

- максимальная поверхность раздела фаз относится к моменту, предшествующему перекрыванию ядер новой фазы и соответствует максимальной наблюдаемой скорости реакции;

- образующийся сплошной слой затрудняет доступ кислых газов к оксиду щелочного металла, вызывая заметное снижение скорости реакции;

- вследствие некогерентности кристаллических решеток оксида и соли щелочного металла в сформированном слое новой фазы происходит образование трещин, открывающих доступ газообразного реагента к исходной поверхности. В результате происходит новое нарастание скорости реакции, характеризуемое возникновением второго максимума на кривой скорости реакции более низкого уровня.

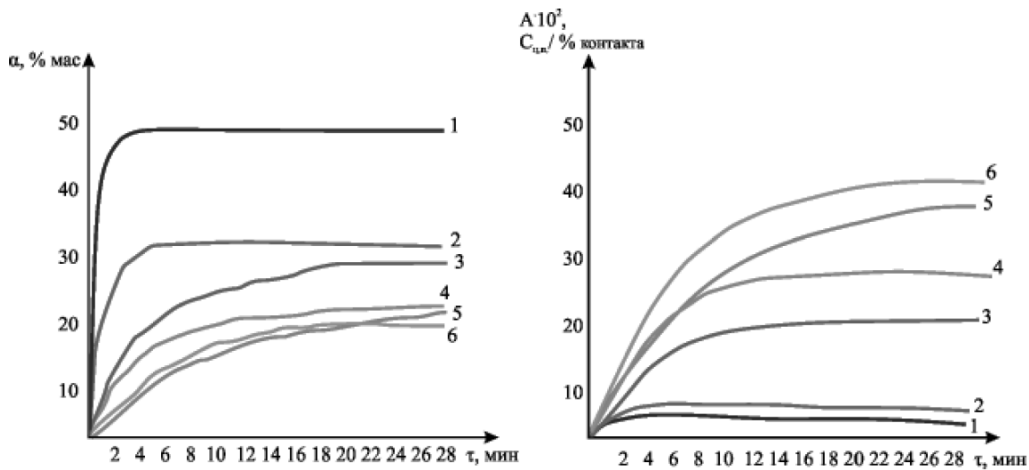


Рис. 1. Влияние продолжительности акцептирования при $t=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, целевой продукт:

$\text{Ar} = 1:10$ для образцов с различным содержанием оксида щелочного металла на:

а) степень превращения оксида щелочного металла, б) количество поглощенного целевого продукта

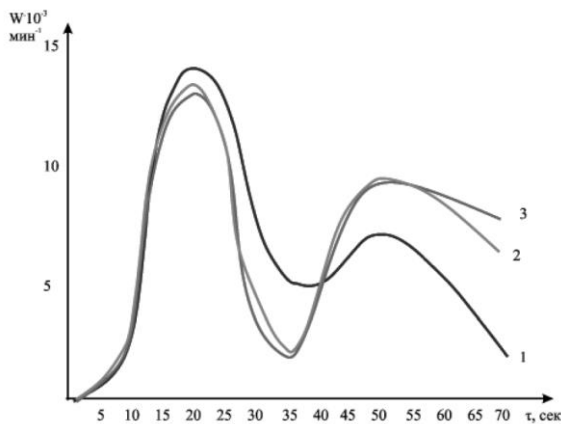


Рис. 2 - Кинетические кривые акцептирования целевого продукта при $t=305\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1, 2, 3 - разные опыты

Этот процесс, по-видимому, является периодическим и затухающим. Последовательность стадий превращения твердого реагента можно представить в виде схемы (рис.3).

Зависимость удельной скорости реакции от концентрации кислого газа в потоке линейна (рис. 4), что говорит о первом порядке реакции по газообразному реагенту. Содержание оксида щелочного металла не оказывает влияния на величину удельной скорости реакции.

Таким образом, предполагая, что скорость реакции на границе раздела фаз постоянна и ускорение или замедление реакции связано с изменением величины поверхности раздела и диффузионным сопротивлением слоя, анализ кинетических данных показал, что реакция имеет первый порядок по газовой фазе и не зависит от концентрации оксида щелочного металла в акцептирующем контакте. Образование и рост ядер сопровождается увеличением их количества во времени, а наблюдаемая скорость реакции пропорциональна поверхности раздела твердых фаз.



Рис.3. Последовательность стадий превращения твердого реагента

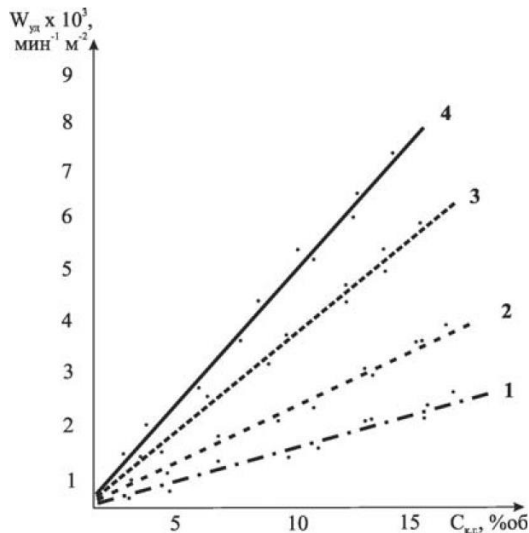


Рис. 3. Зависимость удельной скорости реакции акцептирования кислого соединения оксидом щелочного металла от содержания кислого соединения в газовом потоке при температуре: 1 - 273 °С, 2 - 305 °С, 3 - 330 °С, 4 - 363 °С

Акцептирующая способность полученных контактов на основе щелочных и щелочно-земельных металлов коррелируется с величиной атомного веса катионов. Установлено, что скорость и предельная степень превращения активного компонента (кислого соединения) в соль щелочного металла возрастает с уменьшением среднего размера частиц оксида щелочного металла в контакте. Контакты с высоким содержанием щелочного или щелочноземельного агента имеют повышенную

динамическую активность, что объясняется большим влиянием эффекта растрескивания слоя новой фазы на более крупных частицах с образованием дополнительных транспортных пор.

Использование носителя на основе газосиликатов автоклавного твердения существенно улучшает качество акцептирующих контактов по сравнению с использованием носителей на основе керамзита или аглопорита благодаря наличию высокопористой структуры, состоящей из макропор и сквозных капилляров по всей массе гранул.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Богословский В. А., Жигалин А. Д. Геофизическая экологическая функция литосферы в эпоху техногенеза. // Экологический вестник научных центров ЧЭС. Геология, геофизика, экология. Краснодар, 2004.
2. Кириллов Д. «Путь истинный» для попутного газа. // Нефть России. 2008, №11.
3. Роль предприятий топливно-энергетического комплекса в загрязнении окружающей среды. Режим доступа: <http://stroy-spravka.ru/article/rol-predpriyatii-toplivno-energeticheskogo-kompleksa-y-zagryaznenii-okruzhayushchei-sredy>
4. Очистка технологических газов / Под редакцией Т.А. Семеновой, И.Л. Лейтес. М.: Химия. 1977. - 243 с.
5. Страус, В. Промышленная очистка газов / В. Страус. М.: Химия. 1981. - 616 с.
6. Ганз С.Н. Очистка промышленных газов. Справочное пособие / С.Н. Ганз. Харьков: НПП МКП Домна. 2006. - 118 с.
7. Лаповська С.Д., Зеленіна А.І. Акцептуючі контакти на основі автоклавного газобетону – сучасні матеріали повного життєвого циклу. / Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка: Науково-технічний збірник. – Випуск 55. –2015. – С. 94-96.