

ОТХОДЫ АВТОКЛАВНЫХ ГАЗОБЕТОНОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ И НЕВОДНЫХ ЖИДКИХ СРЕД

ЛАПОВСКАЯ Светлана Давыдовна

д.т.н., зам. директора по научной работе

Государственное предприятие Украинский научно-
исследовательский институт строительных материалов
и изделий «НИИСМИ»

ЗЕЛЕНИНА Ангелина Ивановна

к.т.н., зам. директора по науке

ТОВ «НПФ «Зеленый Контакт»

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. На ТЭЦ также остаются отходы золы и золошлаковой смеси, известковый и ванадийсодержащий шлам.

Несмотря на тенденцию некоторого уменьшения объемов образования отходов производства в городах продолжается процесс накопления отходов разных видов.

Основными нерешенными проблемами обращения с отходами остаются такие:

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

- ❖ 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 решена проблема утилизации шламов гальванического производства и ила от мойки транспорта.

Существующие технологии очистки газовых потоков и сточных вод недостаточно эффективны, поэтому отходы гальванических производств являются одним из основных источников загрязнения водного бассейна городов высокотоксичными тяжелыми и цветными металлами (цинк, никель, хром, медь, кадмий и т.д.).

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 расчета 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 макropористого 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, которые образуются в процессе спекания алюминатами, 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 дисперсность 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.

Институтом НИИСМИ разработан технологический процесс производства **щелочного акцептирующего контакта на основе использования отходов производства автоклавных ячеистых бетонов (газосиликата).**

В частности, разработанный акцептирующий контакт может быть использован для очистки газов от сероводорода и других сернистых соединений, неорганических кислот (HCl , HF , H_2SO_4 и т.д.) и других кислых примесей.

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

В то же время удаление этих примесей в условиях данного производства нецелесообразно из-за небольших количеств или невозможности использования.

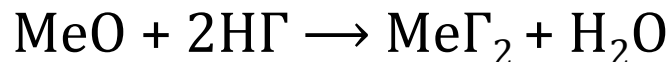
К таким процессам, в первую очередь, относятся: получение галоидоводородов, поливинилхлорида, полиэтилена низкого давления, сварочных флюсов, спецметаллов, гальванические, травильные и сварочные участки машиностроительных, металлургических и других предприятий, нефтехимических процессов и тому подобное.

В качестве носителя для получения акцептирующих контактов используют бой и отходы от распиловки блоков из автоклавного ячеистого бетона (газосиликата).

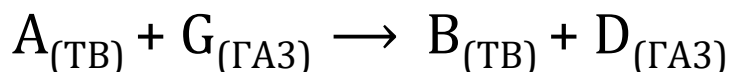
Высокая активность контакта обеспечивается наличием в нем активных компонентов в мелкодисперсном состоянии значительным размером пор носителя. Макропористая структура контакта не затрудняет транспорт вещества к поверхности частиц активных компонентов. Значительная удельная пористость облегчает нанесение 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 $A_{(\text{ТВ})}$ с газом с образованием новой твердой фазы $B_{(\text{ТВ})}$:



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;
- ❖ скорость реакции в начальный период 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 сформировавшемся 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.

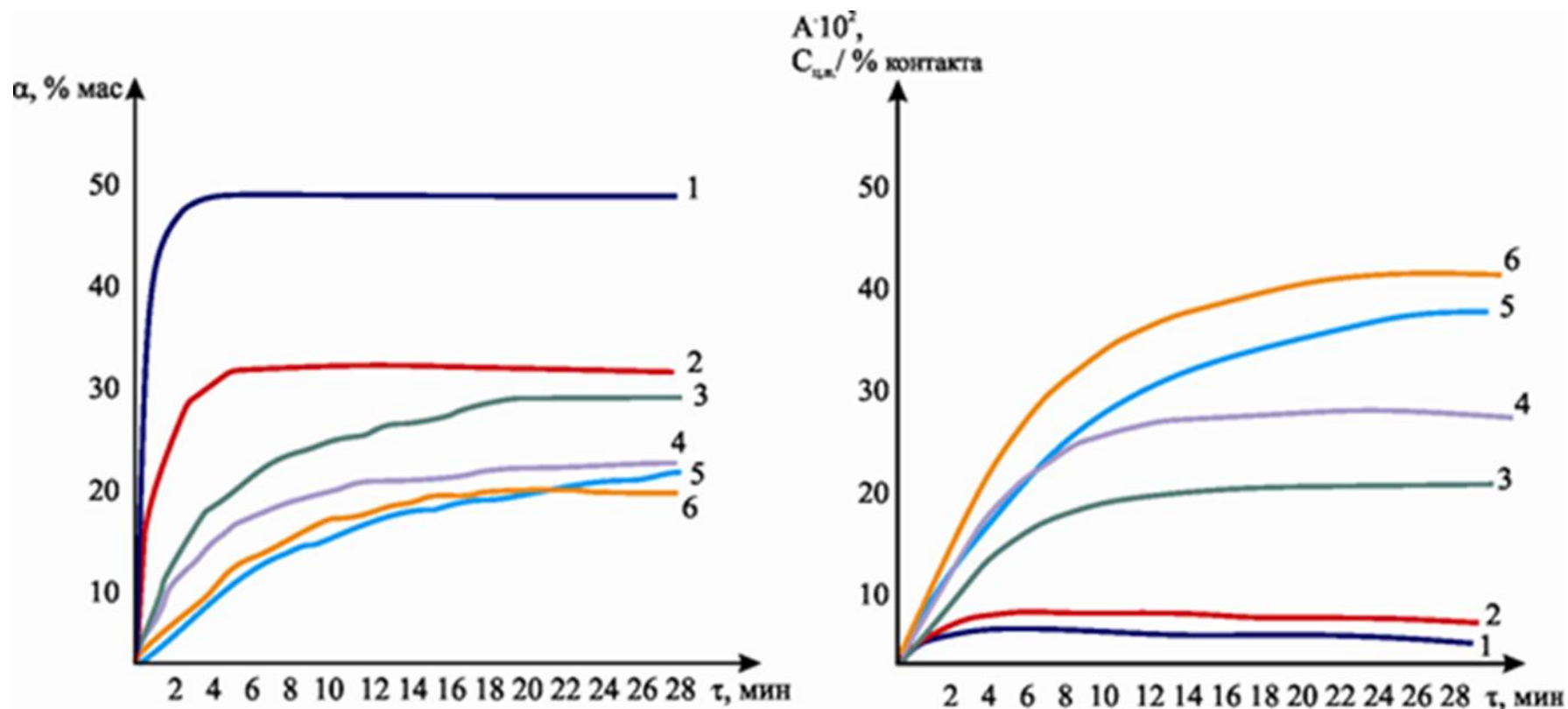
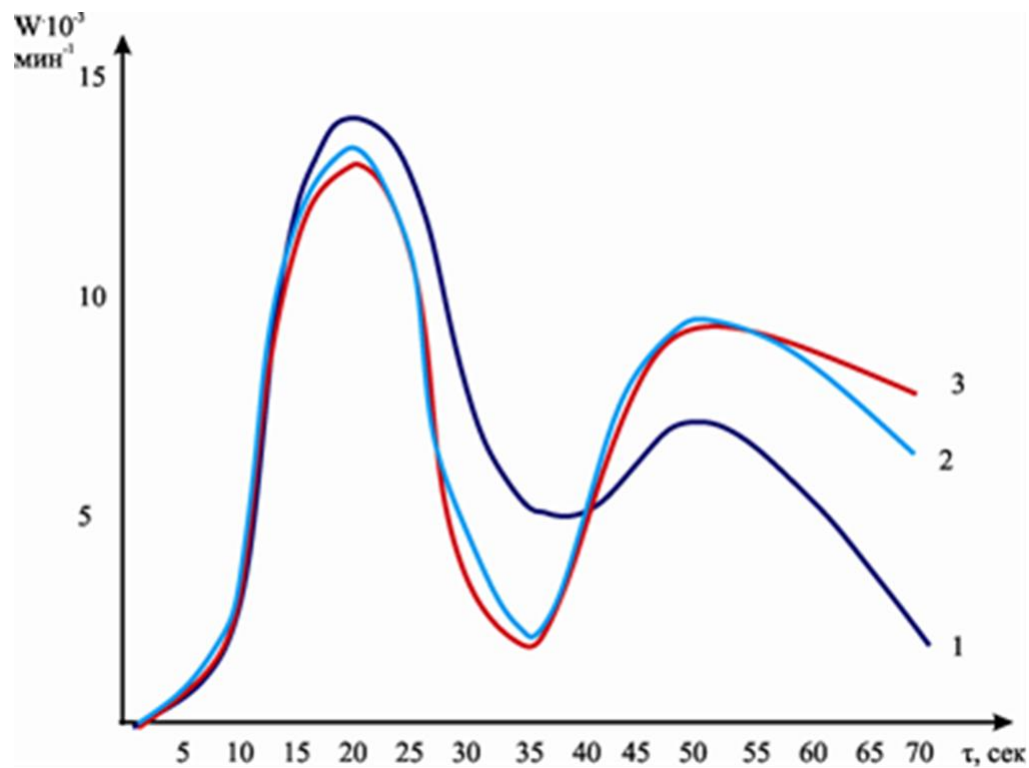
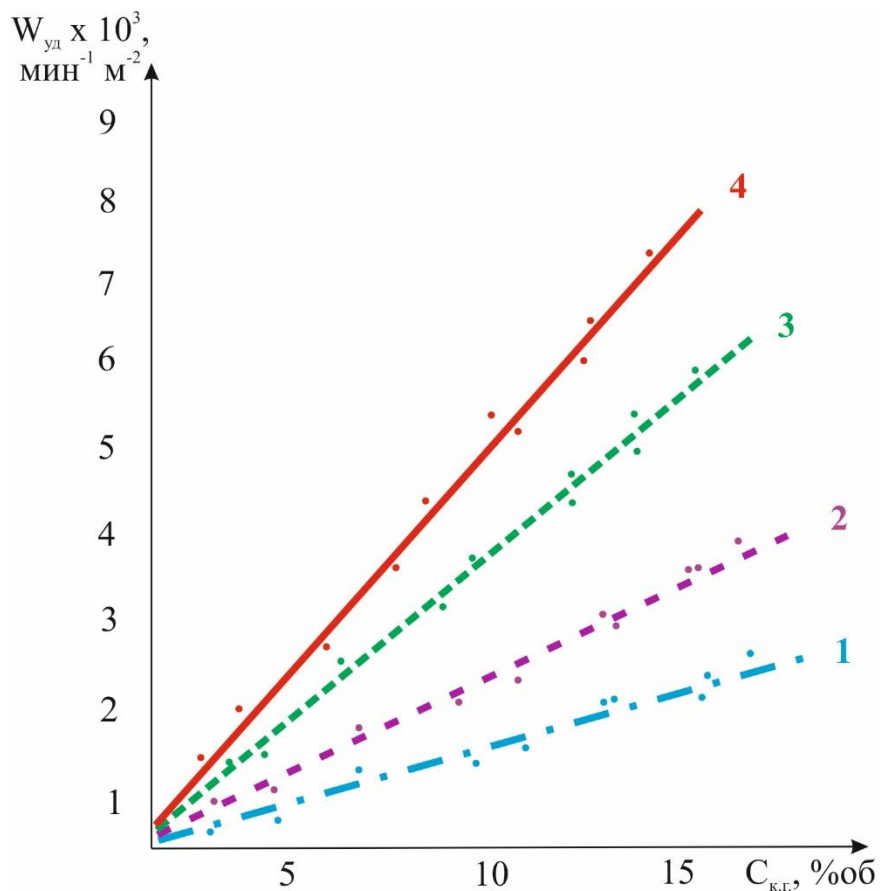


Рисунок 1 — Влияние продолжительности акцептирования при $t=300^\circ\text{C}$, кислое соединение : $A_p = 1:10$ для образцов с различным содержанием оксида щелочного металла на:
 а) степень превращения оксида щелочного металла,
 б) количество поглощенного кислого соединения



**Рисунок 2 - Кинетические кривые акцептирования
кислого соединения при $t=305\text{ }^{\circ}\text{C}$,
1, 2, 3 - разные опыты**

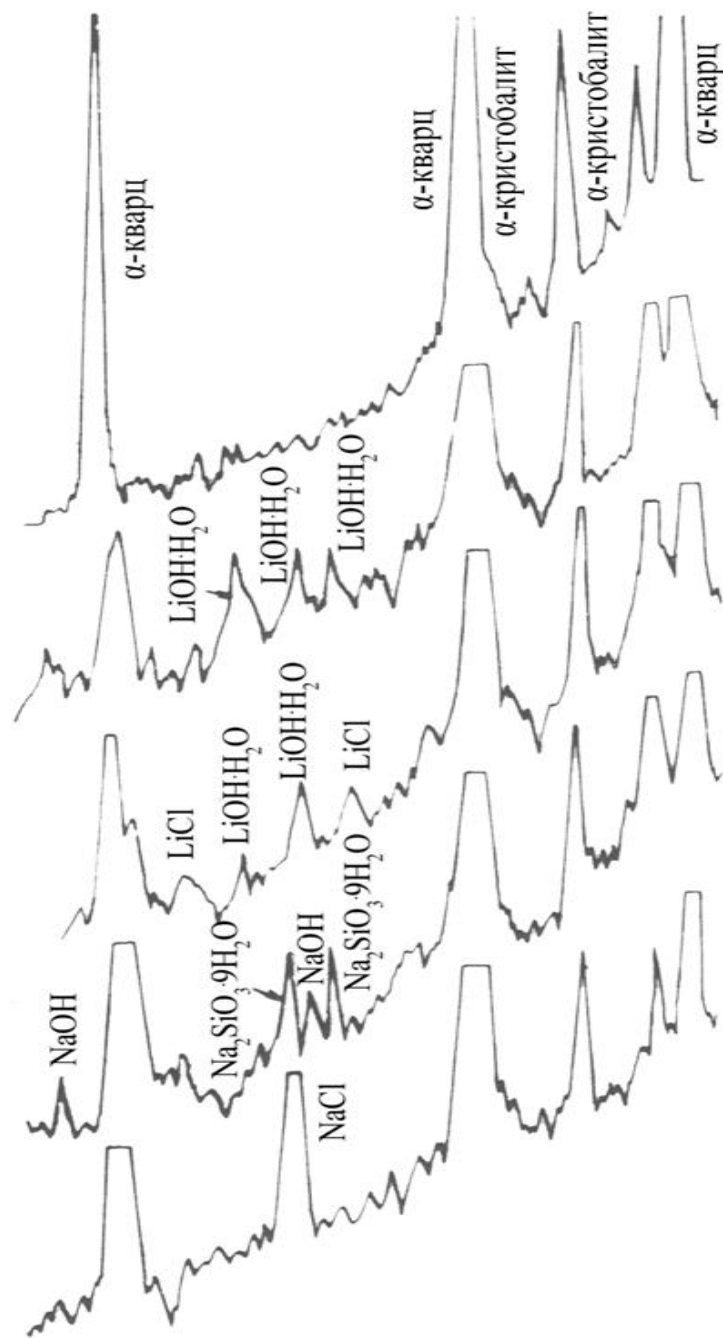
Содержание оксида щелочного металла не оказывает влияния на величину удельной скорости реакции.



**Рисунок 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**

На рисунке 4 приведены рентгенограммы исходных образцов исследуемого носителя и полученных акцептирующих контактов.



а)

б)

в)

г)

д)

Рисунок 4.1 – Рентгенодифрактограммы:

- а) исходного носителя;
- б) литиевого контакта;
- в) литиевого контакта после обработки хлористым водородом;
- г) натриевого контакта;
- д) натриевого контакта после обработки хлористым водородом

Этот процесс, по-видимому, является периодическим и затухающим. Последовательность стадий превращения твердого реагента можно представить в виде следующей схемы:



Зависимость удельной скорости реакции от концентрации кислого газа в потоке линейна (рис. 3), что говорит о первом порядке реакции по газообразному реагенту.

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.**

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.

**СПАСИБО
ЗА
ВНИМАНИЕ!**