

УДК 66.02

**ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ
НА ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ПОГЛОТИТЕЛЯ
НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

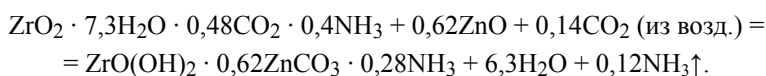
Н.Ц. Гагапова¹, М.В. Ланецкая^{1,2}, В.Н. Шубина²

*Кафедра «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ» (1);
kvider@cen.tstu.ru; ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (2), г. Тамбов*

Ключевые слова и фразы: влажность реагентов; диоксид углерода; поглотитель регенерируемый циркониевый цинковый; твердофазная реакция.

Аннотация: Исследовано влияние влажности реагентов на твердофазную реакцию между основным карбонатом циркония и оксидом цинка. Выбран смеситель для проведения твердофазного синтеза при получении больших партий регенерируемого циркониевого цинкового поглотителя.

Одним из регенерируемых поглотителей, применяемых для удаления диоксида углерода из окружающего воздуха замкнутых систем, является поглотитель регенерируемый циркониевый цинковый (**ПРЦ-Ц**) – поглотитель на основе гидроксида циркония. При изготовлении данного адсорбента применяется твердофазная технология. В основе синтеза лежит твердофазная реакция между основным карбонатом циркония (**ОКЦ**) и оксидом цинка



Активное смешение исходных реагентов – ОКЦ и оксида цинка – приводит к образованию гидроксида циркония – основному продукту исследуемой реакции, который является активным веществом по отношению к адсорбции диоксида углерода. Также в процессе твердофазного взаимодействия образуются еще и побочные продукты, такие как карбонат циркония, аммиак и вода. Эти вещества входят в состав ОКЦ, и при интенсивном смешении исходных веществ начинает выделяться аммиак и, примерно через 2 ч, вода, что приводит к образованию пастообразной массы.

Исследование литературных данных показывает, что участие жидкой и газовой фаз в реакциях между твердыми веществами существенно сказывается на условиях твердофазного синтеза, главным образом на величине площади и поверхности взаимодействия между реагентами [1].

Если процесс протекает с участием газа или жидкости, то площадь реакционной поверхности равна или близка площади поверхности зерен одного из реагентов. В противном случае реакционная поверхность составляет лишь $10^{-7} \dots 10^{-4}$ доли полной поверхности зерен. В этих условиях площадь поверхности химического взаимодействия, осуществляемого за счет непосредственного контакта между твердыми частицами, обычно \sim в 10^4 раз меньше.

Для непосредственного взаимодействия между зернами кристаллических реагентов необходима передача массы, по меньшей мере, одного из них через твердый слой продукта к частицам другого. При образовании плотного слоя продукта массопередача происходит путем внутренней диффузии. Известно, что значения коэффициентов диффузии D твердого в твердом лежат в пределах $10^{-4} \dots 10^{-12}$ см²/с, и следовательно скорость данного процесса крайне мала [1].

Соответственно можно предположить, что образование аммиака (в самом начале взаимодействия) и воды (в первые часы смешения), при взаимодействии ОКЦ и оксида цинка, способствует более полному взаимодействию реагентов и увеличению выхода гидроксида циркония, то есть приводит к повышению адсорбционной емкости получаемого поглотителя.

При изготовлении партии адсорбента для дальнейших испытаний была также выявлена зависимость адсорбционной емкости получаемого поглотителя от влажности исходных реагентов. Первоначально для проведения твердофазной реакции применялся исходный влажный ОКЦ, полученный со склада. Однако при использовании для изготовления адсорбента исходного ОКЦ смесь плохо формовалась и было решено уменьшить влажность ОКЦ сушкой при 50 °С. Данная операция хотя и значительно облегчила формовку поглотителя, но привела к существенному снижению активности поглотителя с 7 до 5 л СО₂/кг адсорбента.

Поэтому при использовании для изготовления партии адсорбента высушенного ОКЦ было решено в лабораторных условиях провести дополнительные исследования о зависимости активности поглотителя от влажности ОКЦ. Данные о влиянии температуры сушки ОКЦ и его влажности на активность поглотителя в циклах приведены в табл. 1.

Из анализа данных по сорбции диоксида углерода полученным поглотителем можно сделать вывод, что влажность исходного ОКЦ оказывает существенное влияние на твердофазную реакцию между карбонатом циркония и оксидом цинка и получение основного продукта реакции – гидроксида циркония. Этот эффект

Таблица 1

Влияние влажности ОКЦ на активность получаемого поглотителя ПРИ-Ц

Номер образца	Температура сушки ОКЦ, °С	Влажность ОКЦ после сушки, %	Адсорбционная емкость поглотителя, л СО ₂ /кг адсорбента				Средняя адсорбционная емкость поглотителя в циклах, л СО ₂ /кг адсорбента
			Номер цикла				
			1	2	3	4	
1	Не сушеный	43,58	7,81	7,92	8,05	8,09	7,97
2	50	37,84	6,73	5,59	6,93	7,89	6,78
3	80	25,44	5,66	5,01	5,89	5,29	5,46
4	100	10,84	4,50	3,04	3,91	2,75	3,54

объясняется увеличением количества жидкости в зоне реакции, что в значительной степени сказывается на условиях процесса твердофазного синтеза.

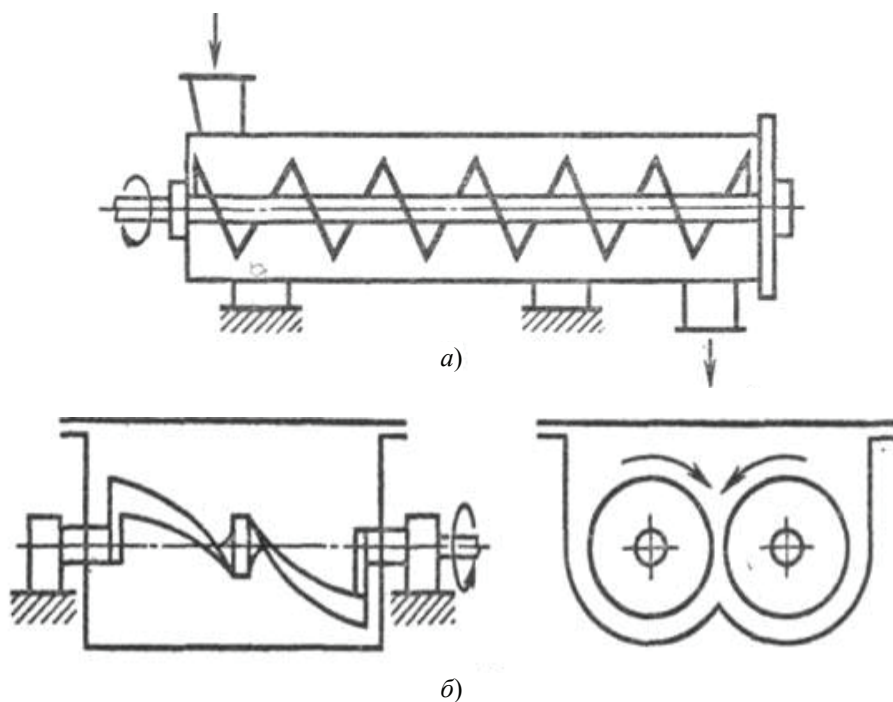
Для изготовления больших партий адсорбента ПРЦ-Ц необходимо для смешивания ОКЦ и оксида цинка использовать смесители. Выбор смесителя очень важен, так как он служит не только для получения однородной массы порошков, но и для проведения твердофазной реакции между реагентами (как реактор).

В данной работе были рассмотрены два типа смесителей: шнековый и с Z-образными лопастями [2].

Шнековый смеситель является аппаратом с продольно-радиальным смешением, в котором компоненты смеси с помощью рабочего органа (шнек) перемещаются вдоль оси корпуса аппарата от места загрузки к месту выгрузки (рисунок, *а*).

Смеситель с Z-образными лопастями является аппаратом объемного смешения, в котором вращаются навстречу друг другу два горизонтальных вала с лопастями и перемещают материал хаотически по всему рабочему объему (рисунок, *б*). Эти смесители используют для смешения сыпучих материалов с повышенной связностью частиц, а также увлажненных (сложные удобрения, кристаллические порошки, комкующиеся красители, пластические массы, пылевидные материалы).

При работе со шнековым смесителем ОКЦ и оксид цинка, взятые в необходимых весовых количествах, смешивались вручную. После этого, смесь порциями засыпалась в смеситель и пропусклась через него 6-7 раз. Из полученного порошка формовали гранулы путем продавливания через фильеры диаметром 2 мм, гранулы сушили при температуре 50...80 °С. В смесителе данного типа исходные вещества плохо реагировали между собой, вода не выделялась.



Типы смесителей:

а – шнековый смеситель; *б* – смеситель с Z-образными лопастями

**Показатели сорбента на основе гидроксида циркония после синтеза
в шнековом смесителе и смесителе с Z-образными лопастями**

Описание образца	Влажность поглотителя после окончания перемешивания, %	Адсорбционная емкость поглотителя, л CO ₂ /кг адсорбента			Средняя адсорбционная емкость поглотителя в циклах, л CO ₂ /кг адсорбента
		Номер цикла			
		1	2	3	
Приготовлен после перемешивания в шнековом смесителе	37	4,02	4,64	4,61	4,42
Приготовлен после перемешивания в Z-образном смесителе	42	8,3	8,31	8,4	8,34

При использовании смесителя с Z-образными лопастями предварительное ручное смешение исходных веществ не требовалось. Реагенты, также взятые в необходимом весовом соотношении, поочередно засыпались в смеситель и перемешивались в течение 4 ч. При этом смесь становилась пастообразной. Далее смесь сушили при 60 °С и измельчали на шаровой мельнице, формовали гранулы путем продавливания через фильеры диаметром 2 мм, с последующей сушкой гранул при температуре 50...80 °С.

Данные сорбционной емкости поглотителей по диоксиду углерода в циклах, полученных с использованием разных смесителей, приведены в табл. 2. Также приведены данные по влажности поглотителя, после окончания перемешивания. Эти данные подтверждают, что реакция между ОКЦ и оксидом цинка лучше протекает в смесителе с Z-образными лопастями, где выделяется большое количество воды и смесь становится пастообразной.

Выводы

1. Найдено, что уменьшение влажности исходных компонентов путем их сушки существенно снижает адсорбционную емкость поглотителя на основе гидроксида циркония, полученного твердофазной реакцией между ОКЦ и оксидом цинка.

2. Показано, что использование для проведения твердофазного синтеза лопастного смесителя (по сравнению со шнековым) увеличивает сорбционную активность сорбента.

Список литературы

1. Будников, П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. – М. : Стройиздат, 1965. – 143 с.
2. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М. : Госхимиздат, 1961. – 830 с.

The Effect of Gas and Liquid Phases on Solid Phase Synthesis of Absorber Based on Zirconium Hydroxide

N.Z. Gatapova¹, M.V. Lanetskaya^{1,2}, V.N. Shubina²

Department "Technological Processes and Devices", TSTU (1);
kvidep@cen.tstu.ru; OAO "Corporation "Roshimzaschita" (2)

Key words and phrases: carbon dioxide; humidity reagents; solid-phase reaction; zirconium absorber regenerated zinc.

Abstract: The paper explores the effect of reagents humidity on solid-phase reaction between zirconium basic carbonate and zinc oxide. The mixer for solid-phase synthesis when obtaining large quantities of absorbent in the absorber regenerated zirconium zinc is selected.

Einwirkung der Gas- und Flüssigphase auf die Hartphasensynthese des Aufsaugers auf Grund des Hydroxides des Zirkoniums

Zusammenfassung: Es ist die Einwirkung der Feuchtigkeit der Reagens auf die Hartphasenreaktion zwischen dem Hauptkarbonat des Zirkoniums und dem Zinkoxid untersucht. Es ist den Mischer für die Durchführung der Hartphasensynthese bei dem Erhalten der großen Partien der PRZ-Z Adsorbens ausgewählt.

Influence des phases gazeuse et liquide sur la synthèse de l'absorbant à la base de l'hydroxide de zirconium

Résumé: Est étudiée l'influence de l'humidité des réactifs sur la réaction de la phase solide entre le principal carbonate de zirconium et l'oxide de zinc. Est choisi l'absorbant pour la réalisation de la synthèse de la phase solide lors de l'obtention de gros groupes de l'absorbant dans l'absorbant régénéré de zirconium de zinc.

Авторы: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы и аппараты»; *Ланецкая Мария Владимировна* – аспирант кафедры «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; *Шубина Валентина Николаевна* – кандидат химических наук, ученый секретарь ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов.

Рецензент: *Коновалов Виктор Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
