

Процессы и продукты для регенерации воздуха и химической защиты

УДК 66.074.327:546.32-39

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗВЕСТКОВОГО ХЕМОСОРБЕНТА В ФОРМЕ ЛИСТА И ЕГО ВТОРИЧНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Н.Ф. Гладышев¹, Т.В. Гладышева¹, М.П. Вихляева¹, С.Б. Путин¹,
С.И. Дворецкий², Ю.А. Суворова³

*ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (1), г. Тамбов;
кафедры: «Технологии продовольственных продуктов» (2),
«Технологические процессы и аппараты» (3),
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; topt@topt.tstu.ru*

Ключевые слова и фразы: динамическая активность; известковый хемосорбент; рециклинг; сорбционная емкость.

Аннотация: Рассмотрена возможность получения композиции листового известкового хемосорбента кислых газов с применением полимерных волокнистых материалов. Исследованы хемосорбционные свойства, показана возможность вторичного использования карбонизованных хемосорбентов.

Введение

Тенденции развития технологий в различных областях техники направлены на создание материалов с комплексом позитивных физико-химических свойств, основными из которых являются: высокая активность по требуемому критерию оценки, комфортность применения, экологическая безопасность для человека и природы и др. Это также относится к области разработки и внедрения хемосорбентов кислых газов, в частности, известковых хемосорбентов.

Известковые хемосорбенты пользуются большой популярностью в различных системах и средствах очистки воздуха коллективного и индивидуального типа по всему миру, поставляются на рынок в виде гранул, таблеток, производятся в Германии, Великобритании, Японии, США, России и др. по традиционной технологии, включающей ряд основных стадий: приготовление пасты, формование в виде гранул или таблеток, сушка, увлажнение водой или соевым раствором.

В состав известковых поглотителей различных марок, наряду с основным компонентом – гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, входят гидроксиды щелочных металлов, небольшое количество добавок неорганического происхождения (кизельгур, цеолит, хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, оксиды и гидроксиды металлов и др.), как структурообразующие и повышающие эффективность поглощения диоксида углерода.

Анализ технических решений на основе патентной и научно-технической информации показал, что за последние 10–15 лет предпринимаются попытки совершенствования технологии получения хемосорбентов и улучшения хемосорбционных характеристик за счет введения в состав полимерсвязующих различного происхождения в виде смол, волокон, расплава и др. [1–5].

Потенциальный объем производства известковых поглотителей только в России составляет примерно 50–100 т в год, соответственно существенен и объем таких отходов.

Известковый поглотитель, полученный по традиционной технологии (гранулы, таблетки, дробленые зерна), не содержит полимерных компонентов, продуктом его карбонизации является CaCO_3 , который можно применить в качестве мелиоранта для раскисления почв, наполнителя в производстве краски и эмульсии или сырья для различных отраслей промышленности.

Введение полимерного компонента в состав хемосорбента не позволяет использовать карбонизованный продукт без дополнительной переработки в других отраслях хозяйства, например в сельском хозяйстве для удобрения почв, строительстве для производства сухих строительных смесей и др., поэтому велика вероятность накопления отходов в больших количествах в окружающей среде.

Использование отходов производства и потребления как вторичных материальных ресурсов в качестве сырьевого источника является актуальным, так как позволяет не только экономить природные ресурсы в условиях постоянного усложнения и удорожания добычи природного сырья, истощения разведанных запасов его невозобновляемых видов, но и наилучшим образом решать проблему негативного воздействия отходов на окружающую среду.

Рассмотрим получение известкового поглотителя кислых газов, в частности диоксида углерода CO_2 с улучшенными эксплуатационными характеристиками (прочность, сорбционная емкость), и исследуем возможности переработки продуктов карбонизации с полимерным компонентом.

Экспериментальная часть

Для получения поглотителя CO_2 на основе гидроксида кальция в форме листа использовали различные армирующие материалы органического и неорганического происхождения (иглопробивная ткань; стекломаты; стеклобумага; материал, прессованный на основе базальтового супертонкого или штапельного волокна; лавсан; полипропиленовая фибра; фтордисперсия; нетканый полипропиленовый материал и др.).

Известковый компонент готовили в виде раствора, содержащего $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от 10 до 40 %, или пасты, где $\text{Ca}(\text{OH})_2$ было более 40 %.

Приготовленные растворы или пасту наносили на пористую матрицу из нетканых материалов, затем образцы сушили при температуре 130...150 °С в течение одного часа до остаточного содержания влаги в них 16–22 %.

Во время пропитки матрицы отмечена различная смачиваемость нетканых материалов известковым молоком. Так, матрицы из базальта со связующим и без него, иглопробивная ткань, а также лавсан смачиваются плохо, пропускают воду, твердая фаза остается на поверхности и после сушки осыпается. Матрицы из стекломата и стеклобумаги смачиваются хорошо, но после термообработки стекловолокнистый материал охрупчивается и пылит, теряет прочность.

Исследования показали, что целесообразно использовать $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в виде пасты. Для исключения пылеобразования листового материала в состав пасты вводили в небольшом количестве реологические добавки (фтордисперсию, щелочь или рубленые полимерные волокна длиной 3...6 мм). Полученную пасту размещали между слоями полимерного нетканого материала как армирующей оболочки, разравнивали или прокатывали валками, получая лист. Такой прием позволил получить материал, сорбирующий диоксид углерода различной толщины (предпочтительнее 1...2 мм), поскольку с увеличением толщины листа более 2...3 мм сорбционная емкость по CO_2 уменьшается. Такой лист можно сворачивать в рулон без разрушения (рисунок).



Образец листа хемосорбента, свернутого в рулон

Сорбционную активность к CO_2 полученных образцов в форме листа и промышленный гранулированный поглотитель химической известковый (ХП-И) исследовали в динамических условиях подачи газовой смеси (ГВС): объемная доля CO_2 – 4 %; скорость ГВС – 7 $\text{дм}^3/\text{мин}$; время – 40 мин.

Результаты испытаний представлены в табл. 1. Сорбционная емкость известкового хемосорбента в форме листа выше, чем гранулированного продукта. Реологические добавки не оказывают существенного влияния на показатель динамической активности поглотителя, но положительно влияют на его прочностные характеристики. Образцы № 5, 6 и гранулы ХП-И выделяют пыли значительно больше, чем образцы № 1–4.

Образцы после карбонизации подвергли рециклингу двумя способами.

1. Прокалили при температуре 900 °С, затем полученный оксид кальция гидратировали до образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и вновь изготовили поглотитель CO_2 , отвечающий по составу образцу № 5.

2. Растворили продукт карбонизации в соляной кислоте, добавили щелочь. Из осажденного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ изготовили поглотитель CO_2 , идентичный составу № 5.

Образцы известковых хемосорбентов испытали в динамических условиях, указанных выше. Сорбционная емкость образцов хемосорбентов, восстановленных после карбонизации двумя способами примерно одинакова и составляет от 128 до 136 $\text{дм}^3/\text{кг}$, что соответствует сорбционной емкости хемосорбентов, представленных в табл. 1 (образец № 5). Таким образом, сорбционная активность известковых поглотителей после восстановления не снижается.

Таблица 1

Результаты испытаний

№ образца	Массовая доля КОН, %	Реологическая добавка в пасте		Сорбционная емкость, средняя, $\text{дм}^3/\text{кг}$
		наименование	количество, %	
1	2	Фтордисперсия	2	123,4
2			4	115,6
3	4	Рубленое волокно	0,1	129,3
4			0,5	112,5
5				131,8
6	10	–	–	135,7
ХП-И (гранулы)	Na(OH) – 4	–	–	95,4

**Сравнение способов получения гидроксида кальция
из продуктов карбонизации известковых хемосорбентов**

Сравнительная характеристика	Способ получения	
	термолизом продукта карбонизации	растворением продукта карбонизации в соляной кислоте с последующим осаждением из раствора
Энергозатраты, Вт/кг	2750	525
Ресурсозатраты, кг/кг	Вода – 0,38	Раствор HCl – 4,34; раствор KOH – 4,19; вода – 7,91
Побочные продукты, кг/кг	CO ₂ – 0,44	CO ₂ – 0,44; раствор KCl – 6,19
Отходы, кг/кг	–	Нерастворимые в кислоте примеси: полимер – 0,03; промывная вода – 6,5; потери Ca(OH) ₂ – 0,08

Сравним экономическую эффективность по двум способам переработки карбонизованного поглотителя.

Способ получения Ca(OH)₂ термолизом продуктов карбонизации известковых хемосорбентов является более энергоемким, чем растворением в HCl с последующим осаждением из раствора (табл. 2). Энергозатраты на получение 1 кг Ca(OH)₂ были рассчитаны для типового промышленного оборудования, которое может быть использовано для данных технологических операций.

Второй способ (растворение соляной кислотой) является весьма ресурсоемким, что сказывается на себестоимости получаемого продукта. Так, оценочная стоимость гидроксида кальция, полученного растворением карбонизованных хемосорбентов в соляной кислоте, только с учетом энерго- и ресурсозатрат составляет 327,5 р., что в 10 раз превышает стоимость заводского Ca(OH)₂, которая составляет 40–50 р./кг. К тому же выход продукта по данному способу оказывается ниже, чем по способу получения термолизом из-за потерь целевого продукта на стадии фильтрации и промывки осадка, а число и масса отходов и побочных продуктов на порядок выше.

Оценочная стоимость вторичного гидроксида кальция, получаемого термолизом продуктов карбонизации, составляет 18,7 р./кг, что в 1,5–2 раза ниже стоимости заводского гидроксида кальция. Таким образом, целесообразно получать Ca(OH)₂ по данному способу.

Выводы

1. Исследована возможность получения листового известкового хемосорбента, превышающего по активности к CO₂ гранулированный продукт ХП-И.
2. Показана принципиальная возможность вторичного использования продукта карбонизации известкового хемосорбента с целью сбережения природных ресурсов и исключения накопления полимерсодержащих отходов в окружающей среде.
3. Установлено, что известковые поглотители, изготовленные из полученного при переработке продуктов карбонизации известковых хемосорбентов гидро-

ксида кальция, по своей способности поглощать диоксид углерода не уступают хемосорбентам из сырья от завода-изготовителя.

4. Рассчитано, что переработка методом термоллиза экономически выгоднее, чем переработка методом растворения в соляной кислоте.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0407 от 06.08.2012 г.

Список литературы

1. Pat. 60139339 JP, МПК В 01 J 20/26. Carbon Dioxide Absorbent / S. Toshio, M. Kiyosuke ; Sumitomo Bakelite Co. – No. JP19830244762 19831227 ; publ. 24.07.1985. – 4 p.
2. Pat. 60139335 JP, МПК В 01 J 20/26. Carbon Dioxide Absorbing Sheet / S. Toshio, M. Kiyosuke ; Sumitomo Bakelite Co. – No. JP19830244763 19831227 ; publ. 24.07.1985. – 5 p.
3. WO 2006025853, МПК В 01 D 053/14. Enhanced Carbon Dioxide Absorbent / Hrycak Michael B. ; McKenna Douglas B. ; Micropore, Inc. – No. WO 2005US03480 20050128 ; publ. 09.03.2006. – 41 p.
4. Pat. 2191958 GB, МПК B01L53/04. Breathing System / Swatton Edwin John ; Sabre Safety Ltd. – No. GB19860015704 19860627 ; publ. 31.12.1987. – 4 p.
5. Pat. 5165399 US, МПК B01D53/62. CO₂ Absorbtion Means / Hochberg Jerome ; Du Pont. – No. US19910661481 19910116 ; publ. 24.11.1992. – 5 p.

Production of Calcareous Chemisorbent in Sheet Form and its Recycling

N.F. Gladyshev¹, T.V. Gladysheva¹, M.P. Vikhlyeva¹, S.B. Putin¹,
S.I. Dvoretzky², Yu.A. Suvorova³

*OAO “Corporation “Roskhimzashchita”(1), Tambov;
Departments: “Technology of Food Products” (2);
“Technological Processes and Apparatuses” (3), TSTU; topt@topt.tstu.ru*

Key words and phrases: calcareous chemisorbents; dynamic activity; recycling; sorption capacity.

Abstract: The paper explores the possibility of producing a composition of sheet calcareous chemisorbent of acid gases using polymeric fibrous materials. Chemisorption properties have been investigated, the possibility of recycling of carbonized chemisorbents has been examined.

Erhalten des kalkigen Chemosorptionsmittels in der Blattform und seine nochmalige Nutzung

Zusammensetzung: Es ist die Möglichkeit des Erhaltens der Komposition des kalkigen Blattchemosorptionsmittels der saueren Gase mit Benutzung der polymeren faserigen Materialien untersucht. Es sind die Chemosorptionseigenschaften untersucht, es ist die Möglichkeit der nochmaligen Nutzung der karbonisierten Chemosorptionsmittel gezeigt.

Obtention du chemisorbent calcaire en forme de feuille et son emploi de récupération

Résumé: Est étudiée la possibilité de l'obtention de la composition du chemisorbent calcaire en feuille des gaz acides avec l'emploi des matériaux polymères fibreux. Sont étudiées les propriétés du chemisorbent, est montrée la possibilité de la récupération des chemisorbents carbonisés.

Авторы: *Гладышев Николай Федорович* – кандидат химических наук, начальник отдела химии и новых химических технологий; *Гладышева Тамара Викторовна* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник; *Вихляева Марина Петровна* – кандидат технических наук, научный сотрудник; *Путин Сергей Борисович* – кандидат технических наук, первый заместитель генерального директора, ОАО «Корпорация «Росхимзащита»; *Дворецкий Станислав Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии продовольственных продуктов», и.о. ректора; *Суворова Юлия Александровна* – аспирант кафедры «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Калинин Вячеслав Федорович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Электрооборудование и автоматизация», первый проректор, ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
