

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова,
Химический факультет
Кафедра радиохимии
Лаборатория экологической радиохимии

ОТЧЕТ

**НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХИМИКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО
НАЗНАЧЕНИЯ**

Профессор
И.Н.Бекман

Москва

- **2001** –

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ПРОЕКТА**2. ПРОСТРАНСТВЕННО ОРГАНИЗОВАННЫЕ АППАРАТЫ, РАБОЧИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ****3. ПЛАНАРНЫЕ АДсорбЕНТЫ НА ОСНОВЕ ВЫЩЕЛОЧЕННЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН****3.1 Лабораторные методы получения выщелоченных базальтовых волокон****3.2 Промышленные способы приготовления базальтовых волокон****3.3 Изготовление планарных адсорбентов на основе базальтовых волокон****3.4 Характеристика пористой структуры базальтовых волокон****3.4.1 Адсорбция паров жидкого азота****3.4.2 Площадь поверхности****3.4.3 Распределение пор по размерам****3.5 Адсорбционные характеристики выщелоченных базальтов****3.5.1 Адсорбция серосодержащих кислых газов****3.5.2 Адсорбция паров воды****3.5.3 Адсорбция 2-бутанола****3.6 Термическая устойчивость пористой структуры базальтовых адсорбентов.****3.6.1 Термический анализ****3.6.2 Эманационно-термический анализ базальтов****3.6.3 Обработка пиков на ЭТА-кривой****3.6.4 Обработка одиночного эманационного пика****3.6.5 Параметры диффузии****3.7 Регенерация базальтовых адсорбентов****3.7.1 Термодесорбция с выщелоченных базальтовых волокон****3.7.2 Термодесорбция сероводорода****3.8 Эксплуатационные характеристики волоконных базальтовых сорбентов****3.9 Рабочие элементы адсорбционных аппаратов регулярной структуры****3.9.1 Модульный дизайн****3.9.2 Диагностика рабочих элементов****3.9.3 Фильтрационная проницаемость слоя волоконного адсорбента****3.10 Адсорбционные аппараты регулярной структуры****4. ПЛАНАРНЫЕ АДсорбЕНТЫ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН ИЗ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ****4.1 ПОЛУЧЕНИЕ УГОЛЬНЫХ ВОЛОКОН****4.2 Адсорбционные характеристики пористых волокон из активированного угля****4.3 Термостабильность угольных волокон.****4.3.1 Термический анализ****4.3.2 Эманационно-термический анализ угольных волокон****4.4 Регенерация угольных волокон****4.5 Гибридные адсорбционные аппараты регулярной структуры****5. Al-ПИЛЛАРОВЫЕ БЕНТОНИТЫ****5.1 Получение пористого бентонита****5.2 Диагностика структуры модифицированных бентонитных глин****5.3 Адсорбционные характеристики Al-модифицированного бентонита****5.3.1 Адсорбция модифицированными бентонитами ионов металлов****5.3.2 Адсорбция модифицированными глинами органических веществ****5.4 Термическая стабильность Al-модифицированного бентонита****5.4.1 Термический анализ модифицированных бентонитов****5.4.2 Рентгенофазовый анализ структуры бентонита****5.4.3 Влияние термического отжига на пористую структуру модифицированных бентонитов****5.4.4 Эманационно-термический анализ Al-модифицированного бентонита****5.5 Иммобилизация токсичных отходов****6. КЕРАМИКА ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ****6.1 Синтез коррозионно стойкой керамики со структурой перовскита****6.2 Процессы выщелачивания керамики в агрессивных средах****6.3 Эманационно-термический анализ исходного и выщелоченного перовскитов****7. ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И РУТЕНИЯ**

7.1 Синтез смешанных оксидов титана и рутения

7.2 Характеристика оксидов титана и рутения

7.3 Термическая стабильность гидроксидов

7.3.1 Термический анализ

7.3.2 Эманионно-термический анализ

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ПРОЕКТА

В настоящее время одной из глобальных экологических проблем является загрязнение окружающей среды различного рода токсинами техногенного происхождения. Особую опасность представляют выбросы тепловыми электростанциями, металлургическими и химическими производствами серосодержащих кислых газов, окислов азота и углекислого газа. Помимо прямой угрозы здоровью человека, подобные выбросы приводят к таким глобальным эффектам, как потепление климата, возникновение «озоновой дыры» в атмосфере и выпадение кислых дождей, угнетающих растительность и вызывающих коррозию строительных материалов и памятников культуры. Вторая группа токсинов представляет собой органические гидрофильные или гидрофобные соединения (пары растворителей, диоксины и т.п.). Третью группу токсинов образуют тяжелые металлы (ртуть, сурьма, и др.) возникающие при переработке бытовых отходов. Наконец, четвертую группу составляют радионуклиды, попадающие в окружающую среду при работе предприятий ядерно-топливного цикла, атомных электростанций и термоядерных установок. Перечисленные загрязнители редко встречаются в отдельности. Как правило, они одновременно присутствуют в выбросах предприятий. Например, при переработке отходов ядерной энергетики, сбросы приходится очищать от водорода (третия), кислых газов, радиоактивных инертных газов, тяжелых металлов (радиоактивных и стабильных) и паров токсичных хлор- и серосодержащих веществ. Утилизация смешанных отходов (т.е. отходов содержащих различные типы токсинов (как радиоактивные, так и стабильные) и находящихся в различных агрегатных состояниях) представляет собой сложную и сейчас еще не решенную задачу.

Поэтому создание высокоэффективных энерго- и ресурсосберегающих, малоотходных и безопасных технологий очистки выбросов промышленных предприятий одновременно от всех основных групп токсинов несомненно представляет актуальную задачу.

Основное направление современной философии химико-технологического дизайна - разработка интегрированных систем, объединяющих в одном устройстве нескольких различных методов переработки и очистки веществ и оптимизация всех потоков флюидов (как тепла, так и реагентов) в подобной системе. Например, в области адсорбционной техники один из перспективных подходов основан на применении пространственно организованных аппаратов с регулярной упаковкой планарных сорбирующих материалов (так называемых "активных фильтров").

Оптимальная структура размещения адсорбирующего материала в аппарате позволяет достигнуть одновременного значительного снижения диффузионного и термического сопротивлений рабочего слоя в процессах адсорбции и регенерации сорбента и потерь механической энергии на преодоление аэродинамического сопротивления.

Химически (адсорбционно или каталитически) активные фильтры отличаются высокой компактностью и низкой материалоемкостью.

Рабочими элементами большинства промышленных аппаратов являются гранулированные адсорбенты, тогда как для создания высокопроизводительных адсорберов с регулярной структурой требуется разработка новых планарных адсорбентов (ткани, войлок, вата и т.п.) с оптимальным комплексом адсорбционных, фильтрационных и конструктивных свойств. Интегрированные системы предполагают одновременное использование в одном аппарате нескольких типов адсорбентов (гранулированных, планарных, волоконных) обеспечивающих поглощение токсичных веществ различной химической природы (например, гидрофильных и гидрофобных).

Другая задача экологической химии и радиоэкологии заключается в создании оптимальных способов захоронения высокотоксичных (или высокорadioактивных отходов), в течение длительных периодов времени исключающих попадание токсинов в окружающую среду. В этой связи существенно значение имеет подбор материалов (стекло, керамика) для отверждения отходов и исследование их склонности к выщелачиванию. Именно низкая скорость выщелачивания и, соответственно, низкая скорость перехода токсинов из затвержденных форм в окружающую среду является критерием пригодности конкретного отвердителя при использовании его для захоронения отходов.

Наконец, третьей задачей химической экологии является разработка способов очистки воздуха жилых помещений и питьевой воды от токсичных веществ таких, как галогенпроизводные алифатических и ароматических углеводородов. В этой связи перспективными представляются фотокатализаторы, способные при наличии солнечного света эффективно разрушать поллютанты.

Таким образом, решение основных экологических проблем, таких как создание высокоэффективных производств, устройств для переработки, утилизации и захоронения отходов, аппаратуры жизнеобеспечения человека требуют новых гибридных технологий, которые, с свою очередь, требуют создания новых типов функциональных и конструкционных материалов с весьма специфическими свойствами.

Цель проекта - создание перспективных технологических процессов производства новых материалов для переработки смешанных отходов химической промышленности и ядерной энергетики, новых материалов для отверждения отходов ядерного топливного цикла и исследование коррозионной стойкости предложенных материалов в агрессивных средах, а также новых фотокатализаторов разложения токсинов с чувствительностью в широком спектре частот солнечного света.

Объектами исследования служили волокнистые адсорбенты на базе выщелоченных стекол и базальтов, волокна из активированного угля, модифицированные бентонитовые глины крупнопористой структуры, некоторые специальные керамики, а также фотокатализаторы на основе смешанных оксидов титана и рутения.

Отрабатывали следующие направления дизайна:

Молекулярный дизайн: оптимизация химического состава и структуры полупродуктов для производства сорбента (управление составом специально приготавливаемых стекол, направленный подбор природных базальтов и бентонитов, подбор состава и структуры полимеров, используемых для приготовления волоконных сорбентов из активированного угля с требуемыми эксплуатационными характеристиками, выбор модифицирующих агентов для бентонитов и т.п.).

Фазовый дизайн: оптимизация пространственной структуры функциональных материалов (создание бипористых базальтовых волокон с оптимальным сочетанием транспортных и сорбционно-активных пор, управление размерами и термодинамическими характеристиками пор в модифицированных бентонитах и др.).

Модульный дизайн: создание планарных элементов адсорберов регулярной структуры (войлок, вата, ткани однородного и смешанного составов оптимальной геометрии, с заданными динамическими характеристиками по молекулярным и тепловым потокам).

Аппаратурный дизайн: создание и испытание новых конструкций адсорбционных аппаратов, обеспечивающих оптимальное управление потоками флюидов (т.е. оптимальных по тепло- и массопереносу).

Основные этапы работы:

- 1) Исследование принципов и технологических процессов создания новых функциональных материалов для интегрированных систем переработки отходов, анализ тенденций и направлений развития в этой области, обоснование и выбор направлений дальнейшего развития.
- 2) Синтез волоконных бипористых адсорбентов (на базе выщелоченных базальтовых волокон или волокон из активированного угля, а также композитных планарных адсорбентов на базе угольных и базальтовых волокон) и пилларовых бентонитных глин.

- 3) Измерение изотерм адсорбции новых адсорбентов по основным группам токсичных веществ, расчеты кинетических и термодинамических параметров сорбентов.
- 4) Проведение комплексного эманационно-термического анализа новых функциональных материалов.
- 5) Создание математического и программного обеспечения для обработки и интерпретации результатов экспериментов, а также для автоматизированной системы оптимизации топологии пористой структуры материалов.
- 6) Нарботка промышленной партии адсорбента (ткани, вата, фетр, войлок, картон) на базе выщелоченных базальтовых волокон и их диагностика.
- 7) Создание и диагностика планарных активных фильтров различной геометрии (пластины и полые цилиндры, ткани различного типа плетения) и определение их динамических и эксплуатационных характеристик.
- 8) Разработка конструкции, монтаж и испытание полупромышленного адсорбционного аппарата регулярной структуры.
- 9) Исследование коррозионной стойкости и процессов выщелачивания некоторых стекол и керамик (в том числе – со структурой перовскита), используемых для отверждения высокорadioактивных отходов.
- 10) Диагностика фотокатализаторов разрушения токсинов на основе смешанных оксидов титана и рутения.

2. ПРОСТРАНСТВЕННО ОРГАНИЗОВАННЫЕ АППАРАТЫ, РАБОЧИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Как известно, в настоящее время в химической промышленности используются так называемые стохастические реакторы, в которых гранулы адсорбента расположены случайным образом. Такие реакторы легко заполнять рабочими элементами (например, гранулами адсорбента или катализатора) и они сравнительно дешевы в изготовлении деталей и в монтаже. К недостаткам таких реакторов относится их большой объем (что затрудняет их установку на подводных лодках, космических аппаратах, в установках подавления активности АЭС и т.п.). Но основной недостаток связан с невозможностью управления потоками массы и, что важнее, - потоками тепла. В ходе адсорбции (а тем более - при катализе) выделяется большое количество тепла.

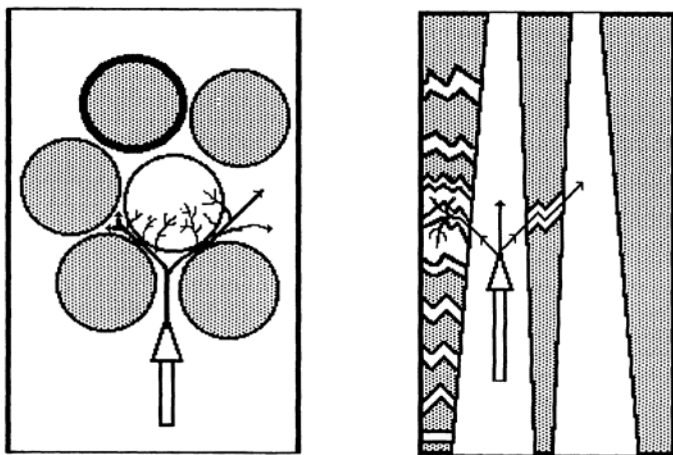


Рис. 1. Схема поток газовой смеси в адсорбционных аппаратах различной структуры

- а) Стохастическое (случайное) расположение сферических гранул сорбента.
- б) Регулярное расположение планарного адсорбента.

В результате адсорбент неконтролируемо нагревается и его емкость падает. Давление газа по аппарату также падает и удержать постоянную во всем устройстве

скорость потоков реагентов не удастся. Структура аппарата с планарными рабочими элементами двухуровневая: имеются сравнительно большие транспортные каналы, обеспечивающие поставку нужных количеств флюидов в заданную точку рабочего элемента, и более узкие "реакционные" каналы, в которых осуществляется процесс адсорбции или конверсии.

На **Рис.1** схематически представлено распределение газовых потоков при стохастическом расположении сферических гранул сорбента (**Рис.1а**) и при регулярном расположении планарных

сорбентов (**Рис.16**). Двухуровневая структура напоминает устройство кровеносной системы человека: широкие каналы (артерии) обеспечивают эффективную подачу исходной смеси, а узкие капилляры обуславливают ее эффективное разделение.

Таким образом, падение давления по аппарату компенсируется сужением канала и, следовательно, скорость течения флюидов остается постоянной, что важно с точки зрения поддержания в рабочем состоянии всего реактора. Известны сложные многоуровневые конструкции подобных аппаратов. В них используется большое разнообразие каналов, как с точки зрения их пропускной способности, так и с точки зрения их расположения в пространстве.

В пространственно организованных устройствах эффективнее решается задача управления тепловыми потоками. В аппаратах регулярной структуры рабочая температура элементов остается постоянной в ходе всего процесса. Подобные аппараты весьма компактны, что существенно расширяет сферу их применения. В пределе они стремятся к компактности мембранных аппаратов - лидеров в этой области. Аппараты регулярной структуры позволяют сэкономить существенное количество как конструкционных материалов, так и адсорбентов. Устройства снижают энергопотребление. Из-за низкого динамического сопротивления снижаются затраты на работу компрессоров, обеспечивающих продувку аппаратов. Другой источник экономии - снижение энергозатрат на поддержание постоянной температуры в аппарате в ходе его штатной эксплуатации. Наконец, третий источник экономии - снижение энергопотребления при регенерации сорбента, поскольку тепло подается строго дозированным образом. Поэтому, несмотря на большую стоимость работ по проектированию и монтажу подобных устройств, они оказываются экономически более выгодными по сравнению со стохастическими аппаратами.

Известно, что при повышении степени очистки сбросов соблюдается логарифмический закон масштабирования. Например, адсорбер по очистке природного газа от сероводорода понижает содержание сероводорода с 20 до 2% (на порядок). Для понижения еще на порядок (с 2% до 0.2%), как это требует санитарный паспорт, необходимо удвоить количество функциональных и конструкционных материалов, затраты энергии и площадь под аппаратом. Чтобы перейти от 0.2% к 0.02% (как этого требуют "зеленые") придется снова все удваивать. И так далее. Очевидно, что для тщательной очистки выбросов промышленных предприятий от токсинов может не хватить энергетических и материальных ресурсов планеты. Выход видится в создании компактных, легко масштабируемых, мало энерго- и ресурсоемких аппаратов регулярной структуры, в качестве рабочих элементов использующих планарные активные фильтры. Такие устройства сами по себе экономичны и компактны, но важно, что для увеличения чистоты продукта на порядок, их объемы не надо удваивать. Естественно, что предназначенный для выдачи чистого продукта аппарат будет иметь больший размер и потреблять больше энергии, чем при выдаче грязного, но не в два раза, а - на десятки процентов.

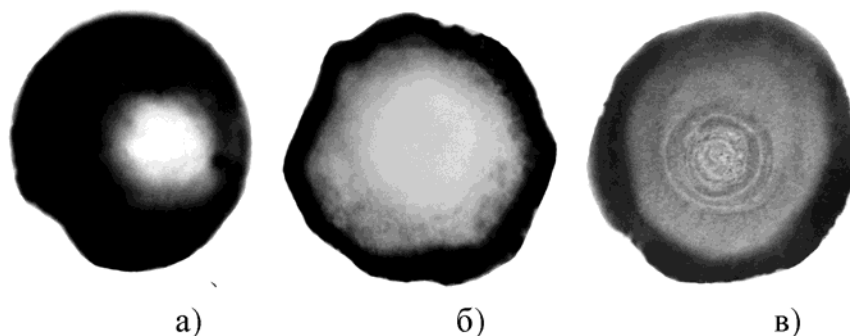


Рис. 2. Авторадиограммы распределения $H_2^{35}S$ по аншлифу гранулы адсорбента (10-кратное увеличение). *а* — цеолит 4А, *б* — адсорбент на основе оксида алюминия типа CR, *в* — адсорбент на основе оксида алюминия типа АМ.

Аппараты регулярной структуры требуют применения планарных (не гранулированных) рабочих элементов. Можно, например, использовать пластины из пористой керамики или стекла, но большее распространение получили волоконные адсорбенты. Для выяснения причин этого обратимся к данным авторадииографии.

В ходе диагностики процесса адсорбции, промышленные гранулированные адсорбенты, диаметром 5 мм, предназначенные для работы в адсорберах по очистке природного газа астраханского месторождения от сероводорода, выдерживали в атмосфере радиоактивного сероводорода (H_2^{35}S). Затем гранулу разрезали, и срез укладывали на фотопластинку. Ожидали, что за время работы адсорбера (несколько часов) газ успеет пропитать всю гранулу и авторадииограмма будет иметь вид круга, равномерно закрашенного серым цветом. Эксперимент опроверг это предположение. Как показали авторадииограммы поперечных срезов гранул сорбентов (**Рис. 2**), сероводород проник только на глубину 100 микрон. Оказалось, что основная масса сорбента (до 90%) не принимает участия в адсорбционном процессе. Поэтому стохастические аппараты с гранулированными сорбентами являются неэффективными с точки зрения использования функционального материала.

Очевидно, что динамическая емкость сорбента должна совпадать со статической емкостью, а в адсорбционный процесс следует вовлечь весь объем адсорбента.

Использовать вместо гранул порошок (с диаметром зерен до 100 микрон), что могло бы обеспечить работу всей массы сорбента, невозможно из-за трудностей с продувкой колонны: потребуются мощный, дорогостоящий и энергоемкий компрессор. Кроме того, из-за роста давления возрастает толщина стенок реактора и расход дорогостоящей высококачественной стали.

Для решения проблемы предлагается рабочие элементы изготавливать из волоконного материала. Волокна могут иметь диаметр меньше микрона, что с одной стороны обеспечит, работу всего объема сорбента, а с другой - низкое динамическое сопротивление слоя. Динамическое сопротивление рабочего элемента зависит от характера переплетения нитей. Ткани изготавливаются таким образом, чтобы между нитями оставались транспортные каналы. В результате рабочий элемент имеет двухуровневую структуру: транспортные каналы между волокнами и открытую пористость внутри волокна (См. **Рис.3**).

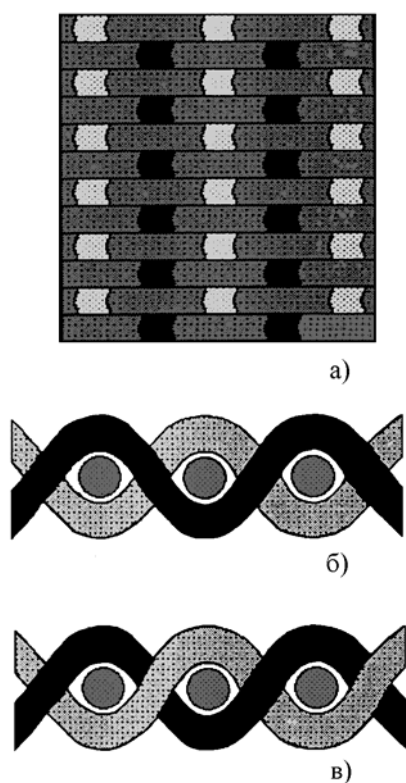


Рис.3. Планарный адсорбент двухуровневой структуры

Дальнейшее развитие идеи двухуровневых структур состоит в изготовлении бипористых волокон. Этого можно достигнуть, например, в выщелоченных базальтовых волокнах. С элементной точки зрения, базальт - многокомпонентный материал. Растворяя некоторые компоненты в горячей концентрированной кислоте удается создать в волокне транспортные поры, а растворяя затем полученный на первом этапе продукт в слабой кислоте - микропоры, которые являются адсорбционно-активными центрами. В результате возникает бипористая окись кремния, имеющая двухуровневую структуру пор.

Таким образом, при создании аппаратов для очистки газов идея структурной организации системы используется неоднократно. Адсорбент (фазовый дизайн - создание бипористого адсорбента с требуемым соотношением транспортных и адсорбционно - активных пор и с оптимальной «архитектурой» порового пространства), рабочие элементы (модульный дизайн - создание рабочих

элементов с конфигурацией межволоконного пространства, обеспечивающей свободный, массо- и теплоперенос,) и сам адсорбер (аппаратурный дизайн – архитектура рабочих элементов, обеспечивающая максимальную эффективность физико-химических процессов при минимальных энергозатратах) - все относится к классу регулярных структур. Уже от одного типа дизайна можно ожидать существенного прогресса в развитии подобных систем, предназначенных для очистки промышленных сбросов, а при использовании всех трех видов дизайна возможно достижение эффекта положительного синергизма.

Важная особенность аппарата с планарными адсорбентами - возможность использования в одном устройстве разных типов сорбентов (например, из выщелоченного базальта и из активированного угля)

На **Рис.4** представлены схемы двух типов адсорберов регулярной структуры: устройство с одним типом сорбента (**Рис.4а**) и интегрированная система с двумя (или более) типами сорбента (**Рис.4б**).

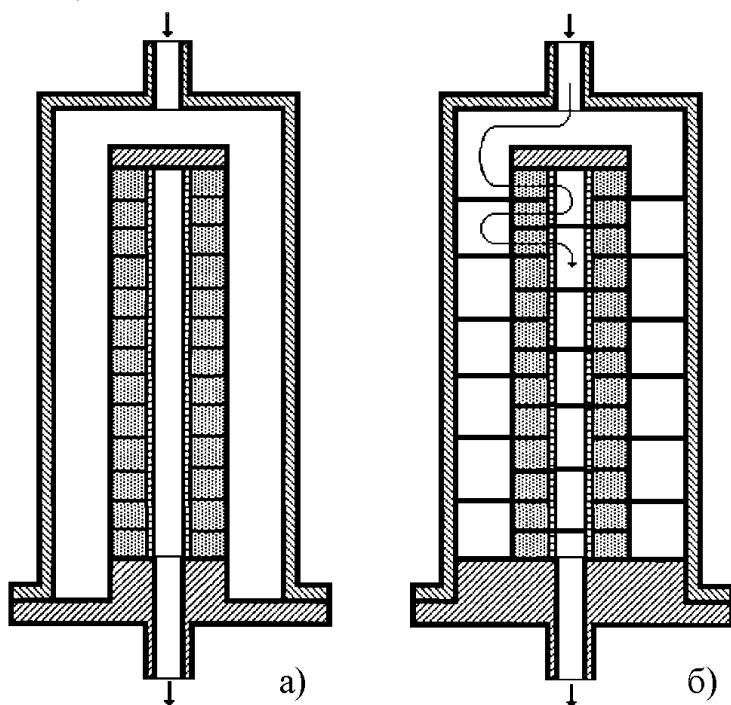


Рис.4. Поперечный разрез простейшего адсорбера регулярного типа

- а) Активный фильтр из одного сорбента
- б) Активный фильтр из различных сорбентов