

РАЗРАБОТКА НОВОГО СОРБЕНТА УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ ЛИТИЯ*

Одной из основных задач промышленной экологии на сегодняшний день является удаление парниковых газов и, в частности, углекислого газа из выбросов предприятий черной и цветной металлургии, нефтехимической промышленности, автотранспорта, ТЭЦ и ТЭС.

К традиционным методам очистки промышленных газов от CO_2 относятся следующие [1]: методы физической и химической абсорбции; криогенного разделения; разделения посредством мембран; физической и химической адсорбции.

Примерами абсорбционных способов очистки газов от диоксида углерода могут служить: водная очистка; очистка водными растворами этаноламинов; аммиачной водой; растворами щелочных солей; растворами карбонатов; физическая абсорбция органическими растворителями. Данные способы очистки достаточно распространены в промышленности, однако им свойственны некоторые недостатки, которые ограничивают дальнейшее расширение их области применения. К таким недостаткам можно отнести: присутствие опасных веществ (аммиака) в технологическом процессе; большие энергозатраты на осуществление процесса; низкая степень извлечения CO_2 .

Криогенные процессы широко используются для получения CO_2 высокой чистоты. Главным неудобством данного метода состоит в том, что если существуют другие компоненты в газовой смеси с температурой замораживания выше нормальной рабочей температуры, то они должны быть удалены прежде, чем газовая смесь будет охлаждаться, чтобы избежать замораживания и возможную остановку процесса. Другое неудобство криогенного процесса – большое количество энергии, требуемой для обеспечения необходимого охлаждения. Поэтому криогенные процессы могут использоваться только в особых случаях.

Мембранное разделение основано на различной мембранной проницаемости для компонентов газовой смеси. Мембраны для разделения двуоксида углерода могут быть разделены на два класса – полимерные и неорганические мембраны [2]. К первой группе относятся мембраны на основе полидиметилсилоксана, полиметилметакрилата, поливинилтриметилсилана и др. Неорганические мембраны представлены, в основном, мембранами на основе цеолитов типа NaY, KY и пористыми стеклами.

Полимерные мембраны являются недорогими и обладают высокой селективностью по отношению к CO_2 , например, для мембраны из полианилина коэффициент разделения CO_2/CH_4 равен 336. К недостатку данных мембран относится невозможность их применения для очистки технологических газов с повышенными температурами в виду их деструкции.

Неорганические мембраны являются менее склонными к засорению и разложению при повышенных температурах процесса, однако в виду их гидрофильности эффективность их использования сильно зависит от присутствия паров воды в газовой смеси.

В настоящее время наиболее перспективным методом очистки технологических газов от CO_2 считается физическая и (или) химическая адсорбция. При этом химические адсорбенты обеспечивают адсорбцию CO_2 при более высоких температурах.

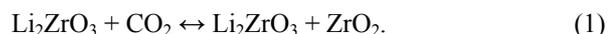
Оксиды металлов, такие как Li_2O , Na_2O и Al_2O_3 , могут легко взаимодействовать с CO_2 , но они не являются подходящими поглотителями для CO_2 , так как процесс десорбции карбонатов имеет очень высокую температуру деструкции (более 1000 °C) и требует больших экономических затрат.

Окись магния является перспективным регенерируемым сорбентом углекислого газа. Выбор MgO в качестве сорбента CO_2 обусловлен рядом причин. Как окисел щелочноземельного металла, MgO обладает высокой поглотительной способностью. В то же время по сравнению, например, с CaO , сорбент из MgO требует впол-

* Работа выполнена под руководством д-ра техн. наук, проф. С.И. Дворецкого.

вину меньших затрат энергии на регенерацию, скорость выделения CO_2 также намного больше. Кроме того, окись магния безвредна и обладает минимальной растворимостью в воде в виде гидроокиси (т.е. попадание воды в поглотитель неопасно).

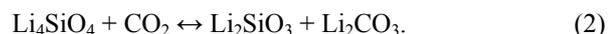
Одним из самых многообещающих адсорбирующих веществ считается цирконат лития (Li_2ZrO_3). Этот материал способен адсорбировать CO_2 в диапазоне температур от 450 до 550 °С по следующей химической реакции [2, 3]:



Поглотительная способность составляет 4,5 молей/кг и почти в десять раз больше поглотительной способности окисей металлов. Кроме того, цирконат лития не сорбирует азот и обеспечивает бесконечно большую селективность CO_2/N_2 .

В настоящее время большинство исследований относительно цирконата лития сосредоточено на его практическом применении и механизм сорбции CO_2 на Li_2ZrO_3 мало изучен. Известен тот факт, что добавление $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ к Li_2ZrO_3 может значительно увеличить сорбцию CO_2 по сравнению с чистым Li_2ZrO_3 [3], хотя детальный механизм пока не выяснен.

Однако наиболее перспективным является поиск адсорбирующего вещества с менее дорогим сырьем, например кремний. В [2] сообщается, что ортосиликат лития (Li_4SiO_4) может адсорбировать до 35 % веса CO_2 за 2 минуты при 700 °С. Адсорбция базируется на следующей обратимой реакции:



Данный сорбент имеет поглотительную способность сопоставимую с цирконатом лития, при этом скорость сорбции CO_2 на силикате лития примерно в 30 раз больше чем на цирконате лития (рис. 1).

Одновременно с этим ряд экспериментов показал, что ортосиликат лития сохраняет свою поглотительную способность в ходе нескольких циклов сорбции-десорбции [2]. Это открытие позволяет надеяться на возможность использования этого сорбента в процессах короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА).

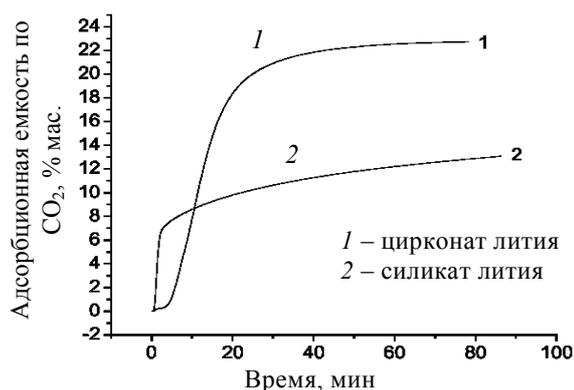


Рис. 1 Кинетические закономерности сорбции диоксида углерода цирконатом и силикатом лития [2]

В настоящее время мало изучены способы получения, свойства и области применения Li_4SiO_4 . В частности известно только, что ортосиликат лития может быть синтезирован тремя способами: сплавлением; осаждением; золь-гель методом. Однако на сегодняшний день промышленно апробированных технологий получения сорбентов CO_2 на основе силиката лития не существует.

В этой связи считаем, что наиболее перспективным направлением развития технологии получения сорбентов углекислого газа является разработка технологии получения новых сорбентов на основе силиката лития.

Работа выполнена в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002 – 2006 гг., шифр РИ-16.0/008/223.

Список литературы

- 1 Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд. перераб. и доп. / Н.В. Кельцев. М. : Химия, 1984. 592 с.
- 2 Rentian, X. Novel inorganic sorbent for high temperature carbon dioxide separation / X. Rentian // Master of science Division of Research and Advanced Studies of the University of Cincinnati. 2003. 64 p.
- 3 Kristen, H. Untersuchung und Optimierung des reaktionsinterverhaltens schwindungsfreier zirkoniumsilikat-keramiken / H. Kristen // Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Angewandte Wissenschaften der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau. 2002. 118 p.

Кафедра «Технологическое оборудование и пищевые технологии»