

О.Н. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т.В. КСЕНИК, А.А. КИСЕЛЬ,
А.А. ЮДАКОВ, С.В.МЯЛОВ

Оптимизация технологии получения гидрофобных алюмосиликатных сорбентов

Рассмотрена технология гидрофобизации пористых материалов в газовой фазе углеводородных соединений в условиях разрежения в рабочей камере устройства. Показано, что данная технология позволяет получить качественные гидрофобные сорбенты и при этом обеспечить эксплуатационную технологичность и безопасность процесса. Разработано аппаратное оформление технологии получения гидрофобных сорбентов на основе алюмосиликатов.

Ключевые слова: сорбенты, технология, гидродинамический режим, автоклав, алюмосиликатные материалы, гидрофобное покрытие, вспученный перлит, гидрофобизатор, прокаливание, вакуумирование, газовая фаза.

Optimization of technology for producing hydrophobic aluminosilicate sorbents. O.N. TSYBULSKAYA, T.V. KSENIK, A.A. KISEL, A.A. YUDAKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), S.V. MYALOV (ZVEZDA SHIPYARD).

The technology of hydrophobization of porous materials in the gas phase of carbon-hydrogen compounds under conditions of rarefaction in the working chamber of the device is considered. It is shown that the developed technology allows to obtain high-quality hydrophobic sorbents and at the same time to ensure operational processability and process safety. The hardware design of the technology for obtaining hydrophobic sorbents on the basis of aluminosilicates has been developed.

Key words: sorbents, technology, hydrodynamic regime, autoclave, aluminosilicate materials, hydrophobic coating, expanded perlite, hydrophobizator, calcination, evacuation, gas phase.

Введение

Решение проблем экологической безопасности при очистке водных объектов от органических загрязнений неразрывно связано с разработкой новых сорбентов и совершенствованием технологий их получения. В настоящее время для адсорбционной очистки успешно применяются различные материалы в дисперсном и гранулированном видах. Перспективным направлением является получение сорбентов из сырья на основе природных пористых минералов (перлит, вермикулит), а также пористых строительных материалов (керамзит) [1, 4]. Такие материалы характеризуются высокой поглотительной

*ЦЫБУЛЬСКАЯ Оксана Николаевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, КСЕНИК Татьяна Витальевна – научный сотрудник, КИСЕЛЬ Алексей Альфредович – ведущий инженер, ЮДАКОВ Александр Алексеевич – доктор технических наук, заведующий Инженерно-технологическим центром (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), МЯЛОВ Сергей Валерьевич – начальник отдела инноваций и лицензирования (АО «ДВЗ «Звезда», Большой Камень). *E-mail: ont55@mail.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (постановление Правительства № 218 от 09 апреля 2010 г., договор № 02.G25.31.0166 от 01 декабря 2015 г. между акционерным обществом «Дальневосточный завод «Звезда» и Министерством образования и науки Российской Федерации).

способностью, устойчивостью к воздействиям окружающей среды и при модифицировании служат хорошими носителями для закрепления на их поверхности соединений.

Одним из широко используемых технологических приемов для производства сорбентов является нанесение гидрофобных покрытий на сыпучие алюмосиликатные материалы методом адсорбции из растворов или паров. Для поиска оптимальных условий получения гидрофобных материалов с заданными характеристиками разрабатываются специальные процессы, технологии и аппараты. Качество гидрофобных покрытий и свойства получаемых сорбентов зависят не только от природы сырья, но и от используемых технологических установок и эффективности тепло- и массопереноса в них.

Анализ предшествующих технических решений

В известной практике нанесения гидрофобных покрытий на сыпучие материалы применяются аппараты, использующие разнообразные гидродинамические режимы. По типу режимов можно выделить конструкции с неподвижным слоем материала, с механически перемещающимся или перемешиваемым слоем, с взвешенным слоем, комбинированные. Известно, что более эффективный теплообмен обеспечивается в установках с активными гидродинамическими режимами, например в аппаратах взвешенного слоя: кипящего, аэрофонтанного, закрученного. В подобных установках возможно достижение высоких скоростей процессов обработки материала.

В работе [5] приведены результаты экспериментального изучения теплообмена в закрученном двухкомпонентном газодисперсном потоке. Показана эффективность использования закрученного газового потока при нанесении гидрофобных покрытий на дисперсные материалы, а также в технологических процессах сушки и химико-термической обработки.

Авторы работы [7] разработали аппаратное оформление технологии получения гидрофобных сорбентов путем пропитки алюмосиликатного сырья в виброкипящем слое. Исходный сырьевой материал в условиях витания гранул дополнительно активируют наложением электромагнитного поля и акустического воздействия. Установка обеспечивает равномерную обработку и получение материала однородного качества, а также безопасные условия процесса гидрофобизации порошкообразных материалов.

Для гидрофобизации дисперсных материалов в работе [6] предлагается аппарат барабанного типа с цилиндрическим корпусом, в котором для равномерной обработки материал перемешивается. В данном устройстве гидрофобизация происходит при взаимодействии адсорбированной влаги на поверхности материала с парами гидрофобизирующей жидкости.

Для нанесения гидрофобных покрытий на легкие зернистые материалы, такие как перлит или вермикулит, авторы работы [3] разработали устройство для обработки материала во взвешенном слое. Исходный материал подается воздухом в цилиндрическую камеру. Конструктивные особенности входного патрубка и камеры обеспечивают его витание. Гидрофобизатор подается при помощи форсунок, которые не только выполняют распыление, но и являются дополнительным транспортирующим механизмом, т.е. способствуют продвижению и перемешиванию материала.

Анализ применяемых в настоящее время технологий получения гидрофобных сорбентов показывает, что основными принципиально важными технологическими операциями при их производстве являются сушка, вакуумная обработка, гидрофобизация и охлаждение [2]. В процессе сушки и вакуумной обработки происходит десорбция молекул физически связанной воды с поверхности частиц обрабатываемого материала, после чего в процессе гидрофобизации и охлаждения на поверхность частиц наносится покрытие из углеродородных соединений. Именно в процессе охлаждения происходит формирование и окончательное закрепление на поверхности материала гидрофобного покрытия.

Ранее в Институте химии ДВО РАН проводились расчетно-экспериментальные исследования, разрабатывались и апробировались технологический процесс и опытные установки различных конструкций для гидрофобизации сыпучих материалов [8]. Опыт работы показал, что перспективной является обработка в газовой фазе гидрофобизатора. Для реализации данной технологии были разработаны и испытаны различные варианты опытных установок с активными гидродинамическими режимами.

Проведен ряд экспериментов по обработке мелкодисперсных порошков в падающем слое. Предварительно высушенный материал ссыпали в рабочую камеру, где он встречал противоток рабочего газа (газифицированного гидрофобизатора), который подавался снизу. По данной схеме гидрофобизации подвергались порошки кварца, кварцево-галенитовой руды, карбонатные порошки фракций менее 0,5 мм. Опыты показали, что качественное гидрофобное покрытие возникало во всех случаях на предварительно просушенном материале. Установлено, что качество гидрофобизирующей обработки тем лучше, чем более глубоко высушен материал.

Для эффективного удаления с поверхности порошка свободной и физически связанной влаги испытывали установки, в которых сушка производилась в закрученном потоке теплоносителя. Гидрофобизирующий газ генерировался раздельно и подавался в рабочую камеру установки снизу.

Однако аппараты с взвешенным слоем материала позволяли обрабатывать преимущественно мелкозернистое сырье. Для гидрофобизации крупнозернистых материалов была разработана и испытана установка, в которой материал находился в объеме цилиндрической рабочей камеры в неподвижном состоянии в кассетах. Закрученный поток газов формировался при помощи тангенциальных горелок, расположенных в нижней части камеры, и двигался к выходному отверстию в верхней части. Материал последовательно высушивался газовым потоком теплоносителя, а затем обрабатывался гидрофобизирующим газом, при этом в рабочей камере установки создавалось избыточное давление. После обработки материал охлаждали без разгерметизации рабочей камеры. Вспомогательные устройства, механизмы и приборы позволяли загружать материал, удалять теплоноситель и гидрофобизатор из объема рабочей камеры установки, вакуумировать ее, регулировать и контролировать тепловые и аэродинамические режимы и весь технологический процесс.

На установке такого типа в течение длительного времени успешно производили гидрофобный керамзит для очистных сооружений ряда предприятий Приморского края. Однако опыт ее эксплуатации показал ряд технологических недостатков. В первую очередь в данной конструкции сложно было обеспечить полную герметичность камеры на этапе вакуумирования. Кроме того, керамзит, загруженный в кассеты большого объема, недостаточно равномерно прогревался на этапах сушки и гидрофобизации, следовательно, качество обработки материала было нестабильным. Также для получения потока теплоносителя и гидрофобизирующего газа необходимо применение дополнительного оборудования, горелочных или форсуночных устройств. Помимо этого работа с установкой требовала соблюдения правил устройства и эксплуатации сосудов, работающих под давлением, так как в рабочей камере в процессе гидрофобизации создавалось избыточное давление.

Несмотря на указанные технологические недостатки, практика показала, что гидрофобизацию дисперсных материалов можно осуществлять в газовой фазе без механического перемешивания. А в ряде случаев, с учетом характеристик исходного сырья, обработка в неподвижном слое является незаменимой.

Оборудование и технология обработки

С учетом практического опыта после проведения ряда экспериментальных исследований авторами разработано аппаратное оформление технологии получения гидрофобных сорбентов, согласно которой обработка сырья производится в рабочей камере

автоклава и заключается в последовательном проведении операций прокаливания и гидрофобизации в одном устройстве.

Автоклав (рис. 1), изготовленный из листовой стали, представляет собой цилиндрический корпус 1, в котором размещена камера нагрева 2. Камера нагрева герметично закрывается дверцей с уплотнителем 3. Пространство между корпусом и камерой нагрева заполнено теплоизоляционным материалом 4. Управление режимами технологического процесса осуществляется с блока управления 5. Камера нагрева оснащена патрубком отсоса газов 6, регулирующей термопарой, двумя гермовводами 7 для установки дополнительных термопар 8. Дополнительные термопары необходимы для определения температуры обрабатываемого материала. Показания термопар 8 фиксируются прибором контроля температуры 9, имеющим выход на компьютер 10. Для удаления влаги, образующейся в процессе прокаливания или сушки материала, на задней стенке камеры имеется патрубок с уплотнением и заглушкой 11. В конструкции автоклава предусмотрены два технологических патрубка 12 для установки при необходимости дополнительного оборудования (например, подрывного клапана для обеспечения безопасной работы или питателя для подачи гидрофобизатора в рабочую камеру). На вакуумной магистрали смонтированы мановакууметр 13, вентиль откачки 14, впускной вентиль 15, служащий для пуска воздуха в рабочую камеру. Пластинчато-роторный вакуумный насос 16 через масляную ловушку и вакуумный вентиль связан с камерой нагрева вакуумным рукавом.

Исходный материал 17 загружается на поддоны 18, которые помещаются в рабочую камеру автоклава. Для крупнозернистых материалов (керамзит) используются перфорированные поддоны с диаметром перфорации 5 мм. Мелкозернистый материал (вспученные перлит и вермикулит) загружается на сетчатые поддоны с диаметром ячейки 1 мм.

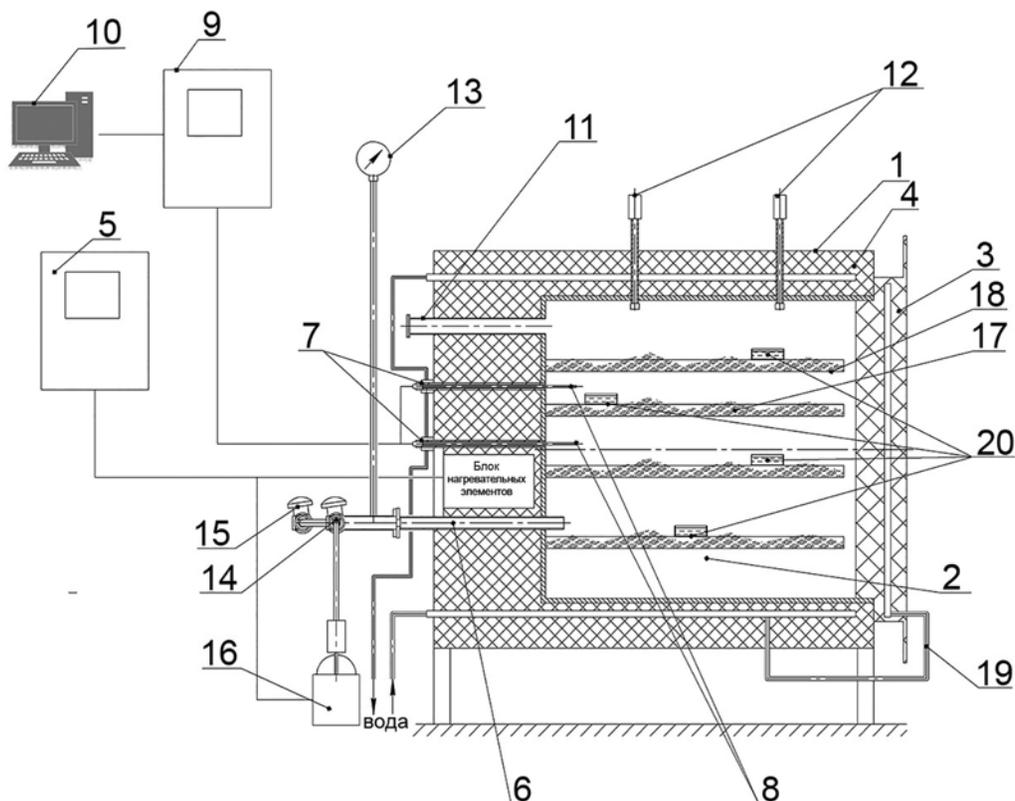


Рис. 1. Схема опытно-промышленной установки для получения гидрофобных сорбентов. Здесь и далее (рис. 2, 3) пояснения в тексте

Прокаливание материала производится при температуре 400–450 °С в течение 2–3 ч. Затем автоклав интенсивно охлаждается до температуры окружающей среды за счет подключения к магистрали водяного охлаждения 19.

В процессе прокаливания при указанном режиме из открытых пор и капилляров удаляется влага физико-механической связи и физико-химически связанная влага. Операция прокаливания позволяет подготовить поверхность открытых пор сырьевого материала, в том числе мелких капилляров и мезопор внутри частиц, для нанесения гидрофобного покрытия.

Нанесение гидрофобного покрытия производится в этой же рабочей камере без выгрузки прокаленного сырья. На поддоны с подготовленным материалом помещаются кюветы 20 с необходимым расчетным количеством гидрофобизатора (1–1,2 % от массы обрабатываемого сырья). В качестве гидрофобизатора могут использоваться мазут, соляр, парафин и др. Автоклав герметизируется и вакуумируется. Для обеспечения безопасных условий работы вакуумного насоса температура откачиваемой среды в рабочей камере автоклава не должна превышать предельных значений температуры воздуха в помещении (не более плюс 35 °С). По достижении разрежения 90–98 кПа в рабочей камере вакуумный насос отключается. При указанном разрежении открытые поры, тонкие капилляры и мезопоры по всему объему хорошо просушенного сырьевого материала освобождаются от воздуха. Затем включается нагрев автоклава до температуры 450–550 °С. Очевидно, что затрачиваемое на нагрев сырья время увеличивается, так как в условиях сильного разрежения конвективный нагрев неэффективен, а теплообмен за счет излучения будет преобладать при температурах выше 600 °С.

Выдержка в течение 10–20 мин производится для полного испарения гидрофобизатора. В процессе выдержки происходит разогрев гидрофобизатора и образование газовой фазы углеводородных соединений (рабочего газа). Избыточного давления в рабочей камере не возникает. Вследствие образования газовой фазы гидрофобизатора разрежение в автоклаве снижается до 70–90 кПа. Затем нагрев прекращают, автоклав с материалом оставляют загерметизированным до полного охлаждения. При указанном разрежении 70–90 кПа в автоклаве гидрофобизирующий газ заполняет все пространство камеры, что при охлаждении способствует лучшей адсорбции углеводородов на поверхности пор. Формирование гидрофобного покрытия происходит по мере охлаждения сырьевого материала в автоклаве.

Отработка режимов гидрофобизации

С целью отладки технологических режимов работы установки были проведены эксперименты по обработке вспученного перлита с насыпной плотностью 75–100 кг/м³, зерновым составом 0,16–5,0 мм. Исходная относительная влажность сырья составляла 4,5 %.

Технологическая схема получения гидрофобного сорбента включала последовательно операции прокаливания → охлаждения → вакуумирования → нагрева → выдержки → охлаждения. Для прокаливания перлит загружали на сетчатые поддоны и помещали в автоклав. Прокаливание проводили при температуре 420 °С в течение 2 ч. Влажность высушенного сырья составляла 1,2–1,5 %. После охлаждения до температуры 35 °С в рабочую камеру устанавливали кюветы с гидрофобизатором. В качестве гидрофобизатора использовали мазут флотский марки М-100. Порядок расстановки кювет определяли экспериментально. Для этого провели пробные обработки, которые показали, что газовая фаза гидрофобизатора конденсируется в автоклаве неравномерно, так как в рабочей камере при охлаждении образуются зоны с разной температурой в зависимости от расположения магистрали водяного охлаждения.

Затем автоклав герметизировали и вакуумировали до разрежения 95–96 кПа и включали нагрев. Кривые нагрева вспученного перлита при разных режимах обработки приведены на рис. 2а. Для 1-го режима максимальная температура нагрева (рабочая температура) составила 498 °С, время выдержки 20 мин, для 2-го режима – 550 °С, 20 мин соответственно. Для обработки по 1-му и 2-му режимам сырье распределяли на пяти поддонах равномерным слоем толщиной 1–1,5 см. При обработке по 3-му режиму увеличивали толщину слоя материала до 6–7 см, рабочая температура составила 550 °С, выдержка 15 мин. Изменение разрежения в автоклаве за весь цикл обработки во всех случаях не превышало 20–30 кПа (рис. 2б).

Характер изменения разрежения в рабочей камере равномерный (сглаженный), фактически наблюдается линейная зависимость от температуры (рис. 3). Даже при достижении температуры образования газовой фазы гидрофобизатора не наблюдается резких перепадов разрежения.

Время всего цикла обработки составило 25 ч. Из них предварительные операции (прокаливание и охлаждение) заняли 10 ч, непосредственно гидрофобизация (вакуумирование, нагрев, выдержка, охлаждение) – 15 ч.

Обработанный материал был равномерно гидрофобен как на поверхности частицы, так и на поверхности раскола (рис. 4). Качество обработки вспученного перлита проверяли по стандартным методикам определения краевого угла смачивания и водопоглощения. Статический угол смачивания на поверхности частицы вспученного перлита крупностью 5 мм составил 120°, водопоглощение – 0,5 % за 48 ч. Характеристики гидрофобных сорбентов, полученных по трем указанным режимам, не различались. Сорбционная емкость образцов сорбента была проверена в статических условиях и составила по мазуту 2,7 г/г, тогда как сорбционная емкость негидрофобизированного вспученного перлита – 1,7 г/г.

По разработанной технологической схеме проводили гидрофобизацию керамзитового гравия фракций 10–20 мм с исходной влажностью 7–8 %. Загрузка автоклава для одного цикла обработки составляла 20 кг. Статический угол смачивания на поверхности гидрофобизированной частицы керамзита крупностью 20 мм составлял 125°, на поверхности раскола частицы керамзита – 120°. Водопоглощение – 0,8 % за 48 ч.

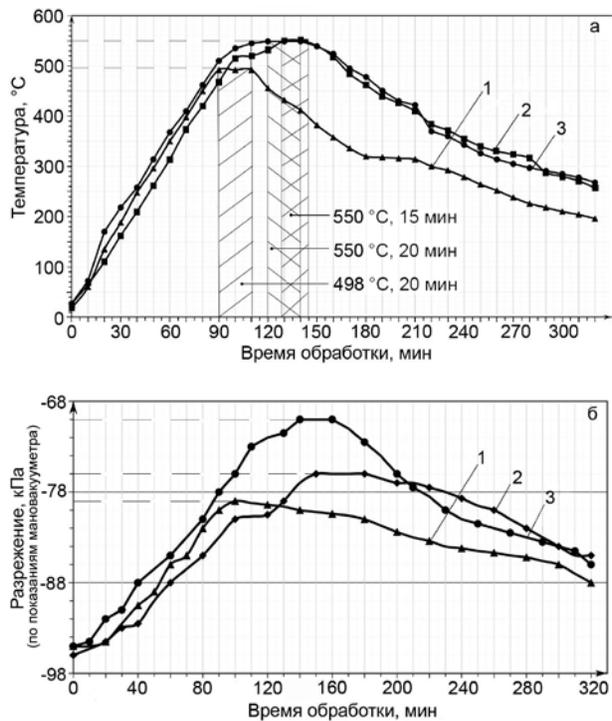


Рис. 2. Режимы гидрофобизации

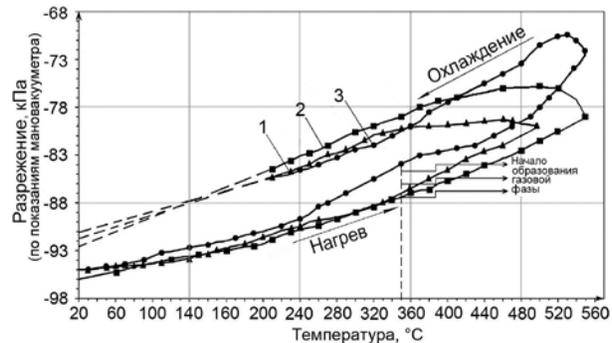


Рис. 3. Кривые изменения разрежения в рабочей камере в процессе гидрофобизации



Рис. 4. Получение гидрофобного сорбента на основе вспученного перлитового гравия

Выводы

Разработанное аппаратное оформление для получения гидрофобных сорбентов на основе алюмосиликатных материалов позволяет нанести и закрепить на поверхности материала гидрофобное покрытие в условиях разрежения без образования избыточного давления в рабочей камере. Реализация технологии не требует соблюдения мер повышенной безопасности и требований правил техники безопасности при обслуживании сосудов, работающих под давлением. Кроме того, отпадает необходимость контроля давления, связанная с установкой подрывного клапана и соответственно с усложнением и удорожанием конструкции устройства. Эксплуатационная технологичность установки обусловлена тем, что основные операции по получению сорбентов, прокаливание и непосредственно сама гидрофобизация осуществляются в одном устройстве, что не требует использования дополнительного оборудования и операций выгрузки и загрузки сырья.

Прокаливание сырья при высоких температурах позволяет удалить из пор материала не только капиллярную, но и адсорбционную и осмотическую влагу, препятствующую адсорбции гидрофобизатора на поверхности открытых пор материала.

Процесс гидрофобизации осуществляется при значительном разрежении в рабочей камере, перепад разрежения не превышает 30 кПа. В этих условиях объем внутренних пор материала освобождается от воздуха и рабочий газ при конденсации не закупоривает мелкие поры и капилляры, качество обработки и гидрофобные свойства улучшаются.

Нужно отметить, что гидрофобизация в неподвижном слое в разработанной установке позволяет нанести гидрофобные покрытия не только на зернистое сырье, но и на волокнистые материалы, кусковые или колотые, такие как минеральная вата, вулканический туф, кирпич и др.

Таким образом, разработанное аппаратное оформление и технология позволяют получать качественные гидрофобные сорбенты на основе алюмосиликатных материалов различной зернистости. Процесс гидрофобизации отличается простотой, безопасностью обслуживания и высокой эксплуатационной технологичностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губкина Т.Г., Беляевский А.Т., Маслобоев В.А. Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами // Вестн. МГТУ. 2011. Т. 14, № 4. С. 767–773.
2. Кружалов А.В., Ромаденкина С.Б., Решетов В.А., Щипанова М.В. Способы получения гидрофобных сорбентов из природных материалов // Изв. Саратов. ун-та. Серия: Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 2. С. 39–42.
3. Отенко Л.И., Чеботников В.М. Устройство для нанесения гидрофобного покрытия на легкие наполнители: а. с. 772603 РФ. Заявл. 09.04.1979; опубл. 23.10.1980, Бюл. № 39. 5 с.
4. Сироткина Е.Е., Новоселова Л.Ю. Материалы для сорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 359–377.
5. Цыбульская О.Н., Юдаков А.А., Ксеник Т.В. Экспериментальное изучение и практическая реализация процессов обработки дисперсных материалов в двухкомпонентных закрученных потоках // Вестн. ДВО РАН. 2017. № 6. С. 89–97.
6. Чернов М.А., Замахаяев Ю.В. Устройство для гидрофобизации порошкообразных материалов: пат. 2544699 РФ. Заявл. 02.09.2013; опубл. 20.03.2015, Бюл. № 8. 7 с.
7. Шведчиков Г.В. Способ получения сорбентов для жидких углеводородов: пат. 2340393 РФ. Заявл. 31.07.2006; опубл. 10.12.2008, Бюл. № 34. 8 с.
8. Юдаков А.А. Закрученные газодисперсные потоки в технологических аппаратах. Владивосток: Дальнаука, 2000. 278 с.