

7. Panamgama, L. A. Polyphenolic extracts of Pinus radiata bark and networking mechanisms of additive-accelerated polycondensates [Text] / L. A. Panamgama // J. of Appl. Polymer Sci. – 2007. – 103. – № 4. – P. 2487-2493.

The present paper studied sorption properties of linden saw dust, treated with 2 % urea solution, for its ability to remove Cu (II). Treated saw dust showed higher adsorption capacity compared to unmodified material. Changings in functional groups on the saw dust surface in the result of urea treatment are investigated. Parameters of Langmuir and Freundlich isotherms were obtained. Sorption efficiency of Cu(II) in presence of Na⁺ and Ca²⁺ ions were studied.

Keywords: saw dust, modification, urea, heavy metals, adsorption.

Надійшла до редакції 30.02.2012

УДК 628.52

ПАНОВ Е. Н.¹, д.т.н., проф.; ШИЛОВИЧ И. Л.¹, к.т.н., доц.;
ИВАНЕНКО Е. И.¹, к.т.н., доц.; БУРЯК В. В.², техн. директор

¹ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

² Открытое акционерное общество «Украинский графит»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОБЖИГОВЫХ ПЕЧЕЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЭЛЕКТРОДОВ

Проведена оцінка впливу компонентів електродних заготовок і пересипки на утворення смолистих речовин і СО в газових вибросах обжигових печей при виробництві електродов.

Ключевые слова: электрод, обжиг, оксид углерода, газовойделение, пек.

Постановка задачи

Производство графитированных электродов является необходимой составляющей для работы электросталеплавильных, рудотермических и других видов электрических печей. Каждый час средний электродный завод выделяет в окружающую среду около 4...5 млн м³ газа, содержащего пыль и смолистые вещества, представляющие собой смесь полициклических ароматических углеводородов, часть из которых обладает канцерогенными свойствами [1]. Для газа характерны также высокие концентрации оксида углерода (II), удаление которого представляет особую сложность.

Одной из стадий производства электродов является их последовательный обжиг в печах до достижения максимальной температуры около 1000 °С. Для предохранения обжигаемых изделий от деформации и окисления их пересыпают зернистыми материалами. Однако при этом наблюдается образование значительного количества СО. Поэтому задача превращения обжига электродных изделий в экологически чистую стадию электродного производства неразрывно связана с определением эффективных путей снижения выбросов СО.

Целью статьи является определение влияния компонентов электродных заготовок и пересыпки на образование смолистых веществ и СО в газовых выбросах.

Объекты исследования

Единственным предприятием по производству графитированных электродов в Украине является ОАО «Украинский графит». Здесь применяют 440-часовую длительность цикла обжига электродов τ с расходом природного газа на нагревание заготовок $Q = 170 \text{ м}^3/\text{ч}$.

На обжиг поступают заготовки массой $m = 80 \text{ т}$ с содержанием в них каменноугольного пека $w_1 = 14...16 \%$. После термической обработки наблюдается убыль массы заготовок $w_2 = 8 \%$. Количество конденсирующейся смолы от коксующего пека $w_3 = 20 \%$. На 1 т пека на производстве выделяется $v = 270 \text{ м}^3$ газов. За цикл термообработки масса засыпки $m_{\text{зас}} \approx 50 \text{ т}$ снижается на $w_4 = 6 \%$.

© Панов Е. Н., Шилович И. Л., Иваненко Е. И., Буряк В. В., 2012

Изложение основного материала

Для определения состава газовых выбросов обжиговых печей необходимо найти общий объем отходящих газов, состоящий из продуктов сгорания природного газа и газов, образующихся при термической обработке заготовок. Было определено, что коэффициент расхода атмосферного воздуха в данном процессе составляет $\alpha = 3,23$ [2]. Исходя из этого, рассчитан процентный состав газовых выбросов без учета газовой выделенности из коксующего пека электродов (табл. 1).

Таблица 1 – Состав продуктов сгорания

Продукт сгорания	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O
Содержание, %	3,12	13,72	75,08	8,08

Зная длительность цикла обжига электродов, нетрудно определить, что общий расход природного газа $V_{\text{пр}} = Q\tau = 170 \cdot 440 = 74800 \text{ м}^3$. Так как на каждый 1 м^3 природного газа образуется $L = 32,15 \text{ м}^3$ продуктов сгорания [2], то их объем $V_c = V_{\text{пр}}L = 74800 \cdot 32,15 = 2404820 \text{ м}^3$.

Для оценки влияния продуктов коксования пека на состав отходящих газов представлялось важным рассчитать объем газов, образующихся при термической обработке заготовок. Исходя из объема газов, выделяемых на 1 т пека на производстве, определено, что при среднем содержании пека в заготовках 15 % количество выделившихся газов $V_{\text{кг}} = m(w_1/100)v = 80 \cdot 0,15 \cdot 270 = 3240 \text{ м}^3$. Следовательно, масса газов при их средней плотности $\rho = 0,303 \text{ кг/м}^3$ [3] $m_{\text{кг}} = \rho V_{\text{кг}} = 0,303 \cdot 3240 = 981 \text{ кг}$. Масса смолистых веществ $m_{\text{см}} = m(w_1/100)(w_3/100) = 80 \cdot 0,15 \cdot 0,20 = 2,4 \text{ т}$.

Общий объем газов, учитывая объем продуктов сгорания и газов, образующихся при коксовании пека, $V = V_{\text{кг}} + V_c = 3240 + 2404820 = 2408060 \text{ м}^3$. Учитывая незначительный объем газов, выделяющихся при термической обработке, содержание основных компонентов отходящих газов изменится мало.

Исходя из содержания СО в фракции летучих газов $\omega_{\text{СО}} = 0,3 \%$ при средней плотности $\rho_{\text{СО}} = 0,0037 \text{ кг/м}^3$ [3], его содержание в газах $m_{\text{СО}} = \rho_{\text{СО}}(\omega_{\text{СО}}/100)V_{\text{кг}} = 0,0037 \cdot 0,003 \cdot 3240 = 0,037 \text{ кг}$. Исходя из этого, концентрация СО в отходящих газах $[\text{CO}]_1 = m_{\text{СО}} \cdot 10^6/V = 0,037 \cdot 10^6/2408060 = 0,015 \text{ мг/м}^3$.

Максимальная измеренная концентрация СО в печах обжига достигала 3600 мг/м^3 . Очевидно, что такое повышение концентрации СО в газах происходит за счет побочных реакций. Известно, что при взаимодействии паров воды с метаном при $830 \dots 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ образуется СО: $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + 35,6 \text{ кДж}$. Это было бы возможным, учитывая значительный избыток воздуха в продуктах сгорания. Но в зонах с температурой выше $519 \text{ }^\circ\text{C}$ измеренная концентрация СО не превышала 350 мг/дм^3 .

Также известно, что водяной пар взаимодействует с кристаллами графита, которые выносятся со смолистыми веществами из пека с образованием оксида углерода: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 - 175,3 \text{ кДж}$. Этот процесс эндотермический и проходит при повышенных температурах как при взаимодействии смолистых веществ с парами воды, так и при графита с отходящими газами. Это предположение подтверждается тем, что убыль массы, рассчитанная по выделению газов из пека и смолистых веществ, должна составлять $\Delta m_{\text{п}} = m_{\text{кг}} + m_{\text{см}} = 981 + 2400 = 3381 \text{ кг}$, тогда как реально потеря массы заготовок $\Delta m_3 = m(w_2/100) = 80 \cdot 0,08 = 6,4 \text{ т}$. Можно предположить, что разница – это потеря массы за счет окисления графита водой или кислородом $\Delta m = \Delta m_3 - \Delta m_{\text{п}} = 6400 - 3381 = 3019 \text{ кг}$.

Из такого количества графита может образоваться СО по реакции $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 - 175,3 \text{ кДж}$ или по $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO} + 110,5 \text{ кДж}$. Поскольку последняя реакция экзотермическая, учитывая высокое содержание кислорода в газовой смеси, она более вероятна.

Масса образовавшегося СО $m'_{\text{СО}} = (\Delta m/M_{\text{C}})M_{\text{СО}} = (3019/12) \cdot 28 = 7044 \text{ кг}$, где M_{C} и $M_{\text{СО}}$ – молекулярные массы углерода и оксида углерода (II) соответственно. Это увеличит концентрацию СО до $[\text{CO}]_2 = m'_{\text{СО}} \cdot 10^6/V = 7044 \cdot 10^6/2408060 = 2925 \text{ мг/м}^3$, что сравнимо со значениями, полученными при измерении концентрации СО в продуктах сгорания (3600 мг/м^3). Остальные $\approx 700 \text{ мг/м}^3$ СО, возможно, образуются при окислении возгоняемой смолы.

Возможен вариант, при котором образование СО происходит за счет неполного окисления смолистых веществ, которые состоят из полициклических углеводородов типа антрацена, фенантрена, карбазола и содержат до 90 % углерода [3]. В этом случае при полной конверсии смолистых веществ, которые содержат $m_{\text{C}} = 0,9m_{\text{см}} = 0,9 \cdot 2400 = 2160 \text{ кг}$ углерода, образовалось бы $m''_{\text{СО}} = m_{\text{C}}M_{\text{СО}}/M_{\text{C}} = 2160 \cdot 28/12 = 5040 \text{ кг}$. При этом концентрация СО в дымовых газах увеличилась бы на $[\text{CO}]_3 = m''_{\text{СО}} \cdot 10^6/V = 5040 \cdot 10^6/2408060 = 2093 \text{ мг/м}^3$. Таким образом, даже при полной конверсии смолистых веществ в СО, что маловероятно, его концентрация достигала бы только 2093 мг/м^3 . Но учитывая, что измеренная остаточная концентрация смолистых веществ в продуктах сгорания весьма значительна ($1000 \dots 1500 \text{ мг/м}^3$) и близка к расчетной ($m_{\text{см}} \cdot 10^6/V = 2400 \cdot 10^6/2408060 = 997 \text{ мг/м}^3$), а убыль массы заготовок составляет $6,4 \text{ т}$, из них только 3381 кг – за счет дегазации, можно предположить, что основная масса СО образуется за счет частичного окисления графита кислородом воздуха. Наиболее вероятным процессом, который приводит

к образованию СО в смеси газов, является окисление засыпки воздухом или парами воды. При этом, учитывая снижение массы засыпки за весь цикл термообработки, масса окисленного углерода $m_y = m_{зас}(w_4/100) = 50 \cdot 0,06 = 3,0$ т.

Тогда масса образовавшегося оксида углерода $m'''_{CO} = m_y M_{CO} / M_C = 3 \cdot 28 / 12 = 7,0$ т. Это приведет к повышению концентрации СО на $[CO]_4 = m'''_{CO} \cdot 10^6 / V = 7000 \cdot 10^6 / 2408060 = 2907$ мг/м³.

Вероятно, что часть образовавшегося СО будет окисляться кислородом до СО₂. Поэтому объяснить существующий реально в смеси уровень концентраций СО только окислением засыпки нельзя. Можно предположить, что СО в отходящих газах образуется как за счет частичного окисления засыпки, так и за счет дегазации пека в заготовках с выбросом непосредственно СО и микрокристаллов графита со смолистыми веществами.

Выводы и пути дальнейших исследований

Проведенная оценка влияния компонентов электродных заготовок и пересыпки на образование смолистых веществ и СО в газовых выбросах не позволяет сделать окончательный вывод о химических процессах, приводящих к образованию СО, и предложить реальные пути для уменьшения его выброса. Актуальной представляется оценка влияния температурного режима и кинетических факторов на содержание СО в отходящих газах.

Список использованной литературы

1. Денисов, С. И. Улавливание и утилизация пылей и газов [Текст] : учеб. пособ. / С. И. Денисов. – М. : Metallurgy, 1991. – 320 с.
2. Левченко, П. В. Расчеты печей и сушил силикатной промышленности [Текст] / П. В. Левченко. – М. : Высш. шк., 1968. – 363 с.
3. Фиалков, А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе [Текст] / А. С. Фиалков. – М. : Аспект-пресс, 1997. – 717 с.

The estimation of influence of components of electrode preparations and overfilling on formation of resinous substances and charcoal gas in gas emissions of roasting furnaces is carried out by manufacture of electrodes.

Key words: *electrode, roasting, charcoal gas, gas emissions, pitch.*

Надійшла до редакції 15.03.2012

УДК 504.064.4 : 658.567.3

ІЩЕНКО В. А., к.т.н., доц.
Вінницький національний технічний університет

ДОСЛІДЖЕННЯ ЦИКЛУ УТИЛІЗАЦІЇ ПЛАСТИКОВИХ ВИРОБІВ

Розглянуто основні способи утилізації найпоширеніших пластикових виробів, які використовують в Україні, із прив'язкою до підприємств, що займаються їх переробленням. Проаналізовано шляхи підвищення ефективності утилізації.

Ключові слова: *пластикові вироби, утилізація, PET-пляшки, поліетилен, полістирол.*

Постановка проблеми

Людина швидко звикає до комфорту. Одним із таких комфортних явищ у нашому житті стали пластикові вироби, без яких важко уявити сьогоденний побут. Спочатку в пластику бачили дешеву альтернативу іншим ресурсам, таким він залишається і зараз – саме тому пластик завоював ринок. Однак, це спричинило іншу проблему – забруднення довкілля пластиковими відходами, масштаби якого стають все більш загрозливими, тому що пластик розкладається протягом сотень років. Оскільки відмовитись від пластикових виробів сьогодні – справа нереальна, залишається єдиний шлях – їхня утилізація, в основному завдяки переробленню й повторному використанню.

© Іщенко В. А., 2012