

УДК 666.76.001.2

© В.Ю. Тищук

НЕЙТРАЛІЗАЦІЯ ШКІДЛИВИХ ГАЗІВ ПРИ ГАСІННІ КОКСУ РОЗЧИНАМИ

© V. Tyshchuk

NEUTRALIZATION OF HARM GASES WHILE EXHAUSTING COKES BY SOLUTIONS

Наведено результати досліджень з розробки засобів нейтралізації монооксиду вуглецю в коксохімічному виробництві. Результатами теоретичних та експериментальних досліджень встановлено, що ефективним засобом поглинання і нейтралізації монооксиду вуглецю є водні розчини зелених глин.

Приведены результаты исследований по разработке средств нейтрализации монооксида углерода в коксохимическом производстве. Результатами теоретических и экспериментальных исследований установлено, что эффективным средством поглощения и нейтрализации монооксида углерода являются водные растворы зеленых глин.

Вступ. Коксохімічна промисловість є однією з основних підгалузей гірничо-металургійного комплексу України і призначена для забезпечення доменного виробництва необхідною кількістю коксу, а також великою кількістю продукції для хімічної галузі, кольорової металургії та інших підприємств. Коксохімічне виробництво є джерелом інтенсивного забруднення повітря робочих зон та оточуючого середовища шкідливими викидами, які нараховують десятки найменувань. При цьому в парогазовій фазі в найбільшій мірі присутні наступні шкідливі речовини: пил, монооксид вуглецю, оксиди азоту та сірки, бензол, фенол, нафталін, сірководень та інші [1].

Основними технологічними процесами при яких відбуваються найбільші неорганізовані пилогазові викиди є наступні. Завантаження вугільної шихти з вологістю 7-9% і більше в розпечені коксові печі з температурою стін 1100-1200 °С, що супроводжується утворенням залпових викидів парогазової суміші у кількості 3-5 м³/т шихти, яка забирає в атмосферу шкідливі речовини, в кількості, г/т коксу: 400 пил; 46 CO; 22 H₂S; 17NH₃; 0,6 HCN; 1,1 C₆H₅OH; 190 C_nH_m; 32 SO₂ і 55 NO_x. Видача коксу з камер коксування в гасильний вагон призводить до залпових, протягом 30-40с газопилових викидів, г / т коксу: 750 пил; 7,6 H₂S; 51 NH₃; 0,5 C₆H₅OH; 22 SO₂; 3,6 NO_x; 36 C_nH_m, 0,1 HCN. При русі гасильного вагона з вивантаженням з печі палаючим коксівним спеком до установки мокрого гасіння, а також саме гасіння коксу водою, в атмосферу виділяються шкідливі запылені гази в кількості приблизно 100 м³/т коксу. Концентрація окремих забруднювачів в цих газах становить, г / м³: 110 пил; 31 CO; 16 SO₂; 0,2 H₂S; 2,9 NO_x; 70 C_nH_m.

З усього спектру газових компонентів найбільш складно нейтралізувати монооксид вуглецю, який майже не розчиняється у воді та надто шкідливий для людини.

Найбільш відомий спосіб нейтралізації оксиду вуглецю з використанням розчинів перманганату калію або пероксиду гідрогену з допомогою яких відбувається доокиснення CO до CO₂ [2]. Проте використання їх в масштабах коксохімічного виробництва є безперспективним, так як потрібні великі обсяги цих речовин і, відповідно, високі економічні витрати. Очищення газів від пароподібних і газоподібних домішок діляться на три групи: адсорбція рідинами, адсорбція твердими поглиначами, каталітична очистка. Відомі також термічні методи спалювання (або допалювання) горючих забруднень, спосіб хімічної взаємодії домішок з сухими поглиначами та окиснення домішок озоном. Проте, всі викладені напрямки нейтралізації шкідливих викидів монооксиду вуглецю рідко використовувалися із-за технічних та економічних факторів.

В зв'язку з цим розробка нових засобів нейтралізації шкідливих викидів в коксохімічній промисловості є актуальною науковою і технічною задачею, яка пов'язана з виконанням програм по покращенню стану безпеки, гігієни праці і виробничого середовища, а також підвищенню якості життя населення.

Ціль статті. Розробка ефективного засобу придушення шкідливого газу в коксохімічній промисловості - монооксиду вуглецю, на основі розчинів природних органічних речовин.

Виходячи з цілі, в роботі поставлено наступні завдання.

1. Аналітично і експериментально розробити засоби, які потенційно можуть бути використані для нейтралізації монооксиду вуглецю.
2. Встановити механізм нейтралізуючої дії розроблених речовин.
3. Експериментально дослідити властивості нових засобів щодо нейтралізації монооксиду вуглецю.

Викладення матеріалу та результати. Для встановлення джерел і складу шкідливих викидів необхідно визначити технологію виробництва при якій вони утворюються. Головні етапи на яких утворюються шкідливі викиди при коксохімічних виробництвах наступні.

Перший етап – підготовка шихти та шихтових матеріалів де головним забруднювачем є пил. Другий етап це завантаження коксувальних камер, при якому виділяється пил. Третій – процес коксування – утворення коксового газу, в якому є низка корисних речовин, виокремлення яких детально розроблено і для кожного окремого етапу цього процесу в більшості випадків розроблені також методи уловлювання та знешкодження забруднюючих речовин.

Велике пилогазовиділення відбувається при вивантаженні розпеченого коксу в вагон. Уловлювання та очищення цих викидів пов'язані з великими труднощами. Є кілька варіантів уловлювання викидів:

- 1) великі пересувні укриття над гасильним вагоном, що приєднуються до стаціонарного колектора та газоочисних апаратів;
- 2) пересувне аспіраційне укриття, змонтоване на візку в комплексі з газоочисткою і чіпляється до гасильний вагону;

3) обладнання кожного вагона аспіраційною системою і газоочисткою;

4) спорудження закритої галереї уздовж коксової батареї зі стаціонарним відсмоктувачем і газоочисткою.

В зазначені вузли звичайно можна вмонтувати пилогазоподавляючі пристрої з використанням нейтралізуючих розчинів.

При пошуку активних нейтралізуючих речовин було звернуто увагу, що ними можуть бути природні органічні сполуки.

Наприклад в роботі [3] показано, що на активованому вугіллі відбувається фізична сорбція газів, при цьому підкреслюється його здатність поглинати різні гази, незалежно від їх хімічної природи.

У зв'язку з цим в якості газових сорбентів прийнято зелені глини. Склад зелених глин включає наступні інгредієнти, %: SiO_2 – 44,0-68,0; Al_2O_3 - 5,0-28,8; Fe_2O_3 - 1-15; FeO – 0,15-1,34; CaO - 0,8-9,19; MgO - 0,9-4,2; $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ -0,8-5,62; волога-6-22,83. Крім того в складі зелених глин знаходяться гумінові комплекси, які можуть поглинати шкідливі гази.

Фізико-хімічні передумови нейтралізації монооксиду вуглецю зеленими глинами полягають в наступному. Молекула оксиду вуглецю, незважаючи на невеликий дипольний момент, має яскраво виражений полярний характер. За рахунок полярності зв'язку $\text{C} = \text{O}^+$ виникає взаємодія молекули оксиду вуглецю з іонами і полярними групами гуматів натрію (калію), що знаходяться в розчині, такими, як іони натрію (калію), гідроксильні, карбоксильні, фенольні, карбонільні групи, наявність яких в складі гумінових кислот доведено. Ця взаємодія має електростатичний характер і по силі своїй наближається до величини ковалентного зв'язку.

Тому при проходженні CO через водну суспензію може відбуватися його поглинання. Таким чином здійснюється нейтралізація CO зеленими глинами. Непрямим підтвердженням можливості нейтралізації монооксиду вуглецю цими суспензіями є той факт, що гумусові речовини, що містяться в ґрунті, поглинають гази, в тому числі і CO , більш енергійно в порівнянні з іншими ґрунтовими частками. При цьому основним елементом гумусу є гумінові кислоти, які входять до складу зелених глин.

Технологічна доцільність використання водяних розчинів зелених глин обумовлена їх фізико-хімічними характеристиками. У мікроскопічному вимірі глини представлені об'єднанням часток з розмірами меншими 2 мм, що заряджені переважно негативно. Проте, за результатами досліджень інших авторів на поверхні цих часток можуть співіснувати як негативні так і позитивні заряди.

За даними зарубіжних авторів негативні заряди розташовані переважно на поверхні глинистих часток, а позитивні на їх ребрах. Таким чином глини можуть виконувати роль як катіонообмінників так і аніонообмінників і вони є каталізаторами

Одним із напрямків аналітичних досліджень це визначення процесу керування процесами газозуловлювання та пилоподавлення з використанням каталізаторів тобто глин, та їх складових для зміщення рівноваги в парогазовій фазі,

яка сприяє вилученню шкідливих речовин шляхом утворення з них менш шкідливих та їх сорбції на поверхні диспергованих сорбентів.

Теоретичною основою нейтралізації шкідливих газів водними суспензіями зелених глин є хімічна кінетика і каталіз.

У промисловості каталізатори це багатокомпонентні системи. У складі каталізаторів, в даному випадку глин, можуть входити промотори (активатори), що є добавками до каталізатора у вигляді невеликої кількості речовин, які самі можуть бути каталітично неактивними по відношенню до певної реакції, але дуже підвищують активність власне каталізатора.

Добавка до каталізаторів невеликої кількості промотора, підвищує їх активність за рахунок збільшення поверхні, вибіркості і терміну дії.

Промотором (активатором) називають добавку до каталізатора невеликої кількості речовини, яка сам по собі може бути каталітично неактивною по відношенню до певної реакції, але дуже підвищує активність власне каталізатора. Ефективність дії промоторів залежить від їх кількості. При певному співвідношенні активного компонента і промотора спостерігається максимум активності. В складі зелених глин промоторами можуть виступати оксиди заліза та алюмінію і платина.

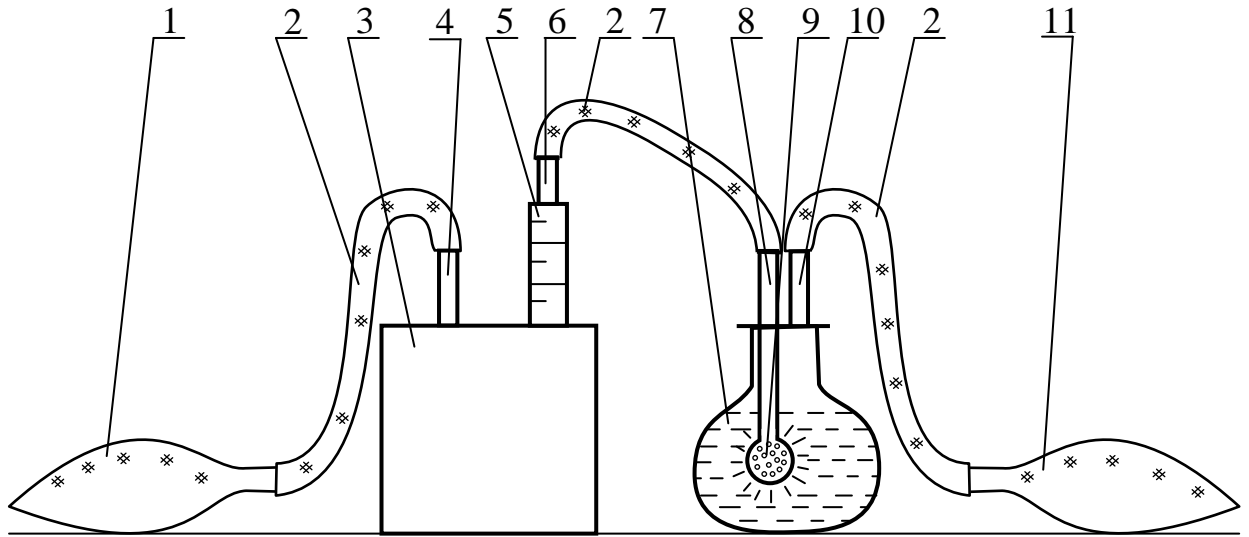
Зміщення рівноваги під дією каталізатора це термодинамічний процес. Термодинамічний процес являє собою сукупність послідовних станів, через які проходить термодинамічна система при взаємодії її з навколишнім середовищем. При цьому усі чи частина параметрів зазнають змін. Ці зміни параметрів відбуваються таким чином, щоб система прямувала до стану рівноваги. Розглядаючи склад зелених глин можна відмітити наявність промоторів. Це є суттєвим фізико-хімічним фактором, який свідчить, що зелені глини можуть бути нейтралізатором монооксиду вуглецю, за рахунок його поглинання, і взагалі інших шкідливих газів.

Метою роботи було визначення можливості нейтралізації CO водними розчинами зелених глин, установлення механізму його газопоглинаючої дії і кінетики процесу сорбції компонентами зеленої глини монооксиду вуглецю.

Дослідження здатності зелених глин сорбувати газу проводились на спеціальному стенді (рис. 1), який включав колбу з водним розчином глини, об'ємом 1 дм³; камеру, наповнену газом, що досліджується; пусту камеру для прийому газу після нейтралізації; електричний аспіратор з витратоміром і системою з'єднувальних трубок. За допомогою електричного аспілятора відбувалося перекачування монооксиду вуглецю з камери через досліджуваний розчин в пусту камеру. Швидкість пропускання газу складала 0,2 дм³/хв., об'єм пропущеного газу – 2 дм³, час пропускання – 10 хвилин.

Після пропускання порції газу через розчин замірялась залишкова концентрація монооксиду вуглецю. За різницею концентрацій газу до і після перепускання через розчин визначалась кількість газу, яка була адсорбована водним розчином зеленої глини. Потім через розчин пропускалаься нова порція газу, об'ємом 2 дм³, і знову визначалась кількість CO, що була сорбована зеленими глинами. В ході досліджень фіксувався момент досягнення межі адсорбції CO

на глинах, який характеризувався тим, що поглинання газу суспензією більше не відбувалося, і його концентрація в суміші до і після перепускання через розчин глини не змінювалась.



2.

Рис. 1. Схема стенду для досліджень нейтралізації шкідливих газів

1 – полімерний мішок з досліджуванним газом; 2 – з'єднувальні шланги; 3 – аспіратор; 4 – всмоктуючий патрубок; 5 – витратомір; 6 – патрубок нагнітальний; 8 – колба з нейтралізуючим розчином; 8 – вхідний патрубок; 9 – диспергатор; 10 – вихідний патрубок; 11 – полімерний мішок для прийому газу після нейтралізації.

Концентрація монооксиду вуглецю визначалась за допомогою газоаналізатора. Концентрація зелених глини у водній суспензії становила 5;6;7;8;9;10 мас.%. Розрахунки показали, що питома сорбція монооксиду вуглецю становить 10-12 мг на 1 г зеленої глини.

Одержані результати досліджень свідчать, що адсорбція монооксиду вуглецю на поверхні глиняних часток підлягає класичній теорії адсорбції Ленгмюра [4]:

Аналіз результатів досліджень по нейтралізації монооксиду вуглецю, що виділяється при технологічних процесах коксохімічного виробництва, показав, що цього можна досягти з допомогою водних розчинів зелених глини.

Експериментально встановлено, що швидкість процесу сорбції монооксиду вуглецю на глинах прямо пропорційна рівноважній концентрації монооксиду вуглецю в газовій фазі та відношенню S/V у водній суспензії (S - площа поверхні сорбента, V - об'єм сорбента). Пропорційність швидкості сорбції відношенню (площа/об'єм) підтверджує гомогенно-гетерофазний характер процесу сорбції.

Висновки. Коксохімічне виробництво є джерелом інтенсивного забруднення повітря робочих зон та оточуючого середовища наступними шкідливими викидами: пил, монооксид вуглецю, оксиди азоту та сірки, бензол, фенол, нафталін, сірководень та інші.

Найбільш складно піддається нейтралізації вельми шкідливий для людини газ - монооксид вуглецю. В результаті теоретичних та експериментальних досліджень вперше встановлено, що ефективним засобом поглинання і нейтралізації цього газу є водянні розчини зелених глин.

В подальшому рекомендується використання водяного розчину зелених глин концентрації 5 – 10 % для нейтралізації монооксиду вуглецю в пилогазовій гарячій парі, що утворюється при гасінні коксу водяними розчинами.

Подальші дослідження повинні бути спрямовані на поглиблене вивчення нейтралізації СО водними розчинами зелених глин при різних їх концентраціях і витратах, а також на технології введення розчинів в пилогазову гарячу пару.

Перелік посилань

1. Мищенко И.М. Черная металлургия и охрана окружающей среды: учебное пособие/ И.М. Мищенко. – Донецк.: ГВУЗ «ДонНТУ», 2012. –150 с.
2. Сахновский В.Л. Интенсификация проветривания глубоких подземных рудников/ В.Л. Сахновский, А.Е.Умнов, В.М.Куроченко.– М.: Недра, 1992. - 143 с.
3. Зелинский Н.Д. Уголь как средство борьбы с удушающими и ядовитыми газами/ Н.Д.Зелинский, В.С.Садиков. – М. – Л.: АН СССР, 1941. – 132 с.
4. Пасынский А.Г. Коллоидная химия/ А.Г.Пасынский. – М.: Высшая школа, 1968.-232с.

ABSTRACT

Purpose. Development of an effective means of suppressing harmful gas - *carbon* monoxide in the coke-chemical industry, based on solutions of natural organic substances.

The methods of research are theoretical, experimental and the analysis of previously performed researches is represented.

Findings. To optimize gas suppression, a method for neutralizing carbon monoxide with the use of solutions of the potassium salt of manganic acid $KMnO_4$ and hydrogen peroxide with the help of which the CO to CO_2 oxidation takes place is known. However, the using of these solutions in the scale of coke-chemical production is hopeless, as large volumes of these substances it required large volumes of these substances. Accordingly it needs high economic costs.

The originality is to determine the theoretical and experimental justification for the use of green clay solutions for the neutralization of carbon monoxide.

Practical implications. Experimental researches have established the optimal concentrations of aqueous solutions of green clays and their specific consumptions for the neutralization of carbon monoxide. The recommendations of their using in industrial conditions at coke plants are represented.

Keywords: *coke-chemical industry, suppressing, carbon monoxide, green clay*