



УДК 541.183.

Поступила 07.05.2014

А. С. ПАНАСЮГИН, БНТУ, В. А. ЛОМОНОСОВ, БГУ, О. Л. СМОРЫГО, ГНУ ИП НАН Беларуси

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ ВЫБРОСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ФОРМОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ

Целью данной работы являлось изучение процесса нейтрализации азотсодержащих паров, выделяющихся из формовочных смесей адсорбционно-каталитическим методом.

The purpose of this work was studying of process of neutralization of the nitrogen-containing vapor, escaping from forming sand blends by means of adsorption-catalytic method.

При изготовлении металлических деталей сложной конфигурации эффективным методом является литье с использованием формовочных смесей различного состава. Исходя из мировой практики, это в основном смеси, в которых используют фенолформальдегидные смолы. Однако, помимо них, достаточно часто применяют рецептуры, в состав которых, кроме компонентов, содержащих фенол и формальдегид, входят азотсодержащие ингредиенты, такие, как мочевины, пиридин, триэтанол-амин и т. д. В процессе отверждения смесей и заливки металла в формы на их основе в атмосферу выделяются, помимо паров фенола и формальдегида, азотсодержащие органические соединения, в связи с чем встает проблема предотвращения выброса данных вредных веществ в окружающую среду.

Как отмечалось в нашей предыдущей работе [1], на сегодняшний день описано много методов нейтрализации паров летучих органических соединений. Среди них широкое применение получил метод прямого термического окисления, в процессе которого смесь газообразных веществ, попадая в факел открытого пламени, сгорает с выделением нетоксичных и безопасных продуктов в окружающую среду. Однако с учетом того, что азотсодержащие вещества выделяются в меньших количествах, чем фенол и формальдегид, в результате чего оптимизировать режим работы системы нейтрализации методом прямого дожигания весьма проблематично, следовательно, применение метода прямого дожигания не всегда экономически целесообразно.

По данным [2], эффективность работы подобных систем нейтрализации при малых концентра-

циях азотсодержащих загрязнителей не превышает 73–85%.

В этой ситуации при выбросах больших объемов воздуха с низким содержанием вредных органических веществ рациональнее использовать адсорбционно-каталитический метод, суть которого состоит в концентрировании газообразных продуктов испарения на сорбенте с последующим периодическим беспламенным каталитическим окислением накопленных органических веществ на катализаторе глубокого низкотемпературного окисления. Преимущества низкотемпературного процесса окисления заключаются в отсутствии трудоемких стадий регенерации системы очистки, а также в особенности технологического процесса, позволяющие минимизировать энергозатраты и образование продуктов неполного сгорания углеводородов.

Разработанные нами ранее [3–5] сорбционные материалы на основе высококремнеземных цеолитов модифицированных монтмориллонитов и ячеистые блочные катализаторы показали свою высокую эффективность в качестве адсорбентов и окислителей данного типа углеводородов.

В связи с изложенным выше целью данной работы являлось изучение процесса нейтрализации азотсодержащих паров, выделяющихся из формовочных смесей адсорбционно-каталитическим методом.

Методика эксперимента

Для решения поставленной задачи в качестве сорбента выбран синтетический цеолит марки NaX, представляющий собой сферические грану-

лы диаметром 2,5–3,5 мм. В качестве катализатора глубокого окисления использовали пористые материалы с высокоразвитой модифицированной поверхностью на основе пеноникеля и пенокерамики состава $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ с нанесенной активной каталитической фазой, имеющие на поверхности пенокерамики сформированный буферный слой, содержащий 11,1 мас.% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и обладающие удельной поверхностью 15,6 $\text{м}^2/\text{г}$, а для пеноникеля – соответственно 5,12 мас.% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 5,25 $\text{м}^2/\text{г}$.

Схема модельной установки нейтрализации азотсодержащих паров (триэтаноламин, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$) адсорбционно-каталитическим методом и принцип ее работы аналогичны, используемым в работе [1] при обезвреживании паров фенола и формальдегида. Принцип работы установки основан также на полициклическом принципе:

- 1-й цикл – адсорбция паров органических соединений на поверхности сорбента;
- 2-й цикл – термическая десорбция паров органических соединений в адсорбционном реакторе;
- 3-й цикл – глубокое каталитическое окисление паров органических веществ.

Для измерения скорости движения газового потока использовали дифференциальный манометр Testo 512 и датчик скорости движения воздуха Testo 425 производства Германии.

Определение концентрации органических веществ осуществляли с помощью газового хроматографа «Цвет-106», оснащенного пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и селективным детектором, работающем по принципу захвата электронов (ЭЗД), позволяющем идентифицировать органические соединения азота. Интерпретацию полученных хроматограмм производили с использованием программы «Мультихром 1.39».

Полноту окисления органических веществ определяли по содержанию в отходящих газах CO_2 и NO_2 с помощью газоанализатора Dräger MSI 150.

Степень конверсии S_c после десорбции газов из сорбционной колонны и прохождения через каталитический реактор определяли по формуле:

$$S_c = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100\%,$$

где C_n – концентрация паров загрязняющих веществ на входе в каталитический реактор; C_k – концентрация паров загрязняющих веществ на выходе из каталитического реактора.

Результаты и обсуждения

Процессы получения пенокерамики и пенометаллов для их применения в качестве носителей катализаторов подробно описаны в работе [6].

Как ранее было установлено [1], оптимальными условиями при прочих равных условиях более предпочтительно проведение сорбционного процесса на скорости пропускания в пределах 0,6–0,8 м/с и высоты слоя сорбента не более 20 см.

Исследования эффективности сорбции в динамическом режиме паров триэтанолamina показали, что сорбционная емкость цеолита NaX составляет 25,5 мг/г (0,171 ммоль/г). Эффективность сорбции паров триэтанолamina – 97,24%.

Следует отметить, что в отличие от фенола и формальдегида десорбция триэтанолamina протекает при более высоких температурах. Так, если процесс термодесорбции значительного количества паров фенола и формальдегида начинался в температурном интервале 190–200 °С, а самая активная фаза приходилась на 245–265 °С, то для триэтанолamina соответственно термодесорбция начиналась при 250–260 °С и наиболее активная ее фаза приходилась на температурный интервал 300–320 °С. Концентрация триэтанолamina при этих температурах находилась в пределах 410–490 мг/м³.

В ходе предварительных экспериментов установлено, что при загрузке в реактор диаметром 40 мм и высотой 250 мм 275 г цеолита NaX процесс десорбции триэтанолamina практически полностью протекает в течение 20 мин, следовательно, и его нейтрализация происходит в данном временном интервале.

На рис. 1 показаны зависимости изменения начальной концентрации триэтанолamina, его степени конверсии и температуры катализатора от времени для катализаторов на пеноникелевом и керамическом носителях.

Из рисунка видно, что концентрация триэтанолamina в ходе термической десорбции изменяется сложным образом (кривые 1). В течение первых 10 мин концентрация триэтанолamina достигает максимума, затем идет постепенное снижение до минимума. Это связано с кинетическими особенностями данного процесса, обусловленными не только десорбцией триэтанолamina с поверхности гранул цеолита, но и его глубинных слоев.

Зависимость изменения степени конверсии S_c паров триэтанолamina и температуры блочных катализаторов от времени показана на рис. 1, а, б (кривые 2 и 3). Как видно из рисунка, изменения степени конверсии и температуры катализаторов, несмотря на то что на заключительном этапе процесса (между 15–20-й минутами) наблюдается резкое снижение концентрации триэтанолamina, остаются достаточно высокими, соответственно 93,0–91,07% и 390–353 °С для пеноникеля и 95,1–92,03% и 501–412 °С для пенокерамики. Таким об-

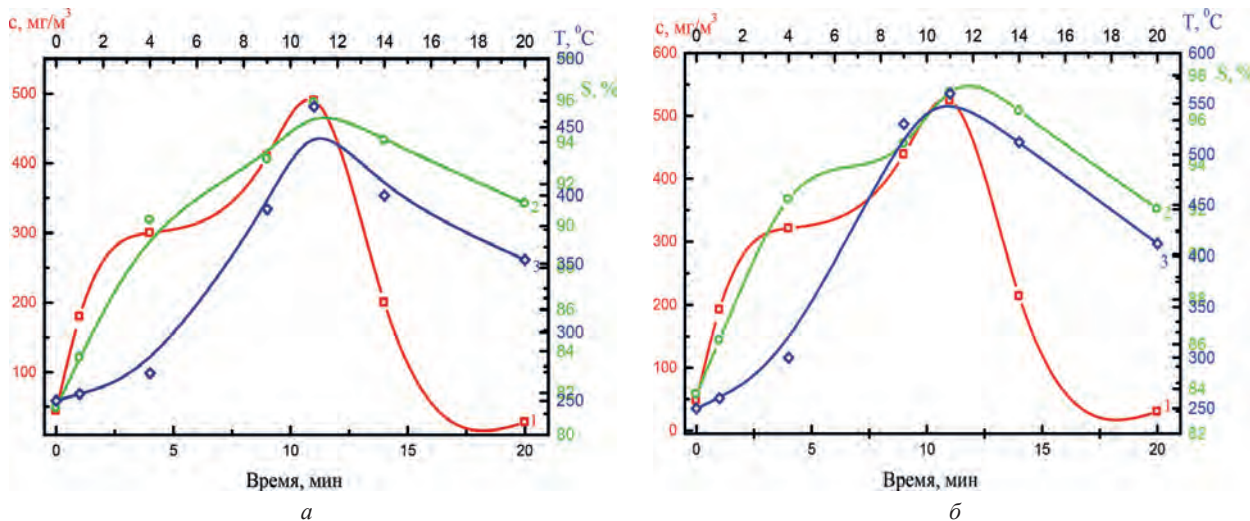


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации триэтанолamina на выходе из адсорбционного реактора (1), степени конверсии триэтанолamina (2) и температуры катализатора при конверсии триэтанолamina (3) от времени на пеноникелевом (а) и пенокерамическом (б) носителях

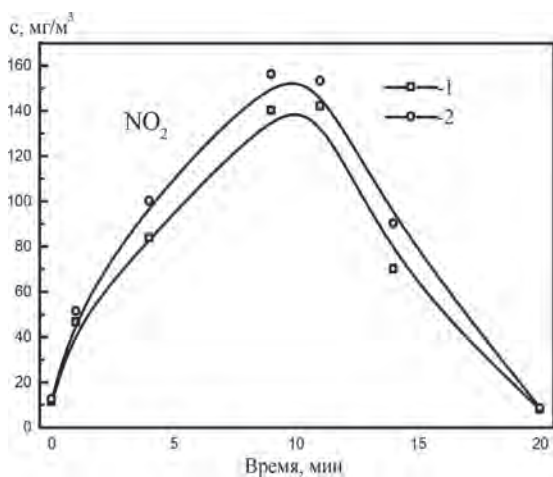


Рис. 2. Изменение концентрации диоксида азота в процессе каталитического окисления триэтанолamina: 1 – пеноникель; 2 – пенокерамика

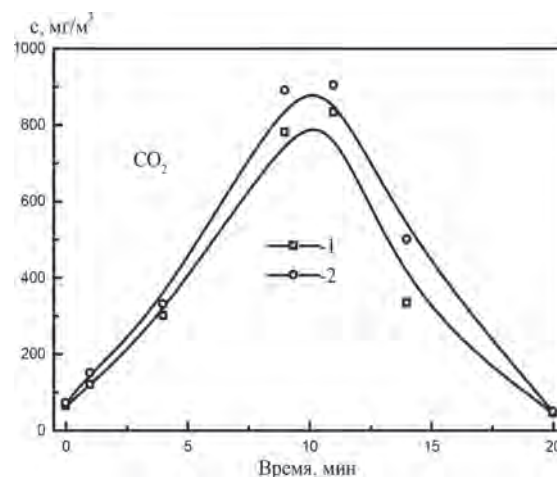


Рис. 3. Изменение концентрации диоксида углерода в процессе каталитического окисления триэтанолamina: 1 – пеноникель; 2 – пенокерамика

разом, как и в случае фенола и формальдегида [1], за счет инерционности процесса разогрева в объеме катализатора создается зона высокотемпературного горения, в автокаталитическом режиме реализуется процесс практически полного их разложения даже при низких концентрациях.

Степень конверсии во всем изученном интервале концентраций составляла 81,46–97,24%.

На рис. 2, 3 показаны изменения концентраций CO₂ и NO₂, которые характеризуют полноту окисления триэтанолamina в каталитическом реакторе.

Как видно из рисунков тенденция изменения концентраций CO₂ и NO₂ с некоторыми различиями на начальной фазе процесса каталитического

окисления близка по характеру изменениям во времени исходной концентрации триэтанолamina.

Проведенный хроматографический анализ газовой смеси после каталитического реактора показал, что, помимо неокисленного триэтанолamina, присутствуют такие продукты, как моноэтаноламин и диэтаноламин. Установлено, данные соединения находятся между собой в примерном соотношении по массе: триэтаноламин – до 83,7%, диэтаноламин – до 14,5 и моноэтаноламин – до 1,8%.

Таким образом, установлено, что степень конверсии триэтанолamina во всем изученном интервале концентраций составила 81,46–97,24%.

Литература

1. Панасюгин А. С., Ломоносов В. А., Сморгыо О. Л. Использование адсорбционно-каталитического метода для очистки вентиляционных выбросов формовочных участков литейных цехов от паров фенола и формальдегида // Литье и металлургия. 2014. № 2. С. 19–25.

2. Алхазов Т. Г., Марголис Л. Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985.
3. Панасюгин А. С., Ратько А. И., Бондарева Г. В., Сивак Ю. Б. Использование адсорбента-катализатора на основе монтмориллонита, модифицированного смешанными оксидами Cr(III) – Cu(II) и высококремнеземных цеолитов для удаления органических загрязнений воздуха // Тез. докл. 2-я Междунар. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике, 20–24 октября 2003 г. Минск, 2003. С. 121.
4. Панасюгин А. С., Ратько А. И., Бондарева Г. В. Окислительная активность адсорбентов-катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов // ЖПХ. 2002. Т. 75. № 11. С. 1860–1863.
5. Lomonosov V. A., Panasyugin A. S., Smorygo O. L., Mikutskii V. A. et al. Pd/ γ -Al₂O₃ catalysts on cellular supports for VOC vapor neutralization // Catalysis in Industry. 2010. Vol. 2. N 4. P. 387–392.