



УДК 541.183

Поступила 10.10.2014

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДСОРБЦИОННО–КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРЕ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ АНТИПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ

Целью данной работы являлось изучение процесса нейтрализации паров этанола адсорбционно-каталитическим методом.

The article is dedicated to actual problem and is of scientific and practical interest. Purpose of this work is studying of process of the ethanol vapors neutralization by adsorption-catalytic method.

Одним из самых распространенных видов дефекта отливок является пригар, удаление которого с поверхности отливок значительно увеличивает трудоемкость операций обрубки и очистки. Механизм образования пригара и методы борьбы с ним – постоянный предмет изучения исследователями-литейщиками различных стран мира.

Исходя из технологии изготовления отливки, используют два основных метода борьбы с пригаром:

1. Введение противопригарных добавок в формовочную смесь. Наиболее эффективно в случаях борьбы с пригаром на наружной поверхности отливок, изготавливаемых в сырых песчано-глинистых формах.

2. Использование противопригарных красок. Наиболее эффективно при борьбе с пригаром на внутренних и внешних поверхностях отливок, получаемых в сухих формах, поскольку их применение снижает пористость поверхностного слоя форм и стержней. Данные материалы представляют собой дисперсные структуры, содержащие огнеупорный наполнитель, связующее, растворитель и стабилизатор. В большинстве случаев наиболее привлекательны самовысыхающие материалы, содержащие высоколетучие органические растворители, которые при сушке в естественных условиях образуют пленки на поверхности форм и стержней.

В последние годы при производстве отливок более широко применяются технологии изготовления стержней и форм из самотвердеющих смесей,

покрытие которых осуществляют самовысыхающими противопригарными красками. Практика показала, что для самовысыхающих противопригарных покрытий наиболее эффективными являются растворители, время испарения 1 см³ которых при 20 °С составляет 2400–400 с. Как свидетельствует мировой опыт, особый интерес при получении данных покрытий представляют одноатомные спирты, в частности этанол, который широко применяется в различных отраслях народного хозяйства. По санитарно-токсикологическим и экологическим показателям он выгодно отличается от метилового, а по скорости испарения незначительно отличается от него [1].

Ранее было показано, что при производстве стержней и литейных форм, где в качестве вредных газообразных выбросов присутствуют фенол, формальдегид или триэтанолламин, в реальном производственном процессе практически всегда суммарные концентрации указанных загрязняющих веществ колеблются в широком пределе, в результате чего оптимизировать режим работы систем нейтрализации, работающих по принципу метода прямого дожигания, весьма проблематично.

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 окис-

лением накопленных органических веществ на катализаторе глубокого низкотемпературного окисления [2–4].

Ранее изученный процесс нейтрализации паров фенола, формальдегида и триэаноламина [5, 6] адсорбционно-каталитическим методом показал высокую эффективность.

Целью данной работы являлось изучение процесса нейтрализации паров этанола адсорбционно-каталитическим методом.

Методика эксперимента

Для решения поставленной задачи в качестве сорбента нами выбран синтетический цеолит марки NaX, представляющий собой сферические гранулы диаметром 2,5–3,5 мм. В качестве катализатора глубокого окисления использовали пористые материалы с высокоразвитой модифицированной поверхностью на основе пенокерамики состава Al_2O_3/SiO_2 с нанесенной активной каталитической фазой, имеющие на поверхности пенокерамики сформированный буферный слой, содержащий 11,1 мас.% $\gamma-Al_2O_3$ и обладающие удельной поверхностью 15,6 m^2/g [7].

Схема модельной установки нейтрализации паров этанола (этилового спирта) адсорбционно-каталитическим методом и принцип ее работы аналогичны, используемым в работах [5, 6] при обезвреживании паров фенола, формальдегида или триэаноламина. Работа установки основана 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). Интерпретацию полученных хроматограмм производили с использованием программы «Мультихром 1.39».

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

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

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

Как было установлено в работе [5], 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 этанола показали, что сорбционная емкость цеолита NaX составляет 149 мг/г (3,24 ммоль/г). Эффективность сорбции паров этанола составила не менее 99,6% [8].

Следует отметить, что в отличие от фенола, формальдегида и триэаноламина десорбция этанола протекает при более низких температурах. Если процесс термодесорбции заметного количества паров фенола и формальдегида начинался при температурах 190–200 °С, а самая активная фаза приходилась на 245–265 °С, для триэаноламина термодесорбция начиналась при 250–260 °С и наиболее активная ее фаза приходилась на температурный интервал 300–320 °С, то в случае этанола заметная десорбция начиналась при 170 °С, а наиболее активная десорбция приходилась на температурный интервал 215–230 °С.

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

На рис. 1 показана временная зависимость изменения концентраций паров этанола с поверхно-

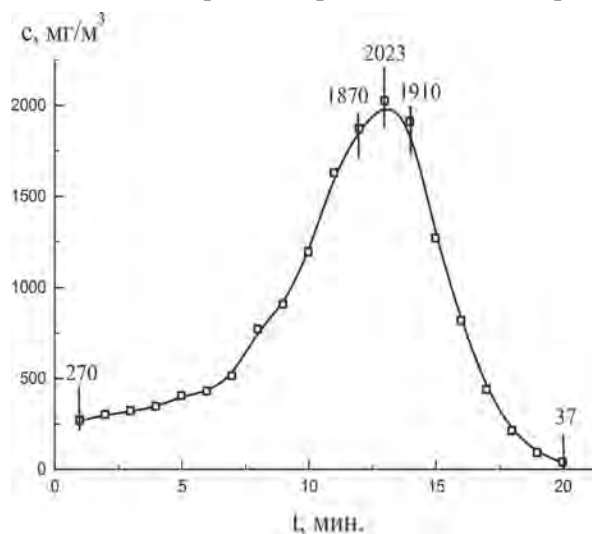


Рис. 1. Зависимость изменения концентраций паров этанола на входе в каталитический реактор от времени протекания процесса десорбции с поверхности цеолита NaX

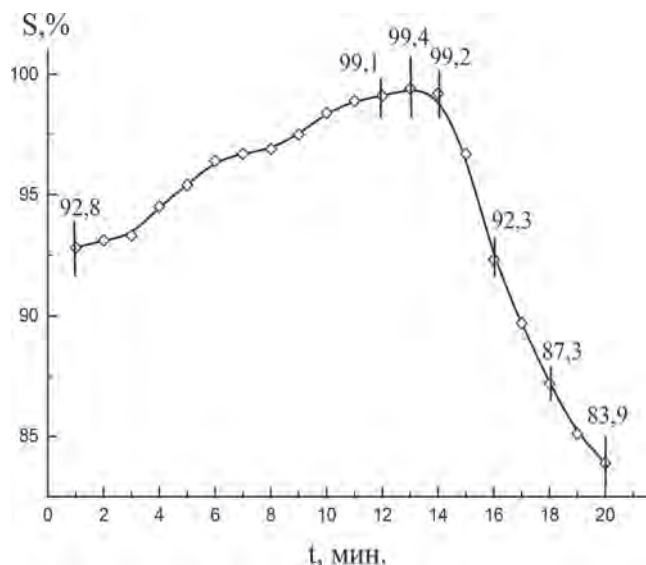


Рис. 2. Зависимость конверсии паров этанола от времени

сти цеолита NaX (входящие концентрации в каталитический реактор).

Из рисунка видно, что изменения концентрации паров этанола в ходе десорбции с поверхности цеолита NaX в первом приближении носят параболическую закономерность. Это с большой долей вероятности можно отнести к особенностям кинетики протекания данного процесса. На начальном этапе (первые 4–5 мин) процесс десорбции паров этанола идет из приповерхностных слоев гранул цеолита (макропор), далее – из более мелких пор и глубинных слоев гранул сорбента,

где наблюдаются самые высокие концентрации (6–16-я минуты), а на 17–20-й минуте этанол десорбируется из микро- и ультрамикропор.

На рис. 2 представлена зависимость, характеризующая изменения степени конверсии паров этанола от времени.

Из рисунка видно, что на всем этапе протекания процесса нейтрализации паров этанола степень конверсии его остается достаточно высокой 83,9–99,4%, несмотря на то что концентрации этанола, поступающего в каталитический реактор на заключительной стадии термодесорбции, имеют достаточно низкие значения. В ходе протекания процесса термокаталитического окисления температура реактора поднимается до 540 °С. За счет инерционности процесса разогрева в объеме катализатора создается зона высокотемпературного горения, где в автокаталитическом режиме реализуется процесс практически полного разложения паров этанола даже при низких концентрациях.

Таким образом, установлено, что в ходе протекания процесса конверсии температура катализатора зависит от концентрации этанола, а за счет инерционности процесса разогрева в объеме каталитического реактора создается высокотемпературная зона, где в автокаталитическом режиме идет горение органических веществ (процесс нейтрализации) даже при низких концентрациях. Степень конверсии во всем изученном интервале концентраций паров этанола составляла 83,9–99,4%.

Литература

1. Технологии процессов смесеприготовления и изготовления песчаных литейных форм/ Под ред. Д. М. Кукуя: Минск, БНТУ, 2009.
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. 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.
6. Панасюгин А. С., Ломоносов В. А., Сморгыо О. Л. Использование адсорбционно-каталитического метода для очистки вентиляционных выбросов, образующихся при использовании азотсодержащих формовочных смесей // Литье и металлургия. 2014. № 2. С. 26–29.
7. 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. No 4. P. 387–392.
8. Панасюгин А. С. и др. Сорбция компонентов органических растворителей на цеолите NaX, протекающая в динамических условиях// Химресурс. 2011. № 1. С. 38–42.