

УДК 666.76.001.2

© В.Ю.Тищук, І.Б.Ковальова

РОЗРОБКА ЗАСОБУ ОЧИСТКИ КОКСОВИХ ГАЗІВ ВІД СІРКОВОДНЮ

© V. Tyshchuk, I.Kovaleva

THE DEVELOPMENT OF MEANS FOR CLEANING COKE GASES OFF HYDROGEN SULPHIDE

Мета. Розробка ефективних засобів очистки коксових газів коксохімічних виробництв від сірководню на основі використання природних органічних сполук. Очищення коксових газів коксохімічного виробництва відрізняється складністю процесу, яка полягає в наявності у коксовому газі великої кількості хімічних інгредієнтів, що важко піддаються видаленню.

Методика дослідження полягає в аналізі раніше виконаних досліджень в галузі очищення коксових газів від шкідливих хімічних елементів, використання аналітичних досліджень очищення коксових газів на основі фундаментальних положень органічної та колоїдної хімії, проведенні експериментальних досліджень сорбції шкідливих газів на поверхні сорбату, в якості якого використано зелені глини. В якості шкідливої речовини прийнято сірководень, який складно піддається очищенню.

Результати дослідження. Доведена перспектива використання природних органічних речовин – зелених глин для очищення коксових газів коксохімічних виробництв від сірководню та низки шкідливих речовин. В умовах підвищених вимог до очищення коксового газу від сірководню на коксохімічному виробництві прийнято вдосконалену, перспективну технологію двоступінчастої очистки коксового газу в скруберах де використовуються суспензії зелених глин. В подальшому через ці комплексні газоочисні апарати пропускають коксові гази де відбувається їх очистка від сірководню.

Наукова новизна. На основі класичних положень органічної хімії та набутого досвіду в галузях досліджень з газоочистки, в даній роботі теоретично доведено механізм взаємодії зелених глин з сірководнем, який протікає по типу фізичної сорбції і хемосорбції на поверхні дрібнодисперсних частинок зелених глин. Встановлено, що теоретичною основою нейтралізації та очищення шкідливих газів водними суспензіями зелених глин від сірководню є хімічна кінетика і каталіз.

Практична значимість. Вперше отримано результати питомої сорбції сірководню на поверхні частинок зелених глин, що складає 30-35 мг на 1 грамі глини. Встановлена пряма залежність ефективності очищення коксового газу від сірководню в суспензіях зелених глин в залежності від концентрації зелених глин у рідкому середовищі. Встановлено, що технологія очищення коксових газів від сірководню та інших шкідливих речовин включає використання суспензій глин в скруберах через які пропускаються гази.

Ключеві слова: коксохімічна промисловість, коксові гази, очистка, сірководень, зелена глина.

Вступ. Коксохімічне виробництво є джерелом інтенсивного забруднення повітря робочих зон та оточуючого середовища коксовими газами, які містять в своєму складі ряд шкідливих газових компонентів.

При цьому в викидах в значній мірі присутній шкідливий газ сіркоководень, який забруднює повітря робочих зон та атмосферне повітря, що негативно впливає на людину в межах підприємств та на територіях житлових масивів.

Характер впливу сірководню на людину залежить від його концентрації та часу дії. Так, при його вмісті в повітрі в концентрації 0,01 об'ємних % у людини спостерігається кашель, подразнення очей і горла, втрата нюху через 3-5 хвилин. При об'ємній концентрації 0,05 % через 15 хвилин в людини зупиняється дихання, а при концентрації 0,1 об. % людина миттєво втрачає свідомість і наступає смерть.

Граничне значення концентрації сірководню в повітрі, при якій людина може перебувати протягом 8 годин без шкідливих наслідків, становить 0,001 об. %

У зв'язку з шкідливими властивостями сірководню його вміст у повітрі населених місць не повинен перевищувати 0,008 мг/м³, а в повітрі робочої зони 10 мг/м³. Для діоксиду сірки ці межі становлять 0,05 і 10 мг/м³ відповідно.

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

Стан питання. Основним компонентом сірчистих сполук коксового газу є сірководень, частка якого складає 95 %. За практичними даними, вміст сірководню у прямому коксовому газі коливається в межах 15-25 г/м³.

При охолодженні коксового газу частина сірководню переходить у надсмольну воду і смолу.

Всі сірчисті сполуки коксового газу відрізняються високою корозійною активністю і токсичністю, а також є руйнівним елементом для каталізаторів, які застосовуються в різних хімічних процесах переробки газу.

Сірководень є слабкою кислотою, що викликає інтенсивну хімічну і електрохімічну (у присутності води) корозію металів. При підвищених температурах він може приводити до сульфідних розтріскувань металів.

Дані фактори свідчать, що сірководень не тільки негативно впливає на технологічні об'єкти, в результаті руйнування технологічних елементів коксохімічного та металургійного обладнання, а також є потенційним забруднювачем повітря робочих зон та атмосферного повітря.

При використанні коксового газу в доменних, мартенівських і нагрівальних печах сірчані з'єднання, що містяться в ньому, переходить частково в метал і погіршують його якість. Шкідливий вплив сірки на якість сталі виражається у зменшенні механічної міцності і корозійної стійкості, зниження пластичності в гарячому і холодному станах.

Сірка, що міститься у сталі, викликає утворення гарячих тріщин в злитках, виливках і зварених виробках та знижує механічні властивості литих, кутих і катаних виробів, що також негативно впливає на дані продукти, які потенційно перетворюються на промислові відходи, та в подальшому є екологічною проблемою для підприємства.

При пошуку активних нейтралізуючих засобів аналітично встановлено, що такими можуть бути природні органічні сполуки.

В результаті проведено дослідження з розробки засобу нейтралізації сірководню на основі водяних суспензій зелених глин.

Сірководень є слабкою кислотою, що викликає інтенсивну хімічну і електрохімічну (у присутності води) корозію металів. При підвищених температурах він може завдавати сульфідні розтріскування металів.

Необхідний ступінь очищення коксового газу від сірководню та інших сірчистих сполук встановлюється в залежності від цілей його використання та відстані транспортування по трубопроводах.

Основними споживачами коксового газу є коксохімічні та металургійні підприємства. На обігрів коксових печей, котельних, гаражів, розморожування вугілля та інші власні потреби на окремих коксохімічних заводах витрачається від 30 до 70 % утвореного газу. У коксохімічному, мартенівському і доменному виробництвах споживається до 30 % цього газу.

При виплавці легованих сталей, що містять нікель, сірка переходить з продуктів згорання палива в метал значно інтенсивніше, ніж при виплавці вуглецевих сталей. Настільки ж великий згубний вплив сірки на жаротривкі сплави, що містять 9 % хрому і 17 % нікелю.

Для зниження вмісту сірки в металах потрібне очищення газоподібного палива, призначеного для доменних і мартенівських печей. Вміст сірководню в газі, що йде для металургійних цілей, не повинен перевищувати 1-2 г/м³. При використанні коксового газу в суміші з доменним вміст сірководню в ньому допускається до 2-3 г/м³.

Природно, що за рахунок нещільностей вони безумовно будуть надходити в повітря робочих зон та атмосферне повітря, а це негативно впливає на санітарно-гігієнічні умови праці та якість проживання населення.

Дані фактори є негативними елементами для складу повітря робочих зон підприємств та для оточуючого середовища.

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

Мета проведення досліджень. Аналітично визначити та практично розробити ефективні способи нейтралізації, уловлювання та очищення сірководню з маси коксового газу, що утворюється в коксохімічному виробництві.

Виходячи з мети, в роботі поставлено наступні завдання.

1. Аналітично і експериментально розробити засоби, які потенційно можуть бути використані для нейтралізації та очистки коксових газів від сірководню.

2. Встановити механізм уловлюючої та нейтралізуючої дії розроблених засобів, щодо сірководню .

3. Експериментально дослідити властивості суспензій зелених глин, щодо нейтралізації сірководню, та розробити технологію їх використання для очищення коксових газів від даного компоненту.

Викладення матеріалу досліджень та результати.

Вибір процесу очищення коксового газу від сірчистих сполук залежить від багатьох чинників, основними з яких є склад і параметри газового потоку, концентрація в ньому сірчистих сполук, необхідний ступінь очищення, наявність води, пари та інших енергоресурсів на підприємстві.

Хемосорбційні процеси забезпечують вищий ступінь очищення газів при менших витратах поглинального розчину і електроенергії на його циркуляцію завдяки більшій розчинності газів в хемосорбентах та нижчому рівноважному тиску їх над розчином [1].

З хемосорбційних кругових процесів очищення коксового газу від сірководню вакуум-карбонатні є найбільш надійними, простими за апаратурним оформленням і доступними за реактивами, які використовуються.

В умовах підвищених вимог до очищення коксового газу від шкідливих компонентів на коксохімічному виробництві виникла необхідність у вдосконаленні технології очищення коксового газу від сірководню. Перспективною є технологія двоступінчастої очистки коксового газу в скруберах [2].

Тому в даній роботі для очищення коксового газу від сірководню прийнята технологія очистки сірководню в скруберах, куди подається поглинальна суспензія зелених глин.

Тобто в якості сорбентів сірководню, 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-6,0-: -22,83. Крім того в складі зелених глин знаходяться гумінові комплекси, які можуть поглинати шкідливі гази.

Тому при проходженні H_2S через водну суспензію може відбуватися його поглинання. Таким чином здійснюється нейтралізація H_2S зеленими глинами.

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 з використанням каталізаторів, тобто зелених 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 активної 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 була спрямована 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 H_2S , за рахунок його поглинання.

Дослідження здатності зелених глин сорбувати сірководень проводились на спеціальному стенді, який включав колбу з водним розчином глин, об'ємом 1 дм^3 ; камеру, наповнену газом, що досліджується; пусту камеру для прийому газу після нейтралізації; електричний аспіратор з витратоміром і систему з'єднувальних трубок. За допомогою електричного аспіратора відбувалося перекачування монооксиду вуглецю з камери через досліджуваний розчин в пусту камеру. Швидкість пропускання газу складала $0,2 \text{ дм}^3/\text{хв.}$, об'єм пропущеного газу - 2 дм^3 , час пропускання – 10 хвилин.

Після пропускання порції газу через розчин замірялась залишкова концентрація сірководню. За різницею концентрацій газу до і після перепускання через розчин визначалась кількість газу, яка була адсорбована водним розчином зеленої глини. Потім через розчин пропускалася нова порція газу, об'ємом 2 дм^3 , і знову визначалась кількість сірководню, що була сорбована зеленими глинами. В ході досліджень фіксувався момент досягнення межі адсорбції на глинах, який характеризувався тим, що поглинання газу суспензією більше не відбувалося, і його концентрація в суміші до і після перепускання через розчин глин не змінювалась. Концентрація H_2S визначалась за допомогою газоаналізатора. Концентрація зелених глин у водяній суспензії становила 5;6;7;8;9;10 мас.%. Розрахунки показали, що питома сорбція становить 30-35 мг на 1 г зеленої глини.

В умовах підвищених вимог до очищення коксового газу від сірководню на коксохімічному виробництві прийнято вдосконалени, перспективну технологію двоступінчастої очистки коксового газу в скруберах куди подаються суспензії зелених глин, через які пропускають потік газів.

Соціальний, економічний ефект. Робота має соціальний ефект – покращення санітарно-гігієнічних умов праці на коксохімічних виробництвах, та покращення середовища проживання населення на прилеглих територіях. Економічний ефект визначається по критерію попередження економічних збитків від забруднення оточуючого середовища, та запобігання професійним захворюванням на виробництві.

Висновки. Коксохімічне виробництво є джерелом інтенсивного забруднення повітря робочих зон та оточуючого середовища шкідливим викидом - сірководнем.

В результаті теоретичних та експериментальних досліджень вперше встановлено, що ефективним засобом поглинання і нейтралізації цього газу є водняні розчини зелених глин. Рекомендована технологія двоступінчастого очищення сірководню зеленими глинами в скруберах.

Вперше експериментально встановлено, що питома сорбція сірководню на поверхні частинок зелених глин становить 30-35 мг на 1 г зеленої глини.

В подальшому рекомендується використання водяного розчину зелених глин концентрації 5 – 10 % для очищення коксового газу від сірководню.

Подальші дослідження повинні бути спрямовані на поглиблене вивчення очищення коксового газу водними розчинами зелених глин від інших шкідливих його складових та на розробці більш ефективних газоочисних скруберів де відбувається взаємодія суспензії зелених глин та газових потоків.

Перелік посилань

1. Гребенюк А.Ф. (2002). Улавливание химических продуктов коксования. Донецьк: Східний видавничий дім, Ч.1, 228 с.
2. Лейбович Р.Е. (1982). Технология коксохимического производства. Москва: Metallurgia, 360 с.

АННОТАЦИЯ

Цель. Разработка эффективных средств очистки коксовых газов коксохимических производств от сероводорода на основе использования природных органических соединений.

Методика исследования заключается в анализе ранее выполненных исследований в области очистки коксовых газов от вредных химических элементов, использование аналитических исследований очистки коксовых газов на основе фундаментальных положений органической и коллоидной химии, проведении экспериментальных исследований сорбции вредных газов на поверхности сорбата, в качестве которого использованы зеленые глины.

Результаты исследования. Доказана перспектива использования природных органических веществ - зеленых глин для очистки коксовых газов коксохимических производств от сероводорода и ряда вредных веществ. В условиях повышенных требований к очистке коксового газа от сероводорода на коксохимическом производстве принято усовершенствованную, перспективную технологию двухступенчатой очистки коксового газа в скруберах с использованием водных суспензий зеленых глин. При пропускании через эти комплексные газоочистные аппараты коксовых газов, происходит их очистка от сероводорода.

Научная новизна. На основе классических положений органической химии и приобретенного опыта в областях исследований газоочистки, в данной работе теоретически доказан механизм взаимодействия зеленых глин с сероводородом, который протекает по типу физиче-

ской сорбции и хемосорбции на поверхности мелкодисперсных частиц зеленых глин. Установлено, что теоретической основой нейтрализации вредных газов водными суспензиями зеленых глин являются химическая кинетика и катализ.

Практическая значимость. Впервые получены результаты удельной сорбции сероводорода на поверхности частиц зеленых глин, которая составляет 30-35 мг на 1 г глины.

Установлена прямая зависимость эффективности очистки коксового газа от сероводорода в зеленых глинистых суспензиях от концентрации зеленых глин в жидкой среде. Установлено, что технология очистки коксовых газов от сероводорода и других вредных веществ, заключается в фильтрации коксовых газов через водные суспензии зеленых глин.

Ключевые слова: коксохимическая промышленность, коксовые газы, очистка, сероводород, зеленая глина.

ABSTRACT

Purpose. The development of an effective means of cleaning coke gases off hydrogen sulfide using suspensions of green clays.

The methods of research consists in the analysis of previously performed studies in the field of cleaning coke gases off harmful chemical elements, the use of analytical studies of cleaning coke gases on the basis of the fundamental provisions of organic and colloidal chemistry, conducting experimental studies of the sorption of harmful gases on the surface of a sorbate, which uses green clays.

Findings. The prospect of using natural organic substances - green clays for cleaning coke gases of coke-chemical plants from hydrogen sulphide and a number of harmful substances is proved. In conditions of increased requirements for cleaning coke oven gas off hydrogen sulphide in coke production, an advanced, promising technology of two-stage coke oven gas cleaning in scrubbers using aqueous suspensions of green clays was adopted. When coke gases pass through these complex gas cleaning devices, they are purified from hydrogen sulphide.

The originality is to determine. The originality lies in the fact that, on the basis of classical provisions of organic chemistry and experience accumulated in the field of gas purification studies, the mechanism of interaction of green clays with hydrogen sulphide is theoretically proved. It has been established that the chemical basis for the neutralization of harmful gases by aqueous suspensions of green clays is chemical kinetics and catalysis.

Practical implications. The experimental studies have established optimal concentrations of aqueous solutions of green clays and their specific costs for cleaning coke gases from hydrogen sulphide in coke oven gases disulfide at coke plants. The results of specific sorption of hydrogen sulfide on the surface of particles of green clays, which is 30-35 mg per 1 g of clay, are obtained.

A direct dependence of the efficiency of cleaning coke oven gas from hydrogen sulphide in green clay suspensions on the concentration of green clays in a liquid medium is established. It is established that the technology of cleaning coke gases from hydrogen sulphide and other harmful substances consists in filtering coke gases through aqueous suspensions of green clays.

Keywords: coke-chemical industry, coke oven gases, purification, hydrogen sulphide, green clay.