

ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНИОННЫХ ГЛИН ДЛЯ ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОТ АЗОТА АММОНИЙНОГО

Бутенко Э.О.

ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет»
ул. Университетская, 7, 87500, г. Мариуполь
butenkoeo@rambler.ru

Проведены сорбционные исследования по удалению ионов аммония из сточных вод коксохимической промышленности сорбентами различного состава и различной массы. Проведены лабораторные эксперименты по получению синтетических анионных глин различного состава. Проведены кинетические исследования по удалению ионов аммония из сточных вод коксохимической промышленности. Выбраны наиболее оптимальные сорбенты для удаления связанного аммиака из промышленных сточных вод. *Ключевые слова:* аммиачная вода, анионные глины, сорбция, кинетика, связанный аммиак.

Застосування синтетичних аніонів глини для доочищення стічних вод коксохімічного виробництва від азоту амонійного. Бутенко Е.О. Проведено сорбційні дослідження з видалення іонів амонію зі стічних вод коксохімічної промисловості сорбентами різного складу та різної маси. Проведено лабораторні експерименти з отримання синтетичних аніонних глини різного складу. Проведено кінетичні дослідження з видалення іонів амонію зі стічних вод коксохімічної промисловості. Обрані найбільш оптимальні сорбенти для видалення зв'язаного аміаку із промислових стічних вод. *Ключові слова:* аміачна вода, аніонні глини, сорбція, кінетика, зв'язаний аміак.

The use of synthetic anionic clays for purification of wastewater from coke production of ammonia nitrogen. Butenko E.O. Sorption studies have been carried out to remove ammonium ions from wastewater from the coke-chemical industry by sorbents of various composition and different mass. Laboratory experiments were carried out to obtain synthetic anionic clays of various composition. Kinetic studies have been carried out to remove ammonium ions from wastewater from the coke-chemical industry. The most optimal sorbents for removal of bound ammonia from industrial wastewater are chosen. *Key words:* ammonia water, anionic clays, sorption, kinetics, bound ammonia.

Введение

Основная задача коксохимического производства – переработка каменного угля при помощи метода коксования. Коксохимическое производство занимается выпуском каменноугольного кокса, коксового газа, бензола, этилена, различных масел, смол и так далее. Эти продукты могут использоваться как сырье для изготовления полимеров, синтетических моющих средств, пестицидов, азотных удобрений и так далее. Во время таких технологических операций, как промывка угля, тушение кокса, очистка газа от сероводорода, ректификация смолы, вода загрязняется преимущественно летучими фенолами, аммиаком и смолами [1–4]. Так же она характеризуется повышенными концентрациями роданидов, сульфидов, хлоридов, наличием тиосульфатов и значением рН от 7,1 до 8,8.

Анализ литературных данных и постановка задачи исследований

Основное количество аммиака при коксовании углей образуется за счет прямого выделения NH_3 при пиролизе азотсодержащих соединений угля. Количество связываемого в аммиак азота достигает 15% от общего его содержания в угле. Выход аммиака при коксовании углей донецкого бассейна составляет 0,25–0,30%, а кузнецких углей – до 0,45% на 1 т сухого угля [5].

Аммиак представляет собой газообразное вещество, его плотность – 0,771 кг/м³. С воздухом

аммиак образует взрывоопасную смесь в пределах: нижний – 14%, верхний – 33% (по объему); температура воспламенения аммиака – 780 °С [6]. Аммиак очень токсичен, имеет резкий запах, ощущаемый при концентрации его в воздухе 40 мг/м³. Предельно допустимая концентрация аммиака в рабочей зоне производственных помещений – 20 мг/м³.

Аммиак хорошо растворяется в воде, особенно при низких температурах. В таблице 1 приводится растворимость аммиака в 100 мл воды [7].

Таблица 1

**Зависимость растворимости аммиака
от температуры, г/100 мл**

Температура, °С	20	30	40	70	80	90
Растворимость	53,1	44,0	30,4	10,4	6,1	2,6

Аммиак является ценным компонентом коксового газа, и улавливать его из газа экономически выгодно. Он является источником для получения азотных удобрений и основным реагентом для выделения пиридиновых оснований в сульфатно-пиридиновом отделении цеха улавливания. Очистка коксового газа от аммиака необходима и по следующим причинам: в присутствии кислорода, водяных паров, сероводорода и цианистого водорода в коксовом газе аммиак

оказывает сильное корродирующее действие на аппаратуру и газопроводы; затрудняет улавливание бензольных углеводородов из коксового газа, так как вызывает быструю порчу поглотительного масла, нарушение технологического режима; при использовании коксового газа для бытовых целей он образует в топках ядовитые оксиды азота. Выделение аммиака из газа является непременным условием нормальной работы коксохимического производства и обязательно при использовании газа для бытовых целей [8].

Выделение аммиака из коксового газа может осуществляться двумя способами:

- 1) поглощением холодной водой в скрубберах из-за высокой растворимости аммиака в воде;
- 2) поглощением серной кислотой в сатураторах или абсорберах, основанном на реакции нейтрализации аммиака серной кислотой. В промышленности широкое применение получил второй способ [9].

В надсмольной аммиачной воде, образующейся при охлаждении коксового газа в стояках, газосборниках и в первичных холодильниках, большая часть аммиака находится в виде различных солей. Наличие их в надсмольной воде объясняется тем, что одновременно с аммиаком из газа поглощаются сероводород, углекислота, хлористый водород, цианистый водород и другие кислые газы, с которыми аммиак вступает в химическое взаимодействие с образованием соответствующих солей.

Некоторые из этих солей – карбонат аммония, сульфат аммония и цианид аммония – настолько непрочны, что при нагревании их водных растворов до температуры, близкой к температуре кипения, они разлагаются, выделяя аммиак и соответствующие газы: H_2S , CO_2 и HCN .

Хлорид аммония, роданид аммония и сульфат аммония принадлежат к группе стойких соединений, которые при нагревании не разрушаются. Для выделения из них аммиака необходимо применять химические способы. Содержащийся в надсмольной воде в виде этих солей аммиак называется связанным. Его можно выделить из солей, воздействуя на них более сильной щелочью, чем аммиак.

Помимо аммиака и аммониевых солей, надсмольная вода содержит небольшое количество фенолов, пиридиновых оснований, легких масел и нафталина.

Химический состав надсмольной аммиачной воды характеризуют содержанием в ней общего аммиака, отдельно летучего, кислот, оснований и нейтральных примесей.

В табл. 2 показан примерный состав надсмольной аммиачной воды, поступающей на переработку (при смешивании вод газосборников и первичных холодильников), г/л:

Переработка надсмольной воды включает следующие технологические операции: отгонка из надсмольной воды летучего аммиака в испарительной колонне; обесфеноливание воды паровым мето-

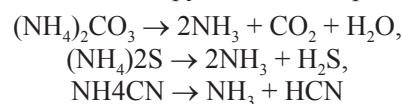
дом; разложение солей связанного аммиака в реакторе раствором гашеной извести; отгонка связанного аммиака в колонке тарельчатого типа [10].

Таблица 2

Примерный состав надсмольной аммиачной воды, г/л

Общий	7,0
Летучий	3,0
H_2S	1,3
CO_2	1,3
Фенолы	1,5–2,0
Пиридиновые основания	0,4–0,5

Процесс выделения летучего аммиака из надсмольной воды основан на резком уменьшении растворимости в воде аммиака, углекислоты, сероводорода, цианистого водорода при подогреве воды до 98–100°C. При этом происходит разложение углекислых, сернистых и цианистых солей аммония и выделение аммиака и других газов по реакциям.



Надсмольная вода заводов, работающих на шихте из донецких углей, имеет повышенное содержание связанных солей аммиака (от 4 до 7 г/л).

Однако данные методы не позволяют полностью избавиться от наличия ионов аммония. Сточные воды содержат достаточно большое количество ионов аммония. Недостаточно очищенные сточные воды попадают в Азовское море, загрязняя его, а также в подземные воды.

Цель и задачи исследований

Проблема удаления из воды аммонийного азота является актуальной. Ведь загрязняя подземные воды, происходит загрязнение и питьевой воды. Постоянное потребление воды с повышенным содержанием аммония может вызывать хронический ацидоз и изменения в тканях. Кроме того, существует опасность протекания процессов неконтролируемой нитрификации, в результате которой в качестве промежуточного продукта образуются нитриты, отрицательное, в том числе мутагенное, воздействие которых на организм человека весьма значительно.

Поэтому доочистка сточных вод коксохимического производства весьма актуальна.

Наиболее перспективными и экономически выгодными являются сорбционные методы доочистки с применением синтетических анионных глин различного состава. Синтетические анионные глины обладают высокой селективностью к ионам аммония, у них низкая стоимость, так как их получают из отходов химического производства, а также

нет никаких проблем с утилизацией использованных глин, так как при их термической обработке обратный процесс десорбции невозможен.

Экспериментальная часть

Получение двойных гидроксидных сорбентов

Существуют два основных метода получения основных сорбентов гидроксидного типа – механохимический способ и способ осаждения из водного раствора. Оба эти метода имеют как достоинства, так и недостатки.

Способом смешения оксидов и солей с добавлением воды, а также гидроксидов и солей были получены гидроксиды на основе цинка-хрома, кальция-алюминия, меди-алюминия. Компоненты в соответствующих рассчитанных количествах помещались в стеклянный стакан и перемешивались при периодическом добавлении воды в течение нескольких часов на магнитной мешалке. Самая большая практическая трудность такого способа заключается в необходимости постоянного отбора проб для слежения за протеканием реакции, поскольку визуально определить появление новой фазы совершенно невозможно. Поэтому большая часть катализаторов была получена методом основного осаждения.

Методом осаждения были получены и исследованы различные сорбенты гидроксидного типа – $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{OH}$, $[\text{Cu}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{OH}$, $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{OH}$, $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{OH}$ и другие. Основной проблемой в осадительном методе является образование мелкодисперстного аморфного осадка гидроксидов, что делает очень затруднительными его фильтрование и промывание от посторонних ионов. Увеличения кристалличности добивались выдерживанием осадка в маточном растворе при температурах от 50 до 250°C. В этом случае осадок становится более приемлемым для работы, однако и в этом случае фильтрование занимает слишком много времени. Для ускорения процесса маточный раствор охлаждался, отстаивался, и осадок отделялся декантированием. Затем добавлялась новая порция промывной воды, раствор перемешивался и снова отстаивался. К сожалению, добиться таким способом полного удаления посторонних катионов не удается, поэтому эти операции чередовались с фильтрацией раствора под вакуумом. Процесс повторяли до отсутствия качественной реакции на катионы в промывной жидкости. После получения основные двойные гидроксиды промывались раствором KOH для дезактивации кислотных центров и перевода сорбентов в основное состояние.

Методы определения содержания аммиака

Сущность метода заключается в том, что летучий аммиак определяют прямым титрованием серной кислотой по реакции. Ход определения: В коническую колбу вводят аликвотную часть аммиачной воды – 10 мл, приливают дистиллированной воды так, чтобы объем пробы составил 100 мл, и титруют летучий аммиак раствором серной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого до розо-

вого окрашивания. Далее к этому нейтрализованному раствору прибавляют 5–7 капель индикатора фенолфталеина, 5 мл 40% раствора формальдегида. Через 2–3 минуты выделившуюся кислоту оттитровывают раствором NaOH до слабого розового окрашивания [11–12].

Погрешность анализа при титровании кислотой – расхождение между определениями должны быть не более 0,02 г/л.

Кинетические исследования

Образец избыточной воды, содержащий аммиак в различных соединениях, в количестве 200 мл загружался в коническую колбу, снабженную контактным термометром и обратным холодильником, добавлялись сорбенты различного состава, и смесь перемешивалась на магнитной мешалке заданное время при определенной температуре. Через определенные промежутки времени производился отбор проб для анализа.

Результаты исследования и их обсуждение

Полученные сорбенты были исследованы на присутствие основных центров различной силы (табл. 3).

Таблица 3

Основность изученных сорбентов

Сорбенты	H_0 , максимальная
$[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{OH}$,	12,2
$[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{OH}$,	15,0
$[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{OH}$, прокаленный при 650°C	18,4
$[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{OH}$, прокаленный при 650°C	45,0

На основании полученных данных были сопоставлены активности анионных сорбентов с активными центрами различной силы. Количество добавляемого сорбента составляло 0,5 моль/моль от концентрации связанного аммиака. Реакция протекает очень быстро, поэтому для ее торможения температуру снизили до 5°C. Протекание процесса удаления связанного аммиака при различных значениях Но активных центров показаны на рис. 1.

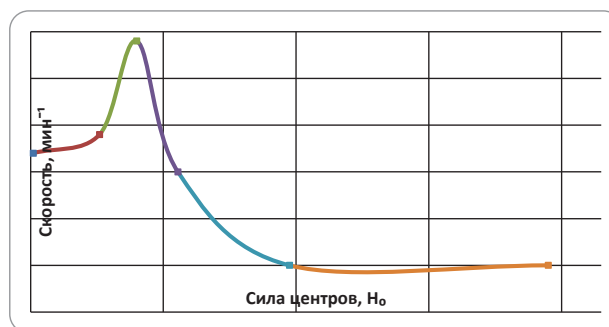


Рис. 1. Удаление связанного аммиака синтетическими анионными глинами с очень сильными центрами

Выводы

1. Удаление связанного аммиака из избыточных вод коксохимического производства возможно с использованием синтетических анионных глин различного состава.

2. Сорбционная способность синтетических анионных глин определяется концентрацией актив-

ных центров на их поверхности, природой центров и их основностью.

3. Синтетические анионные глины, обладающие сильными активными центрами, являются наиболее эффективными сорбентами для поглощения ионов аммония.

Литература

1. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Госхимиздат, 1963.
2. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Т. 1. Органические вещества / Под ред. Н.В. Лазарева, Э.Н. Левиной. Химия, 1976.
3. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Т. 2. Органические вещества / Под ред. Н.В. Лазарева, Э.Н. Левиной. Химия, 1976.
4. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Т. 3. Неорганические и элементоорганические соединения / Под ред. Н.В. Лазарева, Э.Н. Левиной. Химия, 1976.
5. Мироненко Л.И., Волков Е.Л. Об очистке коксового газа от аммиака. Кокс и химия. 2003. № 2. С. 25.
6. Зубицкий Б.Д., Дьяков С.Н., Чимаров В.А., Швед В.С., Сычев С.С., Назаров В.Г., Экгауз В.И., Дементьева Н.В. Промышленное освоение новой технологии очистки коксового газа с уничтожением аммиака. Кокс и химия. 2002. № 5. С. 27.
7. Платонов О.И., Егоров В.Н., Лутохин Н.Н., Мельников И.И., Чистяков Н.П., Егоров М.А., Криницын Е.Н., Щукина Р.И. Особенности промышленной технологии каталитического разложения коксохимического аммиака. Кокс и химия. 2005. № 5. С. 37.
8. Зарецкий М.И. Выделение азотистых оснований из фракций коксохимического производства. Кокс и химия. 2003. № 5. С. 24.
9. Когановский А.М., Клименко Н.А. Адсорбция органических веществ из воды. «Химия», 1990.
10. Карпин Г.М., Чижов В.М., Оськин И.С. Об экономической эффективности сернокислотного метода очистки коксового газа от аммиака. Кокс и химия. 2006. № 4. С. 36.
11. Kapustina E. Determination of carbon surface basic sites by Hammett indicators. Carbocat-2004. International Symposium on Carbon for Catalysis. July 18–20. 2004. Lausanne. P. 77–78.
12. Грекова Н.Н., Лебедева О.В., Капустин А.Е. Проблемы индикаторного титрования основных гетерогенных катализаторов. Украинский химический журнал. 1997. № 1. С. 25–27.