

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ГАЗООБРАЗНОГО НАФТАЛИНА И РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО ЕГО УДАЛЕНИЮ

Бутенко Э.О.

ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет»
ул. Университетская, 7, 87500, г. Мариуполь
grinenkoeo@gmail.com

В работе проведены исследования по решению важных экологических проблем, связанных с удалением нафталина из газовой фазы до значений ПДК. Очистка газовых выбросов от нафталина до значений, близких к ПДК, может быть осуществлена с помощью комплекса мер, включающих глубокое охлаждение. Очистка до значений ПДК и ниже может быть осуществлена с использованием слоистых двойных гидроксидов с размером межплоскостных расстояний, соответствующих размерам молекул нафталина. *Ключевые слова:* нафталин, газовая фаза, слоистые двойные гидроксиды, сорбционная доочистка, межплоскостное расстояние.

Екологічний моніторинг забруднень нафталіну і розроблення технічних рішень щодо його видалення. Бутенко Е.О.

У роботі проведені дослідження з вирішення важливих екологічних проблем, пов'язаних із видаленням нафталіну з газової фази до значень ГДК. Очищення газових викидів від нафталіну до значень, близьких до ГДК, може бути здійснено за допомогою комплексу заходів, що включають глибоке охолодження. Очищення до значень ГДК та нижче може бути здійснене з використанням шаруватих подвійних гідроксидів із розміром міжплощинних відстаней, відповідних розмірам молекул нафталіну. *Ключові слова:* нафталін, газова фаза, шаруваті подвійні гідроксиди, сорбційне доочищення, міжплощинна відстань.

Environmental monitoring of gas naphthalene pollution and development of technical solutions for its removal. Butenko E.O.

In this paper, studies have been carried out to solve important environmental problems associated with the removal of naphthalene from the gas phase to MAC values. The cleaning of gas emissions from naphthalene to values close to the MPC can be accomplished by a combination of measures involving deep cooling. The purification to the MPC values and below can be carried out using layered double hydroxides with the size of the interplanar spacings corresponding to the sizes of naphthalene molecules. *Key words:* naphthalene, gas phase, layered double hydroxides, sorption purification, interplanar distance.

Постановка проблемы. Одними из основных источников, которые влияют на состояние природной окружающей среды, являются предприятия химической и коксохимической промышленности. Исследования влияния выбросов в атмосферу вредных веществ и на состояние окружающей среды, как на региональном, так и на государственном уровне, недостаточны на сегодняшний день.

Актуальность исследования. Низкое качество очистки воздушных выбросов в атмосферу приводит к ухудшению природной окружающей среды. Поэтому разработка научно-обоснованных методов улучшения степени очистки промышленных выбросов является одной из актуальных и наиболее важных экологических заданий на сегодняшний день.

ООО НПО «Инкор и К» (КХП Фенольный завод) – предприятие химической промышленности, расположенное в посёлке городского типа Новгородское, Донецкая обл. Является единственным предприятием Украины с централизованной переработкой фенольных, нафталиновых и пиридиновых, а также других продуктов высокотемпературного коксования каменного угля.

Предприятие основано в 1916 году как фенольный завод для производства ингредиентов для получения взрывчатых веществ. Выпускает фенол, нафталин, пиридин, крезолы, всего более 30 видов продукции, основные из них – нафталин и фенол. Производственные мощности позволяют производить 60 тыс. тонн нафталина и до 10 тыс. тонн смеси фенолов и крезолов в год.

Связь авторского исследования с важными научными и практическими заданиями. Нафталин выпускается в прессованном виде. Процесс его прессования сопровождается выделением нафталина в воздух помещения, а затем и в атмосферу в газобразном состоянии, что загрязняет воздушную среду.

Основанием для проведённых исследований послужило задание по очистке вентиляционных выбросов от нафталина, отделения прессованного нафталина. Основным требованием к технологии является достижение концентрации нафталина на выходе ниже ПДК – 20 мг/м³. Исходные данные: концентрация нафталина – 1000 мг/м³, температура – 50°C, объёмная скорость – 300 м³/час, влажность – 50%.

Для НПО «ИНКОР» источником сырья являются масла после отделения нафталина, содержание нафталина в которых составляет 79–81%; тионафтена – 5,5–5,9%; оснований – 1–1,3%; индола – 0,02%.

Качество выпускаемого нафталина нормируется ГОСТ [1].

Важнейшим параметром для удаления нафталина из газовой фазы является зависимость парциального давления от температуры. Концентрации 20 мг/м³ соответствует концентрация 0,000156 ммоль/л, что соответствует 0,00088 кПа, что соответствует температуре 264,75 К, что соответствует температуре – 8 °С.

Выделение неразрешенных ранее частей общей проблемы, которой посвящена статья.

Экономический ущерб от загрязнения воздуха нафталином рассчитывался в соответствии с приказом Министерства охраны окружающей среды Украины № 639 от 10.12.2008 г. [2]. Ежегодные штрафы за ненормативные выбросы нафталина составляют 400 000 евро.

В настоящее время в мире не существует ни одного способа удаления нафталина из газовой фазы, который бы обеспечивал достижение требуемых экологических параметров – 20 мг/м³. Достижение таких параметров потребовало разработки специальной технологии удаления нафталина из газовой фазы.

Изложение основного материала. Сорбционные эксперименты проводили, исследуя сорбцию нафталина и β-нафтола на слоистых двойных гидроксидах. Сравнение с β-нафтолом выбрали для исследования потому, что сорбция β-нафтола и нафталина протекает по-разному.

После завершения процесса сорбции определяли удельную поверхность и измеряли межплоскостные расстояния. Измерения размеров внутреннего пространства проводили при помощи рентгенофазового анализа (рис. 1).

Представленные на рисунке три рентгенограммы очень похожи, что говорит о незначительном изменении структуры. На выделенной вставке видно, что интенсивность падает, а пик 11,8 градусов смещается

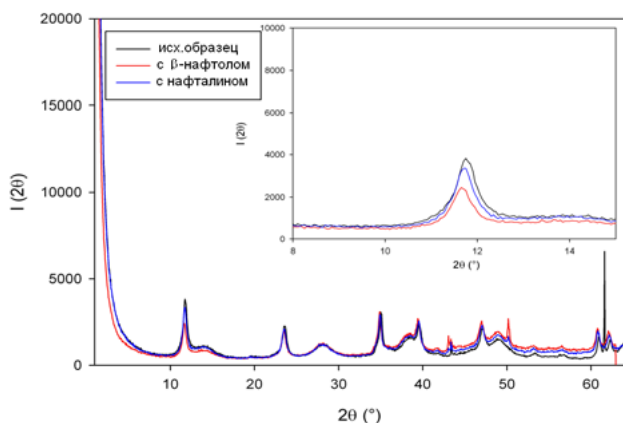
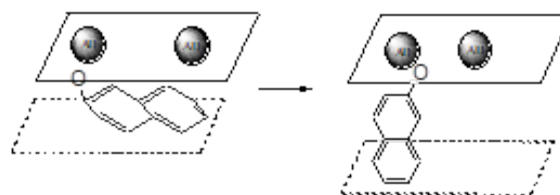


Рис. 1. Рентгенограмма Mg-Al-слоистого двойного гидроксида

в область меньших углов. Это смещение влево означает увеличение межплоскостного расстояния, это говорит о проникновении органики в решетку, что также подтверждается тем, что при значениях углов 43, 61 и 62 градуса есть похожие смещения. Из представленных рентгенограмм видно, что максимальные отклонения наблюдаются при сорбции β-нафтола. Причиной этого является то, что ароматические кольца адсорбированного нафталина располагаются параллельно неорганическим слоям, независимо от концентрации активных центров. Взаимодействие π-электронов ароматических колец со слоями матрицы приводит к изменению межплоскостного расстояния.



Ароматические кольца адсорбированного нафталина располагаются параллельно неорганическим слоям, независимо от концентрации активных центров. Межплоскостное расстояние в СДГ составляет порядка 7 Å. Эта величина сопоставима с «толщиной» ароматического кольца, составляющего ~ 3,5 Å, тогда как диаметр молекулы бензола составляет 7,1 Å. А для β-нафтола плоскопараллельное расположение наблюдается лишь в начальной стадии ионного обмена.

При расположении ароматических колец нафталина параллельно неорганическим слоям межплоскостное расстояние составляет 9,0 Å, а при перпендикулярном – 19,0 Å. Эффективная площадь для β-нафтола составляет 9,89 Å². В дальнейшем устанавливается равновесие, сопровождающееся увеличением межплоскостного расстояния и увеличением числа активных центров, доступных для следующих молекул β-нафтола. Этот процесс сопровождается увеличением удельной поверхности СДГ.

Для имитации промышленного процесса сорбции нафталина была выбрана следующая схема (рис. 2). Через сосуд, на дне которого находился нафталин, над нафталином продувался воздух, проходил через трубу и поступал в реактор, заполненный сорбентом.

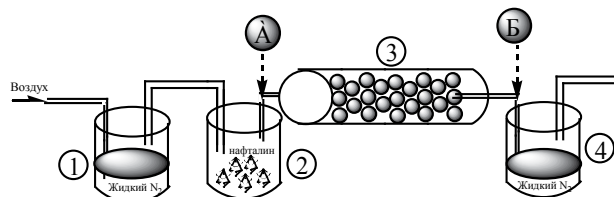


Рис. 2. Схема лабораторной установки по адсорбции нафталина. 1 – осушитель воздуха; 2 – емкость с нафталином; 3 – адсорбер; 4 – накопитель нафталина. А и Б – точки отбора проб для хроматографии

Воздух предварительно обезвоживался пропуском через ловушку с осушителем. Затем поток с парами нафталина поступал в адсорбер. На входе в адсорбер отбирались пробы для хроматографического анализа. Контролировалась температура на входе и выходе. Время выхода на стационарный режим – около 0,5 часа. На выходе из адсорбера также пытались брать пробы для хроматографии, но концентрация была ниже предела определения. Поэтому газовый поток пропускали через криоскопическую ловушку, накопленный нафталин растворяли в диэтиловом эфире и хроматографировали.

Скорость газового потока составила 0,05 м/с, начальная концентрация нафталина – 0,23 г/м³, конечная – 0,0012 г/м³.

Результаты исследования и их обсуждения.

Данные результаты легли в основу расчета сорбционного аппарата для доведения концентрации выбросов нафталина до требований ПДК.

Заданная исходная концентрация нафталина в 1000 мг/м³ говорит о том, что весь нафталин находится в сублимированном, а не в пылевидном виде, поскольку данной концентрации соответствует равновесная температура 304 К (31 °С).

Нами предложена технологическая схема, которая состоит из следующих блоков:

1. Блок фильтрации, в котором отделяется пыль и нафталин в твёрдом состоянии. После снятия с фильтра пыль возвращается на переработку.

2. Блок первичного охлаждения. Конденсируются пары воды и большая часть нафталина. Из промежуточной емкости вода отправляется на биохимочистку или сбрасывается в водоём. Нафталин отправляется на переработку.

3. Блок глубокого охлаждения. Конденсируется вода и остаточный нафталин. Из промежуточной емкости вода отправляется на биохимочистку или сбрасывается в водоём. Нафталин отправляется на переработку.

4. Сорбционный блок. Остаточное поглощение нафталина. Отработанный сорбент отправляется на переработку.

Материальный баланс установки по очистке вентиляционных выбросов отделения фасовки нафталина, тонн в год:

	Воздух	Воды	Нафталин
Вход	2,63 млн м ³	67,3 т	2,63 т
Выход	2,63 млн м ³	61,7 т	0,05 т

Тепловой баланс установки по очистке вентиляционных выбросов отделения фасовки нафталина:

Охлаждение воздуха	5 кВт
Конденсация пара	4,8 кВт
Конденсация нафталина	0,05 кВт
Охлаждение воды	0,5 кВт
Замерзание льда	0,15 кВт
Охлаждение льда	0,01 кВт

Адсорбция нафталина – процесс равновесный и экзотермический. Снижение температуры смещает равновесие в сторону твёрдой фазы. Таким образом, ввод газового потока в адсорбер при отрицательной температуре будет способствовать удалению нафталина из газовой фазы.

Поскольку в адсорбер входит воздух при температуре –10 °С, основной нагрев потока будет идти за счёт теплообмена через стенки.

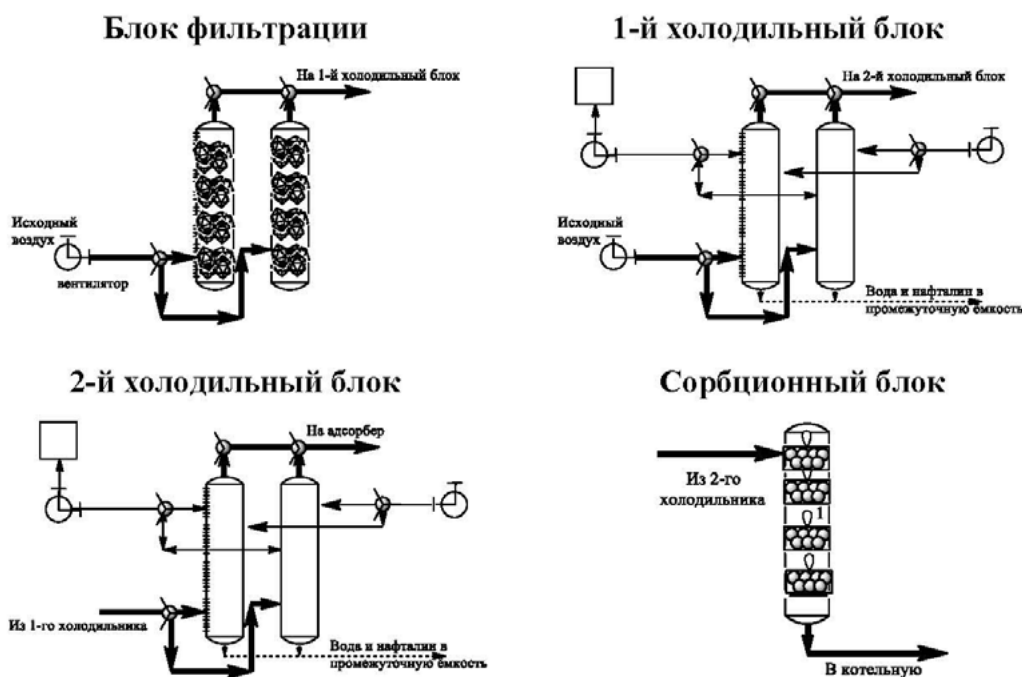


Рис. 3. Общая схема установки улавливания нафталина

Возможен монтаж дополнительного теплообменника для получения в качестве товарной продукции технического или пищевого льда.

Для обеспечения непрерывной работы установки необходимо иметь в схеме не менее двух адсорберов. Поскольку время сорбции на порядок превышает время десорбции, нет необходимости в установлении трёх и более адсорберов.

Адсорберы предлагаются с верхним вводом исходной смеси. Они изготавливаются из стального листа толщиной 8–10 мм. Цилиндрическая обечайка при высоте 4,5 (высота слоя сорбента составляет 4,0 м) будет иметь внутренний диаметр 0,5 м. Днище и крышка – полуовальные. Высота каждого слоя сорбента составит 0,5 м. Адсорбент помещается в проволочные кассеты из нержавеющей стали, служащие одновременно фильтрами, на разборных колосниковых решетках, которые располагаются на балках. Последние устанавливаются на опоры, приваренные к стенке корпуса адсорбера.

Для предотвращения попадания сорбента под решетку проволочные кассеты делают из сетки из нержавеющей стали с ячейками следующих раз-

меров: 20×20 мм при диаметре проволоки 1,0 мм. Кассеты оборудованы креплениями для подъёма с решёток.

Главные выводы. Проанализированы экологические последствия загрязнения окружающей среды газовыми выбросами в атмосферу. Проведены комплексные исследования по улавливанию нафталина из газовой фазы.

Очистка до значений ПДК и ниже может быть осуществлена с использованием в качестве сорбентов слоистых двойных гидроксидов с размером межплоскостных расстояний, соответствующих размеру молекул нафталина.

Общая стоимость основного оборудования – 150 000 тысяч евро, общая стоимость проекта – 375 000 евро.

Исходя из того, что ежегодные штрафы за ненормативные выбросы составляют 10 млн грн. или 400 000 евро, окупаемость данного проекта составит около 1 года.

Данная технология и предлагаемое оборудование были одобрены руководством ООО НПО «ИНКОР и К^о» и рекомендованы руководством к внедрению.

Литература

1. ГОСТ 16106-82. Нафталин коксохимический. Технические условия.
2. Наказ Міністерства охорони навколишнього середовища України «Про затвердження Методики розрахунку розмірів відшкодування збитків, які заподіяні державі в результаті наднормативних викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря», № 639 от 10.12.2008 р.