

*Ключевые слова: пылевой и газовый режим, термическая сажа, вредные примеси, сорбция**Key words: dust-gas conditions, carbon black, soot, sorption, adverse impurities*

Термический технический углерод (термическая сажа), получаемый из природного газа разложением его без доступа воздуха при температурах 1100-1500 °С, является важнейшим продуктом углеводородного сырья, потребляемым резиновой и электротехнической промышленностью [1]. В процессе его производства протекают не только реакции разложения природного газа на элементы, но и образование продуктов неполного сгорания. Это связано с особенностями технологии, а именно: со способом нагрева газогенератора сжиганием части исходного сырья.

Технологическая схема получения термической сажи предусматривает расположение газогенератора, в котором происходит разложение газового сырья, на открытом пространстве, что исключает поступление легких компонентов углеводородной смеси в воздух рабочих зон, однако, дальнейшее движение смеси, когда осуществляется ее охлаждение, улавливание, осаждение, обработка и упаковка, происходит внутри производственного помещения. По этой причине невозможно избежать утечек продукта в воздух рабочих зон, который может загрязняться сажой и оксидом углерода до концентраций, близких к ПДК, или превосходящих ее. Поэтому при постановке задачи повышения комфортности состояния атмосферы на рабочих местах необходимо в качестве первого этапа работы получить максимальное количество сведений о пылегазовом режиме рабочих зон. Это актуально и в связи с тем, что Сосногорский газоперерабатывающий завод, где проводилась эта работа, непрерывно совершенствует производство, улучшая работу отдельных узлов технологической схемы, что приводит к изменению характеристик пылегазового режима рабочих зон, поэтому контроль за его состоянием – это непрерывный процесс.

Первый этап наших исследований – получение сведений о содержании оксида углерода в воздухе производственных участков. Анализы проводились с использованием известных методик, применяющихся при аттестации рабочих мест (табл. 1).

Таблица 1***Содержание оксида углерода в воздухе рабочих зон (ПДК 20 мг/м³)***

Место измерения	Уровень фактора, мг/м ³	Место измерения	Уровень фактора, мг/м ³
Пирометрическая	19,0	Отметка 0,000 м ФРПГ и-161	28,0
Помещение приводов шнеков у/о 1 блок	6,0	Циклонное отделение 1 блок	12,0
Помещение приводов шнеков у/о 2 блок	22,0	Циклонное отделение 2 блок	19,0

Очень ограниченное количество рабочих мест, на которых зафиксированы заметные концентрации СО, приближающиеся к ПДК (20 мг/м³) или его превосходящие, связано с конструктивными решениями, предусматривающими расположение газогенератора вне помещения, на открытом пространстве. Вследствие этого продукты неполного сгорания преимущественно рассеиваются в атмосфере, не загрязняя производственных помещений.

Кроме оксида углерода, на некоторых рабочих местах зафиксированы аэрозоли серной кислоты, тяжелых металлов, хлора и синтетических моющих средств, хлор и оксиды азота (табл. 2).

Таблица 2***Содержание примесей в воздухе рабочих зон***

Место измерения	Фактор	Уровень фактора, мг/м ³	ПДК, мг/м ³
Помещение зарядки электропогрузчиков	H ₂ SO ₄	0,25	1,0
Санузел	Cl ₂	0,35	1,0
Контейнерный перегружатель	NO ₂	0,85	2,0
Контейнерный перегружатель	NO _x	1,7	5,0
Сварочный пост Объекты цеха	NO ₂	0,6 1,8	2,0
Сварочный пост Объекты цеха	NO	0,8 1,5	5,0
Сварочный пост Объекты цеха	Fe	6,0 32,0	6,0
Сварочный пост Объекты цеха	Ti	3,0 5,6	10,0
Сварочный пост Объекты цеха	Mn	0,15 1,0	0,2
Санузел	CMC	<2,5	5,0

Дополнительно проведено хроматографическое определение отходящих газов процессов топки и пиролиза (табл. 3, 4).

Таблица 3***Состав отходящих газов процесса топки***

Номер г/г	Состав отходящего газа, % об.
--------------	-------------------------------

	CO ₂	H ₂	O ₂	Ar	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	N ₂	CO
1	10,28	1,52	0,03	1,02	0,00	0,00	0,00	86,23	0,93
2	8,42	5,02	0,09	0,98	0,00	0,00	0,00	82,62	2,87
3	9,81	0,00	0,74	1,05	0,00	0,00	0,00	88,41	0,00
4	9,86	2,17	0,26	1,02	0,00	0,00	0,00	86,00	0,70
5	11,26	0,52	0,03	1,03	0,00	0,00	0,00	86,86	0,30
6	10,81	2,79	0,03	0,99	0,00	0,00	0,00	83,39	1,98
7	10,78	2,72	0,03	1,00	0,00	0,00	0,00	84,55	0,93
8	11,20	1,47	0,03	1,01	0,00	0,00	0,00	85,47	0,81

Таблица 4

Состав отходящего газа пиролиза

Номер г/г	Состав отходящего газа, % об.							
	CO ₂	H ₂	O ₂	CH ₄	N ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	CO
1	0,05	89,08	0,16	4,76	2,30	0,36	0,88	2,42
2	0,03	91,86	0,07	3,07	1,97	0,44	1,07	1,48
3	0,04	86,72	0,16	9,03	2,13	0,43	0,80	0,70
4	0,04	81,71	0,00	5,38	10,56	0,42	0,89	1,01
5	0,11	86,40	0,11	7,10	2,74	0,41	0,86	2,27
6	0,03	88,65	0,27	6,07	2,08	0,50	1,24	1,16
7	0,03	90,70	0,06	4,62	1,74	0,49	1,11	1,26
8	0,03	91,03	0,15	3,62	2,09	0,44	1,13	1,52

Следующим этапом исследования состояния атмосферы рабочих зон было изучение уровня их запыленности, что представляло наибольший интерес с точки зрения охраны труда, так как известно. Что минимальный размер сажевых частиц (5-10 нм) гарантирует сорбцию их легочными тканями, создавая опасность развития антракоза [2-4].

Отбор проб воздуха на рабочих местах участка производства термического технического углерода СППЗ проводился в соответствии с МУ 4436-87. Использовался аспиратор ПУ-3Э («12»), с фильтрами АФА-ВП-20, время отбора одной пробы 30 минут. Средние по результатам трех измерений данные приведены в табл. 5.

Таблица 5

Содержание углеродной пыли в воздухе рабочих зон (ПДК 4 мг/м³)

Место измерения	Уровень фактора, мг/м ³	Место измерения	Уровень фактора, мг/м ³
Склад готовой продукции участка №1	2,7	Площадка воздухоудовок пневмотранспорта №№ 1, 2	2,8
Склад готовой продукции участка №1	3,0	Установка затаривания мягких контейнеров	2,9
Помещение приводов шнеков у/о 1 блок	2,8	Установка пылеудаления	1,6
Помещение приводов шнеков у/о 2 блок	3,1	Установка пакетирования мешков	1,3
Циклонное отделение 1 блок	2,2	Отметка 0,000 ФРПГи-161	3,5
Циклонное отделение 2 блок	2,8	Установка затаривания клапанных мешков	2,8
Шнековый коридор участка № 1	2,8	Привод барабана №4	5,6
Площадка ремонта и обслуживания рассевов	3,4	ФРПГи-161 площадка обслуживания и ремонта	28,0
Площадка отметки 0,000 м под рассевами	2,8	Площадка под рассевами	1,9
Площадка загрузочного шнека барабана № 4	38,9	Упаковочная	3,7
Классификатор (отсев)	6,1	Обратный шнек и ручная течка	1,6
ФВРИ-180 и площадки обслуживания и ремонта	2,2	Шнековый коридор (площадка винтовых конвейеров)	2,5

Полученные результаты показывают, что уровень содержания пыли лишь в двух местах превосходит предельно допустимый (20 мг/м³). Следует иметь в виду, что токсичность углеродной пыли может быть существенно превышена из-за присутствия на ее поверхности сорбированных веществ, в частности тяжелых углеводородов. На наличие этих веществ указывает очень низкий коэффициент светопропускания толуольных экстрактов, который в наших опытах составлял 3-5 %. Это доказывает присутствие в сажевых частицах окрашенных смолистых веществ. Мы измерили их содержание гравиметрически путем экстракции толуолом с последующим удалением растворителя (табл. 6).

Таблица 6

Содержание смолистых веществ в термическом техническом углероде (Т-990)

Фракция техуглерода	Навеска техуглерода, г	Масса смол, г	Выход смол, % мас.
1,0 мм	2,1407	0,00082	0,038
0,425 мм	2,3044	0,00095	0,041
0,250 мм	2,0660	0,00080	0,039
< 0,125 мм	2,4275	0,00115	0,047

Появление смолистых веществ свидетельствует о том, что наряду с процессами крекинга и окисления протекают также и реакции конденсации с образованием углеводородов с большой молекулярной массой. Это могут быть и процессы типа реакции Фишера-Тропша [5], в которой из CO и H₂ образуется смесь алканов, хотя полностью условия для таких реакций не соблюдаются, а именно: отсутствует высокое давление. С другой стороны, сажевые частицы, имеющие поверхностную микроструктуру графита или графена, могут отщеплять целые фрагменты конденсированных ароматических углеводородов, которые могут гидрироваться в условиях получения сажи, а именно: после снижения температуры до 500 °С при поступлении углеводородогазовой смеси в скрубберы. Доказательством такого механизма является тот факт, что ранее в следовых количествах в образцах термической сажи был идентифицирован бензпирен [1].

Содержание тяжелых углеводородов в виде смолистых веществ очень мало. Это вполне естественно, так как любые реакции конденсации в условиях сажеобразования подавляются реакциями крекинга. Однако содержание легких углеводородов C1-C6 на сажевых частицах, по нашему предположению, может оказаться весьма значительным и представлять дополнительную опасность при попадании в организм.

Для анализа содержания углеводородов C1-C6 применен термогазохроматографический метод (прибор ЛХМ-8МД, неподвижная фаза – алюмогель, газ-носитель водород, температура дегазации 100-200 °С).

Пример хроматограммы приведен на рисунке, расчетные данные – в табл. 7.

Таблица 7

Содержание глубокосорбированных газов в образцах термической сажи (Т-990)

Компонент	Содержание, $\frac{\text{см}^3/\text{кг}}{\% \text{ об}}$					
	Термическая негранулированная		№ 990 сетка 1,4		№ 990 сетка 0,425	
	200°C	100°C	200°C	100°C	200°C	100°C
CH ₄	$\frac{0,0115284}{0,0004865}$	$\frac{0,0000430}{0,0000018}$	$\frac{0,0012505}{0,0000893}$	Сл.	$\frac{0,0005458}{0,0000434}$	$\frac{0,0001260}{0,0000098}$
C ₂ H ₆	$\frac{0,0002957}{0,0000125}$	$\frac{0,0000471}{0,0000019}$	$\frac{0,0000473}{0,0000048}$	Сл.	$\frac{0,0000060}{0,0000005}$	$\frac{0,0000401}{0,0000031}$
C ₂ H ₄	$\frac{0,0011682}{0,0000493}$	$\frac{0,0002491}{0,0000102}$	$\frac{0,0004632}{0,0000331}$	Сл.	$\frac{0,0001532}{0,0000122}$	$\frac{0,0000746}{0,0000058}$
C ₃ H ₈	$\frac{0,0001706}{0,0000072}$	$\frac{0,0000118}{0,0000005}$	$\frac{0,0000034}{0,0000002}$	Сл.	$\frac{0,0000091}{0,0000007}$	$\frac{0,0000648}{0,0000050}$
C ₃ H ₆	$\frac{0,0006825}{0,0000288}$	$\frac{0,0003093}{0,0000126}$	$\frac{0,0001009}{0,0000072}$	Сл.	$\frac{0,0000045}{0,0000004}$	Сл.
iC ₄ H ₁₀	$\frac{0,0002530}{0,0000107}$	$\frac{0,0001797}{0,0000073}$	$\frac{0,0000214}{0,0000015}$	Сл.	$\frac{0,0000153}{0,0000012}$	Сл.
nC ₄ H ₁₀	$\frac{0,0001493}{0,0000063}$	$\frac{0,0000295}{0,0000012}$	$\frac{0,0003153}{0,0000225}$	Сл.	$\frac{0,0001887}{0,0000150}$	Сл.
C ₄ H ₈	$\frac{0,0003111}{0,0000131}$	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.
iC ₅ H ₁₂	$\frac{0,0002062}{0,0000087}$	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.
nC ₅ H ₁₂	$\frac{0,0001351}{0,0000057}$	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.	Сл.

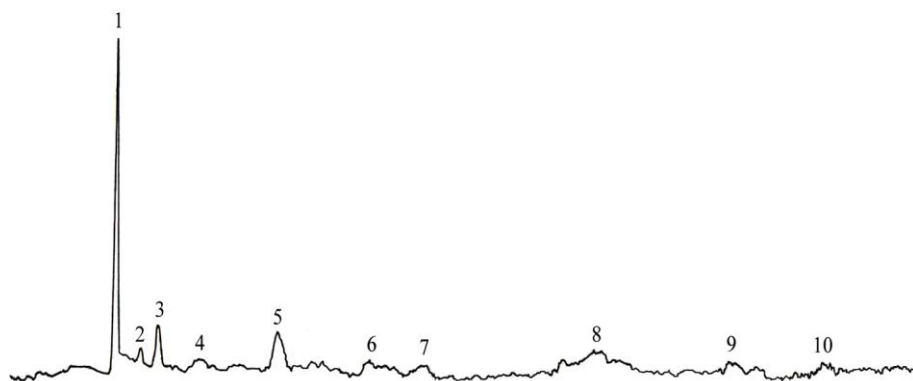


Рисунок. Хроматограмма сорбированных газов:
температура дегазации 200 °С; сажа термическая негранулированная.
1 – CH_4 ; 2 – C_2H_6 ; 3 – C_2H_4 ; 4 – C_3H_8 ; 5 – C_3H_6 ; 6 – $i\text{C}_4\text{H}_{10}$;
7 – $n\text{C}_4\text{H}_{10}$; 8 – C_4H_8 ; 9 – $i\text{C}_5\text{H}_{12}$; 10 – $n\text{C}_5\text{H}_{12}$

Отмечаем два обстоятельства (см. табл.7). Для образцов термической сажи содержание любых углеводородов больше в негранулированных образцах. Общее содержание сорбированных газов существенно меньше, нежели в печной саже, данные по которой получены нами ранее. Это полностью согласуется с тем фактом, что удельная поверхность печной сажи почти вдвое превосходит поверхность термической сажи. Ориентировочно, оценивая вклад сорбированных углеводородов в общую токсичность термической сажи, можно заключить, что он невелик, так как концентрации связанных газов очень малы.

Еще одно обстоятельство представляло интерес для исследования – кислотность получаемого технического углерода. Известно, что предусмотренное внутренними и международными нормами значение pH водной вытяжки термической сажи (9-11) достигается использованием для орошения слабощелочной воды, в отсутствие же орошения (пример – канальная сажа) водная вытяжка – слабокислая.

Реакции образования кислот, главным образом муравьиной, уксусной, и, возможно, их гомологов, приводились ранее как вполне вероятные. Поэтому мы провели прямое определение летучих кислот в образцах негранулированной сажи.

Образцы сажи обрабатывались небольшим количеством серной кислоты, затем летучие кислоты отгонялись с водяным паром. В отгонах определяли общее содержание летучих кислот титрованием 0,01 Н КОН, а также содержание муравьиной кислоты перманганатометрически. Результаты приведены в табл. 8.

Таблица 8

Содержание летучих кислот в образцах термической сажи

Марка сажи	T-990
Навеска, г	8,1215
Количество летучих кислот, моль	$6,00 \cdot 10^{-5}$
Концентрация летучих кислот, моль/кг сажи	$7,39 \cdot 10^{-3}$
Количество НСООН , моль	$5,27 \cdot 10^{-6}$
Концентрация НСООН , моль/кг сажи	$6,40 \cdot 10^{-4}$
Содержание НСООН , % от летучих кислот	8,66

Количество летучих кислот мало по сравнению с объемами газов, из которых они предположительно образуются, однако, это вполне объяснимо, поскольку процессы кислотообразования не могут играть значительной роли, это лишь одна из побочных реакций (см. табл. 8). Существенно то, что содержащегося в отходящих газах пиролиза исходного сырья более чем достаточно для образования найденного в саже количества кислот. Это количество многократно ($\approx 10^4$ раз) превышает концентрации сорбированных сажей газов. Что особенно важно, количество образующихся и сорбированных поверхностью сажи летучих кислот соответствует общей концентрации ионов H^+ , придающих кислую реакцию водной вытяжки (pH 5,0÷6,0) – при отсутствии орошения щелочной водой.

Список литературы

1. Зуев В. П., Михайлов В. В. Производство сажи. - М., Химия, 1965. - 328 с.
2. Кирич Б. Ф., Журавлев В. И., Рыжих Л. И. Борьба с пылевыделением в шахтах. - М.: Стройиздат, 1972. - 328 с.
3. Пирумов А. И.. Обеспыливание воздуха. - М.: Стройиздат, 1981. - 296 с.
4. Штокман Е. И.. Очистка воздуха. - М.: АСВ, 1998. - 320 с.
5. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. Т. 1. - М.: Химия, 1969. - 664 с.

Сведения об авторе

Крупенская Ольга Владимировна, аспирант кафедры промышленной безопасности и охраны окружающей среды, Ухтинский государственный технический университет, г. Ухта, тел.: (82147) 77-45-13, e-mail: okrupenskaya@ugtu.net

Krupenskaya O. V., post graduate student of the chair «Industrial Safety and Environment Protection», Ukhla State Engineering University, phone: (82147) 77-45-13, e-mail: okrupenskaya@ugtu.net