

УДК 661.666.4.081.3:628.511

## ПЫЛЕГАЗОВЫЙ РЕЖИМ РАБОЧИХ ЗОН ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА: ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ И ПРОДУКТЫ

Дегтярева О.В.<sup>1</sup>, Цхадая Н.Д.<sup>2</sup>

*Ухтинский государственный технический университет, г. Ухта*  
*e-mail: <sup>1</sup>okrupenskaya@ugtu.net, <sup>2</sup>rector@ugtu.net*

**Аннотация.** *Произведено исследование загрязнения воздуха рабочих зон участков производства печного углерода Сосногорского газоперерабатывающего завода. Показано, что частицы пыли содержат смолообразные вещества, сорбированные легкие углеводороды и летучие кислоты, образующиеся в ходе процесса получения сажи, и высказаны предположения относительно реакций их образования.*

**Ключевые слова:** *пылевой режим, газовый режим, технический углерод, сажа, углеродная пыль, отходящие газы, вредные примеси, смолистые вещества, летучие кислоты, сорбция*

Производство технического углерода (т.н. «газовой сажи») сопряжено с относительно неблагоприятными условиями труда, создаваемыми двумя факторами – газовым режимом и запыленностью. Однако, как показали наши исследования, проведенные на Сосногорском газоперерабатывающем заводе, каждый из этих факторов лишь в отдельных случаях превосходит критические пределы. Что же касается среднесменных концентраций потенциально опасных примесей в воздухе рабочих зон – оксида углерода и углеродной пыли, то они практически всегда меньше предельно-допустимых [1, 2].

Особенность же предприятия (цехов печной и термической сажи газоперерабатывающего завода) в том, что оба эти фактора действуют одновременно. Взаимное усиление негативного действия углеродной пыли и посторонних газов состоит в том, что, обладая хорошо развитой поверхностью, сажевые частицы могут сорбировать значительные количества газов, а именно углеводородов, не подвергшихся разложению в процессе сажеобразования, либо образовавшихся в ходе дальнейших превращений углеродогазовой смеси (охлаждение, орошение, отделение, транспортировка и упаковка сажи). На несомненное протекание процессов образования углеводородов иного состава, по сравнению с имеющимися в исходном сырье (сухой вуктыльский газ), указывает состав отходящих газов, в котором имеются значительные примеси ацетилена и этилена, а также заметное осмоление сажевых частиц. На последнее обстоятельство указывает сильное окрашивание толуольных экстрактов сажи, чье светопропускание в ряде случаев не превышало 1-3 %, а также наши прямые определения количества смол на сажевых частицах, проведенные ранее.

Если действительно витающая пыль содержит сорбированные углеводороды, то очевидно, что попадание таких частиц в дыхательные пути, в легочную ткань, может представлять значительную опасность.

Для исследования этого предположения было предпринято изучение качественного и количественного состава углеводородов, содержащихся на поверхности и в объеме сажевых частиц. Использовались образцы печной (№ 772) и термической (№ 990) сажи с различными размерами гранул, а также негранулированные. Применялся термогазохроматографический метод, сочетающий термодегазацию образцов сажи и хроматографический анализ выделяющихся углеводородов. Использовался хроматограф ЛХМ-8МД, колонка ГОСТ 16285-80 длиной 3 м, неподвижная фаза – алюмогель, газ-носитель водород, детектор ионизационно-пламенный. Полученные данные приведены на рис. 1.

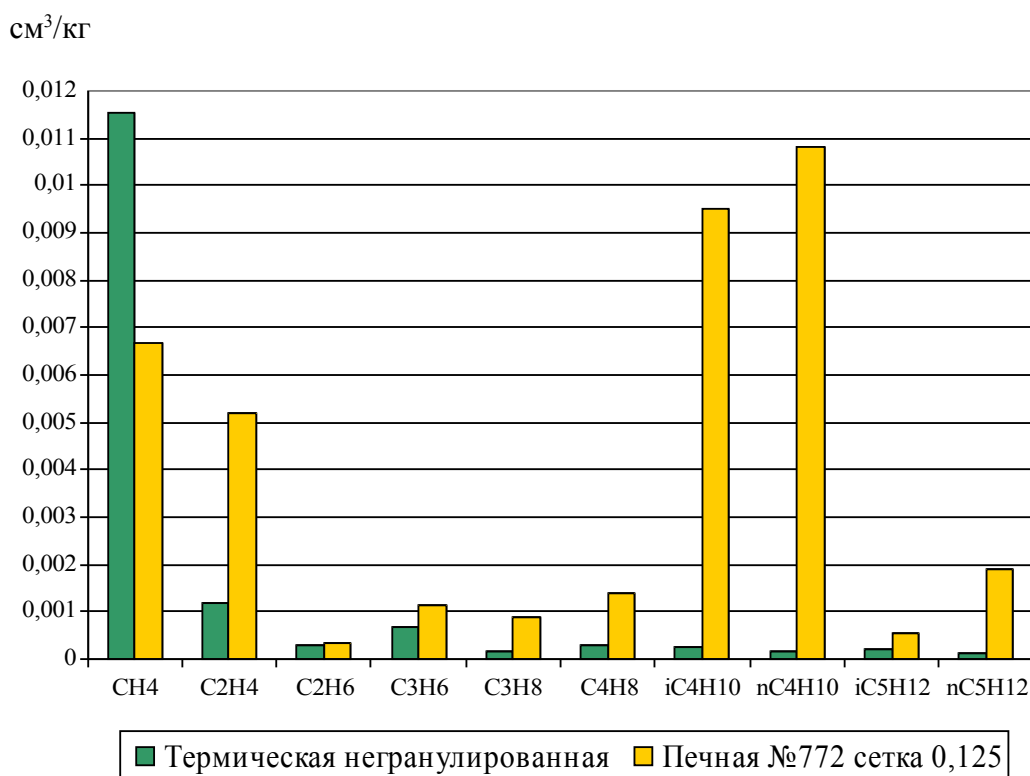


Рис. 1. Содержание глубокосорбированных газов состава C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> в образцах сажи

При анализе полученных данных обращает на себя внимание кажущееся отсутствие общих для разных саж закономерностей, касающихся величин сорбции углеводородов. Например, для образцов печной сажи содержание наиболее легких алканов – метана и этана – во всех случаях больше в негранулированной саже, нежели в гранулированной, а для более тяжелых и непредельных углеводородов наблюдается обратное соотношение концентраций, причем содержание

любых углеводородов в гранулированной печной саже практически не зависит от размера гранул. Для образцов термической сажи во всех случаях содержание любых углеводородов больше в негранулированных образцах. Имеются, однако, и две несомненные зависимости, проявляющиеся во всех примерах. Общее содержание сорбированных газов намного больше в образцах печной сажи. Это хорошо согласуется с тем фактом, что удельная поверхность печной сажи примерно вдвое превосходит поверхность термической сажи. Содержание непредельных углеводородов всегда больше, чем предельных с тем же числом углеродных атомов. Это обстоятельство объясняется в рамках мультиплетной теории катализа Баландина А.А. При многоточечной адсорбции адсорбтив образует несколько связей с атомами адсорбента. Для этого необходимо соответствие между атомными расстояниями в структурах обоих участников взаимодействия [3]. Известно, что поверхностный слой сажевых частиц представляет собой продукты неполного образования сажи, а именно полициклические углеводороды вплоть до родацена и лейкоцена [4]. Их структура близка к структуре базисной плоскости кристаллитов сажи, но относительно непрочно связана с ней. Длина связей С–С во внутренних фрагментах существенно меньше, чем по краям этих крупных молекул ( $\approx 1,35 \text{ \AA}$ ), что практически совпадает с междоядерным расстоянием в молекулах адсорбируемых алкенов ( $1,33 \text{ \AA}$ ). В алканах (этан, пропан) это расстояние составляет  $1,54 \text{ \AA}$ , что делает их адсорбцию в поверхностном слое сажи более затруднительной [5]. По этой причине непредельные углеводороды адсорбируются значительно лучше по сравнению с предельными. Что же касается адсорбции углеводородов на базисной поверхности сажевых кристаллитов, имеющих структуру искаженной решетки графита [5], в которой в целом сохраняются характерные для графита расстояния С–С ( $1,42 \text{ \AA}$ ), то она должна быть близка для любых углеводородов, поскольку длины связей С–С и в алканах и в алкенах отличаются примерно одинаково от этой величины. Отсюда следует вывод, что газы, обнаруженные в сажевых частицах, сорбируются только поверхностным слоем, состоящим из полициклических углеводородов. Это предположение подтверждается нашими опытами, в которых образцы технического углерода перед термогазохроматографическим анализом предварительно отмывали от смолистых веществ толуолом. В этом случае глубокосорбированные газы практически полностью отсутствовали, проявляясь лишь в следовых количествах. Разумеется, это не может являться строгим доказательством избирательной адсорбции легких углеводородов только поверхностным «смолистым» слоем, поскольку при толуольной обработке сажи все адсорбированные газы, в том числе и содержащиеся предположительно на поверхности кристаллитов, должны были бы перейти в толуольный экстракт.

Адсорбция, по-видимому, имеет физический характер, поскольку легко обратима – десорбция имеет место уже при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , что нехарактерно для активированной хемосорбции. Следовало бы выяснить причины появления в составе

летучих продуктов сажеобразования углеводородов с разным числом атомов углерода, которых заведомо нет в исходном сырье. Один из вопросов состоит в том, что температуры проведения процессов сажеобразования (1100 - 1400 °С) обеспечивают разрыв связей С–С, а вовсе не их образование. Это обстоятельство легко объясняется тем, что процессы упорядочения, приводящие к формированию графитовой структуры сажевых частиц, протекают уже при снижении температуры по завершению основного процесса, когда углеродогазовая смесь поступает на орошение. Здесь эндотермическая реакция разложения исходного сырья, протекающая с увеличением энтропии, сменяется экзотермическим структурированием, в ходе которого энтропия резко уменьшается. Снижение температуры способствует энергичному течению именно этого процесса. Если эти рассуждения верны, то другая проблема – как в составе продуктов появляются углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> – решается автоматически: их источником являются фрагменты не полностью сформировавшейся поверхности сажевых частиц, подвергшиеся гидрированию. Для этого в период снижения температуры углеродогазовой смеси имеются все условия.

Ещё одно обстоятельство представляло интерес для исследования – кислотность получаемого технического углерода. Известно, что предусмотренное внутренними и международными нормами значение рН водной вытяжки печной и термической сажи (9 - 11) достигается использованием для орошения слабощелочной воды, в отсутствие же орошения (пример – канальная сажа) водная вытяжка слабокислая. Механизмы образования кислот, главным образом муравьиной, уксусной и, возможно, их гомологов, приводились нами ранее как вполне вероятные [1]. Поэтому мы провели прямое определение летучих кислот в образцах негранулированных саж. Образцы печной и термической сажи обрабатывались небольшим количеством серной кислоты, а затем летучие кислоты отгонялись с водяным паром. В отгонах определяли общее содержание летучих кислот титрованием 0,01 Н КОН, а так же содержание муравьиной кислоты перманганатометрически. Результаты приведены в табл. 1.

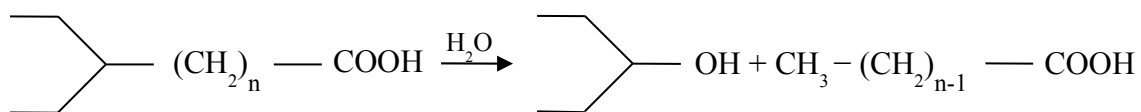
Таблица 1. Содержание летучих кислот в образцах сажи

Сажа, марка	Печная, № 772	Термическая, № 990
Навеска, г.	5,9920	8,1215
Количество летучих кислот, моль	$8,70 \cdot 10^{-5}$	$6,00 \cdot 10^{-5}$
Концентрация летучих кислот, моль/кг сажи	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$7,39 \cdot 10^{-3}$
Количество HCOOH, моль	$8,50 \cdot 10^{-6}$	$5,27 \cdot 10^{-6}$
Концентрация HCOOH, моль/кг сажи	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$6,40 \cdot 10^{-4}$
Содержание HCOOH, % от летучих кислот	9,79	8,66

Анализируя данные табл. 1, можно сделать ряд выводов.

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. Существенно то, что содержащегося в отходящих газах электрофилтров и 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 вытяжке в отсутствие слабощелочного орошения (pH 4,0 ÷ 5,0).

Источником кислот могут быть реакции, представляющие собой цепи превращений, например: ацетилен  $- \frac{H_2O}{\omega}$ , этаналь  $- \frac{\omega}{\omega}$ , уксусная кислота; оксид углерода  $- \frac{H_2}{\omega}$ , формальдегид  $- \frac{\omega}{\omega}$ , муравьиная кислота. В присутствии воды и кислорода эти реакции вполне вероятны; в рамках этих рассуждений находит объяснение тот факт, что содержание кислот в термической саже, формирующейся в условиях недостатка кислорода, заметно меньше, чем в печной саже. Кстати, и содержание «смолистых веществ», образующихся в тех же условиях, что кислоты, и имеющих в своей структуре фенольные группы [4], также существенно меньше в печной саже. И все-таки наиболее вероятный механизм их образования заключается в окислении и одновременном гидрировании поверхностного слоя сажевых частиц, которое может привести к возникновению на поверхности продуктов, содержащих фенольные и карбоксильные группы, связанные с поверхностью сажи. При наличии воды в процессе орошения раскаленных сажевых частиц вероятна реакция, приводящая к образованию летучих кислот и дополнительных фенольных групп:



Разумеется, эта реакция не может протекать в процессе обычной перегонки с водяным паром в среде разбавленной серной кислоты, поэтому все летучие кислоты, обнаруженные в образцах сажи, сформировались в процессе сажеобразования. Дополнительные опыты показали, что отмытая толуолом от «смола» сажа практически не содержит летучих кислот, т.е. они содержатся в поверхностном слое и не являются глубокосорбированными веществами.

### Литература

1. Крупенская О.В. Исследование пылевого режима рабочих зон производства технического углерода. Ухта: УГТУ, 2010. – Деп. В ВИНТИ 26.05.2010, № 315-В2010.
2. Крупенская О.В. Исследование газового режима рабочих зон производства технического углерода. Ухта: УГТУ, 2010. – Деп. В ВИНТИ 26.05.2010, № 316-В2010.
3. Крылов О.В. Катализ неметаллами. Л.: Химия, 1967. 240 с.
4. Лежнев Н.Н., Красильникова М.К., Рыбакова В.И. Термохимическое исследование саж // Производство и свойства углеродных саж: сб. науч. тр. Вып. 1. Омск, 1972, С. 51.
5. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Том 1. М.: Химия, 1969. 664 с.
6. Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. 2-е изд. М.: Химия, 1965. 328 с.

## WORKING AREAS DUST AND GAS CONDITIONS OF PRODUCTION TECHNICAL CARBON: ADVERSE REACTIONS AND PRODUCTS

O.V. Degtyareva<sup>1</sup>, N.D. Tshadaya<sup>2</sup>

*Ukhta State Technical University, Ukhta, Russia*  
*e-mail: <sup>1</sup>okrupenskaya@ugtu.net, <sup>2</sup>rector@ugtu.net*

**Abstract.** *It is spoken about research of pollution of working areas air production sites carbon Sosnogorsky gas processing plant. It is shown that dust particles contain a resinous substance, adsorbed light hydrocarbons and volatile acids, formed during the process of carbon black, and made assumptions about the reactions of their formation.*

**Keywords:** *dust conditions, gas conditions, carbon black, soot, carbon dust, exhaust gases, poisonous substances, resinous substance, volatile acids, sorption*

### References

1. Krupenskaya O.V. Issledovanie pylevogo rezhima rabochikh zon proizvodstva tekhnicheskogo ugleroda (The study of the dust conditions of carbon production working areas). Ukhta: UGTU, 2010. Deposited in VINITI 26.05.2010, № 315-B2010.
2. Krupenskaya O.V. Issledovanie gazovogo rezhima rabochikh zon proizvodstva tekhnicheskogo ugleroda (The study of the gas conditions of carbon production working areas). Ukhta: UGTU, 2010. Deposited in VINITI 26.05.2010, № 315-B2010.
3. Krylov O.V. Kataliz nemetallami (Catalysis by nonmetals). Leningrad, Khimiya, 1967. 240 p.
4. Lezhnev N.N., Krasil'nikova M.K., Rybakova V.I. Termokhimicheskoe issledovanie sazh (Thermochemical studies of the carbon black), *Proizvodstvo i svoystva uglerodnykh sazh: sb. nauch. tr. Vyp. 1 (Production and properties of carbon blacks: a collection of scientific papers. Issue 1)*. Omsk, 1972, p. 51.
5. Nesmeyanov A.N., Nesmeyanov N.A. Nachala organicheskoi khimii. Tom 1. (Fundamentals of organic chemistry. Vol. 1). Moscow, Khimiya, 1969. 664 p.
6. Zuev V.P., Mikhailov V.V. Proizvodstvo sazhi. 2-e izd. (Soot production. 2 ed.). Moscow, Khimiya, 1965. 328 p.