

УДК 662.351: 66.074.51:66.074.5.097.094.2

DOI: 10.15372/KhUR20180409

Использование каталитических процессов для обезвреживания продуктов горения пироксилиновых порохов

Ю. В. ОСТРОВСКИЙ^{1,2}, Г. М. ЗАБОРЦЕВ¹, И. В. КУППА³, В. В. ЗАХАРЬЯЦЕВ³, С. А. АРАКЧЕЕВ⁴

¹Новосибирский филиал АО ГСПИ,
Новосибирск (Россия)

E-mail: YuVOstrovskiy@aogspi.ru

²Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск (Россия)

E-mail: ostrovskij@corp.nstu.ru

³Барнаульский патронный завод,
Барнаул (Россия)

E-mail: marketing@bszholding.ru

⁴Сибирский государственный университет путей сообщения,
Новосибирск (Россия)

E-mail: arak@ngs.ru

(Поступила 21.02.18)

Аннотация

Предложена технология глубокой каталитической очистки газов, образующихся при сжигании пироксилиновых порохов – начинки некондиционных боеприпасов стрелкового оружия. Технология предусматривает дозировку карбоната аммония непосредственно в печь с боеприпасами, обработку газов в аппаратах “мокрой” очистки для удаления каталитических ядов (соединения свинца и сурьмы) и смолистых веществ, селективное каталитическое восстановление (SCR DeNO_x) оксидов азота парами аммиака и каталитическое окисление CO до безвредных продуктов.

Ключевые слова: пироксилиновые пороха, печные газы, методы очистки, катализаторы, SCR DeNO_x, аппаратное оформление

ВВЕДЕНИЕ

Для обезвреживания некондиционных боеприпасов (патронов), снаряженных пироксилиновым порохом (тринитроцеллюлозой), методом термического воздействия на Барнаульском патронном заводе (ЗАО “БПЗ”) используют вращающуюся печь “Бостон” с системой автоматической подачи боеприпасов.

Сгорание пироксилинового пороха, капсулей и полимерных покрытий боеприпасов происходит при температуре 300–350 °С и сопро-

вождается образованием в значительных количествах NO_x и CO. Кроме того, в отходящих газах печи содержатся тонкодисперсные частицы соединений тяжелых металлов – твердые продукты сгорания компонентов начинки капсулей (PbO, Sb₂O₃) [1].

Содержание токсичных веществ в отходящих газах многократно превышает предельно допустимые концентрации.

Разработкой установок по безопасной утилизации взрывателей и патронов в РФ занимаются ОАО “НИТИ им. П. И. Снегирева” и

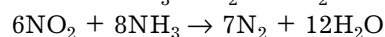
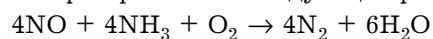
ОАО “КБАЛ им. Л. Н. Кошкина”, однако их установки не предусматривают комплексную очистку отходящих газов от вредных примесей [2–4].

Для решения этой задачи необходима установка, которая обеспечивает полное улавливание твердых частиц, очистку от оксидов азота до уровня ПДК и окисление CO до CO₂.

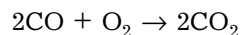
Сравнительно крупные твердые частицы можно улавливать в емкостях-осадителях, а тонкодисперсные – в “мокрых” аппаратах щелочными растворами [5].

Для обезвреживания оксидов азота может быть использовано селективное каталитическое восстановление аммиаком (метод SCR DeNO_x). Для окисления CO также перспективен каталитический метод [6].

При селективном каталитическом восстановлении оксидов азота аммиаком на катализаторе протекают следующие реакции:



а каталитическое окисление CO идет по реакции



Помимо газообразного аммиака в процессах SCR DeNO_x могут использоваться также аммиакгенерирующие реагенты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав печных газов

Печные газы анализировали на содержание органических веществ с использованием хроматографа ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационным детектором. Использовали стальную колонку диаметром 4 мм и длиной 3 м, наполненную 30 % силара 5С на хромосорбе Р; температура колонки составляла 120 °С, расход газа-носителя азота 30 мл/мин.

Для анализа монооксида и диоксида углерода в газах использовали хроматограф ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Разделение продуктов проводили на стальной хроматографической колонке диаметром 4 мм и длиной 1.5 м, наполненной активированным углем СКТ, температура колонки 120 °С, расход газа-носителя аргона 30 мл/мин.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование отходящих газов проводили с использованием хроматографа Agilent 7890А GC с

детектором масс-спектрометра Agilent 7000 Series Triple Quadrupole GC/MS и привлечением библиотеки масс-спектров NIST 08 MS Library (ИК СО РАН, Новосибирск).

Экспресс-анализ смеси оксидов азота (NO и NO₂) и кислорода в составе отходящих газов выполнен с помощью электронного газоанализатора Testo 335 с сенсором O₂. Аммиак определяли по взаимодействию с реактивом Несслера на фотоэлектрическом колориметре.

В исследованиях для реализации SCR DeNO_x использовали алюмованадиевый катализатор АОК-78-55 [7] (производитель АО «СКТБ “Катализатор”», Новосибирск), а CO окисляли на железооксидном катализаторе [8] (СТК-05-3(Ф) (производитель ОАО “АЗК и ОС”, г. Ангарск, Иркутская обл.).

Степень конверсии оксидов азота и монооксида углерода (α) рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100\%$$

где C_н, C_к – начальная и конечная концентрации NO_x (CO) соответственно, мг/м³.

Обезвреживание печных газов

В печи “Бостон” обезвреживаются как полностью снаряженные патроны (порох, капсюль, пуля, лаковое и полимерное покрытие), так и гильзы, снаряженные только капсюлями.

В производстве боеприпасов для стрелкового оружия на ЗАО “БПЗ” используются пироксилиновые пороха марки ВУфл, ССНф 30/3.69, РВС 337, ОСНф, ВТ и капсюли марки КВ-16, КВ-16Нф, КВ-24, КВ-24Н и КВ-26Нф производства ОАО НПЗ “Искра” (Новосибирск), не содержащие соединений ртути.

Средний объем газов при сжигании 1 кг пироксилинового пороха достигает 950 л [9]. При срабатывании капсюлей в атмосферу выбрасываются хлористый калий, соединения серы, оксиды сурьмы и свинца.

Лаковое покрытие патронов (лак ВЛ-51) содержит поливинилбутираль, смолу крезольно-фосфатную, моноглицерид льняного масла, циклогексанон, спирт этиловый.

Полимерное покрытие патронов содержит смесь состава ФПСМ-51 (на основе полиорганосилоксана с добавкой сополимера бутадие-

ТАБЛИЦА 1

Органические вещества в составе отходящих газов печи “Бостон”

Класс веществ	Наименование
Бензол и его гомологи	Бензол, толуол, этилбензол, 1,3-диметилбензол или 1,3-ксилол, или <i>мета</i> -ксилол
Бифенилы	Бифенил
Конденсированные ароматические углеводороды	Нафталин
Гетероциклические соединения	Хинолин, 2-метилхинолин, бензотиазол
Галогенпроизводные гетероциклические	4-Метил-5-фторимидазол
Нитрофенолы	2-Нитрофенол, 2,4-динитрофенол
Альдегиды	Бензальдегид, глицериновый альдегид
Кетоны	Бицикло[3.3.2]декан-9-он, ацетофенон, бензофенон, 4Н-пиран-4-он
Сопряженные кетоны	2-Циклогептен-1-он
Хиноны	2,5-Дифенил-2,5-циклогексадиен-1,4-дион
Карбоновые кислоты	Бензойная кислота

на со стиролом) и лака водно-дисперсионного термостойкого “Радуга” ВД-КО 8180.

В процессе термического воздействия на эти соединения образуются полупродукты сгорания. В результате хромато-масс-спектрометрических исследований идентифицировано большое количество разнообразных органических веществ (табл. 1). В основном все эти соединения можно отнести к микропримесям.

Из макропримесей обнаружены оксиды азота, монооксид углерода, смолистые вещества и твердые продукты сгорания, содержание которых в дымовых газах многократно превышает ПДК.

Для очистки печных газов предложена технологическая схема, которая включает предварительное улавливание твердой фазы и смолистых веществ в аппаратах “мокрой” очистки газов, селективное каталитическое восстановление NO_x парами аммиака и каталитическое окисление CO до безвредных продуктов.

Для проведения экспериментов непосредственно у источника эмиссии вредных веществ на территории БПЗ изготовлена пилотная установка производительностью по газу 15–20 м³/ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Комплексная схема очистки печных газов

Установка комплексной схемы очистки печных газов (рис. 1) содержит блок “мокрой”

очистки газов (пенно-струйный аппарат 1 и абсорбер-конденсатор 2) и блок SCR DeNO_x оксидов азота аммиаком и окисления CO (каталитический реактор 5).

Испытания пилотной установки “мокрой” очистки реальных отходящих газов термической печи на промплощадке ЗАО БПЗ проводили на реальных печных газах при обезвреживании смеси патронов и гильз в соотношении 1 : 1.

Отходящие газы отбирали непосредственно из термической печи. В качестве орошающих растворов в пенно-струйном аппарате использовали 3 % раствор NaOH, а в абсорбере-конденсаторе – 1 % раствор NaOH.

Параметры работы пилотной установки: температура газов в пенно-струйном аппарате 54–55 °С, температура на выходе из абсорбера-конденсатора не выше 35 °С. Температура орошающего раствора в пенно-струйном аппарате 45–49 °С, в абсорбере-конденсаторе – 32–35 °С.

Результаты работы пилотной установки по улавливанию оксидов азота в “мокрой” ступени пилотной установке представлены в табл. 2.

На выходе пилотной установки твердые частицы аэрозолей практически отсутствовали (<1 мг/м³), а очищенные газы содержали оксиды азота (“лисий хвост”). В орошающих растворах “мокрых” аппаратов отмечено накопление карбонатов и нитратов, а также красящих веществ (красителя “Бордо С” по ТУ 6-36-5763445-759-89).

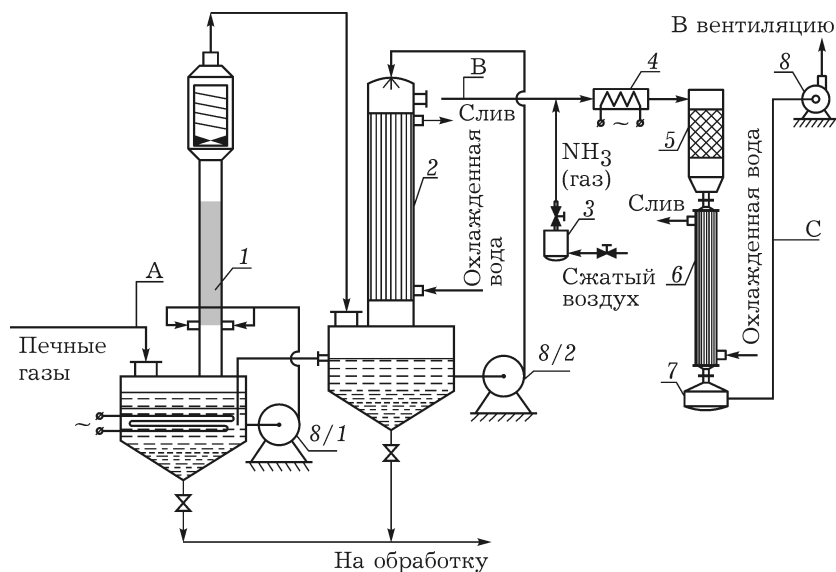


Рис. 1. Схема пилотной установки очистки печных газов: 1 – пенно-струйный аппарат; 2 – абсорбер-конденсатор; 3 – дозатор паров аммиака; 4 – электроподогреватель; 5 – каталитический реактор; 6 – теплообменник; 7 – каплеотделитель; 8/1, 8/2 – водяные насосы; 9 – вентилятор. А, В, С – места отбора проб газов.

Остаточное количество оксидов азота и монооксида углерода наиболее целесообразно обезвреживать каталитическим методом.

Процесс селективного каталитического восстановления (SCR DeNO_x) оксидов азота аммиаком на катализаторе АОК-78-55 проводили в интервале температур 270–280 °С, при зернении катализатора $d_z = 5.0\text{--}5.5$ мм, концентрациях оксидов азота $C_{\text{NO}_x} = 600\text{--}650$ мг/м³, аммиака $C_{\text{NH}_3} = 1.0\text{--}1.1$ г/м³ и объемной скорости $W = 16\ 600$ ч⁻¹.

Каталитическое окисление СО кислородом воздуха проводили на железистооксидном катализаторе СТК-05-3(Ф) в интервале темпера-

тур 270–280 °С при зернении катализатора $d_z = 4.0\text{--}4.5$ мм, концентрациях $C_{\text{CO}} = 6.0\text{--}7.7$ г/м³ и объемной скорости $W = 21\ 000$ ч⁻¹.

Результаты экспериментов по каталитической очистке газов от оксидов азота и СО представлены в табл. 3.

Анализ хроматограмм газообразных продуктов горения пороха ВТ указывает на количественное окисление СО и органических веществ, входящих в состав продуктов сжигания пороха. В процессе испытаний пилотной установки активность катализаторов АОК-78-55 и СТК-05-3(Ф) не изменялась. Избыток амми-

ТАБЛИЦА 2

Улавливание оксидов азота “мокрой” ступенью пилотной установки

Компонент	Пенно-струйный аппарат		Абсорбер-конденсатор		Степень конверсии “мокрой” очистки, %
	Вход, мг/м ³	α , %	Вход, мг/м ³	α , %	
NO	5176	35.42	3342	80.16	87.19
	5835	39.54	3528	81.38	88.74
	5042	35.20	3267	80.10	87.10
NO ₂	865.0	20.52	687.5	79.20	83.41
	1175	23.40	900.0	84.00	87.74
	962.0	22.30	747.5	81.70	85.78
CO	5954	0.00	5954	0.00	0.00
	7371	0.00	7371	0.00	0.00
	7768	0.00	7768	0.00	0.00

ТАБЛИЦА 3

Каталитическая очистка газов от оксидов азота и СО в пилотной установке

Компонент	Температура, °С	Содержание, мг/м ³		Степень каталитической конверсии, %	Общая степень конверсии, %
		Вход	Выход		
NO	273	663.0	3.8	99.43	99.93
	273	657.0	3.5	99.47	99.94
	271	650.2	3.9	99.40	99.92
NO ₂	273	143.5	1.0	99.30	99.88
	273	144.0	1.1	99.24	99.91
	271	136.8	1.1	99.20	99.89
СО	273	5954	0.0	100.0	100.0
	273	7371	0.0	100.0	100.0
	271	7768	0.0	100.0	100.0

ака активно окисляется на железоксидном катализаторе СТК-05-3(Ф) до молекулярного азота и паров воды [10] по реакции $2\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

Дозировка карбоната аммония в рабочую зону печи

Процесс селективного каталитического восстановления оксидов азота (SCR DeNO_x) требует подачи восстановителя – паров аммиака. Это может быть компримированный аммиак из баллона или полученный в результате испарения аммиачной воды. Проблемы с дозировкой аммиака усложняют аппаратное оформление очистки отходящих газов печи “Бостон”.

Доступный и технологичный источник аммиака – карбонат аммония (NH₄)₂CO₃, который при $T > 58$ °С разлагается по уравнению [11] $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Эксперименты по обезвреживанию оксидов азота при использовании (NH₄)₂CO₃ в качестве

генератора паров аммиака проводили при его подаче в печь со скоростью 600, 1200, 1800 г/ч (порциями по 50, 100, 150 г соответственно с интервалом 5 мин).

Отбор проб газов на NO и NO₂ производили на выходе вентиляционной системы, используемой для удаления в атмосферу печных газов, периодичность отбора 1 мин. Результаты анализов представлены в табл. 4 и рис. 2.

Следует отметить, что газификация (NH₄)₂CO₃ в печи “Бостон” (при температуре 300–350 °С) протекает количественно, поскольку на выходе термической печи неразложившийся карбонат аммония не обнаружен. Значительные колебания концентрации оксидов азота (особенно по NO) в отходящих газах печи “Бостон” (50–750 мг/м³) обусловлены неравномерным во времени срабатыванием обезвреживаемых патронов и капсулей в гильзах при их непрерывной дозировке до 15 000 шт./ч.

Из данных табл. 4 следует, что средние концентрации оксидов азота уменьшаются при увеличении подачи карбоната аммония. Вмес-

ТАБЛИЦА 4

Средние концентрации NO и NO₂ в отходящих газах термической печи “Бостон” при подаче карбоната аммония

Параметр	Номер опыта			
	I	II	III	IV
Подача (NH ₄) ₂ CO ₃ , г/ч	0	600	1200	1800
Количество измерений	27	44	28	16
Средняя концентрация, мг/м ³ :				
NO	326±153	305±192	274±158	238±117
NO ₂	20.5±6.6	20.6±7.7	15.1±6.2	16.3±5.4

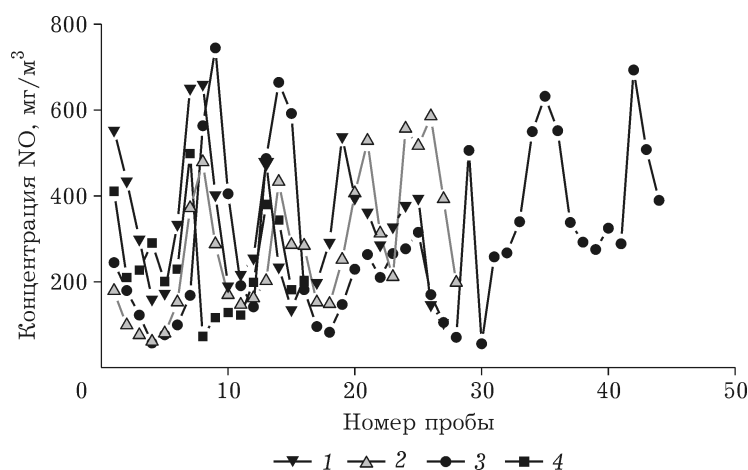


Рис. 2. Изменение концентрации NO в отходящих газах термической печи при различной скорости подачи карбоната аммония, г/ч: 1 – без реагента, 2 – 600, 3 – 1200, 4 – 1800.

те с тем ограниченное количество измерений и большие отклонения не позволяют сделать однозначный вывод о статистической достоверности этого уменьшения.

Для подтверждения достоверности гипотезы о влиянии подачи карбоната аммония на среднюю концентрацию оксидов азота проведена статистическая обработка исходных данных с применением критерия Стьюдента для сравнения средних значений двух выборок [12] (табл. 5).

По правилам математической статистики гипотеза считается не опровергнутой при $0.05 < \gamma < 0.95$ и доказанной при $\gamma > 0.95$. Таким образом, по результатам расчетов можно сделать следующие выводы:

- при подаче $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 600 г/ч (опыт II) доказанных улучшений по содержанию в выбросах NO и NO_2 не фиксируется;
- при подаче 1200 г/ч (опыт III) в выбросах значительно уменьшается содержание NO и NO_2 ;
- при подаче 1800 г/ч (опыт IV) показатели сопоставимы с результатами опыта III.

– наибольший уровень достоверности достигнут при сравнении результатов опытов II и III по концентрации NO_2 .

Из полученных данных следует, что введение карбоната аммония способствует первичному снижению средней концентрации NO и NO_2 до их подачи в систему очистки газов. При дозировке карбоната аммония 1800 г/ч она уменьшается на 27.13 % для NO и на 20.19 % – для NO_2 .

Непрореагировавший в рабочем объеме печи аммиак будет участвовать в процессе селективного каталитического восстановления оксидов азота (SCR DeNOx).

Аппаратурно-технологическая схема комплексной очистки печных газов

Для очистки отходящих газов печи “Бостон” предложена технологическая схема (рис. 3), которая включает:

ТАБЛИЦА 5

Результаты расчетов достоверность гипотезы

Номер опыта (подача, г/ч)	по NO			по NO_2		
	I	II	III	I	II	III
II (600)	0.6926	–	–	0.4752	–	–
III (1200)	0.8935	0.7591	–	0.9988	0.9991	–
IV (1800)	0.9756	0.9047	0.7926	0.9817	0.9781	0.2418

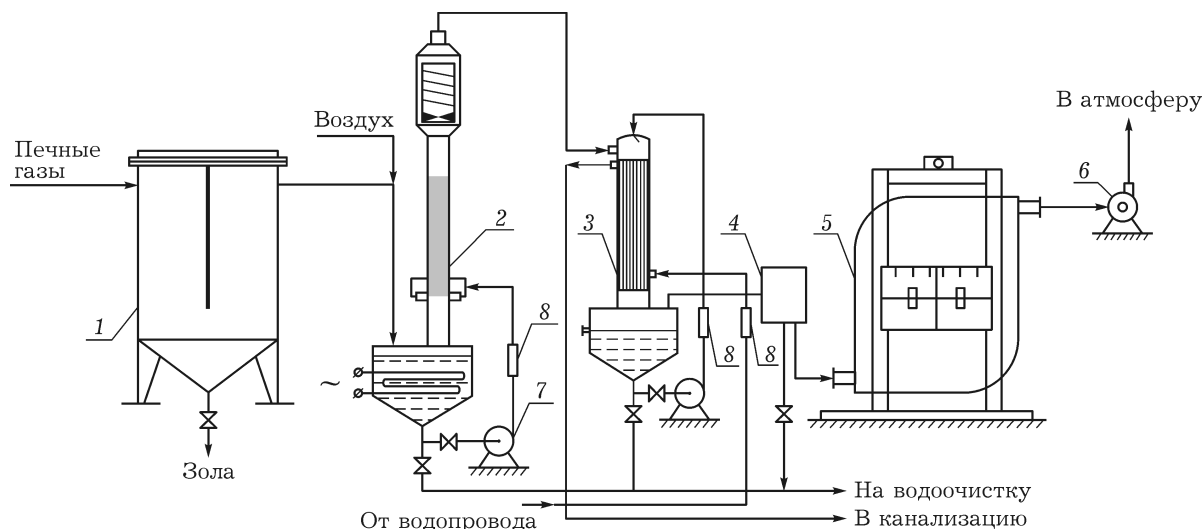


Рис. 3. Технологическая схема комплексной очистки печных газов: 1 – расширитель-осадитель, 2 – пенно-струйный аппарат, 3 – абсорбер-конденсатор, 4 – туманоуловитель, 5 – каталитический реактор, 6 – вентилятор, 7 – водяные насосы, 8 – расходомеры.

– улавливание твердой фазы и смолы из отходящих газов в расширителе-осадителе (1);

– обработку отходящих газов в пенно-струйном аппарате (2) и далее в абсорбере-конденсаторе (3) для улавливания тонкодисперсной твердой фазы (PbO , Sb_2O_3) и водорастворимых газообразных вредных соединений (NO_2 , SO_2);

– селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком до безвредных N_2 и H_2O ;

– каталитическое окисление CO до CO_2 в каталитическом реакторе (5).

Подогрев при помощи ТЭНов орошающего раствора в баке пенно-струйного аппарата (2) позволяет увеличить генерацию паров воды, которые при конденсации в охлаждаемом абсорбере-конденсаторе (3) обеспечивают пароконденсационное укрупнение тонкодисперсных частиц аэрозолей, а это способствует их эффективному улавливанию в абсорбере-конденсаторе.

Дозировка карбоната аммония в термическую печь “Бостон” должна соответствовать количеству поданных на обезвреживание боеприпасов для генерации аммиака в необходимом количестве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реализация предложенной технологии комплексной очистки печных газов обеспе-

чивает улавливание твердых частиц, селективное каталитическое восстановление (SCR DeNOx) оксидов азота и каталитическое дожигание монооксида углерода. Использование дозирования карбоната аммония в термическую печь для генерации аммиака повышает эффективность процесса.

Авторы выражают благодарность В. В. Цивелеву и Т. И. Ваструхиной (Новосибирский филиал АО ГСПИ) за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. Изд. 2-е. М.: Наука, 1966. 346 с.
- 2 Пат. 2413174 РФ, 2011.
- 3 Пат. 2318177 РФ, 2008.
- 4 Масляев Н. М., Масляев Ю. Н., Тельшев В. И. // IX Межд. конф. “Актуальные проблемы утилизации ракет и боеприпасов”, Москва, 23–24 октября, 2013 г.
- 5 Рамм В. М. Абсорбция газов. Изд. 2-е. М.: Химия, 1976. 656 с.
- 6 Попова Н. М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных предприятий. М.: Химия, 1991. 176 с.
- 7 Стрельников Е. А. Очистка хвостовых газов азотно-кислотного производства от оксидов азота (I, II, IV): Автореф. ... дис. канд. хим. наук. М., 2006.
- 8 Ахмеров О. И. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2004. № 1. С. 120–123.
- 9 Данилин Г. А., Огородников В. П., Заволокин А. Б. Основы проектирования патронов к стрелковому оружию: Учеб. Спб.: изд. Балт. гос. техн. ун-т, 2005. С. 267.
- 10 Островский Ю. В., Заборцев Г. М., Гусев М. А., Собачинский Н. Н., Кучин Н. М. // Хим. пром-сть сегодня. 2014. № 5. С. 50–56.

- 11 Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии, 5-е изд. Киев: Наук. думка, 1987.
- 12 Кобзарь А. И. Прикладная математическая статистика. М.: Физматлит, 2006. 816 с.