



## ECOLOGICAL SAFETY IN TRANSFORMATION OF INCOMPLETE COMBUSTION PRODUCTS ON POLYMETALLIC ADSORPTION-CATALYTIC-CHEMOSORPTION SYSTEMS

Safaev M. M.

researcher Tashkent State Technical University,  
+99890 185 77 74, shuhrat4444@mail.ru

Khodzhiev A.K.

(PhD), Head of Laboratory. NIIOSPOT,  
+99894 670 74 18, alisher\_xodjyiev@mail.ru

Abdugapparov Sh. A.

Chief Specialist. NIIOSPOT,  
+99894 694 57 07, alisher\_xodjyiev@mail.ru

Abdullaev M. K.

Researcher NIIOSPOT,  
+99893 533 28 64, shuhrat4444@mail.ru

### Abstract

For the neutralization of the products of incomplete combustion of gas emissions from industry, the most accessible and profitable is dry chemical transformation with subsequent binding, which allows the transformation of incomplete combustion at high temperatures and with a low content of it in the gas mixture and ultimately obtain non-aqueous compounds. The catalytic-chemisorption method of gas purification is based on chemical afterburning on the surface of the catalytic system.

**Keywords:** hydrocarbon, reactor, temperature, plant, gases, water liquid products.

**Аннотация:** Саноатдан чиқадиган газ чиқиндиларининг то'лиқ бо'лмаган ёниши маҳсулотларини зарарсизлантириш учун энг қулай ва фойдали бо'лган қуруқ кимёвий трансформация бо'либ, кейинчалик бог'ланиш билан амалга оширилади, бу еса то'лиқ бо'лмаган ёнишни юқори ҳароратларда ва унинг таркибида газ аралашмасида ва охир-оқибат сувсиз бирикмаларни олиш. Газни тозалашнинг каталитик-хемисорбсия усули каталитик тизим юзасида кимёвий куйишдан иборат.



**Аннотация:** Для обезвреживания продуктов неполного горения газовых выбросов промышленности наиболее доступным и выгодным является сухое химическое превращение с последующим связыванием, позволяющее превращения неполного горения при высоких температурах и при малом содержании его в газовой смеси и получать в конечном итоге безводных соединений. Каталитически-хемосорбционный метод очистки газа основан на химическое догорание на поверхности каталитической системы.

**Калит сўзлар:** углеводород, реактор, ҳарорат, ўсимлик, газлар, сув, суюқ маҳсулотлар.

**Ключевые слова:** углеводород, реактор, температура, завод, газы, вода, жидкие продукты.

Представляется целесообразным изучение метода хемосорбции конечных веществ окисления и до окисления продуктов неполного горения на полиметаллических оксидах, обладающей развитой активной поверхностью и не требующей дополнительных расходов для ее активации. Кроме того, метод позволяет одновременно с очисткой газов выделять металлы из отходов производства, которые из-за малого содержания оксидов металлов не имели применения.

**Методы.** Каталитическую сорбционную очистку газовых смесей от продуктов неполного горения проводили как на сорбенте, искусственно активированном оксидом марганца, так и вторичном материале содержащего оксидов марганца. Образовавшийся при окислительной хемосорбции диоксида продукты неполного горения легко вымывается из пор водой. Исследование образцов смеси проводили физико-химическими методами, электронной спектроскопией, ЭПР, методом термического восстановления и рентгенографией. Окисление продуктов неполного горения проводили на проточной лабораторной установке с кварцевым реактором, содержащего от 0.05% до 0,60% продуктов неполного горения.

Исследования по превращению и сорбцию продуктов неполного горения на оксиде алюминия показали, что физическая адсорбция не решает проблему в полной мере. Необходимо вводить активный компонент в составе сорбционно-



каталитической системы для химического превращения и связывания продуктов неполного горения.

Из числа таких активных компонентов можно отметить, как оксидов щелочных, щелочноземельных и амфотерных металлов и металлов с переходными валентностями как железо и марганец. Обобщением результатов собственных экспериментальных материалов и литературных данных нами установлено, что каталитическое превращения и хемосорбция продуктов неполного горения на активированном оксидах щелочных, щелочноземельных и амфотерных металлов и металлов с переходными валентностями как железо и марганец, приводит к образованию соединения металлов при достаточной степени очистки газового потока от продуктов неполного горения. Установлено, что в процессе хемосорбции образуется соединение металлов, которая накапливается в порах сорбционно-каталитической системы. При этом количество образовавшегося соединения металлов соответствует 78% общего количества, сорбированного продуктов неполного горения. Насыщенный органическими соединениями металлов система легко может быть от регенерирован промывкой горячей водой. Нами также исследован механизм окисления продуктов неполного горения на оксидах щелочных, щелочноземельных, амфотерных металлов и металлами с переходными валентностями как железо и марганецсодержащих системах. Исследование модифицированного оксида алюминия оксидом марганца показало, что он также не может быть использован из-за трудности его регенерации. Кроме того, исследованные сорбционных-химосорбционных-каталитической системы дороги и требуют дополнительной обработки для активации их оксидами металлов. В связи с этим необходимо исследование процесса хемосорбции на дешевой, термоустойчивой и механически прочной легко пористых полиметаллических оксидах вторичного происхождения. [1.2]

### **Полученные результаты:**

Из литературы известно, что среди металлов с переходными валентностями являются лучшими сорбционно-каталитических процессах оксиды низшей валентности для очистки газовых потоков от продуктов неполного горения. Проведенные нами исследования по сорбционно-каталитических превращений продуктов неполного горения на предварительно восстановленной водородом образце показали, что объем пор при восстановлении увеличивается примерно в 1,5 раза (с 0,2 до 0,3 см<sup>3</sup>/г) и почти в два раза увеличивается динамическая емкость концентрата по продуктам неполного горения. В



результате шести цикловой очистки газа и извлечения, образовавшихся вода растворимого соединения металлов нам удалось извлечь из концентрата 43% оксида металла. Однако применение водорода в промышленных условиях для очистки отходящих газов, от продуктов неполного горения связано с возможностью образования в зоне реакции взрывоопасной смеси. Кроме того, использование водорода (дорогостоящего агента) является экономически невыгодным. Дальнейшие исследования хемосорбции продуктов неполного горения отходом проводили без предварительной обработки ее водородом. Исследование хемосорбции продуктов неполного горения марганцевым концентратом без предварительной обработки водородом показали, что при одинаковых условиях образуется в 1,7 раза меньше связанного соединения по сравнению с обработанной рудой (табл.1).

Результаты некоторых экспериментальных материалов показаны на рис. 23. Из кривых, приведенных на этом рисунке, следует, что восстановленный водородом полиметаллические оксиды более интенсивно поглощают газ, чем без предварительной обработки его водородом. Степень очистки в первой трех циклах возрастает вследствие увеличения пористости поглотителя при вымывании связанного с продуктами неполного горения металла. В течение последующих циклов происходит равномерное снижение степени очистки из-за истощения полиметаллических оксидов.

Зависимость степени извлечения продуктов неполного горения в одном слое смеси полиметаллических оксидов с образцом от числа циклов сорбция-регенерация. Высота слоя 0,4 м, концентрация продуктов неполного горения в исходном газе 0,5 % об.

1-предварительно обработанная водородом;

2-не обработанная водородом.

Таблица 1 Сорбция продуктов неполного горения на полиметаллических оксидах, не обработанной и обработанной водородом

Техногенная руда	Полиметаллические оксиды вторичного происхождения			Сорбция продуктов неполного горения	
	Количество	Размер гранул, мм	Объем пор, см <sup>3</sup> /г		
				Всего	На 1 г руды
Необработанная	15,00	2÷4	0,21	0,200	0,0140
Обработанная водородом при температуре 450°C 1 час	12,98	2÷4	0,32	0,300	0,0237



Установлено, что при восстановлении водородом полиметаллических оксидов с образцом наблюдается восстановление высших оксидов металлов, в том числе и марганца в низшие, которые в процессе очистки газа от продуктов неполного горения образуют органические соединения металлов, в том числе и марганца, хорошо растворяющийся в воде. За шесть циклов очистки газа от продуктов неполного горения восстановленном отходом удается извлечь помимо других оксидов металлов и 40,1 % оксида марганца. Показано, что в присутствии азота и паров воды интенсивность образования соединения металлов увеличивается. Для последующих исследований рекомендован отход без предварительной обработки водородом. В этой связи исследовали не восстановленном водородом отход, который явился хорошей сорбционных-химосорбционных каталитической системы для очистки газа от продуктов неполного горения. С целью выяснения механизма образования органические соединения металлов при очистке газа от продуктов неполного горения полиметаллическими оксидами с образцом проводили хемосорбцию продуктов неполного горения, как в потоке азота, так и при различных газовых компонентах. Результаты представлены в таблице-2 и на рис-2. При хемосорбции продуктов неполного горения смесью в потоке азота степень очистки была незначительной - до 5% на протяжении 60 минут. . [3.4].

Таблица 2 Результаты очистки модельной газовой смеси в присутствии азота, кислорода и паров воды

Сокомпонент продуктов неполного горения	Масса смеси, г			Количество образовавшегося соединения металлов	
	Исход-ный	После		Всего, г	В мг на 1 г смеси
		Химического связывания продуктов неполного горения	Отмывки		
Азот	10,16	10,44	9,80	0,64	63
Азот, пары воды	11,41	12,16	10,28	1,88	164
Азот, кислород, пары воды	13,20	14,58	11,58	3,00	227

Учитывая содержание кислорода в газовых выбросах промышленности, в дальнейшем мы вводили в зону реакции кислород. При очистке газа от продуктов неполного горения в потоке азота, кислорода и паров воды степень очистки была наибольшей по сравнению с предыдущими исследованиями в потоке, как азота, так и увлажненного азота (рис. 23). При этом реакция образования металлических



соединений усложняется и идет по нескольким направлениям. Для выяснения механизма образования металлических соединений при сорбции продуктов неполного горения полиметаллическими оксидами с добавкой оксида марганца образцы исследовали с помощью электронной спектроскопии (диффузионного отражения), рентгенографии, ЭПР и термопрограммированного восстановления (ТПВ).

Спектр исходного отхода имеет высокий уровень непрерывного поглощения. Этот спектр отличен от спектров индивидуальных фаз  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}_2$  (рис. 5.3, кривая 3), а также соединений с изолированными ионами  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Высокий уровень поглощения обусловлен электронными свойствами нестехиометрических оксидов переходных металлов и свидетельствует об одновременном присутствии в смеси ионов марганца и железа в различных валентных состояниях.

Черная окраска диоксида марганца, ее сильная проводимость и полупроводниковые свойства обусловлены не стехиометрией оксида и присутствием в нем большого количества ионов марганца в других валентных состояниях.

По результатам исследований можно заключить, что в концентрате содержатся оксидные ассоциаты  $\text{Mn} - \text{O} - \text{Mn} - \text{O}$  и  $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe} - \text{O}$ , в цепи которых, помимо  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , содержатся ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Именно присутствие этих ионов и вызывает в спектрах бесструктурное поглощение во всем диапазоне длины волны.

После промывки, вследствие удаления с поверхности слабоокрашенных солей, смесь вновь темнеет (рис. 24, кривая 3) из-за увеличения относительного содержания в смеси ионов  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Однако интенсивность после отмывки от этих ионов становится меньше, чем в исходной смеси (рис. 24, кривая 1). Это происходит вследствие того, что исходная техногенная руда, помимо оксидов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , содержит  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  (рис. 25, кривые 5 и 6). После перехода ионов  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в форму солей мы их вымываем. При этом относительное содержание бесцветных оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др. возрастает, а количество  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  убывает. Этим и вызвано изменение линий электронных спектров образцов при многократной хемосорбции и регенерации (рис. 24, кривая 4). Следовательно, при хемосорбции продуктов неполного горения ионы  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  переходят в низшее валентное состояние и образуют соли. При промывке эти соли вымываются, смесь обедняется оксидными соединениями марганца и железа, и в ней остается смесь оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Используемый концентрат содержит в своем составе набор элементарных соединений марганца и железа. В ходе химического связывания продуктов неполного горения большая часть высоко валентных соединений ионов марганца и железа переходит в двухвалентное состояние. В связи с тем, что некоторые области поглощения различных валентных состояний ионов марганца и железа налагаются друг на друга, а большинство изученных образцов обладает плохо разрешенной структурой, проведены дополнительные исследования концентрата методом ЭПР и кривых восстановления (КВ). Для выявления роли среды на адсорбционные свойства концентрата было расширено количество образцов, при этом важная роль отводилась моделированию различных состояний железа и марганца, а также их оксидов:  $Fe_2O_3$  ,  $MnO_2$  ,  $MnO$  . [2].

### **Заключение**

Исследование концентрата методом ЭПР показало, что уже в исходном виде в ней содержится два парамагнитных состояния ионов железа и марганца. Концентрация их несколько меняется при прокаливании смеси в среде пара. При этом интенсивность центрального сигнала падает вдвое. В ходе поглощения концентратами диоксида серы наблюдалось увеличение интенсивности центрального сигнала почти в 10 раз.

### **Использованная литература:**

1. ГОСТ 17.1.3.12-86. Охрана природы. Гидросфера. Общие правила охраны вод от загрязнения при бурении и добыче нефти и газа на суше.
2. Карабалин У.С. Методы ликвидации и предупреждения аварийных ситуаций при освоении месторождений углеводородного сырья: Монография. Алматы, 2008. 185 с.
3. Полозов М.Б. Экология нефтегазодобывающего комплекса: Учебно-методическое пособие.Ижевск. Удмуртский университет, 2012. 174 с.
4. Сафаев М.М, Сафаев М.А, Мадаева З.У. Каталитический метод доокисления продуктов неполного горения. Материалы международной научно-технической on-line конференции на тему: "Проблемы и перспективы инновационной техники и технологий в сфере охраны окружающей среды". Том 2.Ташкент-2020. 157-158 с.