

ОЦІНКА ВІДПОВІДНОСТІ ПАРАМЕТРІВ КОКСОВОГО ГАЗУ ВИМОГАМ, ПОВ'ЯЗАНИМ З ЙОГО УТИЛІЗАЦІЄЮ© Л.Л. Михальська¹, Е.Ю. Прохач², А.Р.Тімоніна³

ТОВ «Харківський науковий центр військової екології», 61177, м. Харків, вул. Залютинська, 8, Україна

¹Михальська Лідія Леонівна, канд. техн. наук, директор, e-mail: krcme@ukr.net²Прохач Едуард Юхимович, докт. техн. наук, проф., заст. директора з наукової роботи, e-mail: krcme@ukr.net³Тімоніна Алвард Разміківна, науковий співробітник, e-mail: krcme@ukr.net

Обґрунтована необхідність визначення складу коксового газу, який подається на агрегати, що виробляють електроенергію. Надані результати експериментального визначення масового вмісту Na, K, Ca, S, Cl та інших мікроелементів в коксовому газі, що утилізується в діючих в Україні сучасних агрегатах розробки MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. Наведені апаратура та методи визначення масового вмісту зазначених речовин

Ключові слова: утилізація, коксовий газ, склад.

Одним з найактуальніших завдань промисловості України є зниження енергоспоживання та залежності від імпорتنних енергоносіїв. Вирішенню цієї проблеми сприяє утилізація газів металургійного виробництва,

зокрема коксового газу. Наразі в Україні створено підприємство, яке, застосовуючи агрегати розробки MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD, виробляє електроенергію за рахунок утилізації коксового, доменного і конверторного газів.

До параметрів газів, що утилізуються, висуваються специфічні вимоги. Відомо, що мікроелементи, які входять до складу коксового і доменного газів (Na, K, Ca, S, Cl та ін.) можуть викликати корозію на частині гарячого тракту турбіни та на газовому компресорі, утворювати відкладення на частині гарячого тракту, забивати форсунки камери згоряння і т. і. Отже однією з вимог до складу коксового і доменного газів є обмеження вмісту зазначених речовин. З іншого боку, склад газів, що утилізуються, повинен забезпечувати певну

енергоємність (теплоту згоряння). Періодичний контроль складу газів, що утилізуються, є необхідним для гарантування безпечної експлуатації газової турбіни (ГТ) і газового компресора (ГК), визначення необхідних термінів капітальних ремонтів ГТ і ГК, забезпечення відповідної ефективності роботи агрегатів.

Фхівцями Харківського наукового центру військової екології проводилось визначення складу газів, що утилізуються, та їх теплоти згоряння на етапі пусканалагоджувальних робіт і в процесі експлуатації турбокомпресорного агрегату розробки MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.

Перелік речовин, що визначалися, наведено в табл. 1, 2.

Таблиця 1

Забруднюючі речовини, що визначались для коксового газу на кожному етапі

№ з/п	Найменування речовини	№ з/п	Найменування речовини
1	Натрій	6	Фосфор
2	Калій	7	Хлор
3	Кальцій	8	Хлориди
4	Сірка	9	Соляна кислота
5	Марганець		

Таблиця 2

Речовини, що визначалися на кожному етапі для розрахунків калорійності коксового газу

№ з/п	Найменування речовини	№ з/п	Найменування речовини
1	Оксид вуглецю (CO)	5	Етан (C ₂ H ₆)
2	(C ₆ H ₆)* - бензол і гомологи бензолу	6	Водень (H ₂)
3	Сірководень (H ₂ S)	7	Пропан (C ₃ H ₈)
4	Етилен (C ₂ H ₄)	8	Метан (CH ₄)

Проводилось визначення у відібраних пробах середньодобових значень масового вмісту речовин, наведених в табл. 1-2. За результатами визначення вмісту речовин, зазначених в табл. 2, розраховували калорійність доменного і коксового газів.

Визначення вмісту горючих газів (C_mH_n), сірководню (H₂S), хлору (Cl₂) проводили за допомогою сигналізатора-аналізатора газів багатоконпонентного індивідуального "Дозор-С-М". Вміст метану визначали за допомогою інтерферометра шахтного ШІ-11.

Масовий вміст бензолу, толуолу, етилбензолу, ксилолу, стиролу, ненасичених і насичених вуглеводнів визначали методом газової хроматографії / хромато-мас-спектрометрії. Як засіб вимірювальної техніки використовували газовий хроматограф HP-6890 з мас-

селективним детектором 5972А. Розділення суміші компонентів проводили на капілярній колонці HP-5MS (5% Diphenyl) 30м × 0,25мм × 0,25мкм. Ідентифікацію речовин, що визначалися, проводили шляхом порівняння відповідних мас-спектрів із стандартними спектрами з електронної бібліотеки Wiley138 і Nist 02.

Кількісне визначення вмісту речовин проводили за атестованими методиками згідно градувальних залежностей.

Визначення масового вмісту оксиду вуглецю, ангідриду фосфорного, діоксиду сірки, хлористого водню проводили фотоколориметричним методом. Як засіб вимірювання використовували фотоколориметр КФК-3.

Результати вимірів вмісту речовин в коксовому газі (середньодобові значення) надано в табл. 3.

Таблиця 3

Вміст забруднюючих речовин в коксовому газі

Речовина, що визначається	Засіб (метод) аналізу	Вміст забруднюючої речовини	
		мг/м ³	об'ємний %
Вуглеводні (C _m H _n)		-	7,32
Сірководень (H ₂ S)	Сигналізатор-аналізатор газів багатокомпонентний індивідуальний "Дозор-С-М"	5004,83	0,33
Вільний хлор (Cl ₂)		45,88	0,0014
Метан (CH ₄)	Інтерферометр шахтний ШИ-11	150214,29	21,03
Водень (H ₂)	Сигналізатор-аналізатор водню однокомпонентний індивідуальний "Дозор-С-П"	46776,79	52,39
Оксид вуглецю (CO)	Фотометричний	43257,65	3,46
Сірка загальна	Фотометричний	4713,51	0,33
Ангідрид фосфорний	Фотометричний	н/в	н/в
Натрій	Атомно-емісійна спектроскопія	1,8248	180•10 ⁻⁶
Калій	Атомно-емісійна спектроскопія	0,192	11•10 ⁻⁶
Кальцій	Атомно-емісійна спектроскопія	0,1485	8,3•10 ⁻⁶
Марганець	Атомно- абсорбційна спектроскопія	0,0051	0,2•10 ⁻⁶
Бутадиєн	Газова хроматографія /мас-спектроскопія	н/в	н/в
Бензол	Газова хроматографія /мас-спектроскопія	128,14	3700•10 ⁻⁶
Толуол	Газова хроматографія /мас-спектроскопія	234,483	5700•10 ⁻⁶
Етилбензол	Газова хроматографія /мас-спектроскопія	12,41	260•10 ⁻⁶
о-ксилол	Газова хроматографія /мас-спектроскопія	47,37	1000•10 ⁻⁶
п-ксилол	Газова хроматографія /мас-спектроскопія	183,394	3900•10 ⁻⁶
Стирол	Газова хроматографія /мас-спектроскопія	105,993	2300•10 ⁻⁶
Етилбензол (фенілацетилен)	Газова хроматографія /мас-спектроскопія	12,35	270•10 ⁻⁶
1-етил-2-метилбензол	Газова хроматографія /мас-спектроскопія	12,327	230•10 ⁻⁶
1,2,4- триметилбензол	Газова хроматографія /мас-спектроскопія	33,07	620•10 ⁻⁶
1,2,3- триметилбензол	Газова хроматографія /мас-спектроскопія	58,47	1100•10 ⁻⁶
Бензонітрил	Газова хроматографія /мас-спектроскопія	15,85	350•10 ⁻⁶
4-метилбензонітрил	Газова хроматографія /мас-спектроскопія	39,73	760•10 ⁻⁶
1-етил-3-метилбензол	Газова хроматографія /мас-спектроскопія	39,73	760•10 ⁻⁶
2-бромциклопропілбензол	Газова хроматографія /мас-спектроскопія	39,73	760•10 ⁻⁶
2-етил-1,3-диметилбензол	Газова хроматографія /мас-спектроскопія	6,45	110•10 ⁻⁶

н/в: речовину в пробі не виявлено

За результатами аналізів сумарний вміст натрію і калію в пробах перевищує граничні значення, надані MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD (0,025 ppm wt.), однак слід зауважити, що на агрегаті використовується суміш доменного, конверторного і коксового газів, тому одержані дані стосовно коксового газу є

проміжними. Для остаточних висновків щодо відповідності вимогам виробника агрегатів складу суміші газів, що утилізуються, необхідно врахувати також склад доменного та конверторного газів. У деяких випадках певний інтерес має зміна в часі концентрацій речовин, що містяться в коксовому газі (таблиці 4, 5).

Таблиця 4

Зміна концентрації речовин в часі C/C_н=f(t)

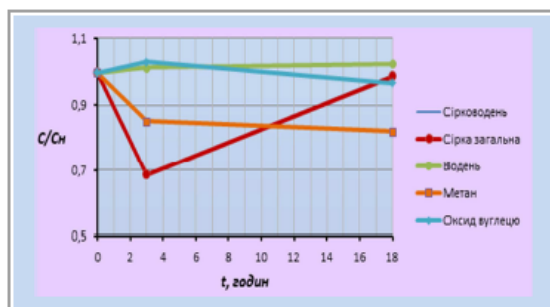
Термін, годин	Концентрація, мг/м ³		
	сірководень	водень	сірка загальна
0	1,0	1,0	1,0
3	0,685	1,015	0,685
19	0,990	1,027	0,990

Таблиця 5

Зміна концентрації речовин в часі $C/C_0=f(t)$

Термін, годин	Концентрація, мг/м ³	
	метан	оксид вуглецю
0	1,0	1,0
3	0,852	1,033
19	0,820	0,967

Графіки залежностей концентрації речовин від часу спостережень наведено на рисунку.



Результати проведених вимірів дозволяють розрахувати нижчу теплоту згоряння коксового газу.

Розрахунки нижчої (корисної) теплоти згоряння сухого газу проводились за відомими залежностями [1, 2]:

$$Q_H = 29,96H_2 + 22,25CO + 80CH_4 + 13,2C_2H_2 + 31,42C_6H_6^* + 142,97C_nH_m + 55,93H_2S, \text{ ккал/м}^3 \quad (1)$$

де H_2 , CO , CH_4 , ... – об'ємний вміст даної речовини, %; $C_6H_6^*$ – об'ємний вміст бензолу та його гомологів, %.

Вихідні дані для проведення розрахунків, складені за результатами вимірювань, наведені в табл. 6.

Таблиця 6

Вихідні дані, %

Речовина	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₆ H ₆	C _n H _m	H ₂ S
Вміст у коксовому газі	52,39	3,46	21,03	-	0,0208	7,32	0,33

За результатами розрахунків нижча (корисна) теплота згоряння коксового газу $Q_{H, \text{кокс}} = 4394,64 \text{ ккал/м}^3$.

2. *Абрамов А.С. Топливо, топки и котельные установки / А.С. Абрамов, Б.И. Шейнин. – М.: Металлургия, 1953. – 273 с.*

Бібліографічний список

1. *Теплотехника (курс общей теплотехники) [Под общ. ред. П.Н.Сушкина]. – М.: Металлургия, 1973. – 217 с.*

Рукопис надійшов до редакції 06.06.2016

THE CONFORMITY ASSESSMENT OF PARAMETERS OF COG FOR REQUIREMENTS ASSOCIATED WITH ITS UTILIZATION

© Myhalska L.L., PhD in technical sciences, Prohach E.Y., Doctor of Technical Sciences, Timonina A.R. (Ltd "Kharkiv scientific center of military ecology")

The necessity has been proved of determining of the coke oven gas composition for its supplying to the units for electricity generating. The results has been presented of experimental determination of mass content of Na, K, Ca, S, Cl and other trace elements in coke oven gas that is utilized in operating in Ukraine today aggregates developed by MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD. Apparatus and methods have been given for determination of mass content of these components.

Keywords: recycling, coke oven gas composition.