

## РАЗРАБОТКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЭМИССИИ (УДЕЛЬНЫХ ВЫБРОСОВ) ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ С УЧЕТОМ РАБОТЫ КОКСОВЫХ БАТАРЕЙ НА ДЛИТЕЛЬНЫХ ПЕРИОДАХ КОКСОВАНИЯ

© \* А.Л. Борисенко<sup>1</sup>, А.С. Малыш<sup>2</sup>, А.Л. Фидчунов<sup>3</sup>, И.В. Шульга<sup>4</sup>*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*<sup>1</sup> Борисенко Александр Людвигович, канд. техн. наук, зам. директора по научной работе, e-mail: [zd@ukhin.org.ua](mailto:zd@ukhin.org.ua)<sup>2</sup> Малыш Александра Сергеевна, канд. техн. наук, с.н.с., ведущий научный сотрудник отдела АИСМиЭ<sup>3</sup> Фидчунов Алексей Леонидович, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. коксового отдела, e-mail: [fich.aleks@gmail.com](mailto:fich.aleks@gmail.com)<sup>4</sup> Шульга Игорь Владимирович, канд. техн. наук, доц., с.н.с., начальник коксового отдела, e-mail: [ko@ukhin.org.ua](mailto:ko@ukhin.org.ua)

*В статье проводится анализ процессов, протекающих при удлинении периода коксования и влияющих на оценку показателей эмиссии загрязняющих веществ. Этот анализ послужил основой для корректировки величины показателей эмиссии загрязняющих веществ основных цехов коксохимического производства. Показано, что при увеличении периода коксования снижаются удельные выбросы основных загрязняющих веществ.*

Ключевые слова: коксовая батарея, удлинённый период коксования, выбросы загрязняющих веществ, удельные выбросы.

\*\*\*\*\*

**П**оказатели эмиссии (удельные выбросы) загрязняющих веществ в атмосферу на единицу сырья или единицу произведенной продукции разрабатываются для предприятий, взятых на государственный учет в соответствии с Законодательством Украины.

Для коксовых батарей и другого оборудования коксохимического производства при номинальной работе оборудования разработаны «Показники емісії (питоми викиди) забруднюючих речовин в атмосферне повітря основних виробництв коксохімічних підприємств», согласованные Минприроды Украины [1].

Нестабильная работа многих коксохимических предприятий связана, главным образом, с несвоевременными поставками сырья, периодическим отсутствием возможности сбыта коксохимической продукции в связи со сложной экономической ситуацией, – прежде всего на заводах донбасского региона. В таких условиях пересмотр и корректировка показателей удельных выбросов загрязняющих веществ в атмосферу являются весьма актуальными.

При нестабильной работе коксовых батарей периоды коксования на многих КХП вместо 15-16 ч (проектных) удлиняются и составляют 20-30 ч и более. В отдельные интервалы времени периоды коксования могут достигать 16-18 ч, что практически приближается к номинальной нагрузке коксовых батарей. Однако опыт работы коксохимических заводов показывает, что периоды коксования могут достигать 30-40 ч.

Особенность работы коксовых батарей на удлинённых периодах коксования (в рамках рассматриваемого вопроса разработки показателей эмиссии) заключается, во первых, в перераспределении воздушных и газовых потоков в отопительной системе батареи. Это связано с тем, что первоначальная (проектная) регулировка батареи осуществлялась для периода коксования 15-16 ч. При удлинении периода происходит увеличение поступления воздуха в центральные вертикалы простенка при непропорционально большем снижении его поступления в крайние вертикалы. Для исправления этого эксплуатационники зачастую просто увеличивают (пропорционально) общее поступление воздуха в отопительную систему.

Таким образом, при работе коксовых батарей на удлинённых периодах коксования температура в вертикалах понижается, изменяются условия сжигания коксового газа (увеличивается коэффициент избытка воздуха), замедляются процессы коксования шихты. Все это влияет на показатели эмиссии (удельные выбросы) загрязняющих веществ от коксовых батарей.

Предыдущие исследования [2, 3], проведенные на коксохимических заводах Украины, выявили, что основная доля (в среднем 60-80 %) всего количества образующихся оксидов азота приходится на «термические» [4].

\* Автор для корреспонденции

Рассмотрим процесс горения отопительного коксового газа в отопительном простенке. Принимаем для расчета исходный состав отопительного коксового газа (% по объему):  $H_2 - 60,0$ ;  $CH_4 - 24,4$ ;  $CO - 6,2$ ;  $CO_2 -$

$2,1$ ;  $C_2H_4 - 2,2$ ;  $N_2 - 4,3$ ;  $O_2 - 0,8$ . Стехиометрический расчет горения отопительного коксового газа приведен в табл. 1.

Таблица 1

Стехиометрический расчет горения отопительного коксового газа

Компоненты отопительного коксового газа	Содержание в газе, %	Реакции горения	Требуется $O_2$ для горения	Переходит в продукты сгорания		
				$CO_2$	$H_2O$	$N_2$
$H_2$	60,0	$H_2 + 1/2O_2 = H_2O$	30		60,0	
$CH_4$	24,4	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	48,8	24,4	48,8	
$O_2$	0,8		-0,8			
$C_2H_4$	2,2	$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$	6,6	4,4	4,4	
$CO$	6,2	$CO + 1/2O_2 = CO_2$	3,1	6,2		
$CO_2$	2,1			2,1		
$N_2$	4,3					4,3
$N_2$ из воздуха						330,0
$H_2O$ из газа					2,4	
$H_2O$ из возд.					6,4	
Всего:	100,0		87,7	37,1	122,0	334,3

Для того, чтобы определить объем влажных продуктов горения, необходимо учесть влагосодержание коксового газа –  $0,0431 \text{ м}^3$  паров воды в  $\text{м}^3$  коксового газа (из расчета парциального давления паров воды при температуре газа  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и влагосодержания воздуха –  $0,00876 \text{ м}^3$  паров воды в  $\text{м}^3$  воздуха (исходя из парци-

ального давления паров воды при температуре окружающего воздуха  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $50 \%$ ) [5].

Данные стехиометрического расчета состава влажных продуктов горения при различном коэффициенте избытка воздуха приведены в табл. 2.

Таблица 2

Состав влажных продуктов горения при различных значениях коэффициента избытка воздуха  $\alpha$ , поступающего в отопительную систему

$\alpha$	Содержание компонентов в смеси, $\text{м}^3$				$\Sigma$	Содержание компонентов в смеси, %			
	$O_2$	$CO_2$	$H_2O$	$N_2$		$O_2$	$CO_2$	$H_2O$	$N_2$
1	0	37,1	130	330	497	0	7,5	26,1	66,4
1,2	17,5	37,1	130,7	396	581	3,0	6,4	22,5	68,1
1,3	26,3	37,1	131,1	429	623	4,2	6,0	21,0	68,8
1,4	35,1	37,1	131,4	462	666	5,3	5,6	19,7	69,4
1,5	43,8	37,1	131,8	495	708	6,3	5,2	18,6	69,9
1,6	52,6	37,1	132,2	528	750	7,1	4,9	17,6	70,4
1,7	61,4	37,1	132,5	561	792	7,8	4,7	16,7	70,8
1,8	70,2	37,1	132,9	594	834	8,4	4,4	15,9	71,3
1,9	78,9	37,1	133,3	627	876	9,0	4,2	15,2	71,6
2,0	87,7	37,1	133,6	660	918	9,6	4,0	14,5	71,9

В соответствии с концепцией образования термических оксидов азота [4] рассмотрим величину диссоциации [6] различных компонентов смеси продуктов горения. Как следует из табл. 3, образование оксидов азота в существенной мере зависит от максимальной темпе-

ратуры, достигаемой в факеле горения. Используем величину теоретической температуры горения (т.е. калориметрической температуры за вычетом тепла, затрачиваемого на диссоциацию продуктов горения)

для определения величины оксидов азота, образующихся по термическому механизму.

Для условий, когда воздух, поступающий в вертикал, подогрет до 1000 °С, и температура отходящих продуктов горения составляет 300 °С, используем рассчитанные значения теоретической температуры горения коксового газа из [7]. Чтобы определить расчетным путем теоретический ресурс образования оксидов азота по термическому механизму, воспользуемся следующей схемой расчета:

$$\text{NO}_{\text{теор}} = \frac{C_{\text{O}_2} \cdot \omega_{\text{NO}}}{100} \cdot 10^6, \quad (1)$$

частей на миллион (ppm)

где  $C_{\text{O}_2}$  – содержание кислорода в продуктах горения, %;  $\omega_{\text{NO}}$  – доля образующегося NO при рассчитанной теоретической температуре факела в соответствии с данными [6]; 100 – коэффициент пересчета с процентов на доли единицы;  $10^6$  – коэффициент для пересчета с доли единицы объема в миллионные доли (ppm).

Таблица 3

Доля исходных веществ, претерпевших превращение при химическом равновесии в газовой фазе для разных условий

Температура, °С	Вероятные превращения отдельных веществ							Образование $1/2\text{N}_2 + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}$
	$\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}$	$\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{O}$	$\text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{N}$	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH} + 1/2\text{H}_2$	$\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 1/2\text{O}_2$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	
927	$9,82 \cdot 10^{-8}$	$1,25 \cdot 10^{-8}$	$2,08 \cdot 10^{-10}$	$6,8 \cdot 10^{-9}$	$1,73 \cdot 10^{-9}$	$8,43 \cdot 10^{-9}$	0,542	$1,67 \cdot 10^{-4}$
1127	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-13}$	$7,35 \cdot 10^{-3}$	$2,69 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	0,584	$4,86 \cdot 10^{-4}$
1327	$2,71 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$	$3,32 \cdot 10^{-13}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$9,22 \cdot 10^{-4}$	0,618	$1,17 \cdot 10^{-3}$
1527	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$6,04 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-11}$	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$4,37 \cdot 10^{-3}$	0,648	$2,56 \cdot 10^{-3}$
1727	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$3,32 \cdot 10^{-4}$	$4,47 \cdot 10^{-10}$	$5,44 \cdot 10^{-3}$	$3,78 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$	0,674	$5,01 \cdot 10^{-3}$
1927	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$6,18 \cdot 10^{-9}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$4,15 \cdot 10^{-2}$	0,697	$9,12 \cdot 10^{-3}$
2127	$7,92 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$5,52 \cdot 10^{-8}$	$2,92 \cdot 10^{-2}$	$2,58 \cdot 10^{-2}$	$9,62 \cdot 10^{-2}$	0,718	0,0157
2327	$1,91 \cdot 10^{-1}$	$1,16 \cdot 10^{-1}$	$3,59 \cdot 10^{-7}$	$5,58 \cdot 10^{-2}$	$5,41 \cdot 10^{-2}$	0,176	0,737	0,0256

Для перевода объемной доли образовавшегося оксида азота в массовую в пересчете на  $\text{NO}_2$ , воспользуемся следующим уравнением:

$$\text{NO}_2 = \text{NO}_{\text{теор}} \cdot \alpha \cdot 2,05 \cdot \frac{21-5}{21}, \text{ мг/м}^3 \quad (2)$$

где  $\alpha$  – коэффициент избытка воздуха, поступающего для горения; 2,05 – коэффициент для перерасчета объ-

емной доли (ppm) в массовую концентрацию,  $\text{мг/м}^3$ ;  $\frac{21-5}{21}$  – пересчет значения концентрации  $\text{NO}_2$  для условий 5 %-го содержания кислорода в продуктах горения.

Рассчитанные значения образования оксидов азота по термическому механизму для разных температур и значений избытка воздуха приведены в табл. 4.

Таблица 4

Теоретически рассчитанные значения содержания оксидов азота в продуктах горения при снижении температуры факела вследствие увеличения избытка воздуха

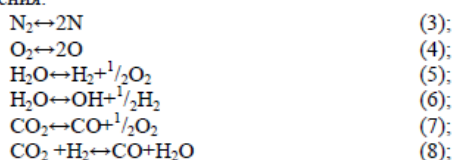
Коэффициент избытка воздуха, $\alpha$	Теоретическая температура факела $t_{\text{теор}}$ , °С	Доля исходных веществ претерпевших превращение $\text{O}_2$ и образование NO для условий горения ( $\alpha$ и $t_{\text{теор}}$ )	Расчетное значение содержания оксидов азота $\text{NO}_x$ в продуктах горения, $\text{мг/м}^3$ (при $\text{O}_2=5\%$ )
		$1/2\text{N}_2 + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{NO}$	
1	2720	0,014722	0
1,2	2552	0,012007	677
1,3	2468	0,010543	900
1,4	2384	0,009057	1041
1,5	2300	0,007581	1097
1,6	2216	0,006144	1074
1,7	2132	0,004771	979
1,8	2048	0,003484	822
1,9	1964	0,002301	613
2,0	1880	0,001237	367

Анализ полученных расчетных значений свидетельствует о том, что максимум образования оксидов азота

по термическому механизму соответствует интервалу значений коэффициента избытка воздуха 1,4-1,6.

Следует иметь в виду, что данные табл. 4 являются лишь качественной иллюстрацией направленности процессов, идущих в отопительной системе коксовых печей (в момент, когда горение отопительного коксового газа завершено и в газовой смеси присутствуют только продукты горения). Взятые за основу данные из [6] и приведенные в табл. 3 получены расчетным путем на основании спектроскопического анализа. При этом предполагается, что в начальном состоянии в системе имелись только исходные вещества (в количествах, соответствующих стехиометрическим соотношениям).

В действительности, в вертикалах коксовой батареи мы имеем дело с многокомпонентной системой, характеризующейся достаточно сложным взаимодействием веществ друг с другом. Например, рассмотрим набор вероятных реакций, которые протекают после сгорания отопительного газа (т.е. вторичных реакций, происходящих в объеме вертикала) и образующихся продуктов горения.



Как видно из приведенных уравнений (5) и (7), существует вероятность появления в объеме вертикала молекулярного кислорода в результате реакций диссоциации воды и диоксида углерода. Также существует вероятность образования CO при диссоциации CO<sub>2</sub> (7) и по уравнению (8), причем степень превращения по рассматриваемой реакции для условий горения в вертикале составляет более 0,5. Другими словами, оксид углерода CO может образоваться в вертикале не только при неполном сгорании компонентов отопительного газа, либо при большом количестве прососов в отопительную систему. Данное уравнение (8) наводит на вывод о том, что появление CO в продуктах горения отопительного коксового газа возможно и при коэффициенте избытка воздуха больше единицы, когда происходит полное сгорание отопительного газа, а в последствии конверсия CO<sub>2</sub> с образованием CO. Источником водорода для конверсии CO<sub>2</sub> при этом является реакция термической диссоциации водяных паров (5) и (6). Этим, по нашему мнению, объясняется наличие CO в продуктах горения из дымовых труб на батареях, находящихся в удовлетворительном техническом состоянии, где нет значительных разрушений кладки огнеупоров, а значит, и большого количества прососов.

Таблица 6

Показатели эмиссии (удельные выбросы) загрязняющих веществ из дымовых труб коксовых батарей (среднеотраслевые)

Наименование загрязняющего вещества	Периоды коксования, ч	Срок эксплуатации коксовых печей, лет	Показатели эмиссии, г/м <sup>3</sup> коксового газа
Оксид углерода	20-24	до 20 > 20	1,6-2,0 2,2-3,1
	> 24	до 20 > 20	1,5-2,0 2,2-2,8
Оксиды азота (в пересчете на диоксид азота)	20 -24	до 20 > 20	1,9-2,0 2,1-2,6
	> 24	до 20 > 20	1,7-2,0 2,0-2,5
Вещества в виде суспендир. твердых частиц	20 -24	до 20 > 20	0,27-0,35 0,35-0,4
	> 24	до 20 > 20	0,25-0,3 0,28-0,4
Бенз/а/пирен	20 -24	до 20 > 20	5,0×10 <sup>-6</sup> 5,0×10 <sup>-6</sup>
	> 24	до 20 > 20	5,0×10 <sup>-6</sup> 5,0×10 <sup>-6</sup>

Таким образом, в рассматриваемой системе уравнений с кислородом одновременно взаимодействует несколько веществ. В частности H<sub>2</sub>, CO и  $\frac{1}{2}\text{N}_2$  конкурируют за вероятность взаимодействия с атомарным кислородом  $\frac{1}{2}\text{O}_2$ . Поскольку фактические значения NO всегда ниже рассчитанных по приведенным уравнени-

ям, в рассматриваемой системе равновесие не достигается. Поэтому, на основании практических данных, предлагаем полученные значения расчетных значений оксидов азота NO<sub>x</sub> делить на 3.

В реальности максимальные значения температуры факела горения в отопительном вертикале практически



недостижимы, поскольку часть тепла неизбежно поглощается коксующей загрузкой. При этом наблюдается общее снижение температур в вертикале и требуется увеличение количества подаваемого воздуха на обогрев, что необходимо для компенсации перераспределения давлений в отопительной системе при удлинении периода коксования.

Замеры выбросов загрязняющих веществ из дымовых труб свидетельствуют о снижении уровня выбросов при удлинении периода коксования.

В настоящее время сотрудниками ГП «УХИН» при корректировке и согласовании отраслевой инструкции показателей эмиссии (удельных выбросов) загрязняющих веществ от основных цехов коксохимического производства, скорректированные величины показателей эмиссии на удлинённых периодах коксования поданы как дополнение к инструкции и в соответствующем порядке будут переданы на согласование в Минприроды Украины.

Среднеотраслевые показатели эмиссии (удельные выбросы) для дымовых труб коксовых батарей представлены в табл. 6.

#### Выводы

При работе коксовых батарей на удлинённых периодах коксования происходит закономерное снижение уровня выбросов загрязняющих веществ в окружающую среду, что необходимо учитывать при разработке показателей эмиссии. С другой стороны, удлинение периодов коксования может быть паллиативным инструментом, позволяющим обеспечить приемлемый уровень выбросов вредных веществ на период до осуществления технического перевооружения печного фонда.

Скорректированные величины показателей эмиссии на удлинённых периодах коксования более точно отражают уровень выбросов загрязняющих веществ из дымовых труб коксовых батарей.

#### Библиографический список

1. Отраслевая инструкция «Показатели эмиссии (удельные выбросы) загрязняющих веществ в атмосферный воздух основного производства коксохимических предприятий» – Харьков, 2012.

2. Фидчунов А.Л. О влиянии технологических параметров коксования на образование оксидов азота в отопительной системе коксовой батареи / А.Л. Фидчунов // Кокс и химия – № 8. – 2015. – С. 13-18.

3. Фидчунов А.Л. К вопросу об образовании оксидов азота при производстве кокса / А.Л. Фидчунов // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – 2011. – № 2. – С. 68-73.

4. Зельдович Б.Я. Окисление азота при горении / Б.Я. Зельдович, П.Я. Садовников, Д.А. Франк-Каменецкий. – Москва: Наука, 1966. – 320 с.

5. ДСТУ 4370:2011. Зведена методика нормування ресурсів утворення та витрат коксового газу на коксохімічних підприємствах України. – К: Держстоживстандарт, 2002. – 96 с.

6. Справочник химика Т.3 [Под ред. Б.П. Никольского]. – Москва: Химия, 1964. – 1008 с.

7. Мейксон Л.В. Производство кокса / Л.В. Мейксон, С.А. Шварц. – Харьков: Металлургиздат, 1955. – 394 с.

Статья поступила в редакцию 21.01.2017

#### DEVELOPMENT OF INDICATORS OF EMISSION (SPECIFIC EMISSIONS) OF POLLUTANTS WITH THE ACCOUNT OF COKE BATTERIES WORKING ON THE LONG-TERM COKING PERIODS

© Borisenko A.L., PhD in technical sciences, Malysh A.S., PhD in technical sciences, Fidchunov A.L., PhD in technical sciences, Shulga I.V., PhD in technical sciences (SE «UKHIN»)

*The article provides the analysis of the processes occurring during the lengthening of the coking periods and how it influence on the estimation of parameters of the pollutants emission in the atmosphere. This analysis served as the basis for adjusting of the value of the indicators air pollution emissions of the main shops of coke-chemical production. It is shown that the increase of the coking process reduced the specific emissions of main pollutants.*

Keywords: coke battery, long-term coking period, pollutants emission, specific emissions.