

Л.Б. Павлович, Н.А. Шалаева

Сибирский государственный индустриальный университет

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВЫБРОСОВ ВОЗДУШНИКОВ
КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Коксохимические предприятия (КХП) России отличаются неблагоприятной экологической обстановкой, удельные выбросы в атмосферу составляют от 3 до 15 кг/т произведенного кокса [1]. Газообразные выбросы коксохимии отличаются запыленностью, значительными объемами отходящих газов, многочисленностью источников, многообразием состава загрязняющих веществ, наличием полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), в том числе канцерогенных веществ (в частности, бенз[а]пирена). Ранее считалось, что в коксохимической отрасли целесообразно очищать только выбросы пекового парка и установок окисления пека, но не выбросы воздушников емкостного оборудования смолоперерабатывающих цехов (СПЦ) и цехов химулавливания (ЦХУ). В настоящее время разработан ряд технологий каталитической и термической очистки выбросов производства пека [2 – 5]. Для оценки степени опасности производства все чаще используется расчет экологических рисков – прогнозируемый ущерб экосистеме в результате наступления события, влекущего за собой негативное воздействие источника экоопасности.

Анализ экологического риска выбросов воздушников емкостного оборудования СПЦ без учета выбросов установки окисления пека показал, что экологический риск составляет 0,9998 при установленном приемлемом уровне для неканцерогенных веществ 0,02. Допустимый уровень превышает в 49,9 раз. Канцерогенный риск составляет 0,963, что превышает допустимый уровень в 963 раза. По ЦХУ канцерогенный риск превышает допустимый уровень в 2,28 раза [6, 7]. Таким образом, наглядно показана необходимость обезвреживания выбросов воздушников емкостного оборудования СПЦ и ЦХУ. Эта проблема является актуальной задачей.

Существует три пути решения проблемы обезвреживания выбросов емкостного оборудования СПЦ: сбор выбросов в коллекторную систему с подачей в линию прямого коксового газа [8 – 11], термическое дожигание, каталитическое дожигание [12, 13]. Наиболее про-

стой и доступный способ обезвреживания выбросов коксохимического производства – это подача их в линию прямого коксового газа для очистки в цехах улавливания (на 50 %) и дальнейшего сжигание в коксовых цехах, доменном или прокатном производствах для использования их в смеси с коксовым газом как топлива. Однако таким образом канцерогенные вещества (бенз[а]пирен и другие ПАУ) распространяются на весь металлургический комбинат; увеличиваются выбросы канцерогенных веществ от других производств.

Удалить канцерогенные вещества, в частности, бенз[а]пирен, термическим окислением при температурах 600 – 1200 °С не представляется возможным. Наличие бенз[а]пирена отмечается в продуктах сгорания даже природного газа. Установлено, что для уничтожения бенз[а]пирена необходима температура порядка 1500 – 1700 °С [12], что требует дополнительного расхода топлива в специальных топочных устройствах. Недостатком термического обезвреживания отходящих газов является также повышенное образование оксидов азота из O_2 и N_2 в процессе горения топлива.

Для обезвреживания выбросов, содержащих органические соединения, наиболее рациональным является метод каталитического окисления, которое протекает при сравнительно низких (300 – 550 °С) температурах. Этот метод более экономичный, чем термическое сжигание. При этом возможно эффективно проводить процесс при малых концентрациях удаляемых примесей и достигать высокой (98 – 100 %) степени обезвреживания. Процесс осуществляется по непрерывной схеме, обеспечивает стабильную очистку в течение длительного времени и может быть полностью автоматизирован [13 – 15].

С целью предотвращения выбросов ПАУ, в том числе бенз[а]пирена, в атмосферу в СибГИУ разработаны технологии высокотемпературной каталитической очистки выбросов ряда цехов КХП АО «ЕВРАЗ ЗСМК»: смолоперерабатывающего, пекового парка (ПП) СПЦ, отделения кристаллизации нафталиновой фракции (ОКНФ) СПЦ, цеха химулавливания, цеха

фталевого ангидрида (ЦФА), установки сухого тушения кокса (УСТК) в стационарном и кипящем слое катализатора, отделения дистилляции смолы (ОДС), выбросов воздушников, склада смолы и склада масел цеха переработки каменноугольной смолы ЦХУ. В этих проектах использованы доступные в металлургическом производстве шлаковые катализаторы [14, 17, 18].

Цель настоящей работы – разработать технологию термokatалитической очистки выбросов воздушников емкостного оборудования цехов улавливания и переработки химических продуктов коксования.

Для каталитической очистки выбросов воздушников емкостного оборудования взяты источники выбросов с наиболее высоким экологическим риском: отделения СПЦ (склад смолы, склад масел, дистилляции, пековый парк) и отделения очистки коксового газа ЦХУ. Выбросы установки окисления пека без очистки подаются в трубопровод прямого коксового газа.

Предлагается следующая схема. Для сбора выбросов и их транспортировки до установки каталитической очистки устанавливается коллекторная система (КС). Емкости и технологические узлы подключаются к КС подгруппами. Подгруппа состоит из емкостей, хранящих одинаковые продукты. Воздушники всех аппаратов «заглушаются» от соединения с атмосферой. Каждая подгруппа аппаратов объединяется общим (уравнительным) коллектором для выравнивания давлений внутри аппаратов. Подгруппа аппаратов сборным коллектором объединяется в группу. Выделенные группы соответствуют отделениям цеха [10, 11, 15].

В связи с низким экологическим риском от выбросов емкостного оборудования отделения переработки нафталиновой фракции предлагается не подвергать их каталитической очистке. На хранилище нафталина установить обогреваемые воздушники длиной порядка 15 м. На каталитическую очистку направить вентиляционные выбросы ОКНФ (взамен дутьевого воздуха) на горелки контактного аппарата и непосредственно в контактный аппарат в зону катализатора для поддержания коэффициента расхода воздуха $\alpha = 5 \div 6$, что необходимо для глубокого окисления бенз[а]пирена [3].

Движущей силой при перемещении парогазовых выбросов воздушников по КС является разрежение, создаваемое дымососами установки каталитической очистки. Разрежение в центральном коллекторе с учетом потерь на всех участках трубопроводов составит примерно $-2,45 \div -2,94$ кПа. К каждой работающей под

давлением подгруппе аппаратов необходимо подводить технический азот для компенсации недостатка собственных паров продуктов в емкости. Состав паровых выбросов воздушников определяется составом и температурой жидкости, над которой собираются пары, то есть составом жидкости в емкости. Химические продукты коксования (каменноугольная смола, фракции смолы, пека и другие) содержат до 100 компонентов и все они могут присутствовать в выбросах воздушников емкостного оборудования. Однако нет реальной возможности определить содержание всех этих компонентов. В бланках инвентаризации заводов в выбросах воздушников указывается не более десятка наименований компонентов выбросов. Валовые выбросы вредных веществ в атмосферу химических цехов КХП занижены в восемь раз.

Технологический процесс каталитической очистки разработан по расчетному количеству выбросов с каждой единицы оборудования АО «ЕВРАЗ ЗСМК», что позволяет полностью охватить весь объем выбросов каждого компонента, каждой единицы оборудования и при расчете материальных и тепловых балансов более точно учесть нагрузку на катализатор. Расчеты количеств парогазовоздушных выбросов выполнены по методике ВУХИНа при следующих допущениях: пары углеводородов рассматривали как идеальный газ; расчеты вели на номинальную производительность агрегатов, максимально возможное часовое количество выбросов и максимальное содержание в них каждого из компонентов; при отсутствии в технической литературе исходных данных по парциальным давлениям отдельных компонентов для расчета принимали данные ближайшего аналога рассматриваемого соединения [16]. Суммарное количество подвергаемых каталитической очистке парогазовых выбросов подключенных к КС воздушников отделений СПЦ и ЦХУ представлено в таблице 1.

Принципиальная технологическая схема установки высокотемпературной каталитической очистки отходящих газов СПЦ представлена на рисунке.

Установка включает в себя следующее оборудование: каталитический реактор 1 конструкции НПО «Энергосталь» с топочным устройством 2 и встроенным рекуператором; экономайзер 3; два дымососа 4; два вентилятора 5; огнепреградитель 6; газоходы, трубопроводы, арматуру, систему КИПиА, электрооборудование; дымовую трубу 7. Собранные в коллекторную систему контактные газы с температурой $70 - 90$ °С по обогреваемому трубопроводу (температура на стенках трубопровода должна быть не менее 150 °С)

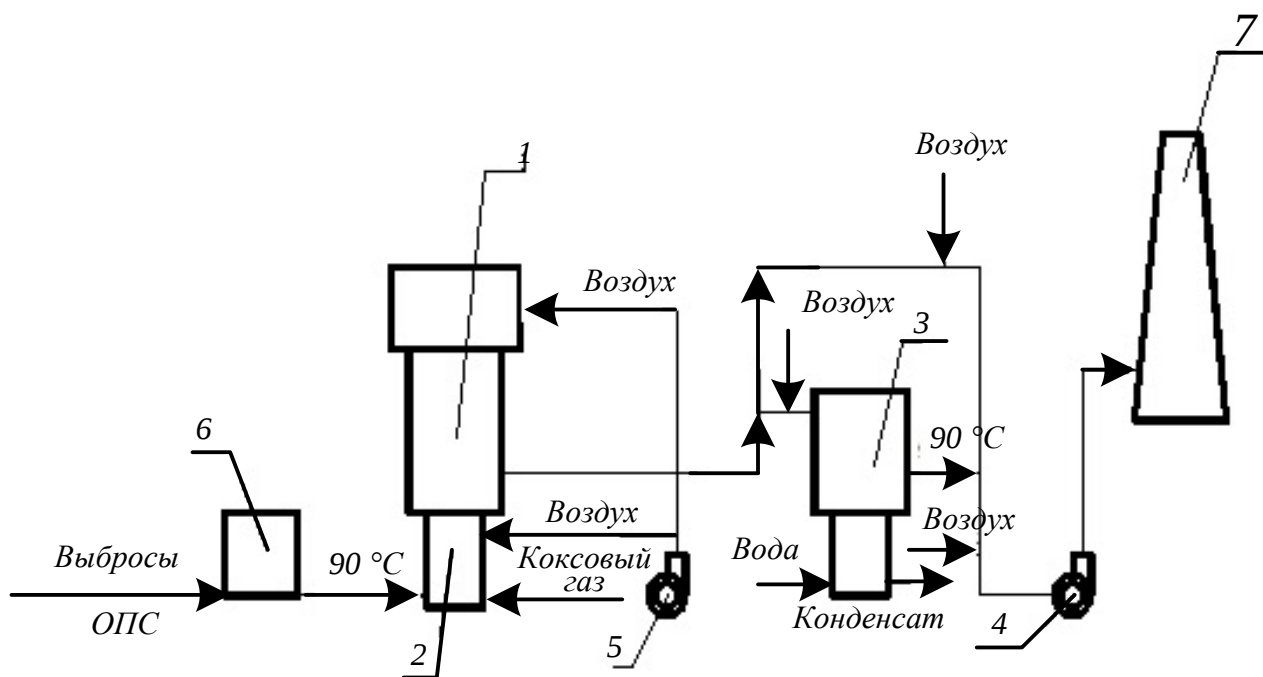
**Суммарное количество парогазовых выбросов подключенных к КС
воздушников отделений СПЦ и ЦХУ**

Наименование выбросов	Количество выбросов, г/ч	
	до очистки	после очистки
Аммиак	35223,400	704,468
Водород цианистый	1151,400	23,028
Сероводород	10108,000	202,160
Бензол	33540,200	670,804
Толуол	1860,100	37,202
Ксилолы	2372,600	47,452
Нафталин	41986,900	839,738
1-метилнафталин	853,900	17,078
2-метилнафталин	1537,900	30,758
Фенол	2199,100	43,982
Крезолы	927,400	18,548
Ксиленолы	2362,500	47,250
Пиридин	992,300	19,846
Хинолин	1294,900	25,898
Аценафтен	4118,300	82,366
Антрацен	377,600	7,552
Карбазол	424,200	8,484
Фенантрен	2947,800	58,956
Вода	187160,500	3743,210
Производные бензола	4805,600	96,112
Сернистые	86,800	1,736
Бенз[а]пирен	2,600	0,052
Флуорантен	19,000	0,380
Пирен	1,400	0,028
Дифенил	8,000	0,160
Хризен	0	0
Итого:	336362,400	6727,248

поступают с помощью вентилятора в термокаталитический реактор, снабженный топочным устройством, где органические вещества подвергаются глубокому каталитическому окислению в слое катализатора. При окислении температура газов в реакторе поддерживается на уровне 500 – 550 °С при дополнительной подаче воздуха. Для полного окисления ПАУ и бенз[а]пирена рекомендуется коэффициент расхода воздуха

$\alpha = 5 \div 6$ [3], для чего взамен воздуха предлагается подача вентиляционных выбросов ОКНФ. Для нагрева очищаемого газа используется коксовый газ, поступающий в циклонную топку 2, температура в которой составляет 700 °С. После термока-

талитического реактора и охлаждения во встроенном рекуператоре очищенные контактные газы с температурой 380 °С по трубопроводу поступают в экономайзер 3, где отдают тепло технической воде и охлаждаются до 200 °С. Из экономайзера очищенные газы с температурой 90 °С удаляются дымососом и выбрасываются через дымовую трубу в атмосферу. Предусмотрен подсос вентиляционных выбросов до дымососа 4. Подача вентиляционных выбросов на горение топливного газа осуществляется дутьевым вентилятором 5. Для случая повышения температуры на выходе из контактного аппарата предусмотрен дополнительный подсос вентиляционных выбросов до экономайзера.



Принципиальная технологическая схема установки высокотемпературной каталитической очистки отходящих газов воздушников цехов улавливания и переработки химических продуктов коксования:

- 1 – термокаталитический реактор; 2 – циклонная топка;
3 – экономайзер; 4 – дымосос; 5 – вентилятор;
6 – огнепреградитель; 7 – дымовая труба

Для высокотемпературной каталитической очистки отходящих газов воздушников коксохимического производства предлагается использовать термокаталитический реактор НПО «Энергосталь» с пятью корзинами катализатора [19]. Реактор содержит размещенную по его оси центральную трубу, в нижней части которой находится циклонная топка, снабженная патрубком для входа газов. Средняя часть центральной трубы через отверстия сообщается с межтрубным пространством теплообменника и имеет регулирующее устройство. Корзина с катализатором может подвергаться воздействию температур (до 600 °C), поэтому она выполняется из жаростойкой нержавеющей стали. Корпус аппарата и печи, трубопровод от печи до контактного аппарата футерован огне-

упорным кирпичом. Степень очистки от органических веществ составит 98 % при объемной скорости 3 тыс.ч⁻¹, объеме загрузки шлакового катализатора в одну корзину 1,5 м³, гидравлическом сопротивлении слоя катализатора высотой 150 мм при 20 °C – 461 Па, при 500 – 550 °C – 1,13 кПа (линейная скорость 0,54 м/с).

С целью снижения расхода материальных и энергетических ресурсов при очистке выбросов для глубокого окисления полициклических ароматических углеводородов, в том числе смолистых канцерогенных веществ (бенз[а]пирена), разработаны катализаторы на основе металлургических шлаков. Такие катализаторы могут быть изготовлены на каждом металлургическом комбинате, где предполагается строительство установки каталитической очистки [15, 20, 21]. В качестве катализаторов глубокого окисления могут быть использованы рядовые шлаки (мартеновский, конвертерный); передельные (конвертерный, ванадиевый, малофосфористый, марганцевый). Характеристика рекомендуемого медно-кобальтового катализатора на базе рядового конвертерного шлака представлена в таблице 2.

Характеристика медно-кобальтового катализатора на базе рядового конвертерного шлака

Показатель	Значение показателя
Носитель катализатора	Рядовой конвертерный шлак АО «ЕВРАЗ ЗСМК»
Внешний вид	Частицы неправильной формы, серые или черные, матовые
Размер частиц, мм	3 – 5
Насыпная плотность, г/см ³	1,7 – 1,9
Механическая прочность на раздавливание одной частицы, кг	не менее 30
Массовая доля, % кобальт медь	не менее 3,4, не менее 2,6
Каталитическая активность, %	не менее 98

Конвертерный рядовой отвальный шлак – носитель медно-кобальтового катализатора – это отходы производства, что делает катализатор дешевым и доступным. При невысоком содержании каталитически активных компонентов 6 % по массе меди и кобальта имеет высокую каталитическую активность – степень окисления полициклических ароматических углеводородов составляет 98 %.

Рассматриваемая технология разработана с учетом всех последних технических достижений в коксохимической отрасли: коллекторных систем сбора и транспортировки выбросов емкостного оборудования; теоретических расчетов всех потенциальных выбросов с учетом подачи в прямой коксовый газ выбросов установки окисления пека; очистки вентиляционных выбросов ОКНФ с подачей их в контактный аппарат и топку установки окисления каталитической очистки с использованием современной конструкции контактного аппарата НПО «Энергосталь»; использования дешевых, доступных, механически прочных, термически стойких катализаторов на базе металлургических шлаков.

Выводы. Разработана технология термокаталитической очистки выбросов воздушников емкостного оборудования цехов улавливания и переработки химических продуктов коксования (смолоперерабатывающего и химулавливания) на совместной каталитической установке на активированных шлаковых катализаторах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сухоруков В.И. Научные основы совершенствования техники и технологии производства кокса. – Екатеринбург: ВУХИН, 1999. – 393 с.
2. Павлович Л.Б., Титова О.О. Экологические проблемы металлургического производства: учеб. пособие. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2015. – 211 с.
3. Бородин В.И., Привалов В.Е., Степаненко А.А. и др. Каталитическое обезвреживание канцерогенсодержащих выбросов пекоподготовки смолоперерабатывающего цеха и пекококсовых производств // Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования. 1979. № 8. С. 52 – 55.
4. Ляпкин А.А., Патрушев А.Н., Андрейков Е.И. и др. Каталитическое обезвреживание отработанного воздуха пекоподготовки // Кокс и химия. 1980. № 5. С. 41 – 44.
5. Павлович Л.Б., Патрушев А.Н., Андрейков Е.И. и др. Обезвреживание воздушных выбросов пекового отделения смолоперерабатывающего цеха // Кокс и химия. 1997. № 4. С. 39 – 41.
6. Павлович Л.Б., Медведская Е.В., Осокина А.А. Оценка экологического риска от производственной деятельности коксохимического производства // Кокс и химия. 2013. № 5. С. 33 – 40.
7. Павлович Л.Б., Осокина А.А., Суржиков Д.В., Лупенко В.Г. Снижение давления на окружающую среду на базе расчетов экологического риска // Кокс и химия. 2016. № 9. С. 40 – 49.
8. Стефаненко В.Т., Хусанов И.С., Зайденберг М.А. и др. Сокращение выбросов из химических цехов // Кокс и химия. 1995. № 12. С. 31 – 33.
9. Грабко В.В. Снижение вредных выбросов из химических источников // Кокс и химия. 1995. № 7. С. 43 – 47.

10. Куркин В.В., Добрынин В.В., Зимин Э.М. Утилизация вредных выбросов смолоперерабатывающей установки // Кокс и химия. 2001. № 11. С. 36 – 38.
11. Шашков О.А. Коллекторная система сбора паров цеха переработки химических продуктов коксования // Кокс и химия. 2006. № 12. С. 28, 29.
12. Абасеев В.Н. Термические и каталитическое обезвреживание отходящих газов, содержащих 3,4-бенз(а)пирен // Химическая промышленность. 1973. № 1. С. 25, 26.
13. Носков А.С. Каталитические методы для решения экологических проблем. – В кн.: Труды регионального научно-практического семинара «Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности». – Казань, 2002. – 142 с.
14. Павлович Л.Б., Протопопов Е.В., Коротков С.Г. Каталитические процессы очистки выбросов металлургического производства: Учеб. пособие. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2008. – 169 с.
15. Павлович Л.Б., Павлович С.И. Катализаторы и каталитические процессы глубокого окисления на основе металлургических шлаков. – Новосибирск: изд. СО РАН, 2014. – 268 с.
16. Павлович Л.Б., Васильева Т.В., Лупенко В.Г. Коллекторная система сбора и утилизации паровоздушных выбросов смолоперерабатывающего цеха // Вестник горно-металлургической секции Российской академии наук. 2011. Вып. 27. С. 207 – 212.
17. Медведская О.О., Павлович Л.Б. Технология обезвреживания газообразных и использования твердых отходов металлургического производства. – В кн.: Сб. докладов Третьей международной научно-практической конференции «Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе». – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2010. С. 226 – 236.
18. Медведская О.О., Павлович Л.Б. Энергосберегающие технологии очистки выбросов от полициклических ароматических углеводородов. – В кн.: Сб. докладов XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск, 2011. С. 223 – 225.
19. А.с. 1486702 СССР / Дунаев А.В., Бородин В.И., Серебрянова В.В. и др. Термокаталитический реактор для очистки газовых выбросов. Заявл. 1989; Оpubл. бюллетень изобретений № 22.
20. Медведская О.О., Павлович Л.Б. Исследование каталитической активности рядовых отвальных шлаков черной металлургии // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 6. С. 11 – 15.
21. Медведская О.О., Павлович Л.Б. Исследование каталитических свойств ферросплавных шлаков // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 10. С. 3 – 7.

© 2017 г. Л.Б. Павлович,
Н.А. Шалаева

Поступила 18 апреля 2017 г.