

УДК: 662.741

Фидчунов А. Л.

Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН), г. Харьков

СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ АЗОТА ИЗ ДЫМОВЫХ ТРУБ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КОКСА

Установлены соотношения по динамике образования термических, топливных и быстрых оксидов азота в отопительной системе коксовых печей в течение периода коксования. Предложен комплекс мероприятий обеспечивающих снижение уровня выбросов NO_x дымовыми трубами коксовых батарей. Проведена экологическая оценка эффективности этих мероприятий.

Ключевые слова: термические, топливные, быстрые оксиды азота, период коксования, коксовая батарея.

Встановлені співвідношення по динаміці утворення термічних, паливних і швидких оксидів азоту в опалювальній системі коксових печей протягом періоду коксування. Запропонований комплекс заходів що забезпечують зниження рівня викидів NO_x димарями коксових батарей. Проведена екологічна оцінка ефективності цих заходів.

Ключові слова: термічні, паливні, швидкі оксиди азоту, період коксування, коксова батарея.

Выбор оптимального решения задачи снижения выбросов оксидов азота из дымовых труб коксовых батарей должен основываться на установленных соотношениях между разными видами оксидов азота, образующимися в отопительной системе в течение периода коксования.

Оценка доли быстрых оксидов азота базировалась на известном положении, что образование этих оксидов наблюдается только в пламенах углеводородов вида C_mH_n и для продуктов сгорания природного газа, практически полностью состоящего из указанных углеводородов, составляет $\sim 100 \text{ мг/м}^3$ и не зависит о температуры и коэффициента избытка воздуха [1, 2]. Поскольку массовая доля углеводородов вида C_mH_n , ответственных за образование быстрых оксидов азота, в отопительном коксовом газе составляет порядка 65 %, содержание этих оксидов азота в продуктах сгорания коксового газа принимается равным 70 мг/м^3 . Используя данные [3], проведена оценка ресурса разных видов оксидов азота (таблица 1) в продуктах сгорания из массовых простенков.

Таблица 1

Оценка ресурса разных видов оксидов азота в продуктах сгорания из массовых простенков

Вид оксидов азота	Доля каждого вида оксидов азота (%) в общем их количестве на этапах			
	Этап 1	Этап 2	Этап 3	Среднее за период коксования
Термические	37/43 ¹	37/50	63/68	46/55
Топливные	54/45	50/33	25/16	42/29
Быстрые	9/12	13/17	12/16	12/16

Анализ данных [3] и результатов таблицы 1 позволяет выделить три этапа во время коксования, отличающиеся количеством разных видов оксидов азота.

¹ Числитель – простенок с неудовлетворительной герметичностью кладки греющих стенок. Знаменатель – простенок с хорошей герметичностью кладки греющих стенок.

Этап 1. В первые полчаса, после загрузки камер коксующей шихтой наблюдается очень быстрый рост образования оксидов азота до максимального их уровня (за счет топливных) и последующее (менее быстрое) их уменьшение к концу этапа (2–3 час). Доля топливных оксидов азота приближается к доле термических и при недостаточной герметичности кладки может достигнуть ~ 50 % от общего их количества.

Этап 2. 3–14 часы этапа 2 характеризуются практически постоянным ресурсом в продуктах сгорания топливных и быстрых и незначительным увеличением ресурса термических оксидов азота.

Этап 3. В оставшееся время периода коксования наблюдается рост общего содержания оксидов азота, определяемый увеличением содержания термических оксидов азота. Содержание топливных оксидов азота на этом этапе минимально и к концу периода коксования уменьшается до нуля.

Таким образом, в течение периода коксования происходит увеличение доли термических и снижение доли топливных оксидов азота. Содержание в продуктах сгорания «быстрых» NO_x остаётся практически постоянным в течение процесса коксования.

В массовых простенках на образование оксидов азота оказывают влияние две примыкающие к простенку камеры коксования, загрузка шихты в которые осуществляется поочередно с интервалом примерно равным половине периода коксования. Поэтому в массовых простенках с таким же интервалом будут наблюдаться периоды пикового увеличения образования оксидов азота за счет топливных NO_x , обусловленные прососами из свежезагруженной камеры. Ресурс топливных оксидов азота будет обеспечиваться суммой прососов неочищенного коксового газа из двух камер коксования.

Установленные соотношения между количествами разных видов оксидов азота, образующихся в отопительной системе в течение периода коксования, позволили предложить следующие рекомендации снижающие выбросы NO_x дымовыми трубами коксовых батарей. Следует учитывать, что возможности регулирования батареи и герметичность кладки греющих стенок ухудшаются с увеличением срока эксплуатации. Поэтому оценку влияния этих приемов на снижение выбросов оксидов азота целесообразно проводить отдельно для батарей со сроком эксплуатации до 5; 5–15 и больше 15 лет. Ориентировочные значения величины прососов в отопительную систему для этих групп батарей составляет (при расчете по отопительному коксовому газу) 2–3, 6–8 и 8–12 %, соответственно. Также для этих групп батарей имеет место тенденция увеличения рабочих значений коэффициента избытка воздуха подаваемого на обогрев от $\alpha \sim 1,35$ –1,45 до 1,6–1,7.

В настоящее время природоохранное законодательство Украины предусматривает концентрацию оксидов азота в сбросе на дымовую трубу не более 750 мг/м^3 при 5 % содержании кислорода, с 2015 г содержание оксидов азота на выходе из дымовой трубы должно быть $\leq 500 \text{ мг/м}^3$ [4].

Возможности снижения выбросов оксидов азота из дымовых труб при производстве кокса показаны на графике.

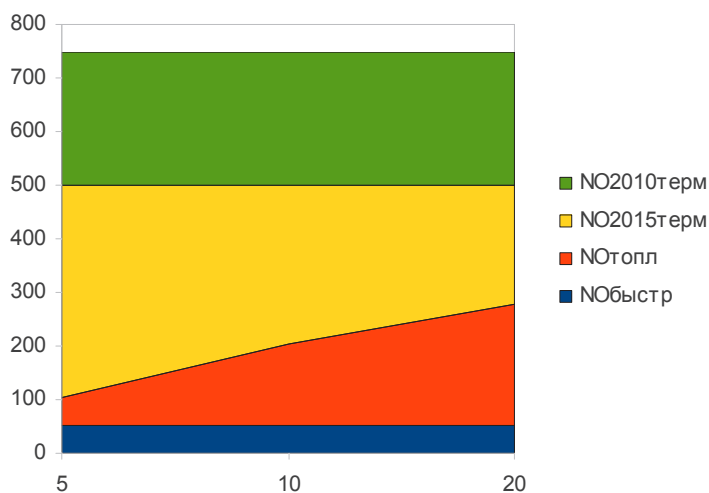


Рис. 1. Количество разных видов оксидов азота в зависимости от времени (лет) эксплуатации батареи.

Поскольку со временем эксплуатации (ось X) происходит изношенность кладки, что неизбежно ухудшает герметичность греющих стен и увеличивает величину прососов сырого коксового газа (рост доли топливных NO). Снижение образующихся оксидов азота может быть обеспечено, главным образом, за счет термических оксидов азота путем снижения температур в отопительных каналах коксовых батарей.

На новых коксовых батареях уровень выбросов оксидов азота происходит, в основном, за счет образования термических NO_x . На рис. 2 показано количество образующихся оксидов азота (ось Y) по термическому механизму в зависимости от температуры в вертикалах (ось X), а также при разном избытке воздуха, подаваемого для сжигания отопительного коксового газа.

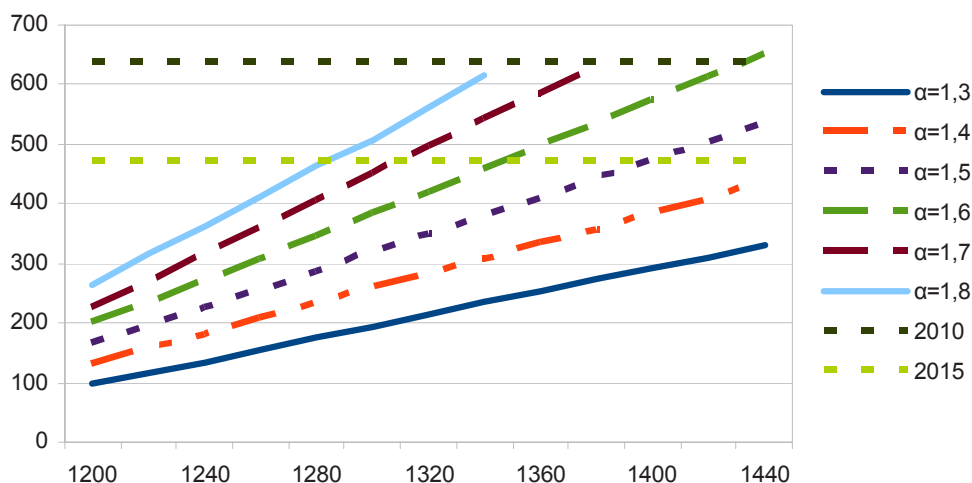


Рис. 2. количество образующихся оксидов азота по осям (Y, X)

Анализ рисунка 2 позволяет констатировать факт, что с 2015 г для обеспечения допустимого уровня выбросов оксидов азота, при работе батареи с температурой в обогревательном простенке 1440 °C коэффициент избытка воздуха α не должен превышать 1,5. В случае неудовлетворительной герметичности кладки греющих стен (более 2-3 % прососов сырого коксового газа) следует снижать температуры обогрева, что неизбежно приведет к снижению производства кокса.

Перечень основных рекомендаций, по снижению выбросов NO_x из дымовых труб коксовых батарей следующий.

1. Поочередная эвакуация летучих продуктов из камер коксования в два газосборника. Для уменьшения образования топливных оксидов азота на батареях с двумя газосборниками эвакуация летучих продуктов на первом этапе (30–70 % времени² от начала коксования) осуществляется в газосборник «низкого» (0–50 Па) давления. Увеличенный на 100–150 Па перепад давления между камерой и газосборником инициирует эвакуацию летучих продуктов коксования и уменьшает их давление в камере коксования, что, в итоге приводит к уменьшению количества прососов в отопительную систему сырого коксового газа и, соответственно, уменьшению количества топливных оксидов азота. На втором этапе (оставшееся время коксования) эвакуация летучих продуктов осуществляется в газосборник «высокого» (регламентного [5]) давления, для обеспечения положительного давления в камере в конце периода коксования.

При эвакуации летучих продуктов в газосборник низкого давления в первые две трети периода коксования ($\tau_1 = 0,67$) содержание оксидов азота в продуктах сгорания на батарее с неудовлетворительной герметичностью кладки греющих стен должно уменьшиться на 9,4, а при хорошей герметичности кладки – на 6,5 %.

² Критерием окончания первого этапа является уменьшение давления в камерах на уровне пода до 3 мм вод.ст. Контрольными являются камеры, расположенные под отводом прямого газа из газосборника [5].

2. Горячие ремонты кладки простенков.

На батареях основное количество прососов происходит за счет камер, величина прососов из которых превышает среднебатареиную в 2 – 3 раза [6], тогда как для остальных камер величина прососов существенно меньше. Поэтому, горячие ремонты кладки таких камер, направленные на продление срока эксплуатации, уменьшают прососы и обеспечивают снижение образования топливных оксидов азота. При этом снижение на 1 % величины прососов обеспечивает снижение содержания в дымовых газах оксидов азота на 40 мг/м^3 .

3. Работа батареи с пониженным избытком воздуха идущего на обогрев.

Данная рекомендация особенно актуальна при работе батареи на коротких периодах коксования при высоких температурах в контрольных вертикалах. Следует отметить, что перевод батареи на эксплуатацию с пониженным избытком воздуха требует, как правило, проведения работ по регулировке распределения воздуха по длине простенка. Такой перевод целесообразен при длительной работе батареи на неизменном периоде коксования. При этом снижение содержания NO_x в сбрасываемых дымовых газах составит $\sim 50 \text{ мг/м}^3$ на каждые 0,1 уменьшения α в интервале его значений от 1,7 до 1,4.

Вторым положительным моментом уменьшения α является повышение равномерности обогрева по высоте печи и улучшение прочностных характеристик производимого кокса. Для печей с высотой камеры 4,3 м уменьшение α от 1,5 до 1,2 снижает перепад температур между верхом и низом коксового пирога со 120 до 20 °С в основном за счет увеличения температуры верха на 30 °С на каждые 0,1 снижения α [7].

4. Снижение уровня температур контрольных вертикалов. Данное мероприятие наиболее эффективно, но является вынужденным решением при необходимости обязательного уменьшения выбросов оксидов азота дымовыми трубами, поскольку обеспечивается за счет увеличения периода коксования и снижения производительности батарей. Уменьшение температуры контрольных вертикалов на 10° в интервале $1300\text{--}1350$ °С снизит содержание NO_x в дымовых газах на $20\text{--}25 \text{ мг/м}^3$.

5. Перевод батареи на обогрев доменным газом. Практическое отсутствие в доменном газе азотсодержащих компонентов (NH_3 и HCN) и CH_4 исключает возможное образования оксидов азота по «быстрому» и «топливному» механизмам.

Кроме того, медленное горение доменного газа, обуславливающее меньшие температуры факела (\sim на 200 °С меньше чем коксового), и меньший избыток воздуха подаваемого на горение ($\alpha \sim 1,25$), подавляет образование термических оксидов азота.

Сочетание этих факторов обеспечивают содержание оксидов азота в отходящих дымовых газах на уровне $\sim 200\text{--}400 \text{ мг/м}^3$.

Из этого количества $\sim 100 \text{ мг/м}^3$ могут быть отнесены к термическим оксидам азота [8], а остальные $100\text{--}300 \text{ мг/м}^3$ – к топливным, количество которых определяется величиной прососов в отопительную систему сырого коксового газа. Для батарей со сроком эксплуатации до 5 лет (прососы 2–3 %) топливные оксиды азота в дымовых газах составляют $\sim 100 \text{ мг/м}^3$, а для батарей со сроком эксплуатации больше 15 лет 300 мг/м^3 .

6. При невозможности эффективного снижения содержания NO_x за счет всех перечисленных мероприятий и необходимости продолжения эксплуатации батареи, несмотря на ее неудовлетворительное техническое состояние, следует, как крайнюю меру, подбирать специальные шихты с ограниченным содержанием в них азота (с участием только типичных донецких углей).

Выводы

1. Установлены динамика количественных соотношений между термическими, топливными и быстрыми оксидами азота за время коксования и влияние на нее прососов прямого газа в отопительную систему.

2. Количество быстрых оксидов азота в продуктах сгорания коксовой батареи составляет $65\text{--}75 \text{ мг/м}^3$ и практически не зависит от величины прососов в простенки неочищенного коксового газа и условий сжигания отопительного коксового газа.

3. Показано, что доля термических оксидов азота для батарей с удовлетворительной

герметичностью кладки греющих стен превышает 55 % и уменьшается с ухудшением их герметичности. Соответственно доля топливных оксидов азота возрастает при этом от 30 до 40 %.

4. Разработан комплекс мероприятий, обеспечивающих снижение уровня выбросов оксидов азота дымовыми трубами коксовых батарей до норм, предусмотренных действующим природоохранным законодательством.

Список литературы

1. Гресс Л. П. Охрана окружающей среды при сжигании топлива. Днепропетровск: РИА «Днепр-VAL», 2002. – С.104.
2. Сигал И. Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива./ Сигал И. Я. – Л: Недра, 1988. – 312 с.
3. Васильев Ю. С. Влияние технологических факторов на механизм образования оксида азота при обогреве коксовых печей. / Васильев Ю. С., Фидчунов А. Л., Шульга И. В. // Углекислотный журнал. – № 1–2. – 2004. – С. 37–42.
4. Нормативи граничнодопустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел: за станом на 1 серпня 2006 р. за №912/12786. // Збірка чинних нормативно-правових актів з питань охорони атмосферного повітря. / за ред. С. С. Куруленка – Київ: Міністерство природи України, 2007. – 216 с.
5. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий. – Харьков: Гипрококс, 2001. – 309 с.
6. Карпов А. В. Влияние режима обогрева коксовых печей на содержание оксидов азота в продуктах сгорания коксового газа. / А. В. Карпов // Углекислотный журнал. – 2002. – № 3–4. – С. 18–22.
7. Справочник коксохимика. В 6 т. Производство кокса. Т. 2. / Под. редакцией А. К. Шелкова – М: «Металлургиздат», 1965. – 288 с.
8. Модель потоков и образование NO в отопительной системе коксовых батарей завода Кайзерштуль III. Парные вертикалы. Исследование на моделях и перспектива. / [В. Херман, Д. Сукер, В. Хаас, П. Куп] // Cokemaking International. – 1992. – т. 4. – № 2. – С. 71–83.

METHODS OF DECLINE OF EXTRASS OF OXIDES OF NITROGEN FROM FLUES AT PRODUCTION OF COKE

A. S. FIDCHUNOV

Set correlation on the dynamics of formation of thermal, fuel and rapid oxides of nitrogen in the heating system of coke stoves during the period of coking. The complex of measures is offered providing the decline of level of extrass of Nox by the flues of coke batteries. The ecological estimation of efficiency of these measures is conducted.

Keywords: *thermal, fuel, rapid oxides of nitrogen, coking period, coke battery.*

Поступила в редакцию 27.03 2010 г.