

**К ВОПРОСУ О РЕСУРСЕ ОБРАЗОВАНИЯ
ТОПЛИВНЫХ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ
ОБОГРЕВЕ КОКСОВЫХ ПЕЧЕЙ**© 2010 Фидчунов А.Л.,
Шульга И.В., к.т.н.,
Банников Л.П., к.т.н. (УХИИ)

Показано влияние прососов сырого коксового газа в отопительную систему на образование оксидов азота. Получены зависимости влияния содержания азота в органической массе коксуемой шихты и величины прососов на образование топливных (образующихся из азота и его соединений, содержащихся в коксовом газе) оксидов азота (NO_x).

Influencing of leakage of raw coke gas in the heating system on formation of oxides of nitrogen is shown. Dependences are of nitrogen content influencing in organic mass of the coked charge and of gas leakage on formation of fuels (appearing from nitrogen and contained in coke gas) oxides of nitrogen (NO_x).

Ключевые слова: азотсодержащие компоненты, термодинамическое равновесие, расчет, сырой коксовый газ, прососы.

.....

К настоящему времени нет единого мнения в вопросе о количестве оксидов азота, образующихся при обогреве коксовых печей по «топливному» механизму. Согласно работам [1-5] их количество определяется ресурсами азотсодержащих соединений (NH_3 , HCN и др.) в отопительном газе, сжигаемом в простенке. Так, согласно [6] весь азот, содержащийся в коксовом газе, полностью превращается в оксиды азота, а согласно [2,5] следует ориентироваться на коэффициент конверсии для твердого и жидкого топлива, равный 0,2-0,4. Поэтому представляет интерес определение количества оксидов азота, образующихся из азотсодержащих компонентов продуктов термической деструкции органической массы угля при обогреве коксовых печей.

Обратный коксовый газ, идущий на обогрев печей, содержит: $NH_3 < 0,02 \text{ г/м}^3$, $HCN \sim 0,2-0,3 \text{ г/м}^3$ [7]. При сжигании такого газа максимальное количество топливных NO_x составит $\sim 40-60 \text{ мг/м}^3$ сухих дымовых газов. Однако концентрация этих компонентов в зоне сжигания газа (отопительный простенок) в определяющей степени зависит от прососов сырого коксового газа, что можно проиллюстрировать нижеследующим примером.

По мнению Г.М.Вольфовского и др. [8] на новой коксовой батарее с хорошо заграфиченной кладкой прососы сырого газа в отопительную систему составляют приблизительно 2 % от ресурса газа, вырабатываемого батареями. Концентрация азотсодержащих компонентов NH_3 и HCN в сыром газе составляет соответственно 6-12 % и 0,5-2,5 г/м³. Несложный расчет показывает, что при использовании для обогрева батарей 50 % этого ресурса (средняя величина для коксовых печей Украины) прососы величиной 2 % обеспечат прирост концентрации NH_3 и HCN в сжигаемом газе до 0,12-0,48 г/м³ и 0,26-0,35 г/м³ соответственно. Поэтому основными факторами, влияющими на образование топливных NO_x , являются:

- степень герметичности стен камер коксования (зависит от срока службы, качества эксплуатации коксовой батареи и характеризуется физическим состоянием кладки и ее заграфиченностью [2]);

- газовое давление в камере коксования;

- количество азота в органической массе углей (переход азота в летучие продукты термической деструкции углей прямо пропорционален содержанию его в исходной шихте [9]).

Оценку эмиссии NO_x , образующихся по «топливному» механизму при сгорании прямого коксового газа (прососов), можно осуществлять с использованием материального баланса содержания азотсодержащих компонентов (NH_3 , HCN) в прямом коксовом газе. Учитывая сходность механизмов горения отмеченных азотсодержащих компонентов, степень конверсии их в оксиды азота может быть принятой одинаковой и, согласно [2,5] – равной 0,3.

Формула для расчета имеет вид, мг/м³:

$$\text{NO} = \frac{\left(m_{\text{NH}_3} \cdot \frac{M_{\text{NO}}}{M_{\text{NH}_3}} \cdot 0,3 + m_{\text{HCN}} \cdot \frac{M_{\text{NO}}}{M_{\text{HCN}}} \cdot 0,3 \right) \cdot 2\Pi}{100 \cdot V_{\text{П}}}, \quad (1)$$

где m_{NH_3} ; m_{HCN} – массовая концентрация NH_3 и HCN в прямом коксовом газе, мг/м³;

M_{NO} , M_{NH_3} , M_{HCN} – молекулярные массы NO , NH_3 и HCN , соответственно 30, 17 и 27 а.е.м.;

2 – коэффициент пересчета (приведения) от газа прососов к отопительному газу (так как около 50 % образующегося коксового газа поступает обратно на обогрев печей);

Π – величина прососов сырого коксового газа в отопительную систему, %;

$V_{\text{П}}$ – объем продуктов горения, получаемых при сжигании 1 м³ коксового газа фактического стехиометрического состава, 3,8 м³.

Тогда:

$$\text{NO}_x = \frac{2\Pi(0,53m_{\text{NH}_3} + 0,33m_{\text{HCN}})}{100 \cdot V_{\text{П}}}, \quad \text{мг/м}^3 \quad (2)$$

Подобный расчет можно произвести, используя данные элементного состава по содержанию азота в шихте (N^{daf}). Согласно [9] приблизительно 45 % азота остается в коксе и около 55 % уходит с летучими продуктами термической деструкции углей. Согласно [10], в летучих продуктах распределение азота, как правило, осуществляется следующим образом, %:

- свободный азот – 35÷39;

- $\text{NH}_3 + \text{HCN} - (15\div 18) + (1\div 2)$.

Таким образом, коэффициенты m_{NH_3} и m_{HCN} в уравнении (2) можно представить следующим образом:

$$m_{\text{NH}_3} (m_{\text{HCN}}) = \frac{N^{\text{daf}} \cdot K}{350} \cdot 10^4, \text{ г/м}^3 \quad (3)$$

где N^{daf} – данные элементного состава по содержанию азота в исходной шихте, %;

K – коэффициент перехода азота шихты в NH_3 , HCN (0,15÷0,18 и 0,01÷0,02 соответственно);

350 – количество летучих продуктов, образующихся из одной тонны сухой шихты, м^3 ;

10^4 – коэффициент пересчета в г.

После преобразования коэффициенты m_{NH_3} и m_{HCN} примут вид, г: $m_{\text{NH}_3} = 4,71N^{\text{daf}}$; $m_{\text{HCN}} = 0,43N^{\text{daf}}$.

Тогда уравнение (2) можно представить в виде:

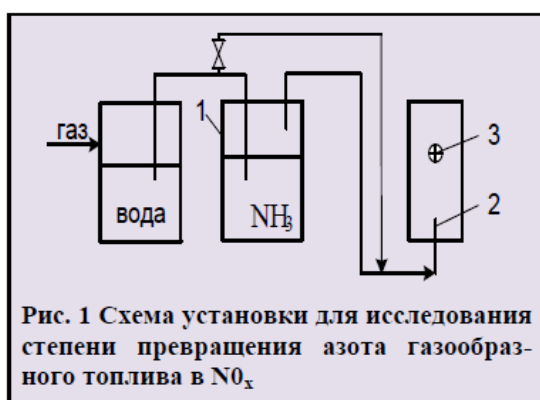
$$\text{NO}_x = \frac{53N^{\text{daf}} \cdot \Pi}{V_{\text{пр}}}, \text{ мг/м}^3$$

Полученное уравнение (5) позволяет оценить влияние содержания азота в шихте и уровня «прососов» сырого коксового газа в отопительную систему на образование «топливных» NO_x (табл. 1).

Таблица 1

Прогнозное значение образующихся оксидов азота по топливному механизму в зависимости от содержания азота N^{daf} в исходной шихте и величины прососов сырого коксового газа в отопительную систему

Содержание азота в шихте, N^{daf}	Содержание NO_x в продуктах горения, мг/м^3								
	Величина прососов сырого коксового газа в отопительную систему, %								
	15	12	10	8	6	4	3	2	1
1,6	335	268	223	179	134	89	67	45	22
1,7	356	285	237	190	142	95	71	48	23
1,8	376	301	251	201	151	101	75	50	25
1,9	398	318	265	212	159	106	80	53	27
2,0	419	335	279	223	167	111	84	56	28
2,5	523	419	349	279	209	139	104	70	35



С целью проверки полученных теоретических значений конверсии аммиака

проведено исследование степени превращения азота газообразного топлива в NO_x на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 1.

Природный газ поступает в последовательно соединенные склянки Дрекселя (1), в которых помещается водный раствор аммиака определенной концентрации. Проходя последовательно три склянки Дрекселя, газ насыщается до равновесной концентрации азотсодержащего вещества. Для оценки работы газовой горелки на газе без примеси аммиака перед емкостью с аммиачной водой помещается сосуд с дистиллированной водой, что позволяет создавать равные условия по

насыщению газа водяными парами. Газ, насыщенный аммиаком, подается в горелку Бунзена (2), которая помещается в кварцевую трубку диаметром 25 мм и высотой 300 мм. В верхнюю часть кварцевой трубки на глубину около 40 мм вводится пробоотборный зонд (3) газоанализатора TESTO 350. Горелка Бунзена регулируется задвижкой для изменения количества подаваемого воздуха. Постоянство условий в различных сериях экспериментов контролировалось температурным датчиком газоанализатора, косвенно отражающего температуру факела. Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

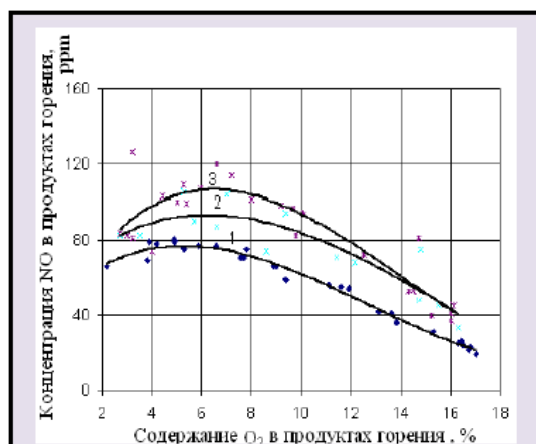


Рис. 2 Концентрация NO при различном содержании аммиака в природном газе: 1 – 0 г/м³; 2 – 0,64 г/м³; 3 – 0,74 г/м³

Полученные кривые имеют выраженный максимум, что характерно для горелок с частичным предварительным смешением топлива и воздуха [12]. С добавлением в газ аммиака наблюдается интенсификация образования топливных оксидов азота. Расчет дает значение степени перехода аммиака в NO_x 19,9 и 28,1 % для содержания NH₃ в 1 м³ сжигаемого газа соответственно 0,641 и 0,743 г. Полученное среднее значение величины степени перехода составляет около 24 %,

Выводы

1. Получено уравнение расчета количества образующихся топливных оксидов азота в зависимости от содержания азота в шихте и величины прососов сырого газа в отопительную систему.

2. Определенная степень конверсии аммиака на лабораторной установке 24 %.

Библиографический список

1. Грес Л.П. Охрана окружающей среды при сжигании топлив. – Днепропетровск: РИА «Днепр-VAL», 2002. – 104 с.

2. Карпов А.В. Влияние режима обогрева коксовых печей на содержание оксидов азота в продуктах сгорания коксового газа // Углехимический журнал. – 2002. – № 3-4. – С. 18-22.

3. Пыриков А.Н., Васнин С.В., Баранбаев Б.М., Козлов В.Д. Защита окружающей среды на коксохимических предприятиях. – М: Интермет Инженеринг, 2000. – 182 с.

4. Васильев Ю.С., Фидчунов А.Л., Шульга И.В. Влияние технологических факторов на механизм образования оксида азота при обогреве коксовых печей // Углехимический журнал. – 2004. – № 1-2. – С. 37-42.

5. Росляков П.В. Расчет образования топливных оксидов азота при сжигании азотсодержащих топлив // Теплоэнергетика. – 1986. – №1. – с. 37 – 41.

6. Карпов А.В. Влияние срока службы коксовых батарей на содержание оксидов азота в продуктах сгорания при обогреве печей коксовым газом // Кокс и Химия. – 2003. – № 7. – С. 28-31.

7. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий. – Харьков: Гипрококс, 2001. – 309 с.

8. Вольфовский Г.М., Мироненко Л.И., Кауфман А.А. Газовщик коксовых печей. – М: Металлургия, 1989. – 190 с.

9. Чистяков А.Н., Розенталь Д.А., Русьянова Н.Д. Справочник по химии и технологии твердых горючих ископаемых. – СПб.: Синтез, 1996. – 362 с.

10. Бронштейн А.П., Макаров Г.Н., Акулов П.В., Григорьев Н.П. Термохимические превращения азота органической массы кузнецких углей группы Г6 // *Химия твердого топлива*. – 1975. – №2. – С. 48-54.
11. Фидчунов А.Л., Шульга И.В., Васильев Ю.С., Кириенко Н.С. О методике оценки прососов сырого коксового газа в отопительную систему коксовых батарей // *УглеХимический журнал*. – 2007. – № 6. – С. 20-25.
12. Лавров Н.В., Розенфельд Э.И., Хаустович Г.П. *Процессы горения топлива и защита окружающей среды*. – М.: Металлургия, 1981. – 240 с.

Рукопись поступила в редакцию 20.01.2010