

**ДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ
ВИДОВ ОКСИДОВ АЗОТА В
ОТОПИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ КОКСОВОЙ
БАТАРЕИ**

© 2011 Фидчунов А.Л. (УХИН),
Гринь А.П. (ОАО «Запорожжкокс»)

В работе представлены данные по динамике образования термических, топливных и быстрых оксидов азота в отопительной системе коксовой батареи в течение периода коксования. Предложенная методология установления соотношений между всеми видами образующихся оксидов азота позволяет количественно оценить эффективность экологических мероприятий, снижающих их образование при обогреве коксовых печей. Предложен комплекс мероприятий обеспечивающих снижение уровня выбросов NO_x дымовыми трубами коксовых батарей.

The paper presents data for the dynamics of formation of the thermal, fuel and fast nitrogen oxides in the heating system of coke oven battery during the period of coking. The methodology of determination of the relations between all kinds of forming nitrogen oxides, which is proposed, allows to quantitatively assess the effectiveness of environmental measures, which reduce nitrogen oxides formation by heating of coke ovens. A set of measures that reduce NO_x emissions stacks of coke batteries is proposed.

Ключевые слова: оксиды азота, период коксования, коксовая батарея.

.....
Выбор оптимального решения задачи снижения выбросов оксидов азота дымовыми трубами коксовых батарей должен основываться на установленных соотношениях долей разных видов

Результаты такой экспертной оценки динамики изменения ресурса всех видов оксидов азота в продуктах сгорания из отопительных каналов с разной герметичностью кладки греющей стенки (разной величиной прососов) представлены графиками на рис. 1 и в табл. 1.

Приведенные в табл. 1 соотношения количеств оксидов азота разных видов получены из графиков на рис. 1, характерных для отопительных каналов крайнего простенка, в котором на их образование влияет одна крайняя камера коксования.

Анализ результатов, представленных на рис. 1 позволяет выделить три этапа периода коксования, отличающихся количеством разных видов оксидов азота.

В первые три часа периода коксования (этап 1) наблюдается очень быстрый (примерно к 20^й минуте после загрузки печи шихтой) рост образования оксидов азота до максимального их уровня (за счет топливных) и последующее (менее быстрое) их уменьшение к концу этапа. Доля топливных оксидов азота приближается к доле термических и при недостаточной герметичности кладки может достигнуть ~ 50 % от общего их количества. Второй этап (4^й-14^й часы периода коксования) характеризуется практически постоянным ре-

сурсом в продуктах сгорания топливных и быстрых, а также незначительным увеличением ресурса термических оксидов азота. В последнюю треть периода коксования (этап 3) наблюдается рост общего содержания оксидов азота, обеспечиваемый увеличением содержания термических при уменьшении до нуля содержания топливных оксидов азота.

В целом 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 массовых простенках на образование оксидов азота оказывают влияние две примыкающие к простенку камеры коксования, загрузка шихты в которые осуществляется поочередно с интервалом приблизительно 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 должен быть более значительным, поскольку обеспечивается суммой прососов неочищенного коксового газа из двух камер коксования.

Таблица 1

Экспертная оценка ресурса различных видов оксидов азота в продуктах сгорания из крайнего простенка

Вид оксидов азота	Доля каждого вида оксидов азота *, %			
	этап 1	этап 2	этап 3	среднее за период коксования
Термические	45/51	55/64	72/75	59/66
Топливные	44/35	29/16	14/8	26/16
Быстрые	11/14	16/20	14/17	15/18

* В числителе – данные по вертикалу (график а) с задымленным факелом, т.е. с существенно большими прососами. В знаменателе представлены данные по вертикалу (график б), визуальный осмотр которого не обнаружил видимых прососов неочищенного коксового газа.

Проведенная с учетом этих обстоятельств корректировка данных табл. 1 дала возможность осуществления экспертной оценки ресурса разных видов оксидов азота в продуктах сгорания из массовых простенков (табл. 2). Данные рисунка и табл. 2 позволяют сделать следующие выводы о динамике образования и ресурсе различных видов оксидов азота в отопительной системе коксовой батареи:

1. Количество быстрых оксидов азота в продуктах сгорания коксовой батареи составляет 60-70 мг/м³ и практически не зависит от величины прососов неочищенного коксового газа в простенки и от условий сжигания отопительного коксового газа (температуры в простенках и коэффициента избытка воздуха α).

2. Количество топливных оксидов азота определяется величиной прососов неочищенного коксового газа в простенки, составляет меньше 100 мг/м³ при удовлетворительной герметичности кладки греющих стенок и превышает 200 мг/м³ при неудовлетворительной их герметичности. Для батарей с удовлетворительной герметичностью кладки греющих стенок при избытке подаваемого воздуха $\alpha \sim 1,5$ и при средней температуре пода вертикалов 1210-1240 °С доля топливных оксидов

азота составляет менее 29 %, а для батарей с неудовлетворительной герметичностью кладки – более 42 %.

3. Количество термических NO_x определяется условиями сжигания в простенках отопительного газа. Оно будет увеличиваться при росте температуры в простенке и коэффициента избытка воздуха α и уменьшаться при снижении температуры и α . Для батарей с удовлетворительной герметичностью кладки греющих стенок доля термических оксидов азота должна быть выше 55 % и уменьшаться с ухудшением герметичности.

Установленные соотношения между количествами различных видов оксидов азота, образующихся в отопительной системе в течение периода коксования, позволили разработать рекомендации по снижению выбросов NO_x из дымовых труб коксовых батарей. Ниже приведен перечень основных приемов, обеспечивающих снижение образования оксидов азота:

1. На батареях, оснащенных двумя газосборниками, уменьшение образования оксидов азота может быть обеспечено эвакуацией летучих продуктов на разных этапах периода коксования в разные газосборники.

Таблица 2

Экспертная оценка ресурса разных видов оксидов азота в продуктах сгорания из массовых простенков

Вид оксидов азота	Доля каждого вида оксидов азота*, %			
	этап 1	этап 2	этап 3	среднее за период коксования
Термические	37/43	37/50	63/68	46/55
Топливные	54/45	50/33	25/16	42/29
Быстрые	9/12	13/17	12/16	12/16

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

На первом этапе (30-70 % продолжительности* от начала коксования) эвакуация летучих продуктов осуществляется в газосборник «низкого» (0-5 мм вод. ст.) давления. Увеличенный приблизительно на 10-15 мм вод. ст. перепад давления между камерой и газосборником инициирует ускоренную эвакуацию летучих продуктов коксования и уменьшает их давление в камере коксования, что, в итоге обуславливает уменьшение количества прососов сырого коксового газа в отопительную систему и, соответственно, снижает образование оксидов азота по топливному механизму.

На втором этапе (оставшееся время до конца коксования) эвакуация летучих продуктов осуществляется в газосборник «высокого», т.е. регламентного [4] давления, чем обеспечивается положительное давление в камере в конце периода коксования.

Оценка возможного уменьшения величины прососов сырого коксового газа в отопительную систему при таком способе работы газосборников (в сравнении с [5]) базируется на следующих допущениях:

а) величина прососов изменяется пропорционально величине отклонения (от регламентного) значения давления в газосборнике;

б) отсутствие прососов в отопительную систему на батареях, оборудованных системой PROven, при разрежении в газосборнике около 30 мм вод. ст.

При регламентном значении давления в газосборнике + 15 мм вод. ст. отклонение значения давления составляет для системы PROven около 45, а для системы с двумя газосборниками – около 15 мм вод. ст. Поэтому ожидаемое уменьшение прососов в отопительную систему при последовательной эвакуации в

два газосборника может составить треть (15/45) от их ресурса на первом этапе периода коксования. При среднем за период коксования (см. табл. 2) ресурсе топливных оксидов азота около 42 % от общего их количества, уменьшение образования этого вида оксидов можно определить по формуле:

$$\Delta NO_{x_{max}} = \frac{1}{3} \cdot 42 \cdot \tau_1$$

где $\Delta NO_{x_{max}}$ – уменьшение содержания топливных оксидов азота (суммы всех видов оксидов азота) в продуктах сгорания, %;

τ_1 – продолжительность эвакуации летучих продуктов коксования в газосборник низкого давления, доля периода коксования принятого за единицу.

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. Горячие ремонты кладки простенков.

Общее количество прососов на батарее в основном обеспечивается за счет камер, в которых величина прососов превышает средне-батареиную в 2-3 раза [6]. Горячие ремонты кладки, направленные на продление срока эксплуатации, уменьшают прососы из камер коксования и обеспечивают снижение образования топливных оксидов азота. Уменьшение прососов на 1 % обеспечивает снижение содержания в дымовых газах оксидов азота на 40 мг/м³. Поэтому первоочередными в плане горячих ремонтов должны ставиться простенки, характеризующиеся наибольшими значениями величины прососов.

3. Работа батарей с пониженным избытком воздуха, идущего на обогрев.

Уменьшение избытка воздуха, подаваемого в простенки, также способствует решению за-

* 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 [4].

дачи минимизации выбросов оксидов азота. Данная рекомендация особенно актуальна при работе батарей на коротких периодах коксования и на форсированных режимах. Следует отметить, что перевод батарей на эксплуатацию с пониженным избытком воздуха требует, как правило, проведения регулировки распределения воздуха по длине простенка. Это целесообразно при гарантии длительной работы батарей на неизменном периоде коксования.

4. Снижение уровня температур контрольных вертикалов.

Данное мероприятие наиболее эффективно, однако является вынужденным решением при необходимости обязательного уменьшения выбросов оксидов азота дымовыми трубами, поскольку обеспечивается за счет снижения производительности батарей.

5. Перевод батарей на обогрев доменным газом.

Отсутствие в доменном газе азотсодержащих компонентов (NH_3 и HCN) и CH_4 исключает возможное образования оксидов азота по «быстрому» и «топливному» механизмам. Медленное горение доменного газа, обуславливающее температуры факела примерно на 200°C меньше, чем коксового [7], и малый избыток воздуха (значение α составляет около 1,2) подавляет образование термических оксидов азота.

Сочетание этих факторов обеспечивают содержание оксидов азота в отходящих дымовых газах на уровне $200\text{-}400\text{ мг/м}^3$. Из этого количества приблизительно 100 мг/м^3 могут быть отнесены к термическим оксидам азота [7], а остальные $100\text{-}300\text{ мг/м}^3$ – к топливным, количество которых определяется величиной прососов сырого коксового газа в отопительную систему. Для батарей со сроком эксплуатации до пяти 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. Проведение текущих и плановых ремонтов по перекладке отдельных либо серий простенков.

Проведение ремонтов участков батарей, включающих отдельные простенки, либо их серии, является частью мероприятий по обслуживанию батарей. Их цель – поддержание последней в рабочем состоянии в условиях сравнительно сильной изношенности кладки греющих стен, что усложняет ее эксплуатацию, а также при отсутствии средств для строительства новой батарей. Прососы сырого коксового газа в отопительную систему нарушают равномерность распределения воздуха по длине обогревательного простенка, поскольку часть воздуха расходуется на их сгорание. Со временем это приводит к подаче в простенок количества воздуха, превышающего регламентное ($\alpha = 1,3$). Большее значение α содействует более интенсивному образованию оксидов азота по «термическому» механизму, а прососы – образованию оксидов азота по «топливному» механизму. Улучшение степени газоплотности кладки греющих стен необходимо оценивать в каждом отдельном случае, после проведенного ремонта.

Также, рекомендуется использование для коксования углей с пониженным содержанием азота.

Следует указать, что, как правило, возможности регулирования батарей, а также герметичность кладки греющих стен с увеличением срока эксплуатации ухудшаются. Поэтому рассмотренные приемы целесообразно применять в зависимости от срока эксплуатации батарей: < 5 , $5\text{-}15$ и > 15 лет. Ориентировочные значения величины прососов соответственно составляют 2-3, 3-8 и 6-12 %. Для указанных сроков эксплуатации имеется также тенденция к увеличению рабочих значений коэффициента избытка воздуха от 1,35-1,45 до 1,7-2,0.

Использование этих рекомендаций позволит не только улучшить характеристики обогрева и, как следствие, готовность производи-

мого кокса, но также, обеспечит уровень выбросов оксидов азота из дымовых труб коксовых батарей на уровне, предусмотренном действующим законодательством [8].

Выводы

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

2. Количество быстрых оксидов азота в продуктах сгорания коксовой батареи составляет 60-70 мг/м³ и практически не зависит от величины прососов неочищенного коксового газа в простенки и от условий сжигания отопительного коксового газа.

3. Показано, что доля термических оксидов азота для батарей с удовлетворительной герметичностью кладки греющих стенок превышает 55 % и уменьшается с ухудшением герметичности.

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

Библиографический список

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

2. Гресс Л.П. Охрана окружающей среды при сжигании топлива / Гресс Л.П. – Днепропетровск: РИА Днепр-VAL, 2002. – 104 с.

3. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива / Сигал И.Я. – Л: Недра, 1988. – 312 с.

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

5. Опыт эксплуатации системы PROven регулирования давления в печных камерах коксовых батарей на коксохимическом заводе в Швельгерне / реф. Ухмылова Г.С. // Кокс и химия. – 2006. – № 10. – С. 25-28.

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

7. Херман В. Модель потоков и образование NO в отопительной системе коксовых батарей завода Кайзерштуль III. Парные вертикалы. Исследование на моделях и перспектива. / Херман В., Сукер Д., Хаас В., Кун П. // Sockemaking International. – 1992. – т. 4. – № 2. – С. 71-83.

8. 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. Куруленка С.С. – Київ: Міністерство природи України, 2007. – 216 с.

Рукопись поступила в редакцию 24.11.2010

“УглеХимический журнал”

Ваш помощник в работе

Журнал отражает опыт работы коксохимических предприятий, научные достижения ученых углехимиков и коксохимиков, и может оказаться полезным в решении Ваших проблем.