

УДК: 662.741

СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ РАЗНЫХ ВИДОВ ОКСИДОВ АЗОТА В ОТОПИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ КОКСОВОЙ БАТАРЕИ

Фидчунов А.Л.

(УХИН, Харьков, Украина),

Кауфман С.И.

(ОАО «Авдеевский коксохимзавод, Авдеевка, Украина»)

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 для продуктов сгорания природного газа, практически полностью состоящего из указанных углеводородов, составляет $\sim 100 \text{ мг/м}^3$ и не зависит от 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 65 мг/м^3 . При учете прососов в отопительную систему сырого коксового газа, величина которых на первом часу коксования может достигать 15 % [3] содержание быстрых оксидов азота за счет большего содержания в газе углеводородов C_mH_n может возрасть до 75 мг/м^3 .

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 должен быть большим, поскольку обеспечивается суммой прососов неочищенного коксового газа из двух камер коксования. Используя данные [4], проведена оценка ресурса разных видов оксидов азота (таблица 1) в продуктах сгорания из массовых простенков.

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:

1. Поочередная эвакуация летучих продуктов из камер коксования в два газосборника. Данная рекомендация является упрощенным вариантом системы регулирования давления в камере коксования PROven[6], в которой эвакуация газа из камер осуществляется в газосборник находящийся под разрежением -300 Па . Система позволяет поддерживать в камере постоянное небольшое давление все время коксования за счет автоматического регулирования сопротивления проходу газа в газосборник, минимизирует прососы в отопительную систему сырого коксового газа и образования топливных NO_x .

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*	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.

Для уменьшения образования топливных оксидов азота на батареях с двумя газосборниками эвакуация летучих продуктов на первом этапе (30 - 70 % времени от начала коксования) осуществляется в газосборник «низкого» (0 - 50 Па) давления. 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]. 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 ($t_1 = 0,67$) 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.

На батареях основное количество прососов происходит за счет камер, величина прососов из которых превышает среднебатареиную в 2 - 3 раза [7], 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 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ в основном за счет увеличения температуры верха на $30 \text{ }^\circ\text{C}$ на каждые 0,1 снижения α [8]. По данным УХИНа [9] увеличение температуры кокса верхней зоны загрузки обеспечивает улучшение прочностных характеристик производимого кокса по показателю M_{25} на 0,3 %, а M_{10} на 0,1 %.

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 $1300-1350^{\circ}\text{C}$ снизит содержание NO_x в дымовых газах на $20 - 25 \text{ мг/м}^3$.

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°C меньше чем коксового [8]), 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 $\sim 200 - 400 \text{ мг/м}^3$.

Из этого количества $\sim 100 \text{ мг/м}^3$ могут быть отнесены к термическим оксидам азота [10], а остальные $100 - 300 \text{ мг/м}^3$ - 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).

Использование этих рекомендаций позволит обеспечить уровень выбросов оксидов азота из дымовых труб коксовых батарей на уровне, предусмотренном действующим законодательством [11].

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 $65 - 75 \text{ мг/м}^3$ 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 стенок 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. Фидчунов А. Л. О методике оценки прососов сырого коксового газа в отопительную систему коксовых батарей. / А.Л. Фидчунов, И.В. Шульга, Ю.С. Васильев, Н.С. Кириенко // Углекимический журнал - №6 - 2007. - с. - 20 - 25.

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

5. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий. - Харьков: Гипрококс, 2001. - 309 с.

6. Опыт эксплуатации системы PROvenрегулирования давления в печных камерах коксовых батарей на коксохимическом заводе в Швельгерне. / [реф. Г.С. Ухмылова]. // Кокс и химия. - № 10. - 2006. с. 25 - 28.

7. Карпов А.В. Влияние режима обогрева коксовых печей на содержание оксидов азота в продуктах сгорания коксового газа. / А.В. Карпов // Углекимический журнал. - 2002. - №3-4. - с. 18-22.

8. Модель потоков и образование NO_x отопительной системе коксовых батарей завода Кайзерштуль III. Парные вертикалы. Исследование на моделях и перспектива. / [В. Херман, Д. Сукер, В. Хаас, П. Куп] // CokemakingInternational. - 1992. - т. 4. - №2. - с. 71 - 83. - (научн. библиотекаУХИНа).

9. Справочник коксохимика. В 6 т. Производство кокса. Т. 2.. / Под. редакцией А.К. Шелкова - М: «Металлургиздат», 1965. - 288 с.

10. Фидчунов Л.Н. Уточнение расходного коэффициента при производстве кокса мокрого тушения из шихт фактического марочного состава и исследование влияния плотности шихты в камере коксования на выход и качество кокса. / Анн. №45.2007 №г.р. 0104U002606. X: УХИН, 2005. - с. 39 (фонд УХИНа).

11. Нормативиграничнодопустимих викидів забруднюючихречовиніЗ стаціонарнихджерел: за станом на 1 серпня 2006 р. за №912/12786. // Збірка чинних нормативно-правових актів з питаньохорони атмосферного повітря. / за ред. С.С. Куруленка - Кшв: МБІстерствоприродиУкраїни, 2007. - 216 с.