

УДК 662.741:662.613.4

А. Л. Фидчунов

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

К ВОПРОСУ ОБ ОБРАЗОВАНИИ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КОКСА

Раскрыты основные направления образования оксидов азота при производстве кокса. Показано, что поиск путей снижения их образования следует проводить с таким подбором параметров коксования, которые содействуют стабилизации качества производимого кокса и снижения энергетических затрат.

Ключевые слова: кокс, оксиды азота, обогрев печи, отопительная система

Розкриті основні напрями утворення оксидів азоту при виробництві коксу. Показано, що пошук напрямів зниження їх утворення слід проводити з таким підбором параметрів коксування, які сприяють стабілізації якості вироблюваного коксу і зниження енергетичних витрат.

Ключові слова: кокс, оксиди азоту, обігрів печі, опалювальна система

Введение

Коксовая батарея является топливопотребляющим агрегатом, основное назначение которого – производство кокса. Одним из условий обеспечения производства кокса с показателями качества необходимыми потребителю, является создание равномерного прогрева по всей длине и высоте коксуемой загрузки.

Коксовая батарея является топливопотребляющим агрегатом, требующим существенного замедления процесса сгорания отопительного газа и удлинения факела горения. Решению этой задачи подчинена вся конструкция отопительной системы, обеспечивающая: ламинарный характер движения газов в отопительных каналах; подачу газа и воздуха в эти каналы максимально удаленными друг от друга параллельными потоками; рециркуляцию в отопительные каналы, работающие на горение, продуктов сгорания из смежных отопительных каналов.

Ламинарный режим движения в отопительном канале газа и воздуха обеспечивает постепенное их смешение и горение (главным образом за счет молекулярной диффузии), что способствует удлинению факела горения и повышению равномерности обогрева по высоте печи. В тоже время, воспламенение газа, подаваемого на обогрев, происходит на некотором расстоянии от выхода из горелки, в этой же зоне осуществляется подмешивание рециркулирующих продуктов горения, обеспечивающее замедление процесса смешения газа с воздухом и удлинение факела. При сгорании газа, в отопительной системе коксовых батарей, неизбежно происходит образование загрязняющих веществ, в частности, оксидов азота (NO_x) [1].

Основная часть

Оксиды азота, образующиеся в отопительной системе, занимают особое положение в ряду загрязняющих веществ [2], поскольку на механизм их образования оказывают влияние основные технологические факторы процесса коксования – температура и избыток воздуха идущего на обогрев, гидравлический режим в отопительной системе и в камере коксования. В отличие от оксидов азота, величины выбросов диоксида серы, оксида углерода и сажи, практически не зависят от режима коксования, а определяются характеристиками отопительного газа и герметичностью греющих стенок простенков. Оксиды азота относятся к 3 классу опасности.

В 80 годах прошлого столетия считалось, что при удовлетворительной работе коксовой батареи уровень выбросов загрязняющих веществ, в частности, оксидов азота должен быть на уровне 1200 мг/м³ (при 5 % содержания O₂ в продуктах горения) [3].

В настоящее время стандарт ЕС регламентирует содержание оксидов азота в сбросе на дымовую трубу не более 650 мг/м^3 при $O_2 = 0$ (500 мг/м^3 при 5 % содержании O_2) [4]. Природоохранное законодательство Украины предусматривает концентрацию оксидов азота в сбросе на дымовую трубу не более 750 мг/м^3 при 5 % содержании кислорода [5]. Данный норматив действует до 31.12.2014 г. А с 0.01.2015 г $NO = 500 \text{ мг/м}^3$ при содержании $O_2 = 5$ %, что соответствует требованиям законодательства ЕС. Для достижения таких жестких требований по выбросам NO_x в Германии была проведена реконструкция или строительство новых коксовых батарей с обязательным внедрением на них способа сжигания отопительного коксового газа в 2 ступени с рециркуляцией продуктов сгорания (печи системы «Комбифлейм» [6]) в комплексе с системой регулирования давления в камере коксования PROven (Pressure Regulation Oven System) [7].

Поскольку реализация такого решения на коксовых батареях Украины может быть осуществлена только в новом строительстве, разработка рациональных параметров процесса коксования, позволяющих снижать выбросы оксидов азота из дымовых труб коксовых батарей, без снижения качественных характеристик производимого кокса является актуальной.

Механизм образования оксидов азота NO_x

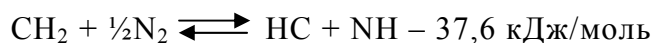
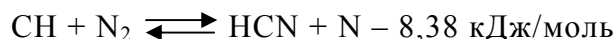
Современные представления о механизмах образования оксидов азота (NO_x) при сжигании углеводородного топлива изложены в работах [8–11]. По способу образования различают термический, быстрый и топливный механизмы.

Термический механизм образования NO_x из молекулярного азота разработан Я. Б. Зельдовичем [12], формально описывается уравнением:



Большое значение энергии активации образования NO предопределяет очень сильную зависимость скорости образования NO от температуры, в связи с чем, эти оксиды азота называют «термическими».

Факт наличия оксидов азота в начале зоны горения ламинарного пламени описан в работах [12]. Обнаружение оксидов азота на начальном участке факела свидетельствовало о малом времени их образования, в следствие этого, они и были названы С. Фенимором [12] *быстрыми* оксидами азота. Механизм их образования объясняется связыванием молекул азота радикалами $:C\cdot$, $:CH\cdot$ и $:CH_2$ в реакциях с очень малыми энергетическими затратами:



Исследованиями [13, 14] была установлена определяющая роль, в окислении N_2 до NO в зоне горения ламинарного пламени углеводородного топлива, радикалов $:CH\cdot$ и $:CH_2$ независимо от значений коэффициента избытка воздуха.

Также, азотсодержащие составляющие топлив являются источником образования оксидов азота, поступающих с продуктами горения в атмосферу, в связи с чем, они получили название *топливные*.

Топливные оксиды азота образуются из азотсодержащих соединений топлива уже при продувании его горячим воздухом с температурой $700-800 \text{ }^\circ\text{C}$. Так, согласно С.П. Титову [15] выход оксидов азота, уже на начальном участке факела горения, характеризующегося температурой $800 \text{ }^\circ\text{C}$, составляет 4 % от максимально возможного по балансу азота в топливе. Образование существенных количеств оксидов азота при сравнительно низкой температуре в [15] объясняется меньшими затратами энергии на превращение азота, входящего в пиридин, хинолин, аммиак, цианистый водород и др. на образование NO , чем на расщепление молекулы N_2 и образования NO по термическому механизму.

Исследование кинетики [12] окисления связанного азота в виде пиридина, аммиака и метиламина, при горении газов, позволило получить уравнение для концентрации NO:

$$\frac{C_{NO_{равн}}}{C_{NO}} = 1 - e^{-\frac{C_{NO} + C_{NO_{равн}}}{2C_{NO}}} \quad (1)$$

где C_{NO} – выход оксида азота при окислении в NO всего связанного азота топлива;

$C_{NO_{равн}}$ – равновесный выход оксидов азота.

Из уравнения (1) следует, что при большей концентрации связанного азота в топливе величина C_{NO} будет расти до тех пор, пока не будет достигнут равновесный выход оксидов азота, и доля перехода в NO топливного азота будет тем выше, чем меньше содержание азота в топливе.

Факторы, влияющие на процесс образования NO_x

При производстве кокса, количество оксидов азота, образующихся в отопительной системе, определяется влиянием постоянно изменяющихся условий, обусловленных периодичностью процессов, идущих как в камере коксования, так и в самой отопительной системе коксовой батареи.

В первую очередь, на процесс образования NO_x влияет способ организации горения отопительного газа в обогревательном простенке при проведении обогрева коксовых печей. Как отмечалось выше, коксовая батарея является топливопотребляющим устройством, требующим замедления процесса сгорания отопительного газа для обеспечения равномерного обогрева коксуемой загрузки. Поэтому, в отопительном канале перемешивание газа с воздухом осуществляется путем молекулярной диффузии при ламинарных скоростях течения потоков газа и воздуха [16].

Воздух, после прохождения через зону регенераторов, попадая в простенок имеет температуру ~ 1000 °С [17]. Очевидно, внутри вертикала требуется мало времени на нагрев горючих компонентов отопительного газа, поскольку температура воспламенения коксового газа ~ 650 °С [18]. Последнее влияет на скорость горения, которая зависит, главным образом от концентрации окислителя (кислород воздуха).

Таким образом, скорость горения отопительного газа в простенке, а соответственно длина факела и темп достижения максимальных температур пламени (температурный градиент) зависят от коэффициента избытка воздуха α подаваемого на обогрев и от степени рециркуляции продуктов горения, подмешиваемых к основанию газового потока.

Образование «термических» оксидов азота происходит сразу после окончания расходования горючих компонентов отопительного газа и образования промежуточных продуктов сгорания (CO и H₂) [8]. Образование «термических» NO_x в ламинарном диффузионном факеле локализовано в основном снаружи оболочки пламени¹. Также, в работах [20] установлен факт влияния на скорость образования термических оксидов азота *темпа охлаждения* в зоне максимальных температур.

Увеличение степени рециркуляции продуктов горения к основанию газового потока обеспечивает снижение скорости горения (или температуры факела) и концентрации окислителя в зоне горения, что создает условия, замедляющие протекание реакции образования термических оксидов азота.

В обогревательном простенке коксовой печи на процесс горения строго определенного и постоянного во времени количества отопительного газа неизменного

¹ Реакция $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow NO$ характеризуется малыми значениями степени превращения [19], и поскольку азота в реакционной смеси всегда больше чем кислорода, правильно оценивать степень превращения по остаточному кислороду в смеси, вследствие расходования его в первую очередь на реакции с горючими компонентами подаваемого газа, имеющими большую реакционную способность, чем атомарный азот.

состава, оказывают влияние перетоки (прососы) в простенки сырого коксового газа из камеры коксования.

Количество этих перетоков, уменьшающееся от максимума на первом часу до нуля к концу периода коксования [21], является причиной, обеспечивающей монотонное незначительное увеличение величины коэффициента избытка воздуха α к концу периода коксования от значения на первом часу после загрузки печи шихтой. При этом, чем меньше газоплотность греющих стенок, тем больше перетоки в простенок сырого коксового газа и меньше α , при этом в дымовых газах содержатся C_mH_n , CO, H_2 и калорийность их составляет 50-60 ккал/м³.

Таким образом, представляется целесообразным комплексное определение влияния температуры и коэффициента избытка воздуха α в отопительных каналах на содержание оксидов азота в продуктах горения, которое должно включать в себя теоретически определенный ресурс термических оксидов азота и его зависимость от температуры при совокупном анализе теоретических и экспериментальных данных.

Имеющиеся данные [22, 23] указывают на существенно меньшие концентрации оксидов азота в продуктах горения при обогреве их доменным газом, по сравнению с батареями, обогреваемыми коксовым газом. Основной причиной этого является существенные различия в характере горения и компонентном составе этих газов, обуславливающие свою кинетику образования оксидов азота.

Использование для обогрева батареи коксового либо доменного газа не влияет на образование топливных оксидов азота, поскольку практически всё количество азотсодержащих компонентов NH_3 и HCN поступает в отопительную систему с прососами сырого коксового газа.

Вид отопительного газа влияет на образование термических оксидов азота. Поскольку, избыток воздуха, подаваемого в отопительную систему при сжигании коксового газа ($\alpha \sim 1,5$) больше, это обеспечивает больший выход термических оксидов азота, чем при сжигании доменного газа ($\alpha \sim 1,2$). Также, низкая и, примерно, в 4 раза меньшая, чем у коксового газа, теплотворная способность доменного газа, обуславливает большую длину факела горения и более низкую его температуру, чем при сжигании коксового газа. Все это, включая, низкую стоимость конверторного (доменного) газа, делает его более привлекательным, с точки зрения использования его для повышения энергосбережения ресурса коксового газа при производстве кокса.

Поэтому, большие избыток воздуха и температура факела при обогреве батареи коксовым газом обеспечивают увеличенный по сравнению с обогревом доменным газом выход термических оксидов азота.

К факторам, обуславливающим уровень образования оксидов азота при обогреве коксовых печей, следует относить:

- вид отопительного газа (коксовый/ доменный), определяющий уровень достигаемых максимальных температур и выход «термических» NO_x .
- герметичность стен камер коксования, обуславливающая эмиссию азотсодержащих компонентов с сырым коксовым газом в обогревательный простенок, что повышает количество образующихся оксидов азота в основном по «топливному» механизму.
- количество азота в органической массе углей. Переход азота в летучие продукты термической деструкции углей пропорционален содержанию его в исходной шихте [24].
- условия форсированного режима работы батареи, когда возрастает общий уровень температур в вертикале, что при недостаточном темпе охлаждения продуктов сгорания и увеличении продолжительности «температурной ступеньки» [25], обуславливает увеличение образования термических оксидов азота.

Выводы

Количество образующихся этими способами оксидов азота зависит в разной степени от состава отопительного газа, степени герметичности стен камер коксования, состава органической части угля, температурных условий (скорости) коксования. При этом

многочисленные модели описания образования NO_x отражают преимущественно влияние того или иного фактора в конкретных условиях проведения исследования, т.е. носят частный характер.

На современном уровне знаний оценка влияния многих технологических и сырьевых факторов коксования на образование NO_x неоднозначна и, подчас, противоречива.

Из приведенного анализа следует, что вопросы образования оксидов азота в отопительной системе коксовых печей изучены совершенно недостаточно. Только в последние годы проведено несколько исследований, которые, к сожалению, не достаточно раскрыли специфические особенности сложных механизмов образования оксидов азота в отопительной системе коксовых печей и тем более не определили возможные способы их регулирования.

Поскольку снижение уровня выбросов оксидов азота из дымовых труб коксовых батарей предлагается осуществлять, главным образом, за счет подбора рациональных параметров температурного и гидравлического режимов процесса коксования, не выходящих за границы требований ПТЭ, ухудшения качественных характеристик производимого кокса не будет. Также рекомендуемое [26] проведение работ по регулировке распределения воздуха по длине простенка позволит не только повысить равномерность прогрева коксового пирога по высоте и ширине печи, но и, что не маловажно, поспособствует равномерному распределению температур по длине обогревательного простенка (особенно в зоне головочных вертикалов). Полученное сбережение тепла (за счет равномерности прогрева и исключения зон перегрева кокса) не только повысит энергосберегающие характеристики коксовой батареи, как топливо-потребляющего агрегата, но также, поспособствует стабилизации качественных характеристик производимого кокса

Список литературы

1. Карпов А.В. Влияние режима обогрева коксовых печей на содержание оксидов азота в продуктах сгорания коксового газа / А. В. Карпов // УглеХимический журнал. – 2002. – № 3–4. – С. 18–22.
2. Національна доповідь про стан навколишнього середовища в Україні у 2006 році / [Міністерство охорони навколишнього середовища України]. – 548 с.
3. Ellison W. Регулирование выбросов SO_2/NO_x образующихся при сжигании угля и использовании отходов очистки газов / W. Ellison // Radiat. Phys. And Chem. – 1992.40. – № 4. – Р.279 – 284. (РЖ «Технологические аспекты ООС». – 1994. – 2.85.445).
4. Fisher R. Environmental control of European coke plants at the beginning of the 21st century. / R. Fisher, M. Hein // Proceeding of the 4th European Coke and Ironmaking Congress, June 19–22. – 2000. – Paris. – p. 543–546.
5. Приказ Минприроды Украины № 507 от 15.09 2009 г. «Про затвердження Технологічних нормативів допустимих викидів забруднюючих речовин від коксових печей» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.menr.gov.ua.
6. Ухмылова Г. С. Эффективность охраны окружающей среды в коксохимическом производстве / Г. С. Ухмылова // Новости черной металлургии за рубежом. – 2001. – № 1. – С. 6–25.
7. Start of chamber pressure regulation system PROven at coking plant August Thyssen: installation and operational experiences / B. Wemhoner, J. Spitz, K. Hofherr et ceedings. – 2000. Paris, France. – v. 2. – С. 470–477.
8. Сигал И. Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива/ И. Я. Сигал– Л: Недра, 1988. – 312 с.
9. Грес Л. П. Охрана окружающей среды при сжигании топлив: учебное пособие / Л. П. Грес – Днепропетровск: РИА «Днепр-VAL», 2002. – 104 с.
10. Калверт С. Защита атмосферы от промышленных загрязнений: Справочник в 2 т. / С. Калверт, Г. М. Инглунд. – Москва: «Металлургия», 1988 – Т1. – 1988. – 760 с.
11. Зельдович Б.Я. Окисление азота при горении / Б. Я. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий – Москва: Наука, 1966. – 320 с.

12. Fenimore C. P. Formation of nitric oxide from fuel nitrogen in ethylene flames. / C. P. Fenimore // *Combustion and Flames*. – 1972. – v. 19. – №2. – p. 289–296.
13. Miyanchi T. A study of nitric oxide formation in fuel-rich hydrocarbon flames role of cyanide species H, OH and O. / T. Miyanchi, J. Mori, A. Imamura // *Sixteenth Symp. (international) on Combustion, Pittsburg*. – 1976. – p. 1073–1082.
14. Matsui J., Nomaguchi T. Spectroscopic study of prompt nitrogen oxide formation mechanism in hydrocarbon – air flames. / J. Matsui, T. Nomaguchi // – *Combustion and Flames*. – 1978. – v. 32. – p. 205–214.
15. Титов С. П. Исследование процесса образования топливных окислов азота при горении угольной пыли: Автореферат канд. дисс. – М: 1982. – С. 22.
16. Вироzub И. В. Тепловой режим коксовых печей / И. В. Вироzub, Б. И. Кустов – Харьков: Metallurgizdat, 1960. – 238 с.
17. Вироzub И. В. Расчеты коксовых печей и процессов коксования. / И. В. Вироzub, Р. Е. Лейбович – К: Вища школа, 1970. – 248 с.
18. Большая Советская Энциклопедия / [Гл. ред. Прохоров А.М.] – М: Советская энциклопедия, 1973 – Т. 12. – 1973. – 624 с.
19. Справочник химика. / [Под ред. Б. П. Никольского] Вт. изд. перераб. и доп. – М: Химия, 1964. – т.3. – 1964. – 1008 с.
20. Бурико Ю. Я. Влияние подмешивания воздуха к горючему газу на образование окислов азота в турбулентном диффузионном факеле / Ю. Я. Бурико, В.Р. Кузнецов // *ФГВ*. – 1980. – т. 16. – № 4. – С. 60–67.
21. Васильев Ю. С. Влияние технологических факторов на механизм образования оксида азота при обогреве коксовых печей / Ю. С. Васильев, А. Л. Фидчунов, И. В. Шульга // *Углекимический журнал*. – № 1–2. – 2004. – С. 37–42.
22. Защита окружающей среды на коксохимических предприятиях / [А. Н. Пыриков, С. В. Васнин, Б. М. Баранбаев, В. Д. Козлов] – М: «Интернет Инжиниринг», 2000, – 182 с.
23. 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. – (научн. библиотека УХИНа).
24. Чистяков А. Н. Справочник по химии и технологии твердых горючих ископаемых / А. Н. Чистяков, Д. А. Розенталь, Н. Д. Русьянова – СПб; Синтез, 1996. – 362 с.
25. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. / Д. А. Франк-Каменецкий – М: Наука, 1967. – 367 с.
26. Фидчунов А. Л. Способы снижения выбросов оксидов азота из дымовых труб при производстве кокса // *Энергосбережение • Энергетика • Энергоаудит*. – 2010. – № 7. – С. 53 – 57.

TO QUESTION ABOUT FORMATION OF OXIDES OF NITROGEN AT PRODUCTION OF COKE

A. L. FIDCHUNOV

Basic directions of formation of oxides of nitrogen are exposed at the production of coke. It is rotined that search of ways it is necessary to conduct the decline of their education with such selection of parameters cokings which assist stabilizing of quality of producible coke and decline of power expenses.

Keywords: coke, oxides of nitrogen, heating of stove, heating system

Поступила в редакцию 23.12 2010 г.