

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ АГЛОМЕРАЦИИ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

Петрышев А.Ю.¹, аспирант кафедры теплофизики и информатики в металлургии

Берсенева И.С.², к.т.н., руководитель группы (berseneva@torex-npvp.ru)

Боковиков Б.А.², д.т.н., главный специалист

Ярошенко Ю.Г.¹, д.т.н., профессор кафедры теплофизики и информатики в металлургии

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

(620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19)

² ООО «НПВП ТОРЭКС» г. Екатеринбург

(620041, Россия, г. Екатеринбург, ул. Основинская, 8)

Аннотация. Снижение выбросов оксидов NO_x при агломерации железных руд способно уменьшить негативное техногенное воздействие на окружающую природную среду и здоровье населения. В статье на основе экспериментальных данных представлен механизм формирования оксидов NO_x при агломерации железных руд. По результатам экспериментальных исследований на реальной агломашиной установлено, что в форму оксидов NO_x переходит не более половины азота, содержащегося в твердом топливе. Содержание NO_x в технологических газах агломашиной прямо пропорционально содержанию монооксида углерода. Эта зависимость может быть использована при прогнозировании эмиссии оксидов NO_x агломашиной при математическом моделировании и технологических расчетах.

Ключевые слова: NO_x , оксид азота, спекание, агломерация, железные руды.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-4-232-236

Задача снижения вредных выбросов при агломерации железных руд является актуальной, поскольку ее решение уменьшает негативное техногенное воздействие на население и природу промышленно развитых регионов. Особенную остроту при этом приобретает проблема сокращения газообразных загрязнителей (CO_2 , CO , SO_2 , NO_x), эффективное улавливание которых требует установки дорогостоящих систем очистки [1]. И если методы реализации технологического процесса с минимальной эмиссией соединений CO_2 , CO и SO_2 разработаны и освоены, то вопрос снижения выбросов оксидов NO_x при агломерации является до сих пор открытым [2 – 4]. Известно, что основными источниками таких выбросов служат азот топлива и оксиды азота, образующиеся в высокотемпературной стадии процесса спекания [5]. Механизмы образования оксидов азота сложны и аналитически индивидуальный вклад каждого из них в общее количество образованного оксида NO_x установить практически невозможно [6 – 12]. В то же время наличие информации о количественном влиянии указанных факторов позволит более точно рассчитывать объемы вредных выбросов и наметить пути по их сокращению. Поэтому задача определения особенностей формирования оксидов азота при агломерации является исключительно важной. Попытка ее решения составляет цель настоящей работы.

Для исследования использованы экспериментальные данные, полученные при технологическом обследо-

вании ООО «ТОРЭКС» агломерационной машины МАК-75 № 9 Абагурского филиала ОАО «Евразруда» в 2008 г. В процессе обследования измеряли состав выходящих из-под колосников газов (CO , CO_2 , O_2 и NO_x) с помощью газоанализатора VarioPlus Industrial. В состав шихты при агломерации в качестве топлива входила коксовая мелочь Западно-Сибирского металлургического комбината. В табл. 1 представлено изменение содержания оксидов NO_x по длине агломерационной машины в газах, выходящих из-под колосников и из отводов вакуум-камер.

Содержание оксидов NO_x в технологическом газе агломашины по ее длине с 5-й по 13-ю вакуум-камеру составляет в среднем 460 ppm (1 ppm = $1 \cdot 10^{-6}$ %) на выходе из-под колосников. Это, вероятно, связано с тем, что именно на указанном участке агломашины интенсивно протекают процессы горения твердого топлива, и в слое создаются условия для образования оксидов NO_x . Эти данные, однако, не дают количественной информации о влиянии отдельных факторов на образование оксидов азота. В реальности такими факторами служат содержание азота в топливе и температура в зоне горения. Оценка этих параметров на практике сложна и характеризуется высокой погрешностью. Использование экспериментальных данных позволило подойти к такому анализу несколько иным, расчетным, путем. Значения содержаний NO_x в газе, выходящем из-под колосников, были определены по результатам измерений

Изменение содержания NO_x в газах по длине агломерационной машиныTable 1. Changes of NO_x content in gases along the length of a sintering machine

Содержание NO_x , ppm, в вакуум-камере													
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Под колосниками													
–	–	–	290	460	502	454	500	442	440	430	430	–	–
В отводах вакуум-камер													
105	83	132	182	217	202	183	168	152	140	141	176	130	73

концентраций оксидов азота в отводах вакуум-камер с учетом объемов воздуха, подсасываемого через продольные уплотнения агломашины. Доля подсосов была рассчитана по отношению концентраций азота, измеренных после колосников и в отводах вакуум-камер. Таким образом, были определены расчетные концентрации оксидов азота, представленные на рис. 1, а, б. Из анализа этих данных следует, что объемная доля оксидов NO_x в газах, выходящих из-под колосников и отводов вакуум-камер, пропорциональна содержанию СО и обратно пропорциональна содержанию O_2 .

Поскольку кислород воздуха при агломерации расходуется в основном на горение топлива, а монооксид

углерода образуется при горении кокса, можно предположить, что количество сформированного оксида NO_x зависит от количества сгоревшего углерода в слое. Однако от этого фактора зависит как температурный режим в зоне горения (а значит и выход «термических» оксидов азота), так и количество поступившего в газ азота из сгоревшего топлива.

Пропорциональность объемной доли NO_x содержанию СО в выходящих из-под колосников газах также показана на рис. 2.

Представляет интерес сопоставления количества образованного в процессе спекания оксида NO_x с количеством сгоревшего топлива. Общий часовой объем NO_x при спекании составил $40,1 \text{ м}^3/\text{ч}^*$ (примерно 49 кг/ч) при производительности агломашины по шихте 185 т/ч (по агломерату $86,4 \text{ т/ч}$) и содержании горючего углерода в шихте $3,14 \%$. В этом случае количество сгоревшего углерода (при остаточном содержании углерода в шихте $0,3 \%$) равно 5550 кг/ч , а отношение количества образованного NO_x к количеству сгоревшего углерода составило $0,0072 \text{ м}^3/\text{кг}$ ($8,8 \text{ кг/т}$). При производстве агломерата использовался кокс Западно-Сибирского металлургического комбината, в котором массовая доля азота составляет $1,18 \%$ [13, 14]. В пересчете на NO_x приход азота с топливом составит

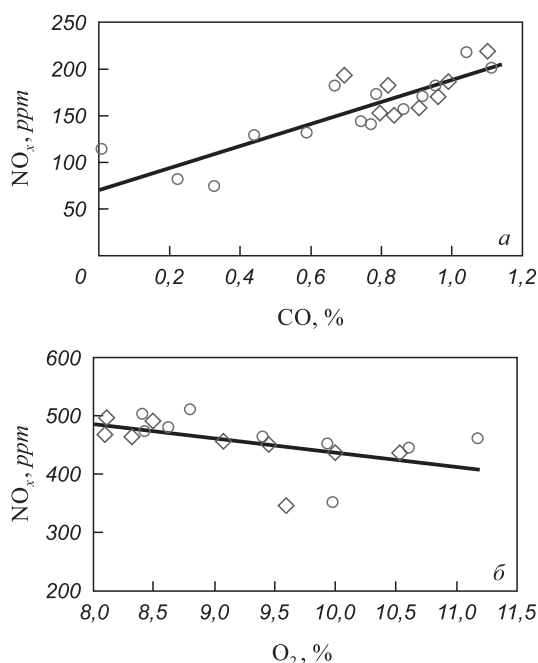


Рис. 1. Зависимость содержания NO_x от содержания СО (а) и O_2 (б) в газах, выходящих из-под колосников:
○ – эксперимент, ◇ – расчет

Fig. 1. Dependence of NO_x content on the content of СО (а) and O_2 (б) in gases, coming out of the furnace bars:
○ – experiment, ◇ – calculation

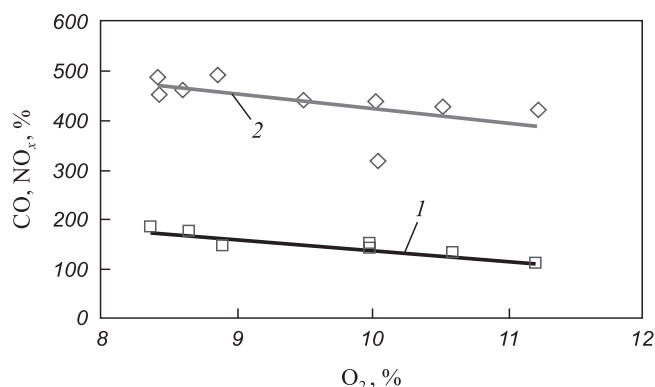


Рис. 2. Зависимость содержания СО (1) и NO_x (2) от содержания O_2 в газах, выходящих из-под колосников

Fig. 2. Content dependence of СО (1) and NO_x (2) on the content of O_2 in gases, coming out of the furnace bars

* Здесь и далее расход указан в м^3 , приведенных к нормальным условиям.

102 – 215 кг/ч, что существенно превышает величину общих выбросов оксидов азота (49 кг/ч), определенную в результате обработки данных, полученных при технологическом обследовании.

Дополнительно, для оценки того, насколько полученные зависимости универсальны, были проведены исследования с использованием физического моделирования процесса спекания железорудного агломерата на лабораторной установке «аглошаша». Эксперимент заключался в спекании подготовленной (смешанной и окомкованной) аглошихты, состоящей из 50,1 % известкованного концентрата Лебединского ГОКа; 5,0 % доменного отсева (агломерата и окатышей); 0,7 % колошниковой пыли; 6,15 % известняка; 1,8 % окалины прокатного цеха; 3,1 % сидерита бакальского; 1,87 % коксовой мелочи; 31,28 % возврата. Содержание железа общего в агломерате 58 %; основность спека $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$. Известкованный концентрат формировался путем закладки штабеля концентрата и извести на 30 ч, дозировка извести составила 50 кг на тонну агломерата. Спекание осуществлялось при высоте слоя 480 мм, из которых 60 мм составляла «постель» крупностью 5 – 12 мм. Разрежение под слоем поддерживалось на уровне 12 кПа, зажигание производилось

продуктами сгорания природного газа с температурой 1150 °С в течение 2 мин. Длительность опыта составила 20 мин. В ходе эксперимента контролировался (с периодичностью 20 с) расход технологических газов, выходящих из слоя, и их состав. Усредненные результаты замеров представлены в табл. 2.

Как видно из полученных данных, концентрация NO_x пропорциональна концентрации CO и CO_2 и обратно пропорциональна концентрации O_2 . При этом прямолинейная зависимость содержания NO_x от концентрации CO характеризуется высокой теснотой связи (величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9$). Данные физического моделирования подтверждают зависимости, полученные при замерах на действующей агломашине, что указывает на их универсальность на качественном уровне. Последнее обуславливает возможность использования зависимости содержания NO_x от CO при оценке объемов выбросов вредных веществ в атмосферу в ходе математического моделирования, а также (после адаптации к условиям конкретного предприятия) для прогнозирования эмиссии оксидов азота на аглофабриках.

Для объяснения полученных результатов предлагается следующий механизм формирования оксидов NO_x .

Т а б л и ц а 2

Усредненные результаты состава газа

Table 2. Averaged results of the gas content

Время, мин	Содержание компонентов газа				Расход газа, м ³ /ч
	O_2 , %	CO_2 , %	CO , ppm	NO_x , ppm	
1	9,64	6,2	3923	48	11,65
2	10,46	8,2	9608	36	11,73
3	12,53	8,8	11 038	204	12,45
4	14,78	6,6	9452	164	12,55
5	14,85	6,3	9518	175	12,50
6	14,55	6,5	10 140	161	12,52
7	12,58	9,2	15 960	232	12,56
8	12,01	8,8	15 792	228	12,42
9	12,39	8,9	15 533	214	12,40
10	11,83	9,5	16 805	237	12,38
11	12,45	8,9	15 845	219	12,40
12	14,76	6,8	11 308	151	11,96
13	17,36	4,1	6548	79	10,10
14	18,85	2,5	3635	34	9,70
15	19,81	0,9	1265	17	8,98
16	20,11	0,5	650	10	8,75
17	20,40	0,3	246	5	8,55
18	20,61	0,1	109	3	8,49
19	20,63	0	37	2	8,60
20	20,68	0	23	2	8,66

В первую очередь они образуются за счет азота воздуха в зоне горения по реакции $O + N_2 \rightarrow NO + 1/2N_2 - 314 \text{ кДж/моль}$. Этот процесс находит свое развитие в высокотемпературной зоне слоя, где достигаются температуры 1200 °С и более. При этом в зоне горения наблюдается восстановительная атмосфера, что при высокой температуре приводит к преимущественному выделению N_2 из азотсодержащих соединений топлива. Поскольку недожег топлива (рост содержания СО) снижает приходные части теплового баланса (а значит и температуру в зоне горения), а выход «термических» оксидов азота растет с повышением температуры, то возникает естественный вопрос – нет ли здесь противоречия? По мнению авторов, температурный уровень зоны горения (а в особенности на поверхности горящих частиц топлива) определяется в большей степени приходом тепла с воздухом из вышележащих горизонтов слоя. При этом монооксид углерода формируется за счет диссоциации CO_2 до СО в восстановительной атмосфере, при этом рост температуры однозначно приводит к увеличению равновесной доли СО в продуктах горения. Соответственно, при росте температуры происходит увеличение как выхода СО, так и оксидов NO_x .

С учетом экспериментальных данных справедливо предположить, что вклад «термических» (из воздуха) и «топливных» оксидов азота в общий объем этих соединений в технологических газах может быть сопоставим. При этом в форму вредных оксидов NO_x переходит менее половины азота, содержащегося в твердом топливе. Полученные закономерности, к сожалению, дают картину формирования оксидов азота при агломерации железных руд только на качественном уровне. Переход к практическим рекомендациям по ведению процесса спекания возможен после уточнения количественного вклада каждого из источников NO_x в общий баланс этого соединения, что составляет цель дальнейших исследований авторов.

Выводы. На основе экспериментальных исследований на реальной агломашине установлено, что в форму оксидов NO_x переходит не более половины азота, содержащегося в твердом топливе. Определено, что содержание NO_x в технологических газах агломашин прямо пропорционально содержанию монооксида углерода. Эта зависимость может быть использована при прогнозировании эмиссии оксидов NO_x агломашинами

при математическом моделировании и технологических расчетах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ярошенко Ю.Г., Гордон Я.М., Ходоровская И.Ю. Энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии черной металлургии: Учеб. пособие / Под ред. Ю.Г. Ярошенко. – Екатеринбург: изд. ООО «УИПЦ», 2012. – 670 с.
2. Швыдкий В.С., Лодыгичев М.Г. Очистка газов: Справочное издание. – М: Теплоэнергетик, 2002. – 640 с.
3. Контроль и защита атмосферы и гидросферы в металлургии: лабораторный практикум: Учеб. пособие / В.Л. Советкин, С.В. Карелов, Г.В. Воронов, В.А. Сергеев. – Екатеринбург: изд. УГТУ-УПИ, 2007. – 166 с.
4. Росляков П.В. Методы защиты окружающей среды: Учебник для вузов. – М.: Издательский дом МЭИ, 2007. – 336 с.
5. Коротич В.И., Фролов Ю.А., Бездежский Г.Н. Агломерация рудных материалов. – Екатеринбург: изд. УГТУ-УПИ, 2003. – 400 с.
6. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Пер. с англ. Г.Л. Агафонова; под ред. П.А. Власова. – М.: Физматлит, 2006. – 352 с.
7. Буторина И.В., Туманова П.В. Определение выбросов оксидов азота из нагревательных печей // Сталь. 2015. № 10. С. 73 – 75.
8. Ходаков Ю.С. Оксиды азота и теплоэнергетика. Проблемы и решения. – М.: ООО ЭСТ-М, 2001. – 476 с.
9. Зайцев В.А., Кучеров А.А., Пятин Т.Б., Коваленко А.П. Очистка дымовых газов тепловых электростанций // Химическая промышленность. 1993. № 3 (119). С. 39
10. Берсенева И.С., Петрышев А.Ю., Ярошенко Ю.Г. Механизм формирования оксидов азота при агломерации железных руд // Бюллетень научно-технической и экономической информации: Черная металлургия. 2015. № 4 (1384). С. 72 – 74.
11. Отс А.А., Егорова Д.М., Саар К.Ю. Исследование образования оксидов азота из азотсодержащих соединений топлива и факторов, влияющих на этот процесс // Теплоэнергетика. 1982. № 12. С. 15 – 18.
12. Енякин Ю.П., Котлер В.Р., Бабий В.И., Штальман С.Г., Щербаченко С.И. Работы ВТИ по снижению выбросов оксидов азота технологическими методами // Теплоэнергетика. 1991. № 6. С. 33 – 38.
13. Сырье для черной металлургии: Справочное издание: в 2-х т. Т. 1. Сырьевая база и производство окискованного сырья (сырье, технологии, оборудование) / М.Г. Ладыгичев, В.М. Чижикова, В.М. Лобанов и др. – М.: Машиностроение-1, 2001. – 896 с.
14. Теплотехнические свойства топлив и шихтовых материалов черной металлургии: Справочник. / В.М. Бабошин, Е.А. Кричевцов, В.М. Абзалов, Я.М. Щелоков. – М.: Металлургия, 1982. – 150 с.

Поступила 21 августа 2014 г.

IZVESTIYA VUZov. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. Vol. 59. No. 4, pp. 232–236.

THE RESEARCH OF PECULIARITIES OF NITROGEN OXIDES FORMING AT IRON ORE AGGLOMERATION

A.Yu. Petryshev¹, I.S. Bersenev², B.A. Bokovikov²,
Yu.G. Yaroshenko¹

² LLC “NPVP TOREKS”, Ekaterinburg, Russia

¹ Ural Federal University named after the first President of Russia
B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

Abstract. Decrease of NO_x oxide emission at the iron ore sintering is able to reduce the negative anthropogenic impact on the environment and the population health. In the article the authors present the forming

mechanism of NO_x oxides at the iron ore agglomeration on the basis of experimental data. According to the results of experimental researches on a real sintering machine it has been established that not more than half of nitrogen comes in the form of NO_x oxides, contained in a solid fuel. NO_x content in process gases of sintering machines is directly proportional to the content of carbon monoxide. This dependence can be used with forecasting NO_x oxide emission with sintering machines at mathematical modeling and technological calculations.

Keywords: NO_x , nitrogen oxide, sintering, iron ore.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-4-232-236

REFERENCES

1. Yaroshenko Yu.G., Gordon Ya.M., Khodorovskaya I.Yu. *Energoeffektivnye i resursosberegayushchie tekhnologii chernoi metallurgii: Ucheb. posobie* [Power-efficient and resource-saving technologies of ferrous metallurgy: Manual]. Yaroshenko Yu.G. ed. Ekaterinburg: izd. OOO "UIPTs", 2012, 670 p. (In Russ.).
2. Shvydkii V.S., Lodygichev M.G. *Ochistka gazov: Spravochnoe izdanie* [Gas cleaning: Reference book]. Moscow: Teploenergetik, 2002, 640 p. (In Russ.).
3. Sovetkin V.L., Karelov S.V., Voronov G.V., Sergeev V.A. *Kontrol' i zashchita atmosfery i gidrosfery v metallurgii: laboratornyi praktikum: Uchebn. posobie* [Control and protection of atmosphere and hydrosphere in metallurgy: laboratory work: Manual]. Ekaterinburg: izd. UGTU-UIPI, 2007, 166 p. (In Russ.).
4. Roslyakov P.V. *Metody zashchity okruzhayushchei sredy: Uchebnik dlya vuzov* [Methods of environmental protection: Textbook for universities]. Moscow: Izdatel'skii dom MEI, 2007, 336 p. (In Russ.).
5. Korotich V.I., Frolov Yu.A., Bezdezhskii G.N. *Aglomeratsiya rudnykh materialov* [Sintering of ore materials]. Ekaterinburg: izd. UGTU-UIPI, 2003, 400 p. (In Russ.).
6. Warnatz J., Maas Ulrich, Dibble Robert W. *Combustion. Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. Berlin: Springer, 2001, 378 p. (Russ. ed.: Warnatz J., Maas U., Dibble R. *Gorenie. Fizicheskie i khimicheskie aspekty, modelirovanie, eksperimenty, obrazovanie zagryaznyayushchikh veshchestv*. Moscow: Fizmatlit, 2006, 352 p.).
7. Butorina I.V., Tumanova P.V. Assessment of nitrogen oxide emission from reheating furnace. *Stal'*. 2015, no. 10, pp. 73–75. (In Russ.).
8. Khodakov Yu.S. *Oksidy azota i teploenergetika. Problemy i resheniya* [Nitrogen oxides and heat power engineering. Problems and solutions]. Moscow: OOO EST-M, 2001, 476 p. (In Russ.).
9. Zaitsev V.A., Kucherov A.A., Pyatina T.B., Kovalenko A.P. Cleaning of combustion gases of fuel-burning power plants. *Khimicheskaya promyshlennost'*. 1993, no. 3 (119), p. 39. (In Russ.).
10. Bersenev I.S., Petryshev A.Yu., Yaroshenko Yu.G. Formation mechanisms of nitrogen oxides at the iron ore sintering. *Byull. Chernaya metallurgiya*. 2015, no. 4 (1384), pp. 72–74. (In Russ.).
11. Ots A.A., Egorova D.M., Saar K.Yu. Investigation of formation of nitrogen oxides from nitrogen-containing fuel compounds and factors influencing this process. *Teploenergetika*. 1982, no. 12, pp. 15–18. (In Russ.).
12. Enyakin Yu.P., Kotler V.R., Babii V.I., Shtal'man S.G., Shcherbachenko S.I. Works of the all-union heat technology institute on the reduction of nitrogen oxides discharges by technological methods. *Teploenergetika*. 1991, no. 6, pp. 33–38. (In Russ.).
13. Ladygichev M.G., Chizhikova V.M., Lobanov V.M. etc. *Syr'e dlya chernoi metallurgii: Spravochnoe izdanie: v 2-kh t. T. 1. Syr'evaya baza i proizvodstvo okuskovannogo syr'ya (syr'e, tekhnologii, oborudovanie)* [Raw material for ferrous metallurgy: Reference book, vols 1–2. Vol. 1. Raw material base and the production of agglomerated raw materials (raw materials, technologies, equipment)]. Moscow: Mashinostroenie-1, 2001, 896 p. (In Russ.).
14. Baboshin V.M., Krichevskiy E.A., Abzalov V.M., Shchelokov Ya.M. *Teplotekhnicheskie svoystva topliv i shikhtovykh materialov chernoi metallurgii: Spravochnik* [Heat engineering properties of fuel and charge materials in ferrous metallurgy: Reference book]. Moscow: Metallurgiya, 1982, 150 p. (In Russ.).

Information about the authors:

A.Yu. Petryshev, Postgraduate of the Chair "Thermal Physics and Informatics in Metallurgy"

I.S. Bersenev, Cand. Sci. (Eng.), Team Leader
(bersenev@torex-npvp.ru)

B.A. Bokovikov, Dr. Sci. (Eng.), Chief Specialist

Yu.G. Yaroshenko, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair "Thermal Physics and Informatics in Metallurgy"

Received August 21, 2014