

ИЛЮЩЕНКО В.И., ЯНКОВЕЦ А.Г. (Донецкий национальный технический университет)

МЕТОДЫ ПОДАВЛЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА В ТОПКАХ КОТЛОВ

Розглядені технологічні методи зменшення виникнення окислів азоту в топках котлів, такі як рециркуляція димових газів в топичну камеру, ступінчасте спалювання палива, використання спеціальних пальників апаратів, нестехіометричне спалювання палива, відключення частини пальників, також методи денітрифікації димових газів котельних установок.

Рассмотрены технологические методы подавления образования окислов азота в топках котлов, такие как рециркуляция дымовых газов в топочную камеру, ступенчатое сжигание топлива, применение специальных горелочных устройств, нестехиометрическое сжигание топлива, отключение части горелок, а также методы денитрификации дымовых газов котельных установок.

The technological methods of suppression of formation of oxides of nitrogen are considered in heatings of caldrons, such as рециркуляція of smoke gases in a fire-box chamber, step incineration of fuel, application of the special gas-ring devices, unstoichiometrical incineration of fuel, disconnecting of part of gas-rings, and also methods of denitrifying of smoke gases of the caldron settings.

Проблема охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов является одной из актуальнейших на современном этапе развития общества.

Энергетика, являющаяся базой развития всех отраслей промышленности, транспорта и сельского хозяйства, имеет в нашей стране наиболее высокие темпы развития и масштабы производства.

Потребляемое на тепловых электростанциях органическое топливо содержит вредные примеси, поступление которых в окружающую среду в виде газообразных и твердых компонентов продуктов сгорания может оказывать неблагоприятное воздействие на воздушную и водную среду.

В настоящее время тепловые электростанции выбрасывают ежегодно в атмосферу около 6 млн. т золы (35 % выбросов от всех промышленных предприятий страны), более 8 млн. т двуокиси серы (44%) и примерно 2 млн. т оксидов азота (60%). Это составляет более 1/4 всех вредных выбросов. Тепловые электростанции являются мощным источником загрязнения атмосферного воздуха городов и промышленных центров, они ухудшают состояние водоемов, вызывают большие потери земель под шлако- и золоотвалы и в значительной мере способствуют выпадению так называемых кислотных дождей во всем европейском регионе.

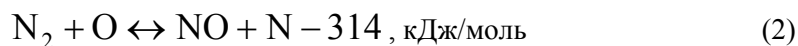
Основным направлением работ в области охраны воздушной среды при работе ТЭС является уменьшение выбросов токсичных веществ в атмосферу. Наибольшие успехи в этом направлении достигнуты по снижению выбросов твердых золовых частиц, степень улавливания которых на ТЭС достигает 99,5%.

Окислы азота образуются за счет окисления содержащегося в топливе азота воздуха, поэтому они обнаруживаются в продуктах сгорания всех топлив – углей, мазутов, природного газа.

Условием окисления азота воздуха является диссоциация молекулы кислорода воздуха под воздействием высоких температур, идущая с поглощением теплоты:



Атомарный кислород реагирует с молекулой азота, а образовавшийся в результате эндотермической реакции атомарный азот вступает в реакцию с молекулярным кислородом:



В результате реакций в топочной камере образуется в основном окись азота NO (более 95%). Образование двуокиси азота NO₂ за счет окисления NO требует значительного времени и происходит при низких температурах.

Изменение концентрации окиси азота в единицу времени по реакции (4) имеет вид:

$$\frac{dC_{NO}}{d\tau} = K_1 \cdot C_{N_2} \cdot C_{O_2} + K_2 \cdot [C_{NO}]^2, \quad (5)$$

где C_{N_2} , C_{O_2} – концентрации соответственно N_2 и O_2 , г/м²;

$[C_{NO}]$ – равновесная концентрация NO, г/м³;

K_1 , K_2 – константы скорости прямых и обратных реакций.

Равновесная концентрация NO получается из выражения (5) при $\frac{dC_{NO}}{d\tau} = 0$ при известных значениях констант

$$[C_{NO}] = 4,6 \sqrt{C_{O_2} \cdot C_{N_2}} \cdot \exp\left(-\frac{90 \cdot 10^3}{RT}\right) \quad (6)$$

Из формулы (6) следует, что равновесная концентрация окислов азота возрастает с ростом температуры и концентрации кислорода (концентрация азота меняется мало). Принимая универсальную газовую постоянную $R = 8,32 \times 10^3$ Дж/моль и концентрацию кислорода в воздухе при нормальных условиях $C_{O_2} = 300$ г/м³, а азота $N_2 = 1000$ г/м³, приведем уравнение для воздуха нормального состава к следующему виду:

$$[C_{NO}] = 2500 \cdot \exp\left(-\frac{(\alpha - 1) \cdot V^0}{V_\Gamma}\right) \quad (7)$$

В топках котлов вместо концентрации кислорода применяется величина избытка воздуха α . Между избытком воздуха и концентрацией кислорода г/м³, имеет место следующая зависимость:

$$C_{O_2} = 300 \cdot \frac{(\alpha - 1) \cdot V^0}{V_\Gamma}, \quad (8)$$

где V^0 – теоретическое количество сухого воздуха, необходимое для полного сгорания 1 кг топлива $\alpha = 1$, м³/кг;

V_Γ – объем дымовых газов, образующихся из 1 кг топлива, при полном сгорании с избытком воздуха $\alpha = 1$, м³/кг.

Имеем в виду, что

$$V_\Gamma = V_\Gamma^0 + (\alpha - 1) \cdot V^0, \quad (9)$$

где V_Γ^0 – объем дымовых газов при $\alpha = 1$. Тогда подставляя это выражение в формулу (8) получаем:

$$C_{O_2} = 300 \cdot \frac{\alpha - 1}{V_\Gamma^0 / V^0 + \alpha - 1} \quad (10)$$

Введем величину $\Delta\alpha_r$ – увеличение теоретического объема газа по сравнению с теоретическим объемом воздуха, необходимым для полного сгорания:

$$\Delta\alpha_r = \frac{V_r^0}{V^0} - 1 \quad (11)$$

Тогда формула для расчета концентрации кислорода примет вид:

$$C_{O_2} = 300 \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha + \Delta\alpha_r} \quad (12)$$

Величина $\Delta\alpha_r$ колеблется в пределах $0,04 \div 0,1$ для каменных углей; $0,15 \div 0,2$ для бурых; $0,075$ для мазута и $0,125$ для природного газа.

Таким образом, уравнение для расчета концентрации NO получает вид:

$$[C_{NO}] = 2500 \cdot \sqrt{\frac{\alpha - 1}{\alpha + \Delta\alpha_r}} \cdot \exp\left(-\frac{10,8 \cdot 10^3}{T}\right) \quad (13)$$

По этому уравнению в логарифмически-гиперболических координатах на рисунке 1 построена зависимость равновесной концентрации NO от температуры. С учетом органического времени пребывания реагирующих веществ в топке действительные концентрации окислов азота будут в несколько раз меньше.

На рис. 1 слева приведена шкала концентраций окислов азота в пересчете на NO_2 , равная

$$[C_{NO_2}] = 1,53[C_{NO}] \quad (14)$$

Из рис. 1 следует, что равновесная концентрация NO свыше 1 г/м^3 имеет место при температуре более $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ и удваивается при повышении температуры на каждые $200 \div 250 \text{ }^\circ\text{C}$. Изменение избытка воздуха от $\alpha = \infty$ до $\alpha = 1,2$ при той же температуре снижает содержание окислов азота примерно в двое.

Выход окислов азота реальных топочных устройств можно определить по формуле (14) и графику рисунок 1, подставляя в качестве максимальной температуры в топке T величину

$$T = 273 + K_{t\alpha} \quad (15)$$

Коэффициент $K_{t\alpha}$, учитывающий отличие реальной температуры от большого количества факторов в топочной камере – отношения тепловыделения к величине экранной поверхности, степени черноты факела, типа горелок и т.д.

Вторым источником образования окислов азота по реакции (3) является связанный азот твердых и жидких топлив. Протекание этой реакции происходит при умеренных температурах.

Концентрация окислов азота в этом случае определяется приведенной концентрацией азота, %/МДж:

$$N^{np} = \frac{N^p}{Q_H^p} \quad (16)$$

Количество окиси азота, получающейся из азота топлива, определяется по выражению

$$C_{NO}^T = 10m \cdot \frac{N^{np}}{V_r^{np}}, \quad (17)$$

где $V_r^{пр}$ – приведенный объем газов на 1 МДж теплоты топлива, m^3 .

Коэффициент m лежит в пределах от 0,2 (для крупных паровых котлов) до 0,4 (для небольших паровых котлов).

Общее количество окислов азота определится как сумма окислов азота, образующаяся при горении за счет окисления азота воздуха и за счет окисления азота топлива:

$$C_{NO} = C_{NO}^B + C_{NO}^T \quad (18)$$

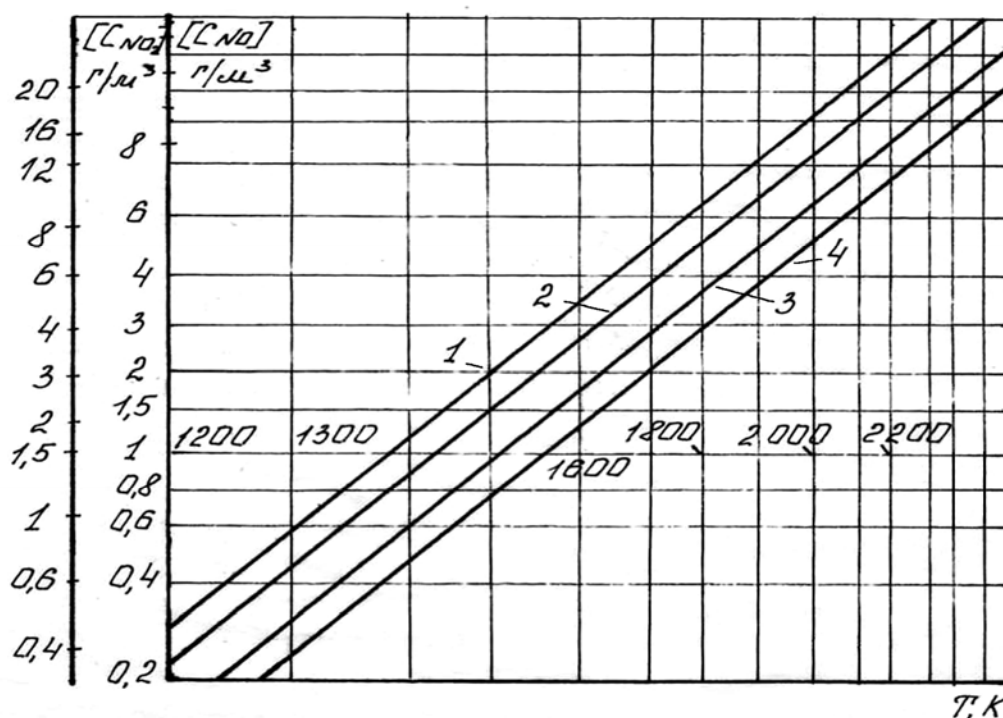


Рисунок 1 – Зависимость равновесной концентрации окислов азота от температуры T и избытка воздуха α (1 - $\alpha = \infty$; 2 - $\alpha = 1,6$; 3 - $\alpha = 1,4$; 4 - $\alpha = 1,2$;))

Новые котлы паропроизводительностью более 65 т/ч должны иметь выбросы с концентрацией NO_x (в пересчете на NO_2) не более: при сжигании газа 350 мг/м^3 ($\alpha = 1,17$), при сжигании мазута 450 мг/м^3 ($\alpha = 1,17$), при сжигании твердого топлива 800 мг/м^3 ($\alpha = 1,4$). В больших котлах (>400 т/ч) должны иметь концентрацию NO_x менее 650 мг/м^3 / при ($\alpha = 1,4$).

Основными факторами, от которых зависит величина выбросов оксидов азота, являются характеристика топлива и конструкция топочного устройства, определяющая уровень температур, а также концентрацию кислорода на начальном факела. На рис. 2 приведена зависимость степени перехода азота топлива в оксиды азота от содержания азота в топливе: левая часть графика относится к мазуту, правая – к твердому топливу.

Для подавления оксидов азота используется рециркуляция дымовых газов в топочную камеру, которая снижает образование оксидов азота за счет 2-х факторов: уменьшения пика температур в ядре горения и снижения действующей концентрации кислорода на начальном участке факела. Для организации рециркуляции дымовые газы обычно после экономайзера при температуре 300 - 400 °С отбираются специальными рециркуляционными дымососами и подаются в топочную камеру. При этом большое значение имеет способ ввода газов в топочную камеру: через щели под горелками, через кольцевой канал вокруг горелок и подмешивание газов в дутьевой воздух перед горелками.

Самым эффективным является последний способ, при котором в наибольшей степени происходит снижение температуры в ядре факела. Подмешивая до 20 – 25 % дымовых газов, удается снизить содержание окислов азота на 40—30 %.

Степень рециркуляции определяется по формуле

$$\Pi = \frac{M_p}{M_{см}} \cdot 100\%, \quad (19)$$

где M_p – рециркулирующие продукты сгорания, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$;

$M_{см}$ – горючая смесь, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

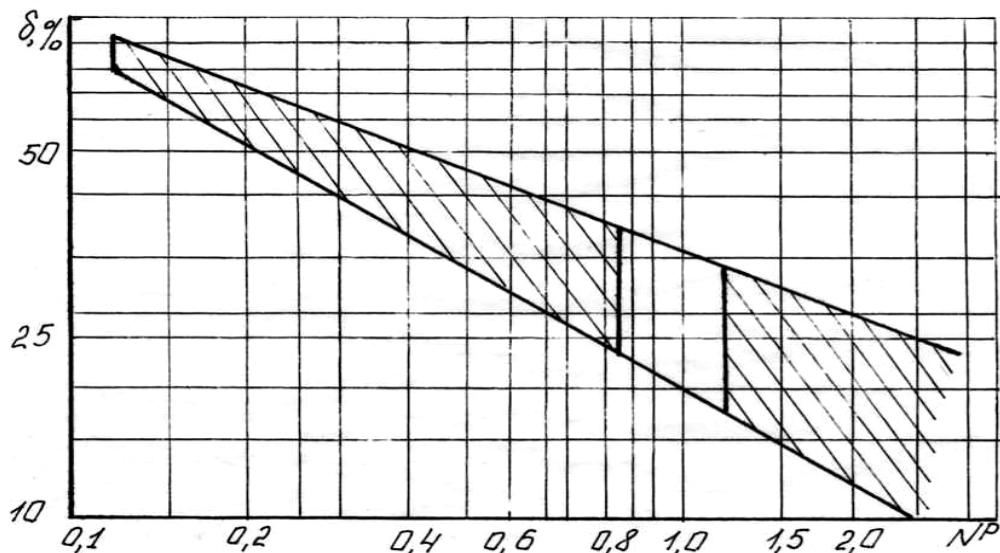


Рисунок 2 – Степень перехода азота топлива δ в оксиды в зависимости от содержания азота в топливе N^p , %

Уменьшение содержания NO с увеличением кратности адиабатической рециркуляции связано лишь с уменьшением концентрации O_2 . Как видно, из рисунка 3 кривая 1, максимальное уменьшение концентрации NO в уходящих газах составляет 27,5 %.

При неадиабатической рециркуляции выход NO будет определяться изменением концентрации O_2 и снижением температуры факела.

Результаты расчета выбросов NO_x представлены кривыми 2-5 на рис. 3, из которых видно, что снижение температуры рециркулирующих газов существенно уменьшает выход NO . При сильном охлаждении рециркулирующих продуктов сгорания для каждого значения температуры имеется оптимальное значение величины кратности рециркуляции $\Pi_{\text{опт}}$, превышение которого весьма незначительно влияет на дальнейшее снижение выхода NO .

Ступенчатое сжигание топлива, является одним из эффективных способов, приводящих к снижению образования NO . В основе метода лежит снижение максимально температуры горения и выравнивание поля температур в рабочем объеме топki, что приводит к снижению выходов окислов азота с уходящими газами. Двухстадийный способ сжигания основан на том, что горелки, в нижней части топki работают с $\alpha = 0,95$, а в верхнюю зону топki подается вторичный воздух в количестве 0,21 от стехиометрически необходимого для горения, поэтому суммарное значение $\alpha = 1,06$.

Подобный метод сжигания газа снижает максимальную температуру в топке с 2050 до 1930 °C и содержание окиси азота в уходящих газах с 2200 до 500 $\text{мг}/\text{м}^3$.

В последние годы энергетики Японии, США, Германии все больше внимания уделяют сочетанию ступенчатого ввода топлива с рециркуляцией дымовых газов. Кроме ступенчатой подачи воздуха имеются дополнительные горелки, в которые небольшая часть топлива подается

газами рециркуляции. Выше этих дополнительных горелок размещают ряд воздушных сопел для дожигания продуктов неполного сгорания, образующихся в факеле дополнительных горелок. Этот метод организации топочного процесса называют иногда трехступенчатым сжиганием, так как в топке образуются как бы три зоны: основное ядро горения, восстановительная зона, в которой происходит частичное восстановление NO до N_2 и зона дожигания в верхней части топки.

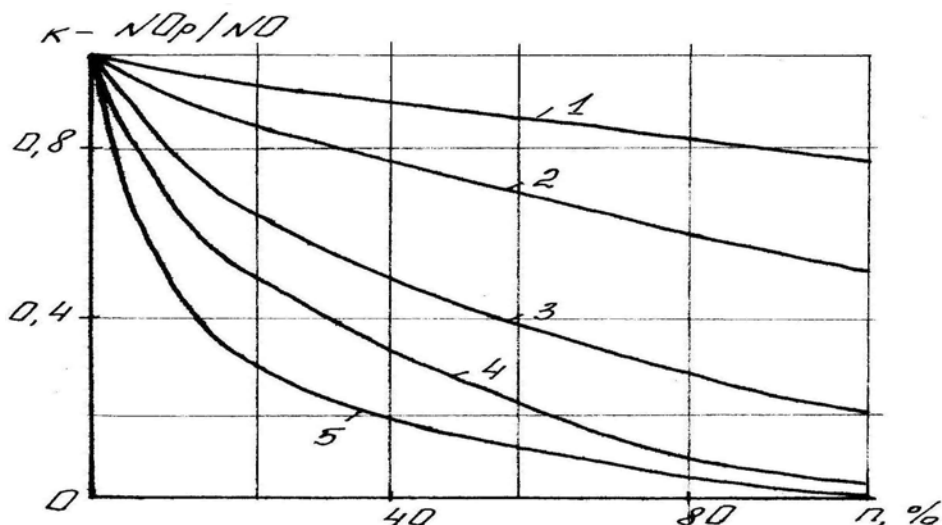


Рисунок 3 – Зависимость относительного выхода оксида азота от кратности рециркуляции n : 1 – адиабатическая рециркуляция; 2 - 5 – неadiaбатическая.

Применение горелочных устройств позволяет существенно снизить выбросы окислов азота. Эффект достигаемый с помощью такого метода, основан на снижении концентрации кислорода на начальном участке факела, где происходит воспламенение и горение летучих.

Исследования, проведенные на горелке с осевым и закрученным подводом воздуха, показали, что увеличение подачи части воздуха по внутренней трубе без закрутки в количестве 40% общего позволяет снизить образование окислов азота на 40% по сравнению с подачей всего воздуха закрученным в межтрубное пространство. При выдвигании в сторону топки внутренней трубы первичный воздух не принимает участия в начальной стадии горения и получается двухстадийное горение топлива.

Многочисленные опыты на котлах всех типов подтвердили, что снижение избытка воздуха в топке приводит к уменьшению концентрации NO_x в дымовых газах. При сжигании донецких каменных углей типа ГШ и ДМСШ в топках котлов ТПП-312 снижение коэффициента избытка воздуха за топкой от 1,3 до 1,1 уменьшало концентрацию оксидов азота в дымовых газах примерно с 1,5 до 1,0 г/м^3 (в пересчете на $\alpha = 1,4$).

Следует подчеркнуть, что на образование оксидов азота влияет не сам коэффициент избытка воздуха на выходе из топки α_T , а количество именно того воздуха, который подается в топку вместе с топливом. При сжигании природного газа с однофронтальным и встречным расположением горелок удалось на 25-31% снизить удельные выбросы оксидов азота за счет уменьшения коэффициента избытка воздуха в отдельных горелках до 0,9 – 0,95 при общем коэффициенте избытка воздуха 1,06,

На мазутных котлах нестехиометрическое сжигание снизило выбросы NO_x на 21 – 26 % при общем коэффициенте избытка воздуха 1,05 – 1,07.

Наиболее дешевым методом денитрификации дымовых газов котельных установок является селективный некаталитический метод восстановления NO_x (SNR). Этот метод предусматривает ввод аммиака в высокотемпературную зону (870-1100 °C). В результате восстановительных реакций часть NO переходит в безвредный молекулярный азот.

Минимальный эффект по снижению выбросов NO_x (35%) был получен при сжигании высоковязкого мазута на котле блока 850 МВт, максимальный (83%) – при сжигании битуминозного угля на котле блока мощностью 50 МВт с фронтальным расположением горелок.

При этом раствор мочевины с добавками впрыскивался в поток дымовых газов, температура которого менялась от 700 до 1050 – 1100 °С.

Недостатками этого метода борьбы с оксидами азота являются высокая стоимость мочевины, а также возможность образования аммиака при повышенном стехиометрическом отношении

Наибольшее распространение на электростанциях Японии и Германии получил метод селективного каталитического восстановления NO_x (SCR). Благодаря наличию катализатора этот метод можно применять в зоне температур 320 – 400 °С. В качестве восстановителя здесь также используется аммиак, который необходимо тщательно перемешать со всей массой дымовых газов. При проскоке аммиака и при наличии в дымовых газах SO_3 возможно протекание реакций, в результате которых образуются сульфат и бисульфат аммония. Каталитический реактор устанавливается обычно между экономайзером и воздухоподогревателем. Основным препятствием для широкого внедрения метода SCR является высокая стоимость катализатора, а также сравнительно большие эксплуатационные затраты.

Один из методов подавления образования окислов азота в топках котлов осуществляется с помощью пара. В паровых котлах теплота передается конвекцией, теплопроводностью и излучением. Дымовые газы при движении в газоходах котла вначале отдают теплоту конвекцией и лучеиспусканием наружной поверхности стенки котла. Воспринятая теплота вследствие теплопроводности материала стенки переходит от наружной поверхности к внутренней, а затем конвекцией передается воде (в котле и экономайзере), пару (в воздухоподогревателе) и воздуху (в воздухоподогревателе).

В результате между дымовыми газами и поверхностью нагрева происходит взаимный лучистый теплообмен. Согласно закону Стефана-Больцмана, количество теплоты, передаваемой от газов к стенке, определяется по формуле:

$$q = C_0 \cdot \varepsilon_{\text{пр}} \cdot \left[\left(\frac{T_{\text{г}}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{\text{ст}}}{100} \right)^4 \right], \text{ Вт/м}^2 \quad (20)$$

где $C_0 = 5,67 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4)$ – коэффициент лучеиспускания абсолютно черного тела;

$\varepsilon_{\text{пр}}$ – приведенная степень черноты.

В данной работе ранее, мы получили уравнение для расчета концентраций окислов азота в продуктах сгорания, из анализа которого следует, что равновесная концентрация окислов азота возрастает с ростом температуры. Поэтому для подавления образования окислов азота необходимо снижать температурный уровень в топке. Но уменьшение температуры горения T приводит к уменьшению количества тепла в топке, а следовательно, к снижению производительности котла и его к.п.д. А это недопустимо.

Таким образом, уменьшая температуру в топке, мы должны повышать приведенную степень черноты $\varepsilon_{\text{пр}}$, которая определяется по формуле:

$$\varepsilon_{\text{пр}} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_{\text{г}}} + \frac{1}{\varepsilon_{\text{ст}}} - 1}, \quad (21)$$

где $\varepsilon_{\text{г}}$ – степень черноты объема продуктов сгорания;

$\varepsilon_{\text{ст}}$ – степень эффективная черноты стенки.

Из анализа формулы (21) следует, что приведенная степень черноты $\varepsilon_{\text{пр}}$ увеличивается с ростом степени черноты объема продуктов сгорания $\varepsilon_{\text{г}}$, которая в свою очередь зависит от

температуры T и произведения pS/p – парциальное давление газов в смеси, S – толщина слоя газа.

Рассмотрим график зависимости степени черноты продуктов сгорания от температуры (рис. 4).

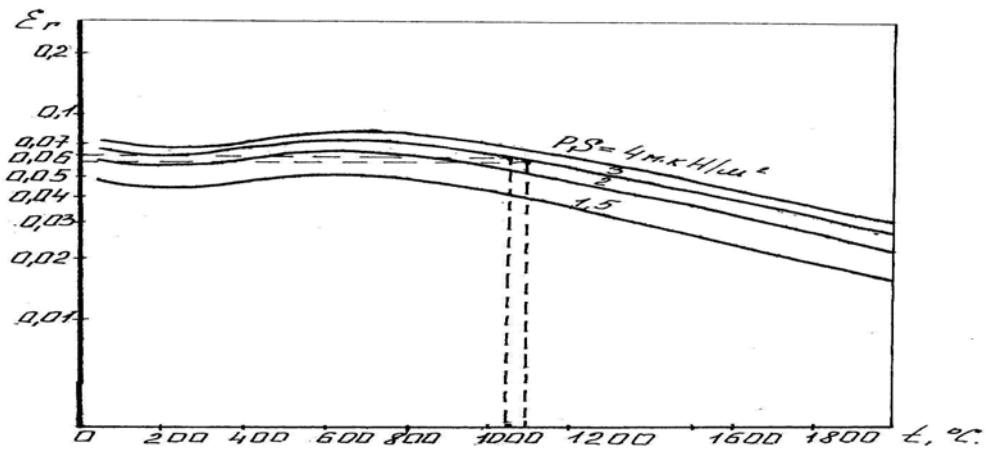


Рисунок 4 – График зависимости степени черноты продуктов сгорания ϵ_r от температуры

Основными компонентами продуктов сгорания топлива являются CO_2 и H_2O . Излучение продуктов сгорания является селективным. Энергия излучения водяных паров и углекислоты зависит от парциального давления газа p , Н/м^2 , толщины слоя S и температуры T и выражается формулами:

$$E_{\text{CO}_2} = 3,5(p_{\text{CO}_2} \cdot S_{\text{эф}})^{0,33} \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^{3,5}, \text{ Вт/м}^2; \quad (22)$$

$$E_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5p_{\text{CO}_2}^{0,8} \cdot S_{\text{эф}}^{0,6} \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^3, \text{ Вт/м}^2; \quad (23)$$

Таким образом, степень черноты объема продуктов сгорания является функцией pS и равна:

$$\epsilon_r = \epsilon_{\text{CO}_2} + \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \xi, \quad (24)$$

где ϵ_{CO_2} , $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ – степени черноты CO_2 и H_2O , определяемые по номограммам;

ξ – поправочный коэффициент для расчета степени черноты H_2O .

Вывод. Определено общее количество окислов азота; складывающееся из окислов азота, образующихся, при горении за счет окисления азота воздуха C_{NO}^{B} и за счет окисления азота топлива:

$$C_{\text{NO}} = C_{\text{NO}}^{\text{B}} + C_{\text{NO}}^{\text{T}}$$

Рассмотрены технологические методы подавления образования окислов азота в топках котлов, такие как рециркуляция дымовых газов в топочную камеру, ступенчатое сжигание топлива, применение специальных горелочных устройств, нестехиометрическое сжигание топлива, отключение части горелок, а также методы денитрификации дымовых газов котельных установок, к которым относятся селективный некаталитический метод восстановления NO_x

(SNR), метод восстановления оксида азота с помощью раствора мочевины, метод селективного каталитического восстановления NO_x .

Рассмотрен метод подавления образования оксидов азота с помощью пара. В результате расчетов мы получили, что при снижении температуры дымовых газов, можно добиться не только уменьшения образования оксидов азота, но и увеличения теплоотвода в топке на 1,98%.

Библиографический список:

1. Schneider T., Grant L. Air pollution by Nitrogen Oxides (Proceedings of the US-Dutch International Symposium Maastricht the Netherlands, May 24-28 1982). Amsterdam – Oxford – New York, 1982 – 247 p.
2. Рихтер Л.А., Вомсов Э.П., Покровский В.Н. Охрана водного и воздушного бассейнов от выбросов тепловых электростанций: Учебник для вузов. – М: Энергоиздат, 1981. – 296 с.
3. Лавров Н.В., Розенфельд Э.И., Хаустович Г.П. Процессы горения топлива и защита окружающей среды. – М.: Металлургия, 1981. – 240 с.