

**А. А. Демчишин, инженер-теплоэнергетик, главный инженер
Республиканское предприятие «ОРГРЭС» г. Горловка**

ОБРАЗОВАНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА В ТОПКАХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОТЛОВ ТЭС И СПОСОБ ИХ СНИЖЕНИЯ

Изложена суть предлагаемой автором для обсуждения гипотезы образования оксидов азота в топках энергетических котлов, сжигающих углеводородное топливо.

Суть предлагаемой гипотезы заключается в утверждении определяющего влияния содержания углерода в топливе на выход оксидов азота. Это утверждение основывается на анализе практических данных, косвенно подтверждающих данный факт.

На основании гипотезы предложен возможный малозатратный и экономичный СПОСОБ снижения выхода оксидов азота в зоне горения топлива.

Использование предлагаемого СПОСОБА позволит значительно снизить выбросы оксидов азота в атмосферу энергетическими котлами. Например, для энергетических котлов, работающих на природном газе, возможно снижение выбросов оксидов азота до 100 мг/м³.

Ключевые слова: выбросы оксидов азота, углеводородное топливо, угарный газ, водород, способ снижения выхода оксидов азота

Введение

Выбросы оксидов азота от энергетических котлов составляют существенную долю в общем объеме выбросов оксидов азота в атмосферу, количественно уступая лишь выбросам от транспортных средств [1, 2].

Снижение выбросов оксидов азота в атмосферу энергетическими котлами, сжигающими углеводородное топливо, – актуальная экологическая задача современной теплоэнергетики, которая в настоящее время решается следующими способами:

а) первичные – снижение образования оксидов азота непосредственно при сжигании топлива в топках котлов;

б) вторичные – очистка от оксидов азота дымовых газов, выбрасываемых в атмосферу.

Оксиды азота NO_x , образующиеся при сжигании топлива в топках котлов, делятся на три группы:

а) «термические» – высокотемпературное окисление азота в зоне горения (механизм Зельдовича [3]);

б) «быстрые» – реакция молекулярного азота с радикалом CN , который присутствует только в начальной зоне разложения углеводородных топлив и последующего окисления CN до оксида азота (механизм Фенимора [4]);

в) «топливные» – оксиды азота, образующиеся при горении азотосодержащих веществ, входящих в состав топлива.

Автору пришлось сталкиваться с оксидами азота непосредственно во время проведения работ по определению газообразных выбросов в атмосферу, испытаний горелочных устройств и эколого-теплотехнических испытаний котлов, работающих на различных видах топлива во время работы на объектах теплоэнергетики в качестве инженера по наладке тепломеханического оборудования.

В результате анализа практически полученных данных по выходу оксидов азота и сопоставления их с существующими теориями у автора сложился свой взгляд на механизм образования оксидов азота. Опуская критику существующих теорий, известную читателю, интересующемуся данной темой, далее излагаю суть предлагаемой гипотезы.

Цель статьи

Изложение предлагаемой автором гипотезы об определяющем влиянии содержания углерода в топливе на выход оксидов азота при сжигании углеродного топлива, на основании которой предложен малозатратный и экономичный СПОСОБ снижения выхода оксидов азота в зоне горения топлива.

Суть гипотезы

В предлагаемой к обсуждению гипотезе рассматривается возможный механизм образования «термических» и «быстрых» оксидов азота.

Для изложения сути выбраны сжигаемые в энергетических котлах углеводородные топлива с низким содержанием топливного азота для минимизации влияния «топливных» оксидов азота на общее содержание оксидов азота в дымовых газах.

Для сравнения выбраны уголь марки АШ и природный газ, сжигаемые на энергетических котлах в качестве основного вида топлива. Содержание топливного азота в них порядка 0,8 %. Мазут рассматриваться не будет, так как в настоящее время он не используется в качестве основного топлива, а перерабатывается с использованием новых технологий крекинга и гидрокрекинга в более дорогостоящие виды топлив.

Также для сравнения взяты угарный газ и водород, для которых механизм образования оксидов азота при их сжигании хорошо изложен Я. Б. Зельдовичем [3].

Для анализа выбраны следующие параметры (таблица):

- низшая теплота сгорания Q_n , ккал/кг;
- жаропроизводительность t_{max} , °С;
- содержание оксидов азота в дымовых газах C_{NO_x} , приведенное к $\alpha = 1,4$, мг/м³.

Содержание оксидов азота, выраженное в миллиграммах на нормальный кубический метр, приведено усредненно из практических данных, полученных при сжигании угля АШ и природного газа на энергетических котлах ТПП-110, ТПП-210 и ТПП-210А энергоблоков 300 МВт Новочеркасской ГРЭС, работающих на номинальной нагрузке с оптимальным коэффициентом избытка воздуха при температуре в ядре факела $t_\phi = 1700\text{--}1800$ °С. Дело в том, что в нулевые годы, из-за так называемой «газовой паузы», на этих котлах попеременно сжигались или уголь АШ, или природный газ, о чем имеются данные по выбросам оксидов азота при сжигании этих топлив на одном и том же оборудовании при равных технологических условиях.

Эти данные совпадают с данными по выбросам оксидов азота от энергетических котлов ТП-100 Старобешевской и Луганской ТЭС (уголь АШ), БКЗ-420-140НГМ Волгодонской ТЭЦ-2 (природный газ), а также с данными, приведенными в технической литературе для других подобных типов энергетических котлов.

Автором для сравнения предлагается также использовать такой безразмерный параметр, как приближенное мольное отношение содержания углерода C к содержанию кислорода O_2 в зоне горения топлива при $\alpha = 1$.

Для угля АШ:

Горение углерода $C + O_2 = CO_2$. Отношение $C/O_2 = 1$.

Содержание углерода в горючей массе АШ $C^r \approx 0,9$.

Отсюда $C/O_2 \approx 0,9$.

Для природного газа:

Горение метана $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$. Отношение $C/O_2 = 0,5$.

Содержание метана (включая также и незначительное количество его гомологов) в природном газе за вычетом негорючего балласта (азот, углекислый газ, гелий и пр.) составляет около 96 %.

Отсюда $C/O_2 \approx 0,48$.

Для угарного газа:

Горение угарного газа $CO + 0,5O_2 = CO_2$. Отношение $C/O_2 = 2$.

Для водорода:

Горение водорода $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. Отношение $C/O_2 = 0$.

Таблица – Параметры углеводородных топлив

Вид топлива	$Q_{и}$	t_{max}	C_{NO_x}	C/O_2
Уголь АШ	6000	2180	1000	0,9
Природный газ	11900	2010	500	0,48
Угарный газ	2430	2370	50	0 (2)*
Водород	28640	2235	50	0

Аномальным, казалось бы, в рассматриваемом ряду является угарный газ CO (отношение 2, помеченное звездочкой в таблице). На самом деле, в отличие от углеводородных топлив, в которых происходит диссоциация до углерода с последующим его горением, угарный газ при такой температуре горения практически не диссоциирует на углерод и кислород, а сгорает напрямую до CO_2 . Поэтому для угарного газа отношение C/O_2 принимается равным нулю.

Анализируя данные, приведенные в таблице, можно констатировать, что видимой зависимости между выходом оксидов азота и такими параметрами, как низшая теплота сгорания и жаропродуктивность, установить практически невозможно, а вот зависимость выхода оксидов азота от соотношения C/O_2 почти линейная (рисунок 1).

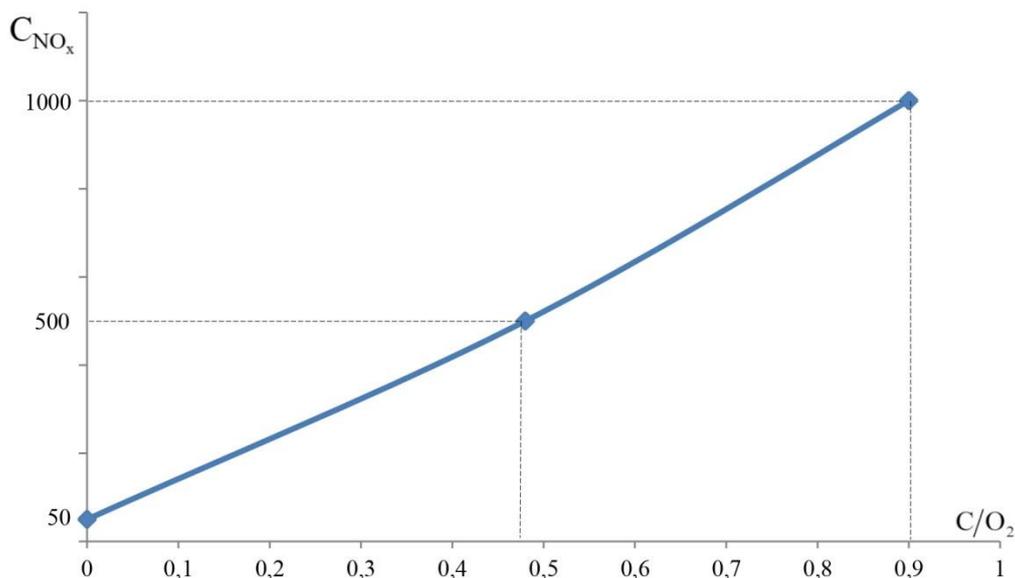


Рисунок 1 – Зависимость содержания оксидов азота в дымовых газах от соотношения C/O_2

Площадь под линией можно условно разбить на две части (рисунок 2):

- светло-серый фон – зона «термических» оксидов азота;
- темно-серый фон – зона «быстрых» оксидов азота.

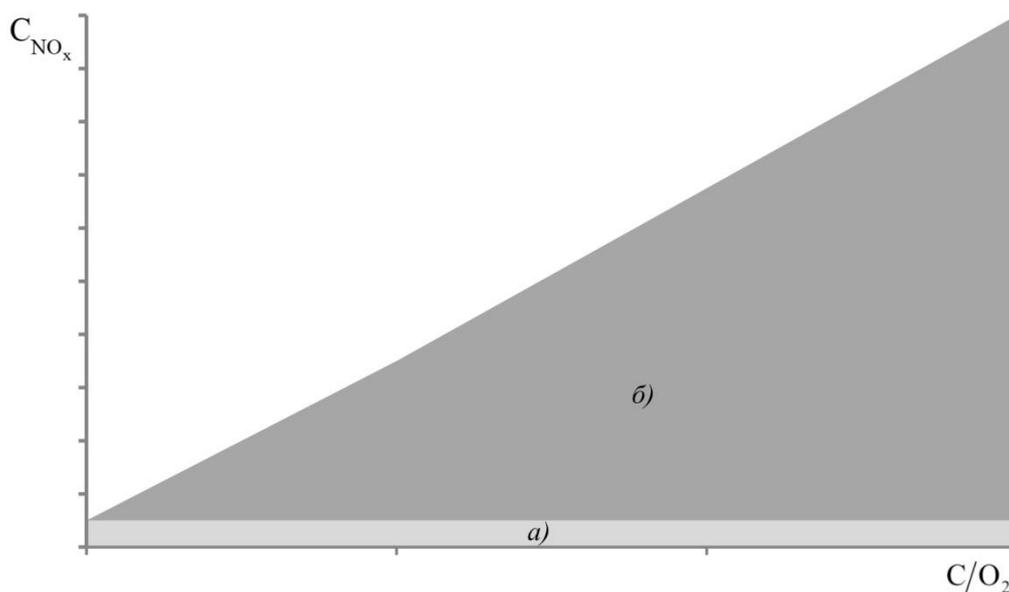


Рисунок 2 – Зависимость выхода «термических» и «быстрых» оксидов азота от соотношения C/O_2

Содержание «быстрых» оксидов азота прямо пропорционально соотношению C/O_2 , а не содержанию радикалов СН, как утверждалось С. Р. Фенимором [4]. Так как выход «быстрых» оксидов азота напрямую зависит от содержания углерода в сжигаемом топливе, то вполне логично переименовать их в «углеродные».

Необходимо также отметить, что доля «углеродных» оксидов азота с увеличением содержания углерода в топливе резко возрастает. Так если для водорода она равна нулю, то для природного газа она уже составляет величину порядка 80 %, а для антрацита – 95 %.

Таким образом, *содержание углерода в топливе является определяющим фактором, влияющим на выход оксидов азота.*

Общий выход оксидов азота зависит от температуры и содержания углерода в топливе или

$$C_{NO_x} = F(t_\phi, C).$$

В развернутом виде

$$C_{NO_x} = C_{NO_x}(t_\phi) + C_{NO_x}(C),$$

где $C_{NO_x}(t_\phi)$ – «термические» оксиды азота;

$C_{NO_x}(C)$ – «углеродные» оксиды азота.

В рассматриваемом нами случае

$$C_{NO_x} \approx 50 + 1000 \cdot C/O_2, \text{ мг/м}^3.$$

Идея механизма образования «углеродных» оксидов азота в общем-то не нова. Так, еще немецкий физик Г. Бете (1938 г.) указывал на зависимость образования оксидов азота в звездном веществе от соотношения C/N/O (углеродно-азотно-кислородный цикл).

И действительно если рассмотреть эти химические элементы, расположенные в таблице Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева по порядку 6, 7 и 8, то можно отметить их близость по атомным массам 12, 14 и 16 у. е. Но по своим химическим свойствам эти элементы противоположны друг другу. Так, если азот инертен, то кислород

является сильным окислителем, а углерод – сильным восстановителем. Вероятно, эти факторы и определяют выход «углеродных» оксидов азота.

По мнению автора, выход «углеродных» оксидов азота зависит от образования в факеле *ацетилена* и *циана* с их последующим горением и окислением азота.

Ацетилен (C_2H_2) образуется непосредственно из радикалов CH или в зонах факела природного газа, где есть соотношение $CH_4/O_2 = 3/1$ и температура $1000\text{ }^\circ C$ (один из промышленных способов получения ацетилена).

Циан (C_2N_2) образуется непосредственно из углерода и азота или при диссоциации синильной кислоты (HCN), образующейся при реакции радикала CH с азотом. Эти реакции проходят с малыми энергетическими затратами [1].

Жаропроизводительность ацетилена составляет $2620\text{ }^\circ C$, что на $600\text{ }^\circ C$ выше, чем у природного газа. При такой температуре горения выход оксидов азота составляет примерно 15000 мг/м^3 .

Данных о жаропроизводительности циана нет, но учитывая его высокую температуру горения в токе кислорода ($4500\text{ }^\circ C$), что почти в 1,5 раза выше, чем у ацетилена ($3150\text{ }^\circ C$), можно предположить, что она составляет более $3000\text{ }^\circ C$. При такой температуре горения выход оксидов азота превысит 20000 мг/м^3 .

Образуясь в зонах факела, ацетилен и циан локально сгорают при более высоких температурах, генерируя значительные количества оксидов азота, которые далее смешиваются с дымовыми газами, увеличивая общую концентрацию оксидов азота.

По своей сути «углеродные» оксиды азота – это те же «термические», но образовавшиеся дополнительно за счет локального высокотемпературного горения ацетилена и циана в факеле.

Снижение выбросов оксидов азота

Реализация снижения содержания оксидов азота в дымовых газах энергетических котлов в настоящее время проводится несколькими методами, которые являются малоэффективными из-за того, что их основная цель – снижение выхода «термических» оксидов азота за счет снижения температуры факела. Снижение температуры факела приводит к существенному снижению КПД котла, что отрицательно влияет на технико-экономические показатели работы котлоагрегата в целом.

С точки зрения предлагаемой гипотезы, *существенного снижения выхода оксидов азота можно добиться лишь путем снижения содержания углерода топлива.*

Практически этого можно достичь путем перевода углерода угля в угарный газ и водород воздушной газификацией угля (генераторный газ CO) или паровоздушной газификацией (водяной газ $CO + H_2$). Перевод углерода углеводородов в угарный газ и водород может быть осуществлен методом паровоздушной конверсии с получением так называемого синтез-газа (для метана $CO + 3H_2$).

Далее угарный газ и водород сгорают с низким выходом оксидов азота (таблица).

Реализация данных методов вне зоны сгорания топлива связана с высокими материальными затратами, связанными с необходимостью дополнительной установки газификационных установок и дальнейшими затратами на их эксплуатацию и ремонт.

Наиболее радикальным СПОСОБОМ, с точки зрения автора, является подача водяного пара непосредственно в зону горения.

Бытует мнение, что подача пара в зону горения снижает КПД работы котла. Но практически это не так.

Так, в 2014 году автором по собственной инициативе были организованы кратковременные испытания на котле ТПП-312А энергоблока ст. № 4 Зуевской ТЭС. Испытания проводи-

лись всего 3 часа с контролем содержания оксидов азота на мониторе котла. В котле сжигался павлоградский уголь марки Г в количестве 140 т/ч и с выходом оксидов азота 1400 мг/м^3 (по гипотезе: 50 мг/м^3 – «термические», 950 мг/м^3 – «углеродные», 400 мг/м^3 – «топливные» оксиды азота).

При подаче пара непосредственно в факел через штатные мазутные форсунки в количестве $\approx 1500 \text{ кг/ч}$ концентрация оксидов азота упала до 1200 мг/м^3 . При выключении подачи пара на форсунки концентрация оксидов азота восстановилась до прежнего значения.

Анализируя результаты этих испытаний, можно отметить, что подачей пара в зону горения в количестве 1–1,5 % от расхода угля на котел удалось снизить содержание «углеродных» оксидов азота на 200 мг/м^3 или на 15–20 %.

Теоретическое количество пара на перевод углерода в угарный газ составляет 1/1, но практически это не так, потому что сгораемый водород водяного газа далее участвует в газификации (своего рода цепная реакция).

Кроме того, во время испытаний производился контроль температуры факела переносным пирометром через летку котла (жидкое шлакоудаление) и было отмечено повышение температуры факела на 50–100 °С, а также некоторое улучшение выхода жидкого шлака. Повышение температуры объясняется тем, что жаропроизводительность образовавшегося водяного газа составляет около 2300 °С против 2080 °С для угля марки Г.

По штатным приборам было отмечено снижение температуры дымовых газов в поворотной камере примерно на 35–40 °С и снижение расхода воды на впрыски в пароперегреватели.

Ввиду краткосрочности опыта не удалось в полной мере определить эффективность данного метода, но как говорится в среде наладчиков «методом инженерного предвидения» можно предположить, что КПД котла (брутто и нетто) возрастет на 1–2 %, причем большее значение будет соответствовать углю АШ за счет снижения содержания горючих в золе уноса.

В какой-то мере *водяной пар является интенсификатором горения*, с лихвой компенсируя энергозатраты на его испарение.

Испытания с подачей водяного пара в зону горения природного газа не производились, однако в 2004 году автором с сотрудниками проводились сравнительные испытания на предмет влияния рециркуляции дымовых газов на снижение содержания оксидов азота для различных типов горелок котлов Волгодонской ТЭЦ-2 (горелки «Сибэнергомаш», ГМПВ-40 «ЭКОТОП» и «Ильмарине») [6]. По результатам испытаний было установлено, что при степени рециркуляции $\gamma = 5\text{--}10\%$ (в зависимости от типа горелок) достигается снижение концентрации оксидов азота с 500 мг/м^3 до 125 мг/м^3 .

Снижение выхода оксидов азота достигается за счет конверсии природного газа водяным паром, входящим в состав газов рециркуляции. Конечно, экономические показатели работы котлов с рециркуляцией дымовых газов не выдерживают никакой критики, но сам факт снижения содержания оксидов азота имеет место быть.

В связи с ситуацией, возникшей у нас в Донбассе, в дальнейшем не удалось организовать и провести полноценные испытания на энергетических котлах.

Два года назад автор провел испытания на самодельной газовой горелке. Результат представлен на рисунке 3. Опыты проводились при одинаковых расходах газа и воздуха, необходимых для горения.

На рисунке 3 а) представлен снимок опыта при обычном горении газа, на рисунке 3 б) – снимок опыта горения газа с добавкой водяного пара в воздух, идущий на горение.

Как видно из снимков, после подачи водяного пара в воздух светимость факела увеличилась. Косвенно на увеличение ультрафиолетовой составляющей излучения указывает и тот факт, что трудно было получить второй снимок из-за автоматического отключения фотокамеры, реагирующей на повышенное УФ-излучение.

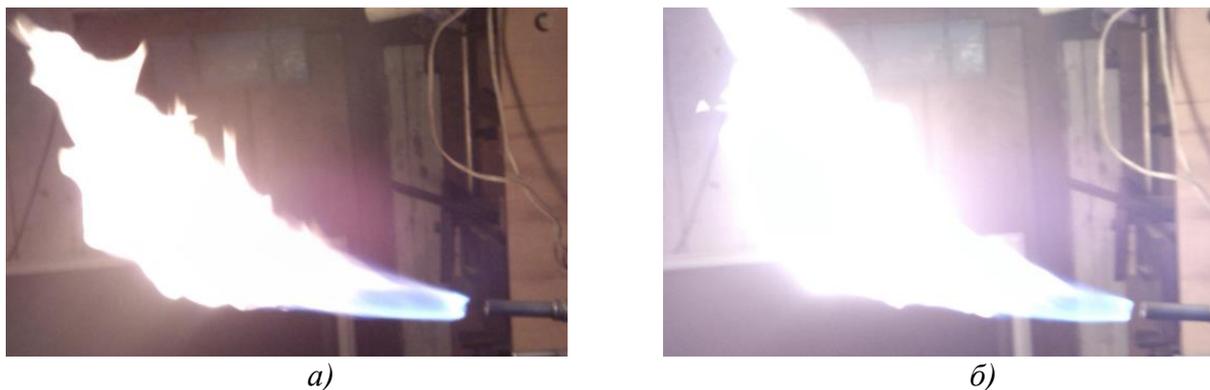


Рисунок 3 – Результаты проведения опытов

Выводы

На основании вышеизложенного материала можно сделать следующие выводы:

1. Согласно предлагаемой гипотезе добиться существенного снижения выхода оксидов азота можно за счет снижения содержания углерода топлива.
2. Снижения содержания углерода топлива можно достичь, используя предлагаемый малозатратный СПОСОБ подачи водяного пара в зону горения, который позволит улучшить, кроме экологических, также и технико-экономические показатели работы котла.
3. При положительных результатах от предлагаемого к использованию СПОСОБА его можно будет также применить и для других топливоиспользующих установок.

Список литературы

1. Сигал, И. Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива / И. Я. Сигал. – 2-е изд., перераб. и доп. – Ленинград : Недра, Ленингр. отделение, 1988. – 310 с. – ISBN 5-247-00078-1.
2. Ходаков, Ю. С. Оксиды азота и теплоэнергетика. Проблемы и решения / Ю. С. Ходаков. – Москва : ЭСТ-М, 2001. – 432 с.
3. Зельдович, Я. Б. Окисление азота при горении / Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий. – Москва ; Ленинград : Изд-во Академии наук СССР, 1947. – 148 с.
4. Fenimore, C. Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames / C. Fenimore // Symposium (International) on Combustion. – 1971. – Vol. 13, Iss. 1. – P. 373–380.
5. Равич, М. Б. Эффективность использования топлива / М. Б. Равич. – Москва : Наука, 1977. – 344 с.
6. Демчишин, А. А. Аннотационный отчет по результатам режимных экспресс-испытаний котлов БКЗ-140-420НГМ ст. № 2, 4, 5 Волгодонской ТЭЦ-2 / А. А. Демчишин. – Волгодонск, 2004.

А. А. Демчишин

Республиканское предприятие «ОРГРЭС» г. Горловка

Образование оксидов азота в топках энергетических котлов ТЭС и способ их снижения

Изложена суть предлагаемой автором для обсуждения гипотезы образования оксидов азота в топках энергетических котлов, сжигающих углеводородное топливо.

Суть предлагаемой гипотезы заключается в утверждении определяющего влияния содержания углерода в топливе на выход оксидов азота. Это утверждение основывается на анализе практических данных косвенно подтверждающих этот факт.

На основании гипотезы также предложен возможный малозатратный и экономичный СПОСОБ снижения выхода оксидов азота в зоне горения топлива за счет снижения содержания углерода топлива.

Использование предлагаемого СПОСОБА позволит значительно снизить выбросы оксидов азота в атмосферу энергетическими котлами. Например, для энергетических котлов, работающих на природном газе, возможно снижение выбросов оксидов азота до 100 мг/м³.

Снижения содержания углерода топлива можно достичь, используя малозатратный СПОСОБ подачи водяного пара в зону горения, который позволит улучшить, кроме экологических, также и технико-экономические показатели работы котла.

При положительных результатах от предлагаемого к использованию СПОСОБА его можно будет также применить и для других топливоиспользующих установок.

ВЫБРОСЫ ОКСИДОВ АЗОТА, УГЛЕВОДОРОДНОЕ ТОПЛИВО, УГАРНЫЙ ГАЗ, ВОДОРОД, СПОСОБ СНИЖЕНИЯ ВЫХОДА ОКСИДОВ АЗОТА

A. A. Demchishin
Republican enterprise «ORGRES» Gorlovka
**Formation of Nitrogen Oxides in the Furnaces of Power Boilers of Thermal Power Plants
and Their Reduction Method**

The hypothesis essence of the formation of nitrogen oxides in the furnaces of power boilers burning hydrocarbon fuels, proposed by the author for discussion, is outlined.

The essence of the proposed hypothesis is to assert the decisive influence of carbon content in the fuel on the yield of nitrogen oxides. This statement is based on an analysis of practical data indirectly confirming this fact.

Based on the hypothesis, a possible low-cost and economical METHOD for reducing the yield of nitrogen oxides in the fuel combustion zone by reducing the carbon content of the fuel is also proposed.

The use of the proposed METHOD will significantly reduce emissions of nitrogen oxides into the atmosphere from power boilers. For example, for energy boilers running on natural gas, it is possible to reduce nitrogen oxide emissions to 100 mg/m³.

Reducing the carbon content of fuel can be achieved using a low-cost METHOD of supplying water steam to the combustion zone, which will improve, in addition to environmental, also the technical and economic performance of the boiler.

If the results of the METHOD proposed for use are positive, it can also be replicated for other fuel-using installations.

NITROGEN OXIDE EMISSIONS, HYDROCARBON FUEL, CARBON MONOXIDE, HYDROGEN, NITROGEN OXIDE OUTPUT REDUCTION METHOD

Сведения об авторе:

А. А. Демчишин, инженер-теплоэнергетик, главный инженер

SPIN-код РИНЦ: 9135-1877

Телефон: +7 (949) 339-48-26

Эл. почта: alandem371@gmail.com

Статья поступила 13.11.2023

© А. А. Демчишин, 2023

*Рецензент: В. В. Лихачева, канд. техн. наук, доц.,
Автомобильно-дорожный институт
(филиал) ДонНТУ в г. Горловка*