

УДК 66.041.45

М. А. Таймаров, Н. Е. Кувшинов, Р. В. Ахметова,
Р. Г. Сунгатуллин, Д. Е. Чикляев

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ СЖИГАНИИ ГАЗА И МАЗУТА

Ключевые слова: сжигание газа и мазута, КПД котла, ТГМ - 84, окиси азота, форсунки, теории Я.Б. Зельдовича, выбросы.

В статье отражены протекания химических процессов образования оксидов азота в энергетических котлах ТЭС при сжигании топливного природного газа и мазута. Эксперименты проведены на котле ТГМ-84А на Казанской ТЭЦ-3 при сжигании природного газа и на котле ТГМ-84Б на Казанской ТЭЦ-1 при сжигании мазута. Оксиды азота являются наиболее токсичными из газообразных выбросов котлов на ТЭС. Поэтому проблема снижения их выбросов актуальна.

Key words: burning gas and fuel oil, boiler efficiency, TGM - 84, nitric oxide, nozzles, Ya theory Zeldovich, emissions.

The article reflects the chemical processes of nitrogen oxides in power boilers at TPPs burning fuel gas and fuel oil. Experiments were carried out on the boiler TGM-84A at Kazan CHP-3 for the combustion of natural gas and boiler TGM-84B at Kazan CHP-1 from the combustion of fuel oil. Nitrogen oxides are the most toxic gaseous emissions from the power station boilers. Therefore, the problem of reducing their emissions to date.

Введение

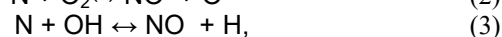
Работа посвящена исследованию протекания химических процессов образования оксидов азота в энергетических котлах ТЭС при сжигании топливного природного газа и мазута. Эксперименты проведены на котле ТГМ-84А (станционный №1) на Казанской ТЭЦ-3 (КТЭЦ-3) при сжигании природного газа и на котле ТГМ-84Б (станционный №10) на Казанской ТЭЦ-1 (КТЭЦ-1) при сжигании мазута. Методика проведения и обработки результатов экспериментов изложены в работах [1-6]. Оксиды азота являются наиболее токсичными из газообразных выбросов котлов на ТЭС [1-6]. Поэтому проблема снижения их выбросов актуальна.

В зависимости от температуры и степени окисления азота воздуха при химических реакциях образуются различные соединения азота с кислородом O_2 : гемеоксид N_2O , оксид NO , азотистый ангидрид N_2O_3 , диоксид NO_2 , тетраоксид диазота N_2O_4 и азотный ангидрид N_2O_5 . Для экологии наиболее опасными химическими соединениями являются оксид азота NO и диоксид азота NO_2 , суммарное содержание которых в дымовых газах обозначают как NO_x . Другие оксиды азота химически малоустойчивы и концентрация их в атмосфере очень незначительна.

Химические реакции образования оксидов азота при сжигании газа и мазута

При сжигании природного топливного газа и мазута в факеле топки котла образуется оксид азота NO , а доля диоксида азота NO_2 равна 2÷5 % от общего содержания оксидов азота NO_x . Оксиды азота образуются путем окисления атмосферного (молекулярного) азота воздуха, используемого в качестве окислителя при горении, и окисления элементарного азота, входящего в состав топлива. В первом случае образуются термические (или воздушные) и «быстрые» оксиды азота, а во втором

- топливные NO . При сжигании природного газа и мазута ввиду высоких температур $T > 1800$ К образуется только термические и быстрые оксиды азота. По теории Я.Б. Зельдовича окисление молекулярного азота воздуха происходит по цепному механизму [7]:



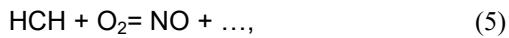
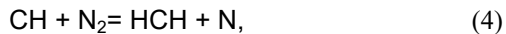
где O , OH , H - атомарный кислород, гидроксил и атомарный водород, образующиеся при термораспаде органического топлива.

Концентрация термического оксида азота NO интенсивно возрастает от начала зоны горения, достигая наибольшего значения непосредственно за зоной максимальных температур. В дальнейшем содержание NO не меняется по длине факела, не достигая равновесных концентраций.

Наибольшее влияние на генерацию термических оксидов азота оказывает температура в зоне горения, с увеличением которой происходит экспоненциальный рост образования оксидов азота NO . Увеличение времени пребывания в зоне горения также приводит к росту образования оксидов азота. Зависимость выхода оксидов азота от коэффициента избытка воздуха α имеет экстремальный вид с максимум в области значений $\alpha_{кр} = 1,05 \dots 1,25$ в зависимости от вида топлива и способа его сжигания.

При этом концентрация оксидов азота линейно увеличивается с увеличением концентрации атомарного кислорода и экспоненциально с увеличением температуры. Быстрые оксиды азота образуются при сравнительно низких температурах в результате реакций углеводородных радикалов с азотом воздуха и последующего взаимодействия азотсодержащих и кислородсодержащих радикалов. Этот метод образования оксидов протекает с очень высокой скоростью (отсюда их название «быстрые»). Образование быстрых оксидов прежде всего зависит от концентрации радикалов в корневой части факела. При окислительном

пламени (горение происходит с избытком кислорода) их вклад незначителен, но при сжигании обогащенных смесей и при низкотемпературном горении их доля может достигать 25 % от общего содержания оксидов азота. Механизм образования быстрых NO_x идет по химическим реакциям [8]:

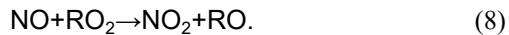


где CH – углеводородный радикал, который присутствует только в начальной зоне разложения углеводородных топлив и вступает в реакцию с молекулярным азотом N_2 .

Топливные оксиды азота образуются из азотосодержащих соединений топлива при окислении кислородом уже при температуре 900-1000 К.

Топливные оксиды азота не образуются при сжигании природного газа (так как он, за редким исключением, не содержит связанного азота), но при сжигании мазута и особенно всех видов твердого топлива (торфа, сланцев, бурых и каменных углей) доля топливных NO_x достаточно велика.

На выходе энергетических котлов ТЭС в выбрасываемых продуктах сжигания топливного газа и мазута протекают химические реакции окисления NO до более токсичного диоксида азота NO_2 . В регламентах на выбросы оксидов азота для котельных установок ТЭС в этой связи пересчитывают концентрацию оксида азота NO в концентрацию диоксида азота NO_2 . Химические реакции окисления оксида азота NO до диоксида азота NO_2 проходят по трем возможным вариантам:



где O_3 – озон, RO_2 , RO – трехатомные газы и их радикалы, например диоксид углерода CO_2 и оксид углерода CO .

На выбросе котлов ТЭС при обычных условиях движения дымовых газов в нижних слоях атмосферы практическое значение имеет окисление оксида азота NO озоном O_3 .

Описание объектов исследования и условия проведения экспериментов

Четырехгорелочный газомазутный котел ТГМ-84А на КТЭЦ-3 имеет паропроизводительность 420 т/ч при параметрах перегретого пара: температуре 560°C и давлении 14 МПа с температурой питательной воды 230°C . Четыре горелки с единичной тепловой мощностью по 75 МВт расположены в 2 яруса на фронтальной стене топки и имеют центральный и периферийный подвод топливного газа. Крутка воздуха в горелках комбинированная из трех типов: улиточная – за счет воздухоподающего короба, основная периферийная за счет тангенциального лопаточного регистра и осевая лопаточная. Изменяемой круткой является периферийная. При проведении опытов сжигался природный топливный газ с низшей

теплотой сгорания в рабочей массе 8171 ккал/м^3 при составе: метан $\text{CH}_4=98,50 \%$, этан $\text{C}_2\text{H}_6=0,45 \%$, пропан $\text{C}_3\text{H}_8=0,15 \%$, азот $0,77 \%$, кислород $0,02 \%$. Давление воздуха перед горелками составляло $70\dots 234 \text{ кгс/м}^2$ в зависимости от нагрузки при средней температуре 225°C .

Шестигорелочный газомазутный котел ТГМ-84Б на КТЭЦ-1 имеет паропроизводительность 420 т/ч при параметрах перегретого пара: температуре 560°C и давлении 14 МПа с температурой питательной воды 230°C . Шесть горелок типа ГМУ-45 с единичной тепловой мощностью по 50 МВт расположены в 2 яруса на фронтальной стене топки (4 горелки на 1-м ярусе и 2 горелки на 2-м ярусе) и имеют центральный подвод топливного газа. Крутка воздуха в горелках комбинированная из двух типов: основная периферийная за счет тангенциального лопаточного регистра и осевая лопаточная. Изменяемой круткой является периферийная. При проведении опытов сжигался мазут с низшей теплотой сгорания в рабочей массе 9477 ккал/кг с влажностью $1,5 \%$ и серосодержанием $2,55 \%$. Располагаемое тепло топлива (химическая теплота сгорания и тепло подогрева мазута до 103°C) составляло $9565,1 \text{ ккал/кг}$. В работе непрерывно при всех режимах находилось 6 паромеханических форсунок ФУЗ-5000, вставляемых в центральные ствольные трубы горелок ГМУ-45. Давление мазута в зависимости от паропроизводительности составляло на форсунках №1, №2 для 1-го яруса и №5, №6 для 2-го яруса $13,5\dots 19 \text{ кгс/см}^2$, на форсунках №3, №4 для 1-го яруса $12\dots 17 \text{ кгс/см}^2$. Таким образом, форсунки №1, №2 на 1-м ярусе работали с недостатком кислорода на химическую реакцию горения мазута, а догорание мазута осуществлялось на форсунках №3, №4 на 1-м ярусе в стехиометрическом режиме. Давление пара на распыл мазута составляло $9\dots 13 \text{ кгс/см}^2$, причем с ростом нагрузки давление пара уменьшалось. Температура воздуха перед горелками составляла $220\dots 260^\circ\text{C}$ и увеличивалась с ростом нагрузки при изменении давления от 90 до 155 кгс/м^2 .

Результаты исследования и их осуждение

В табл. 1,2 приведены режимные параметры работы котлов, от которых зависит интенсивность протекания химических реакций образования оксидов азота при сжигании газа и мазута. Как видно из табл. 1,2, при сжигании мазута в котле ТГМ-84Б вследствие повышенной температуры в топке содержание оксидов азота $\text{NO}_{\text{ХР1,4}}$, приведенное к $\alpha = 1,4$, в режимном сечении в конце опускного газохода перед регенеративным воздухоподогревателем возрастает в среднем в 3 раза по сравнению со сжиганием газа в котле ТГМ-84А. Температура уходящих газов при сжигании мазута в котле ТГМ-84Б в среднем на 30°C выше, по сравнению со сжиганием газа в котле ТГМ-84А.

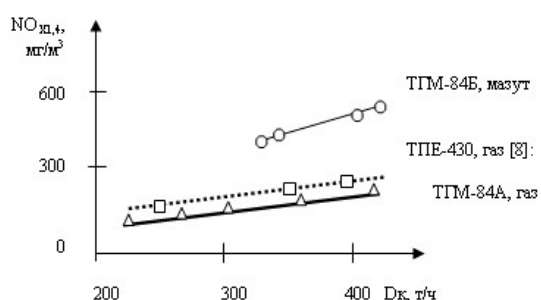
Таблица 1 - Режимные параметры работы котла ТГМ-84А на КТЭЦ-3 и выбросы оксидов азота NO_x при различных нагрузках D_k при работе на газе

Параметр	Значение				
	Паропроизводительность D_k , т/ч	240,4	276,6	310,3	371,3
Содержание O_2 в уходящих газах в режимном сечении, %	2,4	2,2	2	1,6	1,4
Содержание $\text{NO}_{\text{ХР}}$ в уходящих газах в режимном сечении, ppm	70	73	75	81	88
Содержание $\text{NO}_{\text{ХР1,4}}$ в уходящих газах в режимном сечении при $\alpha=1,4$, мг/м ³	114,4	118,2	121,8	127,4	137,1
Содержание NO_x в уходящих газах за дымососом, ppm	55	58	61	66	71
Содержание $\text{NO}_{\text{Х1,4}}$ в уходящих газах за дымососом при $\alpha=1,4$, мг/м ³	115,2	118,4	122,2	128,3	135,6
Коэффициент избытка воздуха в режимном сечении α	1,116	1,105	1,095	1,074	1,064
Коэффициент избытка воздуха за дымососом α_d	1,431	1,395	1,368	1,327	1,304
Расход топливного газа V_g , тыс.м ³ /ч	18,6	21,6	24,8	28,97	31,895
Температура уходящих газов $t_{\text{вх}}$, °С	113	115	117	120	122
КПД котла брутто η , %	94,3	94,39	94,44	94,52	94,57

Таблица 2 - Режимные параметры работы котла ТГМ-84Б на КТЭЦ-1 и выбросы оксидов азота NO_x при различных нагрузках D_k при работе на мазуте

Параметр	Значение			
	Паропроизводительность D_k , т/ч	339,8	363,2	412
Содержание O_2 в уходящих газах в режимном сечении, %	2,5	2,4	2,3	2,1
Содержание $\text{NO}_{\text{ХР}}$ в уходящих газах в режимном сечении, ppm	325	330	335	357
Содержание $\text{NO}_{\text{ХР1,4}}$ в уходящих газах в режимном сечении при $\alpha=1,4$, мг/м ³	537	542,4	547,9	577,9
Содержание NO_x в уходящих газах за дымососом, ppm	262	268	275	290
Содержание $\text{NO}_{\text{Х1,4}}$ в уходящих газах за дымососом при $\alpha=1,4$, мг/м ³	536,3	541,6	545,2	571,3
Коэффициент избытка воздуха в режимном сечении α	1,128	1,123	1,117	1,106
Коэффициент избытка воздуха за дымососом α_d	1,40	1,38	1,35	1,35
Температура уходящих газов $t_{\text{вх}}$, °С	146	151	154	156
КПД котла брутто η , %	93,38	93,34	93,33	93,25

На рис. 1. отражены результаты измерений по образованию оксидов азота $\text{NO}_{\text{Х1,4}}$, приведенные к коэффициенту избытка воздуха $\alpha = 1,4$, в зависимости нагрузки D_k при сжигании газа и мазута в сравнении с результатами Рослякова П.В. [8].

**Рис. 1 - Образование оксидов азота $\text{NO}_{\text{Х1,4}}$ в зависимости нагрузки D_k при сжигании газа и мазута**

Из рис. 1 видно, что влияние температуры в факеле топок котлов является главным параметром, влияющим на интенсификацию химических реакций образования термических оксидов азота. Образование оксидов азота в зависимости от температуры происходит по экспоненциальному закону. Повышение содержания кислорода в пределах режимных условий работы котлов на химические реакции образования оксидов азота оказывает меньшее влияние и происходит по линейному закону. Приведенные на рис. 1 данные для котла ТПЕ-430 [8] также подтверждают эти закономерности. Котел ТПЕ-430 с паропроизводительностью 500 т/ч восьми горелочный со встречным расположением горелок ГМУ-45 на фронтальной и задней стенах топки в 2 яруса [8] при сжигании газа дает выбросы оксидов азота немного выше по сравнению с четырех горелочным котлом ТГМ-84А фронтальным расположением горелок. В данном случае

сказывается эффект роста интенсивности протекания химических реакций образования оксидов азота при увеличении числа горелок. С увеличением числа горелок возрастает число факелов с повышенной температурой, которая способствует генерации термических оксидов азота.

Выводы

1. Химические процессы образования оксидов азота при горении газа и мазута в энергетических котлах протекают с образованием термических оксидов азота вследствие высоких температур в факеле топок котлов.

2. При сжигании мазута вследствие повышенных температур и коэффициентов избытка воздуха химические процессы образования термических оксидов азота протекают интенсивнее и концентрация оксидов азота в дымовых газах возрастает в среднем в 3 раза по сравнению с сжиганием газа.

3. Увеличение числа горелок в котлах приводит к повышению интенсивности протекания химических реакций образования термических оксидов азота и повышению их концентрации в продуктах сгорания.

Литература

1. Таймаров М.А. Современные проблемы энергомашиностроения. - Казань : КГЭУ, 2004. 106 с.
2. Таймаров М.А., Чикляев Д.Е. Образование термических оксидов азота при сжигании газа. Вестн. Казан. технол. ун-та. - 2013. - Т.16, N 23. С.73-75.
3. Таймаров М.А. Разработка методов снижения выбросов оксидов азота котлами ТЭС. Казань, КГЭУ, 2013. 69 с.
4. Таймаров М.А. Лабораторный практикум по курсу «Котельные установки и парогенераторы». Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2004. – 107 с.
5. Таймаров М.А. Практические занятия на ТЭЦ. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т. 2003.– 64 с.
6. Таймаров М.А., Кувшинов Н.Е.. Вестн. Казан. технол. ун-та 2015. Т. 18. № 24 Технология утилизации смол пиролиза и водяносмоляной эмульсии на ПАО «Казаньоргсинтез».
7. Зельдович Я.Б., Садовников П.Я., Франк-Каменецкий Д.А. Окисление азота при горении. - М.-Л.: Издательство АН СССР, 1947. -147 с.
8. Fenimore C. P., Jones G. W. Nitric Oxide Decomposition at 2200–2400° K . The Journal of Physical Chemistry. - American Chemical Society, 1957. -Vol. 61, № 5. - P. 654-657.
9. Росляков, П.В., Ионкин И.Л., Плешакова К.А. Эффективное сжигание топлив с контролируемым химическим недожогом. Теплоэнергетика, 2009, №1, с.20-23.

© **М. А. Таймаров** – д-р техн наук, проф. каф. КУПГ КГЭУ; проф. каф. переработки древесных материалов КНИТУ. Taimarovma@yandex.ru; **Н. Е. Кувшинов** – магистрант каф. КУПГ КГЭУ, kuvshinovnikita@mail.ru; **Р. В. Ахметова** – ст. препод. каф. ЭС КГЭУ; **Р. Г. Сунгатуллин** – ст. препод. каф. энергосбережения КГЭУ, **Д. Е. Чикляев** – аспирант каф. КУПГ КГЭУ.

© **M. A. Taymarov** - Doctor of Engineering, professor KNRTU, KGEU, Taimarovma@yandex.ru; **N. E. Kuvshinov** - mahystrant chair. KUPH, KGEU, kuvshinovnikita@mail.ru; **R. V. Akhmetov** - Art. the teacher. cafes. ES KSPEU; **R. G. Sungatullin** - Art. the teacher. cafes. energy saving KSPEU, **D. E. Chiklyayev** - Post-graduate student of Department. KUPG, KSPEU.