

СНИЖЕНИЕ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ АЗОТА В КОТЛАХ МАЛОЙ МОЩНОСТИ

А.С. Горшенин, А.И. Щелоков

Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Рассмотрены принципы снижения выбросов оксидов азота в котлах малой мощности. Проведен анализ механизмов образования оксидов азота. Рассмотрены механизмы снижения вредных выбросов. Приведен термодимический механизм подавления оксидов азота.

Ключевые слова: оксиды азота, котлы малой мощности, энергосбережение, термодимический механизм.

В климатических условиях России отопление необходимо 7-9 месяцев в году. Наша страна относится к странам с высоким уровнем централизованного теплоснабжения. Это было обусловлено сложившейся энергетической политикой Советского Союза. Энергетическое, экологическое и техническое преимущество централизованного теплоснабжения над автономным в условиях государственной собственности являлось априорным. Автономное и бытовое теплоснабжение отдельных домов было выведено за рамки энергетической политики и развивалось по остаточному принципу. Большое развитие получили теплоэлектроцентрали (ТЭЦ) – предприятия по комплексной выработке электроэнергии и тепловой энергии. Высокий уровень большой энергетики предопределил «технологическую независимость» и даже определенный экспортный потенциал страны, чего нельзя сказать о малой энергетике. Низкие цены на топливные ресурсы, экономически не обоснованная цена тепловой энергии не способствовали развитию технологии малого котлостроения. В отличие от нашей страны в странах Европы большее распространение получило децентрализованное теплоснабжение.

Переход к рыночной экономике и экономические преобразования, произошедшие в нашей стране, привели к резкому повышению цен на энергоносители, что заставило по-новому взглянуть на проблему энергосбережения. В настоящее время, несмотря на мировой экономический кризис, в стране происходит рост экономики, увеличение производства. Все это ведет к росту потребления тепловой энергии, электроэнергии и природных ресурсов.

В сложившихся условиях к организации процесса сжигания природного газа в газоиспользующих установках различного назначения предъявляются повышенные требования по качеству сжигания и по экономическим показателям [1].

В настоящее время в нашей стране расширяется система газоснабжения. Несмотря на это большинство сельских районов и небольших городов по-прежнему страдают от отсутствия природного газа и вынуждены использовать отопительные печи с низким коэффициентом полезного действия.

В связи с этим в последнее время активно развивается децентрализованное теплоснабжение. Основным направлением децентрализованного теплоснабжения является использование теплогенераторов малой мощности, которые могут использо-

ваться для технологических, жилых и различных общественных и производственных помещений (химчистки и прачечные, переработка сельхозпродукции, отопление административных зданий и др.).

К теплогенераторам такой группы можно отнести водогрейные и паровые котлы малой мощности, воздухонагреватели смесительного и рекуперативного типа.

Отопительные котлы малой мощности (до 100 кВт) комплектуются атмосферными инжекционными горелками либо дутьевыми горелками, работающими на газовом или жидком топливе. В связи с этим все котлы можно разделить на энергонезависимые и энергозависимые. Поставляемые из-за рубежа отопительные котлы, как правило, комплектуются автоматическими блочными горелками. Для котлов малой мощности более предпочтительным является применение инжекционных горелок, так как отпадает необходимость расхода электроэнергии на дутье.

Основной областью применения котлов и теплогенераторов малой мощности является сектор жилого строительства. Одной из самых перспективных областей применения можно без преувеличения назвать коттеджные поселки и дома в сельской и пригородной местности. Владельцы таких домов при использовании индивидуальных котлов и теплогенераторов получают возможность индивидуально решать, сколько им нужно тепла на отопление и горячее водоснабжение; исчезает проблема сезонных и других перебоев в теплоснабжении; отсутствуют потери при транспортировке теплоносителя; повышается надежность систем отопления и горячего водоснабжения. Помимо этого появляется возможность вести жилищное строительство там, где нет развитых тепловых сетей.

Главной особенностью таких теплогенераторов является их многообразие, подчас отсутствие квалифицированного обслуживания, низкий коэффициент полезного действия и плохие экологические показатели. Качество сжигания топлива и КПД теплогенераторов зависит главным образом от того, насколько правильно выбран тип топки и горелки.

При работе котлов в атмосферу наряду с продуктами полного горения поступают вредные для здоровья людей оксиды углерода, серы, азота, различные углеводороды, в том числе и полициклические.

В ряду загрязнителей особое место занимают оксиды азота из-за их высокой токсичности. Оксиды азота образуются при окислении топливного азота и азота воздуха, причем главным источником является воздух.

Согласно ГОСТ Р 51733-2001 при сжигании природного газа в отопительных газовых котлах, оснащенных атмосферными горелками, предельная норма содержания CO в сухих неразбавленных воздухом продуктах сгорания составляет 0,05% (по объему).

По эмиссии NO_x отопительные газовые котлы подразделяются на 5 классов, причем наиболее экологически чистый котел соответствует 5-му классу с предельной концентрацией NO_x в сухих продуктах сгорания не более $70 \frac{мг}{м^3}$.

Анализ данных испытаний газовых отопительных котлов отечественного производства показывает, что лучшие образцы могут соответствовать второму классу ($NO_x \approx 200 \frac{мг}{м^3}$).

В связи с Указом Президента РФ [1] появляется задача экономии энергоресурсов, повышения эффективности их использования, повышения экологичности котлов.

На практике широкое распространение получили следующие методы снижения содержания оксидов азота в дымовых газах топливопотребляющих установок, суть которых заключается в снижении температуры пламени и (или) уменьшении времени пребывания продуктов сгорания в зоне высоких температур:

1) рециркуляция продуктов сгорания с вводом в топку или непосредственно к корню факела (метод может использоваться только в дутьевых горелках);

2) двух- и многостадийный процесс горения, осуществляемый с помощью горелок для ступенчатого сжигания;

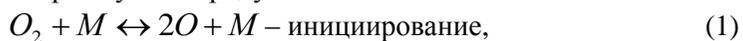
3) подача воды или пара в топку, ввод в топку балластных веществ или веществ, вызывающих эндотермические реакции.

Эти способы снижения выбросов оксидов азота используются в промышленных водогрейных и паровых котлах. В котлах малой мощности (до 100 кВт) эти методы неприменимы из-за сложности и низкой эффективности. Способы снижения выбросов оксидов азота оказывают негативное воздействие на процессы сжигания топлива: в ряде случаев ухудшаются технико-экономические показатели котлов, возрастает загрязненность атмосферы продуктами химического недожога и канцерогенными веществами, а иногда снижается надежность оборудования.

Все это выдвигает на первый план отработку такого процесса сжигания природного газа, который бы обеспечивал эффективность теплообмена в камере сгорания, требуемую экономичность и снижение вредных выбросов в воздушный бассейн.

При сжигании газового топлива образуются главным образом «воздушные» оксиды азота. В настоящее время известно два механизма образования «воздушных» оксидов азота: «термический» и «быстрый».

«Термический» механизм образования оксидов азота был доказан Я.Б. Зельдовичем, Н.П. Садовниковым, Д.А. Франк-Каменецким [2]. Позднее Н.Н. Семеновым была доказана термическая природа реакции окисления молекулярного азота, цепной механизм реакции образования оксида азота, в котором решающая роль отводится атомарному кислороду:



где М – любая молекула.

Позднее он был дополнен реакцией атомарного азота с гидроксидом, предложенной в [3]:



Количество образующегося оксида азота не зависит от кинетики горения, реакции образования оксидов азота происходят после завершения процесса горения, когда повышение температуры горения приводит к диссоциации молекулярного кислорода:



Механизм образования «быстрых» оксидов азота отличается от «термического» механизма, предложенного Я.Б. Зельдовичем. Образующиеся по этому механизму оксиды азота обнаруживаются в начале зоны горения ламинарных пламен (или в корне турбулентного факела), что свидетельствует о малом времени их образования. Впервые «быстрый» механизм образования оксидов азота был обнаружен С. Фенимором [4]. Им было отмечено, что во фронте пламени углеводородов за

весьма короткий промежуток времени образуется оксид азота по механизму, отличному от предложенного Зельдовичем.

Фенимором было сделано предположение, что такое образование оксидов азота объясняется связыванием молекул азота радикалами CH и C_2 по следующим реакциям:



Цианидные соединения (HCN, CN) далее реагируют с образованием аминов (NH, NH_2, NH_3). Последние, в свою очередь, взаимодействуют с промежуточными радикалами RO, RH_i , образуя как оксид азота, так и молекулярный азот.

Эти реакции протекают достаточно энергично даже при температуре 1600 К, когда образование термических оксидов азота практически не происходит.

В ряде работ отмечалась возможность участия в образовании NO следующих радикалов: $CN, HCN, OH, NH_3, NH_2, NH$ [5]. Анализ работ показал, что образование NO следует рассматривать как результат совместного действия нескольких механизмов, обусловленных протеканием не только реакции с образованием атомарного кислорода, но и реакций с участием промежуточных и конечных продуктов, в том числе $H, OH, CH, CN, HCN, NH, NH_2, NH_3, CO, CO_2, H_2, CH_4, CH_3$. Необходимо заметить, что наряду с образованием NO возможны реакции его восстановления.

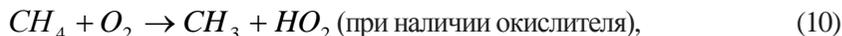
При сжигании газообразных и жидких органических топлив продукты горения представляют собой сложную химически реагирующую многокомпонентную неизотермическую смесь, когда в зоне горения имеются дисперсный углерод (сажа), углеводородные и азотсодержащие радикалы, активные промежуточные вещества, атомарный водород, атомарный азот и др.

Для использования окислительных свойств оксидов азота необходимо в зоне горения иметь газы-восстановители (H_2, CO), а также активные промежуточные вещества.

Анализ механизма и кинетики гомогенных термических превращений углеводородов показывает, что продукты термического распада последних играют важную роль в подавлении оксидов азота. Этот факт наводит на мысль об организации такой технологии сжигания, при которой бы в первую очередь образовывались оксиды азота в максимальном количестве, а высокая температура зоны горения обеспечивала бы наличие активных промежуточных продуктов, в том числе углеводородных радикалов, свободных водорода и углерода. Углеводородные радикалы в факеле природного газа могут образовываться в предпламенной зоне [6], при окислительном пиролизе при избытке окислителя, а также при термическом пиролизе при отсутствии окислителя.

Не рассматривая подробно химический механизм процесса с участием промежуточных веществ, отметим, что в инженерном плане процесс горения должен быть реализован так, чтобы преобладающее значение имели реакции, которые обеспечивали бы подпитку зоны горения газами-восстановителями (H_2, CO), углеводородными радикалами, а также частицами сажи, т. е. теми возможными компонентами, которые могут химически реагировать с оксидами азота.

Углеводородные радикалы в факеле природного газа образуются при окислительном пиролизе по реакциям



путем термического пиролиза

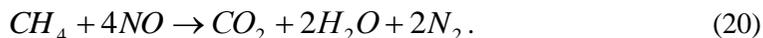
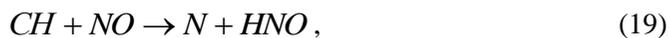


либо путем глубокой дегидрогенизации углеводородных радикалов [7] по схеме:



С практической точки зрения наибольший интерес представляют реакции взаимодействия метильного CH_3 и метиленового радикала CH_2 с оксидами азота, а также реакции взаимодействия дисперсного углерода с NO . Так как метиленовый радикал имеет высокую энергию разрыва связи $C-H$ [7], то маловероятно в процессе последовательной дегидрогенизации появление метинового радикала CH . Особую роль в подавлении оксидов азота в топочных процессах играет малоизученный механизм прямого взаимодействия между CO и NO в условиях многокомпонентного состава.

Снижение оксидов азота происходит в процессе восстановления азота в результате реакций с углеводородными радикалами и водородом, образующимися при термическом разложении метана. Возможные реакции восстановления оксидов азота выглядят следующим образом [8, 9, 10]:



С учетом описанного выше механизма снижения оксидов азота была разработана инжекционная горелка для отопительных котлов мощностью 16; 31,5; 50; 100 кВт. Проведенные испытания выявили соответствие разработанного котла с горелкой требованиям 5-го класса по ГОСТ Р 51733-2001. Содержание вредных выбросов при сжигании природного газа в котле составило $NO_x \approx 66 \text{ мг} / \text{м}^3$, $CO = 20 \text{ мг} / \text{м}^3$. Согласно ГОСТ Р 51733-2001 для котлов 5-го класса, оснащенных атмосферными горелками, вредные выбросы не должны превышать $NO_x = \text{мг} / \text{м}^3$, $CO - \text{менее } 625 \text{ мг} / \text{м}^3$.

В последние годы в России получили распространение блочные автоматические горелки фирмы «Вайсхаупт», наилучшие достижения которых по выбросам составляют $NO_x = 80 \text{ мг} / \text{м}^3$, $CO = 60 \text{ мг} / \text{м}^3$.

Таким образом, полученные опытные результаты подтверждают соответствие теории термохимического механизма подавления оксидов азота и показывают более низкие выбросы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Указ Президента Российской Федерации №889 от 4 июня 2008 года.
2. Зельдович Я.Б., Садовников Н.П., Франк-Каменецкий Д.А. Окисление азота при горении. – М.: Наука, 1947. – 146 с.
3. Lavoie G.A. // Combustion and Flame. 1970. №15. P.97.
4. Fenimore C.P. Formation of nitric oxide from fuel nitrogen in ethylene flame // Combustion and Flame. – 1972. – v.19. – № 2. – p. 289-296.
5. Бочков М.В. Химическая кинетика образования оксидов азота при горении метана в воздухе / М.В. Бочков, Л.А. Ловачев, Б.Н. Четвертушкин // Математическое моделирование. – 1992. – Том 4. – № 9. – С. 3-36.
6. Щетинков Е.С. Физика горения газов. – М.: Наука, 1965. – 740 с.
7. Блох А.Г. Математическая модель сажеобразования при сжигании природного газа / А.Г. Блох, А.И. Щелоков // Инженерно-физический журнал. – 1989. – Т. 59. – №3. – С. 492-499.
8. Магарил Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. – М.: Химия, 1970. – 224 с.
9. Росляков П.В. Малотоксичные горелочные устройства. – М.: МЭИ, 2002. – 64 с.
10. Щелоков А.И. Механизм подавления оксидов азота в процессах сжигания газового топлива // Самара: Вестник Самарского гос. техн. ун-та. Сер. Технические науки. – 1994. – №1. – С. 219-227.

Статья поступила в редакцию 24 февраля 2010 г.

UDC 621.31

REDUCING OF NITROGEN OXIDES EMISSIONS IN LOW-POWER BOILERS

A.S. Gorshenin, A.I. Schelokov

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

Principles of reducing of nitrogen oxides emissions in low-power boilers are considered. The analysis of mechanisms of nitrogen oxides formation was carried out. Mechanisms of reducing of noxious emissions are considered. The thermochemical mechanism of nitrogen oxides suppression was presented.

Keywords: *nitrogen oxides, low-power boilers, energy efficiency, thermochemical mechanism.*

*Andrey S. Gorshenin – Assistant.
Alexander I. Schelokov – Doctor of Technical Sciences, Professor.*