

ФАКТОРЫ, ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩИЕ ОБРАЗОВАНИЕ
НОРМИРОВАННЫХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ СЖИГАНИИ
УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА
FACTORS THAT INTENSIFY THE FORMATION OF RATED
POLLUTANTS DURING THE COMBUSTION OF HYDROCARBON FUEL

Ярмольчик Ю. П., к-т техн. наук, доцент,
Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь
Yu. Yarmolchick, Candidate of technical Sciences, Associate Professor,
Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

Аннотация. Сжигание углеводородного топлива в камерах сгорания теплогенерирующих установок является одним из основных источников выбросов загрязняющих веществ. В статье рассмотрены факторы, интенсифицирующие образование нормированных загрязняющих веществ, приведены глобальные химические реакции, различные типы механизмов и кинетические схемы.

Abstract. The combustion of hydrocarbon fuels in the combustion chambers of heat generating plants is one of the main sources of pollutant emissions. The article considers the factors that intensify the formation of normalized pollutants, presents global chemical reactions, various types of mechanisms and kinetic schemes.

Ключевые слова: выбросы, оксиды азота, химические реакции.

Key words: emissions, nitrogen oxides, chemical reactions.

ВВЕДЕНИЕ

С вступлением в действие в Республике Беларусь с 1 октября 2017 г. экологических норм и правил ЭкоНиП 17.01.06-001-2017 «Охрана окружающей среды и природопользование. Требования экологической безопасности» [1], остро стал вопрос ограничения вредных выбросов не только в действующих котельных, нормы выбросов которых установлены несколько выше, чем для вновь строящихся, и снижение существующих показателей может быть разрешено устройством на выходе из котлов конденсационных теплоутилизаторов и совершенствованием процессов тепломассопереноса в топках котлов [2], но и для вновь проектируемых котельных установок, нормы выбросов для которых значительно ужесточаются.

В связи с этим для производителей котлов ставится задача оптимального конструирования вновь изготавливаемых установок, а для проектных организаций – качественный выбор предлагаемого на рынке оборудования. Сложность решения поставленной задачи обусловлена прежде всего тем, что производители горелочных устройств однозначно определяют эмисси-

онный класс своих изделий, исходя из замеренных значений при сжигании соответствующих видов топлива в прямоточных топках значительно превышающих размеры свободного факела, имеющих крайне малое аэродинамическое сопротивление и практически полное отсутствие реверсивных потоков [3]. Котлы, имеющие подобные камеры сгорания, обычно именуемые одноходовыми или пролетными, вследствие необходимости дооснащения той или иной системой утилизации теплоты дымовых газов для повышения общего КПД установки [4], используются достаточно редко и главным образом, как энергетические. На рынке отопительных и промышленных котлов в настоящее время предлагаются в основном котлы с двухходовыми реверсивными и трехходовыми проходными камерами сгорания. Дополнительную сложность в однозначном определении уровня выбросов в соответствии с [1] привносит расхождение в принятых условиях и единицах измерения концентрации загрязняющих веществ в ЕС [3] – основном производителе горелочных устройств, а также неполное соответствие химического состава и, как следствие, состава дымовых газов стандартных типов топлива в ЕС и ЕАС. Предлагаемые упрощенные методы пересчета, например, в [5; 6], могут привести к расчетным неточностям и, как следствие, к ошибкам выбора оптимального проектируемого оборудования. Для более точных расчетов необходимо применить комбинированную методику с учетом описанных факторов.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Прежде, чем рассматривать особенности влияния эмиссионного класса горелок на образование вредных выбросов, необходимо определиться собственно с составом дымовых газов и какие загрязняющие вещества следует определить, как объект исследования. Согласно [1] при сжигании газообразного топлива нормируются: углерода оксид (CO), азота оксиды – в пересчете на азота диоксид (NO_x), диоксид серы (SO₂); а при сжигании жидкого топлива, – те же вещества плюс твердые частицы.

Рассмотрим факторы, интенсифицирующие образование каждого из нормированных загрязняющих веществ.

Оксид углерода, именуемый также угарным газом, образуется, прежде всего и почти исключительно, вследствие недожога органического топлива за счет неполного окисления углеводородных молекул [7]. Для снижения его количества в дымовых газах увеличивают расход воздуха, поступающего на горение. Именно со снижением образования этого газа связано такое понятие, как коэффициент избытка воздуха. Однако стремление многих наладчиков газогорелочных устройств избавиться полностью от CO путем увеличения объема подаваемого на горение воздуха, приводит к завышению коэффициента избытка воздуха и, как следствие, к снижению технического КПД теплогенерирующего агрегата и в некоторой степени увеличение выброса другого нормируемого загрязняющего вещества – оксидов азота. Заметим также, что, согласно экспериментальным исследова-

ниям [8], процесс превращения углеводородного топлива в конечные продукты сгорания H_2O и CO_2 разделяют на две стадии: первая – окисление углеводородов до CO – скорость процессов в высокотемпературной среде (выше $600\text{ }^\circ\text{C}$) очень высока; вторая – медленная: окисление CO до CO_2 . Исходя из этого, качественное окисление CO зависит не только от температуры, но в значительной степени и от времени нахождения в высокотемпературной зоне. Это заключение крайне важно при сравнении процессов, протекающих в реверсивных и проходных камерах сгорания. В условиях реверсивных потоков дымовых газов не только увеличивается средний пробег молекул внутри топки, но и несколько замедляется их скорость за счет приграничных турбулентных взаимопроникновений разнонаправленных периферийных течений – потока горячей топливоздушнoй смеси и обратного потока продуктов сгорания [9]. В результате это приводит к значительно более длительному (практически в 2 раза) периоду времени для окисления CO непосредственно в топке в сравнении с проходными камерами сгорания. При наладочных работах, заключающихся в фиксации определенных соотношений топливо-воздух в регулируемом диапазоне мощности, представленном как производителем котла, так и производителем горелки для каждого типа устройств, такой механизм, как следствие, позволяет существенно снизить избыток воздуха, необходимый для окисления CO до нормированных значений. При этом коэффициент избытка воздуха будет слабо зависеть от изменения мощности теплогенерирующего агрегата. В проходных же топках, где время, выделяемое для окисления CO практически пропорционально скорости потока, коэффициент избытка воздуха будет расти с увеличением мощности для данного размера топки. Однако, с другой стороны, современные котлы, в отличие от ранее производимых, имеют, так называемые, «длинные топки» и окисление CO до нормированных значений происходит уже при количестве O_2 в уходящих газах $\sim 3\text{--}3,5\%$, что соответствует вполне приемлемому коэффициенту избытка воздуха до 1,2. Обратим также внимание, что в табл. Е10 [1] для котельных установок номинальной мощностью более 0,1 МВт, введенных в эксплуатацию с 1 января 2019 г., нормы выброса оксида углерода вообще не нормируются – вплоть до мощности установки 25 МВт.

Оксиды азота и, прежде всего, монооксид азота при сжигании топлив, содержащих мало связанного азота, образуются в основном в зоне высоких температур $\sim 1850\text{ }^\circ\text{C}$ по, так называемому, «механизму Зельдовича» [10]:



который впоследствии [11] был добавлен реакцией:



В совокупности указанные реакции принято называть «расширенным механизмом Зельдовича». Однако, было замечено, что экспериментально

измеренные концентрации NO_x в уходящих газах превышают рассчитанные по механизму Зельдовича. Объяснение дополнительного механизма образования оксидов азота связано с наличием в начальной зоне горения радикала CN , который реагирует с молекулярным азотом [12]:



Эти реакции называют по имени первооткрывателя «механизмом Фенимора» или, в связи с их протеканием практически исключительно в начальной зоне горения, – «быстрым механизмом». В настоящее время принято считать, что NO образовывается из NCN в ряде последующих реакций с участием различных радикалов [13].

Т. к. реакции по «быстрому механизму» происходят в начальной зоне горения, то для определения их вклада в общее значение концентрации NO_x в уходящих газах, наиболее простым и близким к реальности представляется способ частичного исключения влияния теплового механизма с последующими замерами актуальных значений NO_x . Организация горения бедных смесей практически полностью исключает тепловой механизм, особенно при сжигании природного газа. Поэтому, используя этот метод, можно определить концентрацию монооксида азота, образованного по «быстрому механизму», и он широко применяется в газотурбинных установках [14]. Для его реализации в камеру сгорания подается предварительно подготовленная бедная (со значительным превышением коэффициента избытка воздуха) топливо-воздушная смесь. При этом, вследствие избытка балластного газа, температура продуктов сгорания не достигает значений, требуемых для реакций механизма Зельдовича. Однако для снижения общей концентрации оксидов азота именно часть, образованная по «быстрому механизму», является наименее подверженной влиянию применяемых внешних устройств, организующих миксирующие охлаждающие потоки и/или разделение факела, вследствие их протекания исключительно в начальной зоне горения. Кроме вышеописанных механизмов Зельдовича и Фенимора, существенный вклад в общую концентрацию NO_x в дымовых газах может вносить низкотемпературный механизм [15], связанный с разложением азотсодержащих компонентов топлива. Но виды топлива, стандартно используемые с дутьевыми горелками, – природный газ и легкое жидкое топливо, обычно в своем составе имеют очень малое количество азота и этот механизм представляется важным при пиролизе и прямом сжигании твердых топлив и вторичных топлив химических предприятий. В любом случае, конструкция горелочных устройств не может сколь либо заметно снизить образование оксидов азота, полученных в результате действия быстрого и низкотемпературного механизмов. Для данных механизмов представляется наиболее эффективным способ снижения NO_x в выхлопных газах – их очистка. Для этого наибольшее распространение получили: селективное каталитическое [16] и селективное некаталитическое [17] восстановление, для реализации которых требуется дополнитель-

ное сложное оборудование и значительные капитальные затраты. Таким образом, для обеспечения нормированных значений NO_x в дымовых газах отопительных и промышленных котлов при работе с дутьевыми горелками, прежде всего необходимо рассмотреть факторы, влияющие на интенсивность протекания реакций по механизму Зельдовича, поскольку это – единственный механизм, на который можно влиять оптимизируя внутренние потоки в камере сгорания, а также вследствие того, что реакции, протекающие по этому пути вносят наиболее существенный вклад в образование оксидов азота в высокотемпературной зоне. Для этого разделим эту задачу на две: определение эффективных факторов конструкции горелочных устройств, с одной стороны, и конструкции камер сгорания – с другой, а затем объединим их для определения качественной оценки взаимовлияющих процессов и характеристик. Первая часть этой задачи будет рассмотрено в данной статье.

Современные газовые горелочные устройства по генерации вредных выбросов делятся на три эмиссионных класса [3; 18]:

- 1-ый класс – $\text{CO} \leq 120$ мг/ кВт·ч, $\text{NO}_x \leq 170$ мг/ кВт·ч;
- 2-ой класс – $\text{CO} \leq 80$ мг/ кВт·ч, $\text{NO}_x \leq 120$ мг/ кВт·ч;
- 3-ий класс – $\text{CO} \leq 60$ мг/ кВт·ч, $\text{NO}_x \leq 80$ мг/ кВт·ч.

В настоящее время апробированными методами снижения вредных выбросов при сжигании углеводородного топлива являются:

- минимизация коэффициента избытка воздуха с обеспечением полного сгорания топлива;
- внедрение охлаждающих потоков в зону горения (рециркуляция части дымовых газов; впрыск пара, воды и проч.);
- двухступенчатое сжигание топлива (создание первичного и вторичного факела);
- распределение топлива на периферию факела (создание группы периферийных факелов с наименьшим объемом пламенных ядер);
- снижение температуры подогрева воздуха, поступающего на горение.

Последний метод является режимно-технологическим и не может быть реализован исключительно за счет конструкции горелки.

Современными производителями горелочных устройств, вследствие наименьших затрат, в основном в их конструкциях применяются различные смесительные устройства, создающие рециркуляцию дымовых газов в зону горения с минимизацией коэффициента избытка воздуха, и эффективным смешением топлива и окислителя. Распределение топлива на периферию факела значительно улучшает эффект «размытого» температурного поля, что значительно снижает выбросы оксидов азота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены факторы, интенсифицирующие образование нормированных загрязняющих веществ при сжигании углеводородного топлива.

Проанализированы механизмы образования загрязняющих веществ при сжигании природного газа. Показано, что наиболее существенно на образование NO в топках котлов влияет тепловой механизм Зельдовича. Определены наиболее эффективные методы и инженерные решения при конструировании горелок низкого эмиссионного класса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Экологические нормы и правила ЭкоНиП 17.01.06-001-2017. Охрана окружающей среды и природопользование. Требования экологической безопасности. Официальное издание. – Минск: Минприроды, 2017. – 139 с.
2. Гламаздин П. М., Гламаздин Д. П., Ярмольчик Ю. П. Экологические аспекты модернизации водогрейных котлов большой мощности. Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. 2016;59(3):249-259. – Режим доступа: <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2016-59-3-249-259>. – Дата доступа: 30.04.2023.
3. E DIN EN 676:2017-02 (D/E) Erscheinungsdatum: 2017-01-13 Gebläsebrenner für gasförmige Brennstoffe; Deutsche und Englische Fassung FprEN 676:2016
4. Зубарев Д. Н. Коэффициент полезного действия // Физическая энциклопедия / Гл. ред. А. М. Прохоров. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – С. 484–485. – 704 с.
5. Руководство по формулам для расчета данных в теплотехнике. – Режим доступа: https://www.weishaupt.ru/service/complex/pdf/1841_RU_Januar_2015.pdf. – Дата доступа: 30.04.2023.
6. The SAACKE mission: most available power at lowest possible emissions. – Режим доступа: https://www.saacke.com/fileadmin/Media/Documents/pdfs/EN/Addresses_and_useful_things/Faustformeln_Pocket-Formula-Guide_english.pdf. – Дата доступа: 30.04.2023.
7. Некрасов Б. В. Основы общей химии. – Т. I. – Изд. 3-е, испр. и доп. – Изд-во «Химия», 1973 г. – С. 495–497; 511–513.
8. Корольченко А. Я. Процессы горения. – М.: «Пожнаука», 2007. – 266 с.
9. Есьман, Р. И. Анализ процессов горения в турбулентных смешивающихся осевых и тангенциальных потоках / Р. И. Есьман, Ю. П. Ярмольчик // Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ – Энергетика: научно-технический и производственный журнал. – 2009. – N 2. – С. 47–52.
10. Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Франк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении. – М.-Л.: Издательство АН СССР, 1947. – 148 с.

11. 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.
12. Fenimore C. P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames // *Symposium (International) on Combustion*. – Elsevier, 1971. – Vol. 13, № 1. – P. 373– 80.
13. Lamoureux N., Desgroux P., El Bakali A., Pauwels J. F. Experimental and numerical study of the role of NCN in prompt-NO formation in low-pressure CH₄–O₂–N₂ and C₂H₂–O₂–N₂ flames // *Combustion and Flame*. – Elsevier, 2010. – Vol. 157, № 10. – P. 1929–1941.
14. Lehto, Steve. Chrysler's turbine car: the rise and fall of Detroit's coolest creation. – Chicago, IL: Chicago Review press, 2010. – 228 p.
15. Glarborg E.A, Fuel nitrogen conversion, NY: Elsevier, 2003, P. 91.
16. Котлер В. Р. Селективное каталитическое восстановление. – Режим доступа: <http://osi.ecopower.ru/ru/2010-10-18-10-35-22/item/83-1131>. – Дата доступа: 30.04.2023.
17. Котлер В. Р. Селективное некаталитическое восстановление. – Режим доступа: <http://osi.ecopower.ru/ru/2010-10-18-10-35-22/item/85-1132>. – Дата доступа: 30.04.2023.
18. Regulation (EU) 2016/426 of the European Parliament and of the Council of 9 March 2016 on appliances burning gaseous fuels and repealing Directive 2009/142/EC