

УДК 662.611:66.074.3

М.Є. БАБІН, С.В. ДУБОВСЬКИЙ, канд. техн. наук, **В.С. КОБЕРНИК, В.А. РЕЙСІГ**, докт. техн. наук (Інститут загальної енергетики НАН України, Київ)

ЕМІСІЯ ОКСИДІВ АЗОТУ В ТЕПЛОЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВКАХ

Запропоновано розрахункову методику визначення показника емісії оксидів азоту без урахування заходів скорочення викиду. Методика враховує кінетику утворення та руйнування оксидів азоту при спалюванні палива в теплоенергетичній установці.

Останніми роками, особливо після ухвалення Закону України «Про охорону атмосферного повітря», місцеві органи санітарно-гігієнічного нагляду, а також контролюючі організації Міністерства охорони навколишнього природного середовища України посилили контроль за дотриманням підприємствами норм гранично допустимих викидів. Окрім того, починаючи з 1992 року, введено плату за викиди [1]. Це змушує керівників підприємств, до складу яких входять енергетичні установки, піклуватися не лише про надійність їх роботи, а й вживати природоохоронних заходів, що знижують викиди токсичних та інших забруднювальних речовин.

Основними забруднювачами довкілля є газо-подібні речовини та аерозолі, тверді частинки. Найбільш поширеними газами, що забруднюють повітря, є сірчистий та сірчаний ангідриди, оксиди азоту, аміак, з'єднання фтору, хлору, сірководень, оксид вуглецю і неорганічні вуглеводні.

Маса токсичних речовин, що викидає котел або інший пристрій, що використовує паливо, залежить від складу палива, виду і режиму горіння, методів очищення, стану устаткування та безлічі інших чинників. Для кількісної оцінки викидів використовують як експериментальні, так і розрахункові методи.

Основні напрями використання розрахункових методик:

- прогнозування та оцінка обсягів викидів забруднювальних речовин;
- складання державної статистичної звітності в галузі охорони атмосферного повітря;
- проведення інвентаризації викидів та обсягів забруднювальних речовин на зазначених об'єктах.

Розрахункові методи визначення викиду забруднювальної речовини базуються на використанні показника емісії. Він характеризує масову кількість забруднювальної речовини, яка викидається енергетичною установкою в атмосферне повітря разом із димовими газами, віднесена до одиниці енергії, що виділяється під час згоряння палива.

Валовий викид j -ї забруднювальної речовини E_j (т), що надходить в атмосферу з димовими

газами енергетичної установки за визначений проміжок часу, розраховують як суму валових викидів цієї речовини під час спалювання різних видів палива, в тому числі під час їх одночасного спільного спалювання [2]:

$$E_j = \sum_i E_{ji} = 10^{-6} \sum_i k_{ji} B_i Q_i^r \quad (1)$$

де E_{ji} – валовий викид j -ї забруднювальної речовини під час спалювання i -го палива за проміжок часу P , т; k_{ji} – показник емісії j -ї забруднювальної речовини для i -го палива, г/ГДж; B_i – витрата i -го палива за проміжок часу P , т; Q_i^r – нижча робоча теплота згоряння i -го палива, МДж/кг.

Показник емісії забруднювальної речовини залежить від багатьох чинників. Існують два показники емісії – з урахуванням заходів скорочення викидів (k_j) та без їх урахування ($k_j)_0$.

$$(k_j)_0 = c_j' v_{\partial z} / Q_i^r \quad (2)$$

де c_j' – масова концентрація j -ї забруднювальної речовини в сухих димових газах, приведена до нормальних умов і стандартного вмісту кисню, мг/нм³; $v_{\partial z}$ – питомий об'єм сухих димових газів, приведений до нормальних умов і стандартного вмісту кисню, нм³/кг;

$$k_j = (k_j)_0 f_H (1 - \eta_1') (1 - \eta_{11}' \beta) \quad (3)$$

де f_H – ступінь зміни викиду забруднювальної речовини при зменшенні навантаження теплосилової установки; η_1' – ефективність первинних (режимно-технологічних) заходів скорочення викиду; η_{11}' – ефективність вторинних заходів (очисні установки); β – коефіцієнт роботи очисної установки.

Під час спалювання, наприклад, природного газу питомий об'єм сухих димових газів $v_{\partial z} = 16,35$ нм³/кг [2].

Емісія оксидів азоту (NO, N₂O і NO₂, які об'єднуються формулою NO_x) є одним із найважливіших антропогенних факторів, що має вплив на довкілля. Крім локального та регіонального впливу (кислотні дощі, смог у містах і промислових центрах) викиди цих газів спричиняють глобальний вплив на кліматичну систему, тому що сприяють

утворенню в тропосфері одного з важливих парникових газів – озону [3]. Через тривале утримання в атмосфері (близько 120 років) закис азоту досягає стратосфери, де він є вагомим чинником руйнування озонового шару Землі [4]. Отже, коректне визначення цього показника емісії дає змогу отримати достовірну оцінку кількості валового викиду оксидів азоту, що сприяє прогнозуванню обсягів викидів цієї шкідливої речовини та прийняттю адекватних заходів з їх скорочення.

При визначенні показника емісії $(k_j)_0$ за методикою [2] використовують виміряну масову концентрацію c'_j забруднювальної речовини, що обмежує спроможності розрахункового методу.

В табл. 1 наведено показники емісії оксидів азоту без урахування первинних заходів скорочення викидів [2]. З цієї таблиці видно, що значення коефіцієнта емісії $(k_j)_0$ залежить від технології спалювання, потужності енергетичної установки та виду палива. Всі ці залежності пов'язані з температурою продуктів згоряння (оскільки природа утворення оксидів азоту має термічний характер [5]) та її градієнтом у процесі горіння палива в тій чи іншій енергетичній установці.

Стандартизовані методики розрахунку валових викидів забруднювальних речовин, наприклад [2, 7, 13-15], не враховують такий важливий параметр процесу спалювання палива як час протікання хімічних реакцій утворення та руйнування оксидів азоту. Залежно від нього може суттєво змінюватися значення масової концентрації тієї або іншої речовини, а у зв'язку з цим – і коефіцієнта емісії $(k_j)_0$. Тому точність

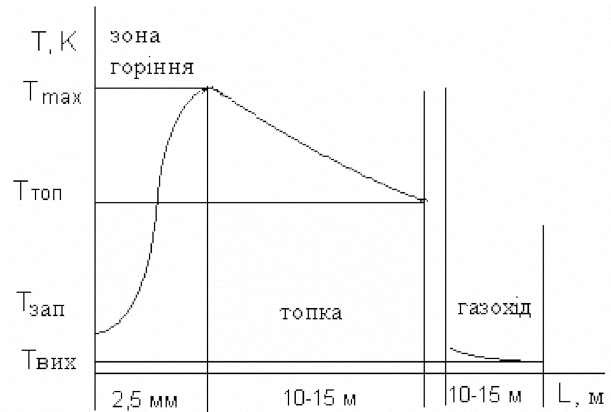


Рис. 1. Схема розподілу температури продуктів згоряння в котлі

розрахунків за цими методиками може підлягати сумніву.

В цій роботі зроблено спробу отримання розрахунковим методом значення коефіцієнта емісії оксидів азоту $(k_j)_0$ з урахуванням параметра часу хімічної релаксації NO [6]. Кількість оксиду становить 95–99% загальної кількості викидів оксидів азоту, що присутні в енергетичній установці [7].

Кінетичні закономірності формування цієї речовини розглянемо на прикладі процесів спалювання природного газу в енергетичному котлі (рис. 1).

На цьому рисунку процес горіння і охолодження димових газів розподілено на три ділянки: запалювання і нагрівання продуктів згоряння у фронті горіння в топці з прилягаючими до фронту ділянками, охолодження продуктів згоряння в топці, а також – в газохіді з конвективними поверхнями нагріву робочого тіла. Ці ділянки

Таблиця 1. Показник емісії оксидів азоту без урахування первинних заходів скорочення викидів, г/ГДж

Технологія спалювання	Тверде паливо	Мазут	Газотурбінне паливо	Природний газ
Факельне спалювання:				
Теплова потужність котла 300 МВт:	–	200	–	150
з рідким шлаковидаленням при спалюванні антрациту	420	–	–	–
з рідким шлаковидаленням при спалюванні кам'яного вугілля	250	–	–	–
з твердим шлаковидаленням при спалюванні кам'яного вугілля	230	–	–	–
Теплова потужність котла < 300 МВт:		140	–	100
з рідким шлаковидаленням при спалюванні антрациту	250	–	–	–
з рідким шлаковидаленням при спалюванні кам'яного вугілля	180	–	–	–
з твердим шлаковидаленням при спалюванні кам'яного вугілля	160	–	–	–
з горизонтальною циклонною топкою для кам'яного вугілля	480	–	–	–
Циркулюючий киплячий шар	70	–	–	–
Киплячий шар під тиском	100	–	–	–
Нерухомий шар	100	–	–	–
Камера згоряння газової турбіни	–	150	150	120

відрізняються характерними значеннями температур продуктів згорання.

Температура продуктів згорання від моменту запалення ($T_{\text{зап}}$) попереду фронту горіння змінюється (за нормальної швидкості поширення полум'я $w = 0,28$ м/с протягом 2,5 мм фронту [8]) до максимального значення (T_{max}) за фронтом за час порядку 10^{-2} с. При цьому хімічні реакції утворення оксидів азоту не встигають завершитися. Тому їх концентрація (а точніше – концентрація оксиду, який в основному присутній в котлі) відхиляється від свого рівноважного значення. Цей процес описується формулою [9]:

$$\frac{dY_i}{dT} = \left(\frac{Y_i^0 - Y_i}{\tau} \right) / \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

де i – NO; Y_i^0 та Y_i – рівноважне та нерівноважне (істинне) значення мольно-масової концентрації оксиду, г/моль; τ – час хімічної релаксації NO [9], с; dT/dt – швидкість нагрівання продуктів згорання, К/с.

Якщо прийняти $T_{\text{зап}} = 1000$ К; $T_{\text{max}} = 2000$ К [10], то швидкість нагрівання буде близько $(2000 - 1000)/10^{-2} \approx 10^5$ К/с. Точніше зміна температури у фронті горіння може бути розрахована з використанням форми кривої розподілу Гаусу [11] за формулою:

$$T(x) = (T_{\text{max}} - T_{\text{зап}})cx^2 \exp(-ax^2) + T_{\text{зап}}, \quad (5)$$

де x – глибина фронту горіння, м; константи: $a = 1,6 \cdot 10^5$ і $c = 4,35 \cdot 10^5$.

При розрахунку залежності концентрації NO від температури в котлі приймалось значення температури продуктів згорання на вході у конвективний газохід $T_{\text{ТОП}} = 1300$ К, а за котлом – $T_{\text{ВИХ}} = 400$ К.

Швидкість охолодження димових газів дорівнює добутку похідної dT/dx на швидкість руху w . Об'ємна витрата продуктів згорання за нормальних умов (НУ) обчислюється за формулою:

$$V_{\text{пр.зг.}} = (1 - \alpha V_0) V_n \quad (6)$$

де $\alpha = 1,07$ – коефіцієнт надлишку повітря; $V_0 = 9,52$ – відношення витрати повітря до витрати природного газу при $\alpha = 1$, м³/м³; $V_n = N/(Q_i^r \eta)$ – витрата палива, (кг/с; м³/с); N – потужність котла, МВт; $\eta = 0,9$ – ККД котла.

Таким чином, за нормальних умов (НУ) і $Q_i^r = 33,5$ МДж/м³, $V_{\text{пр.зг.}} = 0,37 \cdot N$, м³/с. Для парових котлів з потужністю, наприклад, від 170 до 230 т/год відношення $V_{\text{пр.зг.}}$ до прохідного перерізу топки, згідно з даними [10], є незмінною величиною, що дорівнює ≈ 3 т/(год·м²), або ≈ 2 МВт/м². Звідси можливо оцінити значення

швидкості течії продуктів згорання в топці зі співвідношення:

$$w(T) = 0,38082 \rho_{\text{НУ}} / \rho(T), \quad (7)$$

де $\rho_{\text{НУ}}$ і $\rho(T)$ – густина продуктів згорання за НУ і температури в топці.

Залежність температури продуктів згорання від координати впродовж висоти топки можна представити у вигляді поліному (за $0 \leq x \leq h$):

$$T(x) = T_{\text{max}} \exp(-0,04891x), \quad (8)$$

де x – координата впродовж висоти топки від осі пальників до середини газового вікна, м. Висоту топки h прийнято рівною 10 м.

На рис. 2 зображено температурну залежність швидкості охолодження димових газів у топці.

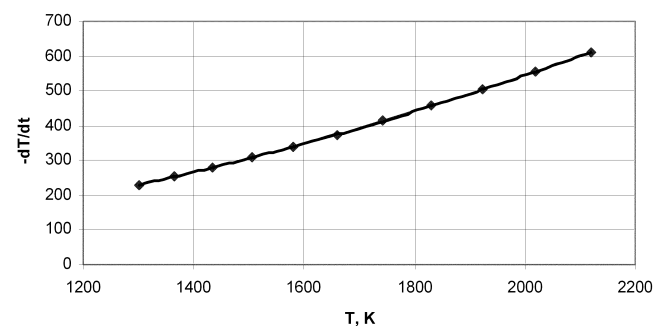


Рис. 2. Температурний розподіл швидкості охолодження продуктів згорання в топці котла

На рис. 3 наведено залежність мольно-масової концентрації оксиду азоту в продуктах згорання від температури в процесі нагріву у фронті горіння (1) та охолодження (3–6) в топці та конвективному газоході за різних значень T_{max} . На цьому ж рисунку наведено температурну залежність рівноважного значення (2) концентрації NO у продуктах згорання. Нелінійна ділянка кривих знаходиться в релаксаційній зоні за високих значень температури димо-

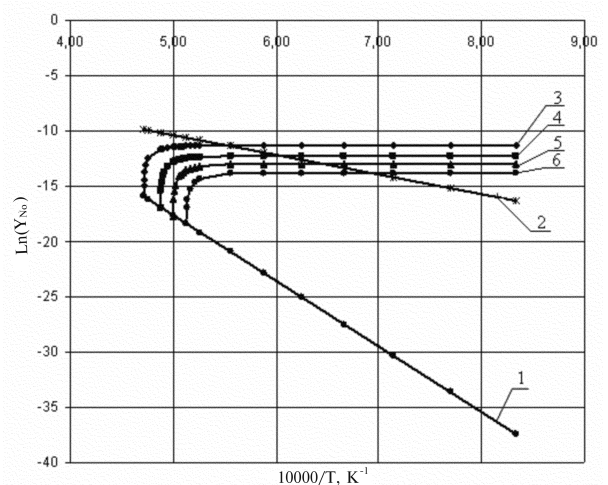


Рис. 3. Температурна залежність мольно-масової концентрації NO

вих газів у топці котла (від T_{\max} до ≈ 1800 К). За цією зоною концентрація оксиду азоту в димових газах, що охолоджуються, залишається незмінною ("замороженою").

Як свідчать отримані дані, процес утворення оксидів азоту є суттєво нерівноважним [12].

В результаті розрахунків кінетики процесу утворення та руйнування оксиду азоту в котлі отримано значення масової концентрації NO за різних значень T_{\max} . Після приведення до нормальних умов ($t = 0^\circ\text{C}$; $P_{\text{НВ}} = 1,01 \cdot 10^5$ Па) вони мають такий вигляд: $C_{\text{NO}} = 798; 363; 190; 91$ мг/нм³ при $T_{\max} = 2120; 2050; 2000$ і 1950 К відповідно.

Максимальна температура горіння може бути визначена з рівняння теплового балансу:

$$V_{\text{пр.з.}} \rho(T) C_p (T_{\max} - T_{\text{топ}}) = C_0 \varepsilon'_c \varepsilon'_r ((T_{\max} / 100)^4) F \psi \quad (9)$$

де C_p – теплоємність, МДж/(кг·град); $T_{\text{топ}}$ – температура палива на виході з топки, К; C_0 – коефіцієнт випромінювання абсолютно чорного тіла Вт/(м² К⁴); $\varepsilon'_c = (\varepsilon_c + 1)/2$ – ефективна ступінь чорноти стінок топки; F – площа поверхні топки, м²; ψ – поправка, що враховує відхилення випромінювання від закону Стефана – Больцмана.

На рис. 4 зображено температурну залежність коефіцієнта емісії NO_x, розраховану за форму-

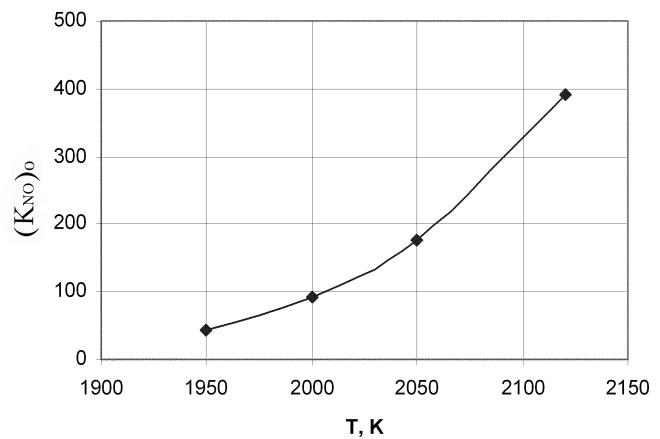


Рис. 4. Залежність коефіцієнта емісії NO_x від максимальної температури горіння

лою (2). Така різка залежність від максимальної температури в топці прояснює напрям первинних заходів щодо ефективного зменшення викидів оксидів азоту.

Значення коефіцієнта емісії NO_x для кожного конкретного випадку може бути отримано з рис. 4 після визначення T_{\max} з рівняння (9).

Таким чином, у роботі отримано значення коефіцієнта емісії $(k_j)_0$ оксиду азоту розрахунковим методом з урахуванням такого важливого параметра, як час хімічної релаксації NO у продуктах згоряння.

1. Піонтковська І., Сівальнева А., Сосонкіна Н. Екологічна політика України // Екологічна політика. – 2000. – № 10.
2. ГКД 34.02.305 – 2002. Викиди забруднювальних речовин у атмосферу від енергетичних установок. Методика визначення.
3. Клименко В.В., Терешин А.Г. Эмиссия оксидов азота из антропогенных источников: воздействие на атмосферу и климат. История и прогноз до 2100 г. // Теплоэнергетика. – 1999. – № 12. – С. 57–61.
4. Гуревич М.О. Влияние ствѳеи отношения C/H у паливѳ на викиди закиси азоту N₂O при горѳннѳ вугѳлля, газу та мазуту // Энергетика и Электрѳфикация. – 2002. – № 6. – С. 39–41.
5. Зельдович Я.Б., Садовников П.Я., Франк-Каменецкий Д.А. Окисление азота при горѳнии. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. – 147 с.
6. Рейсиг В.А., Кубайчук В.П. О расчете параметров низкотемпературной плазмы с учетом времени релаксации би- и тримолекулярных химических процессов // Теплофизические вопросы прямого преобразования энергии. – Киев: Наукова думка, 1979. – С. 44–47.
7. Методические указания по расчету выбросов загрязняющих веществ в атмосферу с дымовыми газами отопительных и отопительно-производственных котельных // Сектор научно-технической информации Академии коммунального хозяйства им. К.Д.Памфилова. – Москва. – 1991.
8. Шнез Я.И. Газовые турбины. – М.: Машиз, 1960. – 560 с.
9. Рейсиг В.А., Сигал И.Я. Кинетические особенности образования оксидов азота в теплоэнергетических установках // Теплоэнергетика. – 1993. – № 1. – С. 28–31.
10. Теплотехнический справочник. Том 1 // Под ред. Герасимова С.А. и др. – М.-Л.: Государственное энергетическое издательство, 1957. – 728 с.
11. Аленицин А.Г., Бутиков Е.И., Кондратьев А.С. Краткий физико-математический справочник. – М.: Наука, 1990. – 368 с.
12. Рейсиг В.А. Термодинамические и спектрально-кинетические характеристики оксидов азота и углерода в пламенах природного газа // Пром. теплотехника - 2004. – Т. 26. – № 1. – С. 70–74.
13. Галузева методика розрахунку шкѳдливих викидѳв, якѳ надходять вѳд теплогенеруючих установок комунальної теплоенергетики України (затверджено Наказом Мѳнбуду України вѳд 16.03.06. – № 67).
14. СО 153 – 34.02.304. Методические указания по расчету выбросов оксидов азота с дымовыми газами котлов тепловых электростанций / Стандарт организации, дата введения 2003-07-01 (РФ).
15. Сборник методик по расчету выбросов в атмосферу загрязняющих веществ различными производствами // Государственный Комитет СССР по гидрометеорологии и контролю природной среды. www.ecoindustry.ru/ndocs/view.html?&page=44&id=922 41 КБ.