УДК 621.1

КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ УМЕНЬШЕНИЯ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ СЖИГАНИИ КОТЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Ребров А.И.[1], Горлов Е.Г.[1], Кулиш О.Н.[2]

[1]ФГУП «Институт горючих ископаемых», Москва, Россия
[2]РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия

АННОТАЦИЯ

В работе рассматриваются некоторые результаты исследования рациональных методов снижения вредных выбросов, в частности, NO_x. В качестве базовой используется одна из технологий химической очистки дымовых газов: технология селективного некаталитического восстановления (СНКВ) оксидов азота. Недостатком данной технологии является сравнительно узкий интервал температур (температурное «окно»), в котором технология эффективна. Описаны возможные пути расширения температурного «окна» процесса, основанные на введении в реакционную зону реагентов - инициаторов, позволяющих повысить эффективность СНКВ и сделать эту очистку пригодной для тепловых агрегатов, на которых ранее СНКВ - технология была неэффективной.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения воздуха оксидами азота, образующимися при сжигании топлива, является одной из актуальных экологических проблем.

Во второй половине двадцатого столетия стало очевидно, что оксиды азота, являются основными реагентами в образовании фотохимического смога и озона в атмосфере городов, и вообще в тропосфере. Уменьшение образования оксидов азота стало одной из наиболее важных проблем в горении. Как и раньше, надежду на уменьшение выбросов оксидов азота связывают с развитием все более детальных и сложных механизмов химических реакций, описывающих образование NO_x, и с пониманием процесса взаимодействия химической кинетики и газодинамики. Такого рода модели указывают новые пути снижения этих вредных выбросов [1].

Практическая эффективность применяемых в настоящее время режимно – технологических (первичных) мероприятий, способствующих подавлению образования оксидов азота в зоне горения, составляет обычно 20 – 60 %, что, как правило, не позволяет обеспечить существующие нормативы ПДВ NO_x, Кроме того, «первичные» мероприятия малоэффективны в высокотемпературных установках, где снижение температуры недопустимо по условиям технологии, и не могут быть использованы для сокращения выбросов оксидов азота, образовавшихся не за счет термического окисления азота, а имеющих иную природу образования [2]. Кроме того данные методы приводят к сажеобразованию, химической неполноте сгорания топлива и др.

ИДЕЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящее время при организации процессов горения ставится задача не только обеспечения полноты сгорания топлива, снижения вредных выбросов, но и проблема экономии топлива.

Одним из наиболее рациональных методов экономии жидкого топлива и снижения вредных выбросов в атмосферу (NO_x, CO, сажи, многоядерных углеводородов, нефтепродуктов и других вредных веществ) является сжигание мазута в виде водомазутной эмульсии (ВМЭ). Этот метод сжигания мазута был разработан в Институте горючих ископаемых в 50-х годах прошлого столетия. Водомазутное топливо (ВМТ) типа «вода в масле» образуется при при-

нудительном смешивании и обладает устойчивостью, обусловленной высоким содержанием природных эмульгаторов в самом мазуте, которые образуют стабильные и плотные оболочки сольватного слоя вокруг частиц воды.

Капли ВМТ, попадая из форсунки в камеру сжигания котла, подвергаются резкому воздействию высоких температур. В отличие от сжигания чистого мазута, вода, заключенная в оболочку мазута, нагревается и за счет разности температур начала кипения воды и мазута, превращаясь в парообразное состояние, разрывает мазутную оболочку, т.е. происходит микровзрыв каждой капли воды. Это способствует эффективному вторичному диспергированию мазута в топочном пространстве, тем самым способствуя увеличению скорости горения и полноты сгорания топлива. Химический и механический недожоги мазута практически отсутствуют [3-6].

При сжигании ВМТ можно выделить следующие стадии: нагрев капли, испарение углеводородной и водной фаз, взрыв капли эмульсии, зажигание и горение паров углеводородов, пиролиз тяжелых углеводородов в паровой фазе с выделением частиц твердых углеводородов и их выгорание [7]. Установлено, что при микровзрывах осколки частиц из мазута и воды разбрызгиваются на дальние расстояния от начальной капли.

Вода в механизме горения эмульсии ВМТ может играть роль катализатора, определяя полноту сгорания топлива и повышая скорость распространения пламени в топке.

Из-за наличия высоких температур в пламени факела вода может диссоциировать: $H_2O=2H+O$, и образовывать атомарные водород и кислород, которые участвуют не только в инициировании цепного горения топлив, но и в развитии цепей, с помощью которых выгорает топливо в топке. Аналогичный механизм сгорания водоугольных суспензий (ВУС), а также водоуглемазутного топлива (ВУМТ). Таким образом, вода является источником кислорода и дополнительного синтеза горючего вещества – атомарного водорода.

Кроме того, ввод в зону восстановления NO источника активного кислорода промотирует реакцию восстановления NO в области низких температур, что раньше не обнаруживалось.

Данный метод подавления образования оксидов азота имеет низкие эксплуатационные затраты, по сравнению с химическими, однако эффективность снижения выбросов оксидов азота при сжигании ВМТ не велика (30-50 %) [3-6].

Очевидно, что все источники выбросов за ограниченный период времени не могут быть оснащены установками очистки или переоборудованы для осуществления «первичных» мероприятий. Требуемое снижение суммарных выбросов NO_x может быть достигнуто за счет внедрения на наиболее крупных агрегатах газоочистных систем с высокой эффективностью очистки (80 - 90 %) [2]. Такую степень очистки можно достичь, используя технологии химической очистки дымовых газов, либо комбинирование режимно-технологических методов с химическими. Наиболее распространенным химическим методом очистки является технология селективного некаталитического восстановления (СНКВ) оксидов азота.

Процессы СНКВ основаны на избирательном взаимодействии оксидов азота с аминосодержащими восстановителями в газовой фазе при температуре 900 — 1100°С. В качестве восстановителей оксидов азота используются, как правило, аммиак или карбамид [8, 9].

Основными преимуществами СНКВ - технологии являются низкие капитальные вложения и металлоемкость. Эффективность 60 - 80%.

Ее недостаток — это сравнительно узкий интервал температур (температурное «окно»), в котором технология эффективна. При температурах ниже «температурного окна» возможен «проскок» непрореагировавшего аммиака, а при более высоких температурах уровень NO_x возрастает [10].

Одним из направлений исследований является разработка способов, позволяющих расширить температурное «окно» процесса. Эти способы основаны на введении в реакционную зону наряду с аммиаком других реагентов (инициаторов), позволяющих существенно расширить температурное «окно» процесса и повысить эффективность СНКВ и сделать эту очистку пригодной для тепловых агрегатов, на которых ранее СНКВ - технология была неэффективной.

Из большого числа возможных восстановителей NO практическое значение имеет карбамид, так как он имеет более широкое температурное «окно», а главное является нетоксичным, непожароопасным и невзрывоопасным веществом, поэтому его использование не требует создания специальных хранилищ и защитных зон.

Результаты проведенных исследований позволили сделать вывод о том, что эффективность восстановления оксидов азота в процессе СНКВ зависит от скорости образования радикала NH_2 под действием радикалов $H^{\bullet}$ и особенно $O^{\bullet}$ и $OH^{\bullet}$. При высоких температурах, порядка 900 – 1100°С, концентрация радикалов достаточна, для эффективного протекания процесса СНКВ, однако, при понижении температуры генерация ради-

калов O˙ снижается, что приводит к значительному ухудшению степени восстановления NO.

Следовательно, можно предположить, что для проведения процесса некаталитического восстановления NO в низкотемпературной области необходимо использовать специальные добавки к карбамиду, являющиеся источником образования вышеуказанных радикалов-инициаторов процесса [11].

Для оценки роли активирующих добавок на процесс восстановления оксидов азота продуктами термического разложения карбамида в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина были проведены экспериментальные исследования на установке, конструкция которой позволяла варьировать различные параметры процесса: температуру в зоне восстановления NO, время реакции восстановления, коэффициент расхода восстановителя, концентрации реагирующих компонентов. В реактор восстановления NO подавалась исходная смесь газов, в состав которой входили азот, кислород, оксид азота NO. В качестве восстановителя NO использовались продукты термического разложения карбамида с добавлением специальной активирующей добавки. Результаты исследований приведены на рис.1.

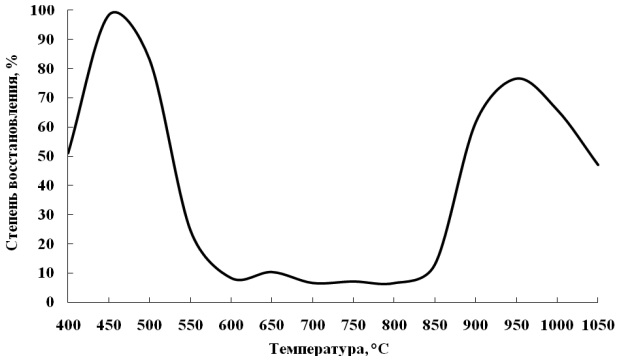

Рис.1. Зависимость степени восстановления NO от температуры при использовании в качестве восстановителя карбамида, активированной добавкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что активированный карбамид восстанавливает оксиды азота в интервале температур 400 — 500°С. Степень восстановления составляет 60 — 98 %. Полученные экспериментальные данные подтвердили выдвинутое предположение о том, что ввод в зону восстановления NO источника радикалов H˙, O˙ и OH˙ промотирует реакцию восстановления NO в области низких температур. Промышленные испытания данного процесса были осуществлены на нагревательной печи нефтеперерабатывающего завода в г. Хайфа (Израиль), предназначенной для нагрева сырья для вакуумной колонны. Степень очистки дымовых газов, выбрасываемых из нагревательной печи, составила 94 — 96 % [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Warnatz J., Maas U., Dibble R.W. // Combustion. Physical and chemical fundamentals, modeling and simulations, experiments, pollutant formation. 2001. P. 352.
2. Кулиш О.Н. Разработка и промышленное внедрение технологии некаталитического восстановления оксидов азота аминосодержащими восстановителями: Автореф. дис. …(д-ра) техн. наук. М.: 1996. 45 с.
3. Иванов В.М. Топливные эмульсии. - М.: Изд-во АН СССР, 1962. 216 с.
4. Голубь Н.В. Эффективность сжигания водомазутной эмульсии на промышленных ТЭЦ. Дис. канд. техн. наук. Саратов. 1985. 18 с.
5. Акчурин Р.Ю., Балахничев Н.А. Подготовка мазута к сжиганию в кавитационном реакторе // Энергетик. 1986. № 9.С. 8-9.
6. Попов А.И., Голубь Н.В.. Ерофеева В.И. и др. Уменьшение вредных выбросов при сжигании водомазутной эмульсии //Энергетик. 1983. №2. С 11-14.
7. Иванов В.М., Канторович Б.В. Топливные эмульсии и суспензии. М.: Металлургиздат, 1968. 182 с.
8. Layon R.K. // J. Chemical kinetik. 1978. №8.
9. Siebers D.L., Caton J.A. Comb. And Flame 79. 32. 1990.
10. S. Shelley. NOx reduction. //Chemical Engineering/November, 1994.
11. Кулиш О.Н., Кужеватов С.А., М.Н. Орлова и др. Новый низкотемпературный процесс некаталитической очистки дымовых газов от оксида азота// Экология и промышленность. № 11. 2009. С 18-21.