

ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА В ПРОДУКТАХ ГОРЕНИЯ ТОПЛИВА

*С.И. Герцык, доцент кафедры «Технология и оборудование металлургического производства»
Д.Б. Туктаров, студент*

Московский государственный машиностроительный университет (Москва, Россия)

Аннотация. Рассмотрены методики, позволяющие прогнозировать образование оксидов азота в продуктах горения газообразного топлива. Получены значения прогнозируемых концентраций оксидов азота в уходящих газах при сжигании природного газа в горелках с различными способами смешения топлива и воздуха. При прочих равных условиях минимальное содержание оксидов азота в продуктах горения образуется при сжигании топлива в горелках с разомкнутыми факелами (ГПП, ГР) и в горелках с улучшенным смешением. Несколько выше – в горелках без предварительного смешения топлива и воздуха. Наиболее токсичные дымовые газы образуются при сжигании топлива в инжекционных горелках. При подогреве воздуха горения концентрация оксидов в дыме возрастает в 2 – 3 раза. Совпадение результатов расчетов, выполненных по рассмотренным методикам для высокотемпературных печей, составляет 5 – 7 %, для низкотемпературных – 20 % и более. При высоком подогреве воздуха горения это расхождение увеличивается.

Ключевые слова: оксиды азота, дымовые газы, горелочные устройства, способ смешения топлива и воздуха, подогрев воздуха горения.

E-MAIL: gertsyk@mail.ru

В последние десятилетия пристальное внимание проектировщиков промышленных печей и эксплуатационников привлекают проблемы экологии. В уходящих продуктах горения содержатся оксиды углерода, азота и серы (при сжигании серосодержащих топлив). Наиболее токсичными являются оксиды азота – NO (монооксид) и NO₂ (диоксид).

Монооксид азота представляет собой бесцветный газ, плохо растворимый в воде. «Термический» монооксид азота, образующийся в результате реакций диссоциации и последующего окисления молекул азота, образуется при высоких температурах, «топливный» монооксид – при сравнительно низких температурах ($T < 1500$ К) при сжигании азотсодержащих топлив, а при $T > 2200 - 2300$ К выход NO приближается к равновесному. Монооксид азота не раздражает дыхательные пути, и поэтому человек его не чувствует. При вдыхании NO (как и CO) этот газ связывается с гемоглобином.

Диоксид азота – газ красно-бурого цвета с характерным острым запахом. Он высокотоксичен, даже в небольших концентрациях раздражает дыхательные пути, в больших – вызывает отек легких, снижает зрение, притупляет обоняние и тоже вызывает изменение состава крови – снижает содержание в ней гемоглобина. Кроме того, он усиливает действие канцерогенных веществ, способствуя образованию злокачественных образований. Способствует образованию кислотных дождей, так как его взаимодействие с водой приводит к образованию азотной кислоты, являющейся мощным коррозионным агентом. В области температур, характерных для процессов, протекающих в топках печей и

котлов, выход NO_x определяется суммарным уровнем образующихся оксидов. Максимальная разовая концентрация суммарного выхода оксидов азота NO_x в воздухе (ПДК) составляет 0,085 мг/м³, среднесуточное значение – 0,06 мг/м³ [1].

Образование оксидов азота в продуктах горения топлива в большей мере связано с окислением азота воздуха и в меньшей – с окислением органических соединений, содержащихся в топливе.

Для снижения концентрации вредных выбросов в уходящих продуктах горения топлива необходимы надежные способы оценки их количества, выбрасываемого в окружающий воздух. Существует ряд методик оценки концентрации оксидов азота в продуктах горения различных видов топлив при использовании газогорелочных устройств разных типов, установленных на промышленных печах и котлах. Все методики получены на основе экспериментальных данных при различных условиях и допущениях, поэтому представляется интересным их сравнение, что может быть полезным при выборе системы отопления промышленных агрегатов.

Известно, что количество оксидов азота, образующихся при горении, складывается из трех видов: быстрых, термических (тепловых) и топливных. Количество быстрых оксидов азота практически не зависит от условий сжигания, их доля более или менее постоянна, и для высококалорийных топлив (природные газы) находится на уровне 70 – 100 мг/м³ [1]. Содержание термических оксидов в общем балансе NO_x составляет не менее 80 %, а по данным работ [1, 2] – не менее 92 – 98 % для природных газов (с высоким содержанием углево-

дородов). Топливные оксиды образуются при сжигании азотосодержащих топлив.

Таким образом, общее количество оксидов азота, выбрасываемых в атмосферу, в пересчете на NO_2 , складывается из трех составляющих:

$$\text{NO}_x = 1,53(\text{NO}_6 + \text{NO}_T + \text{NO}_{\text{топл}}). \quad (1)$$

На основе зарубежных и отечественных публикаций авторы предложили оценку (прогноз) зависимости концентрации термических оксидов азота (NO_T) в продуктах горения топлива от параметров сжигания топлива, способа образования топливоздушную смеси и ряда характеристик тепловой работы промышленных печей по следующему уравнению [2]:

$$\text{NO}_T = 0,24 \cdot 10^{10} K_r K(O_2) K(\varepsilon) \exp \left[\frac{-35\,000}{T_{K_1}^{0,25} T_{K_2}^{0,5} T_{\Pi}^{0,25}} \right] K_V, \quad (2)$$

где K_r , $K(O_2)$, $K(\varepsilon)$, K_V – безразмерные коэффициенты, зависящие от типа сожигательного устройства, содержания кислорода в продуктах горения, оптической плотности газовой фазы и соотношения объемов продуктов горения при фактическом n и при $n = 1$; T_{K_1} , T_{K_2} , T_{Π} – калориметрическая температура при стехиометрических соотношениях горения при фактическом коэффициенте расхода воздуха и температура печи или зоны горения, К.

По данным авторов, уравнение (2) с достаточной для прогноза точностью позволяет оценить изменение концентрации термических оксидов азота в зависимости от температуры подогрева воздуха (топлива) и других характеристик работы печей.

Методика института «Стальпроект» [Указания по проектированию нагревательных и термических печей прокатных и трубных цехов металлургических заводов ОРД.14.288.01-86, 1986, прил. 14.] основана на стендовых испытаниях, проведенных для горелок различных типов, и обработке большого количества экспериментальных данных зарубежных и отечественных исследователей, а также неопубликованных материалах ВНИИПРОМГАЗ, ВНИИМТа, ИГ АН УССР и др.

Содержание NO_x в продуктах горения определяют по формуле

$$[\text{NO}_x]_p = [\text{NO}_x]_6 K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 + [\text{NO}_x]_T, \quad (3)$$

где $[\text{NO}_x]_p$ – содержание оксидов азота в продуктах горения при пересчете их объема к стехиометрическим соотношениям горения $n = 1$, мг/м³ (здесь м³ при нормальных условиях – 0 °С и 101,3 кПа); $K_1 \dots K_5$ – безразмерные коэффициенты, учитывающие влияние ряда факторов на концентрацию NO_x в продуктах горения; p , 6 , T – индексы, соответствующие содержаниям оксидов азота: расчетного, базового, топливного (возникающего в связи с наличием в топливе азота).

При расчетах выбросов оксидов азота предполагается, что расчетные значения $[\text{NO}_x]_p$ соответствуют доокислению выбросов NO в атмосферу до более токсичного NO_2 примерно на 90 – 96 %.

Базовое «воздушное» содержание $[\text{NO}_x]_6$ принимают для расчетов в зависимости от типа и конструкции сожигательных устройств.

Базовое содержание соответствует условиям сжигания природного газа с холодным воздухом при $n = 1,05 - 1,15$, температуре в печи 1200 °С и работе горелок с номинальной нагрузкой. Его значение изменяется от 100 (плоскопламенные горелки) до 350 мг/м³ (радиационные трубы одностадийного сжигания). Минимальное значение базового содержания [горелки плоскопламенные (ГПП), горелки радиационные (ГР)] объясняется особенностями конструкции устройств этого типа [3]. Благодаря разомкнутому факелу в центре горелки образуется разрежение, что приводит к подосу холодного компонента (воздух и остывающие продукты горения из рабочего пространства), в результате чего снижается температура факела.

Безразмерный коэффициент K_1 и «топливное» содержание $[\text{NO}_x]_T$, возникающее при наличии в топливе связанного азота (оно имеет наибольшее значение для жидких и твердых топлив, для газов оно на порядок меньше), принимают в зависимости от вида топлива. Для смешанных газов эти величины рассчитываются пропорционально объемной доле каждого газа в смеси:

Вид топлива	K_1	$[\text{NO}_x]_T$, мг/м ³
Мазут и другие жидкие топлива	1,1	200
Коксовый газ	1,1	30
Доменный газ	0,7	10
Природный газ и другие газы, не содержащие связанного азота	1,0	0
Смешанные газы	Соответственно доли газов в смеси	

Безразмерный коэффициент K_2 , учитывающий температуру воздуха горения, принимают, как указано ниже:

Температура воздуха горения перед горелкой, °С	K_2
0	1,00
100	1,30
200	1,70
300	2,20
400	2,80
500	3,60
600	4,70
700	6,10

Безразмерный коэффициент K_3 , учитывающий температуру в печи в зоне горения (топочной камере), принимают, как указано ниже:

Температура в печи, °С	K_3	Температура в печи, °С	K_3
600	0,38	1050	0,78
650	0,41	1100	0,85
700	0,44	1150	0,92
750	0,48	1200	1,00
800	0,52	1250	1,09
850	0,56	1300	1,18
900	0,61	1350	1,28
950	0,67	1400	1,39
1000	0,72	1450	1,50

Безразмерный коэффициент $K_4 = 1,00 - 1,28$ учитывает изменение нагрузки на горелки по отношению к номинальной. При номинальной нагрузке горелки $K_4 = 1,00$; снижение доли от номинальной нагрузки приводит к возрастанию значения этого коэффициента.

Безразмерный коэффициент K_5 , учитывающий особенности сжигания топлива, принимают в зависимости от коэффициента расхода воздуха n : $K_5 = 1,00$ при $n = 1,05 - 1,15$ и $n = 1,25 - 1,5$; $K_5 = 1,10$ при $1,15 < n < 1,25$. При сжигании топлива с $n > 1,5$ $K_5 = 0,90$, при принудительной циркуляции продуктов горения (например, с помощью вентиляторов в низкотемпературных печах) $K_5 = 0,50$, при паровом распыливании мазута $K_5 = 0,95$.

Представляется интересным сравнение результатов расчета величины $[NO_x]$ в продуктах горения природного газа, полученных по приведенным выше методикам при сопоставимых условиях работы промышленных печей. Сравнение результатов, полученных по уравнениям (2) и (3), можно проводить для горелочных устройств полного предварительного смешения топлива и воздуха (инжекционные горелки) и горелок с внешним смешением – горелки типа «труба в трубе». Для горелок частичного предварительного смешения величину выбросов оксидов азота можно оценить по формуле (3) только для горелок с разомкнутым факелом – тип ГПП и ГР.

Очевидно, что вопросы совершенствования технологии нагрева металла нельзя рассматривать без решения экологических проблем, связанных с увеличением уровня токсичности дымовых газов, выбрасываемых в атмосферу.

Представленные ниже графические материалы получены для природного газа с теплотой сгорания $Q_n^p = 35,5$ МДж/м³.

На рис. 1 представлены зависимости концентрации оксидов азота в продуктах горения топлива NO_x от температуры печи для горелок двух типов: инжекционной ($n = 1,02$) и «труба в трубе» ($n = 1,15$), полученные по уравнениям (2) и (3). Воздух горения не подогревается.

Анализ рис. 1 позволяет сделать следующие выводы: для нагревательных и термических печей с

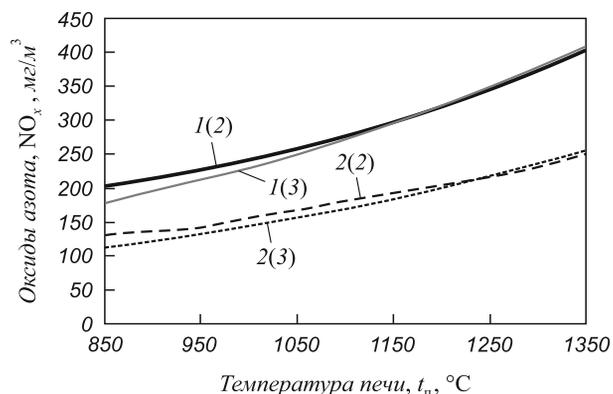


Рис. 1. Зависимость величины выбросов оксидов азота от температуры печи, полученная по уравнениям (2) и (3), для горелок:
1 – инжекционной; 2 – «труба в трубе»

$t_n = 850 - 1350$ °С результаты, полученные по обоим методикам, вполне сопоставимы. Расхождение результатов составляет 10 – 15 % для термических печей ($t_n = 850 - 1150$ °С), при более высоких температурах печи расхождение существенно ниже, и чем выше температура печи, тем оно меньше.

В связи с тем, что интенсификация работы промышленных печей и организация малоокислительного нагрева при существенной экономии топлива связана с повышением температуры воздуха горения, прогноз образования токсичных компонентов в продуктах горения при различной степени рекуперации тепла достаточно актуален.

Повышение температуры подогрева воздуха горения всегда приводит к увеличению концентрации NO_x в продуктах горения, причем это, как известно, наиболее характерно для инжекционных горелок. И чем выше температура печи, тем, очевидно, выше токсичность уходящих продуктов горения.

На рис. 2 и 3 представлена зависимость величины выбросов оксидов азота NO_x от температуры подогрева воздуха для термических печей при $t_n = 900$ °С

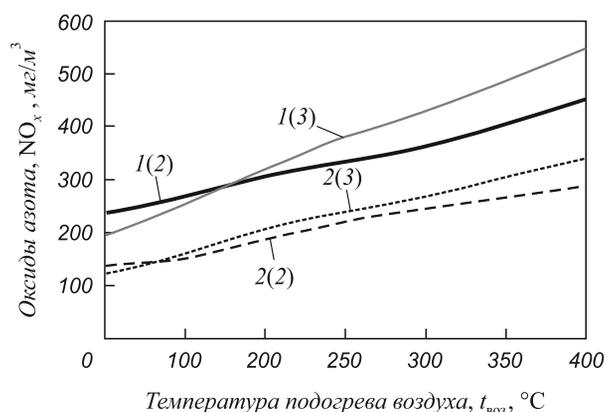


Рис. 2. Зависимость величины выбросов оксидов азота от температуры воздуха горения при $t_n = 900$ °С, полученная по уравнениям (2) и (3), для горелок:
1 – инжекционной; 2 – «труба в трубе»

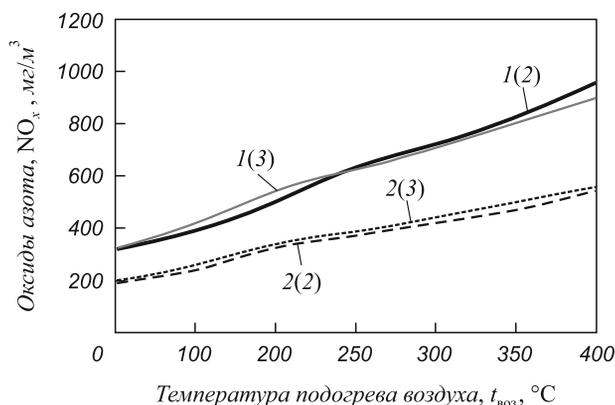


Рис. 3. Зависимость величины выбросов оксидов азота от температуры воздуха горения при $t_{п} = 1200$ °С, полученная по уравнениям (2) и (3), для горелок: 1 – инжекционной; 2 – «труба в трубе»

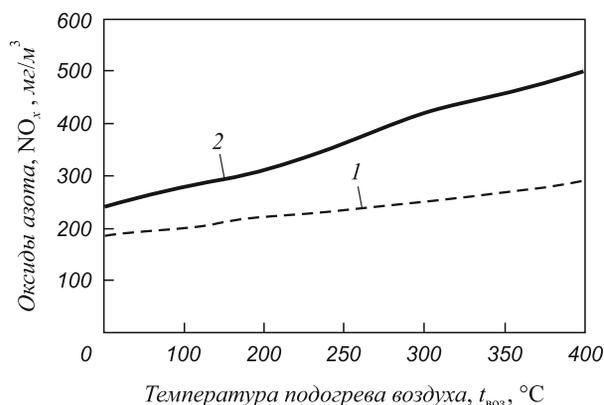


Рис. 4. Зависимость величины выбросов оксидов азота горелками с частичным предварительным смешением топлива и воздуха от температуры воздуха горения при $t_{п}$, °С: 1 – 900; 2 – 1200

и нагревательных при $t_{п} = 1200$ °С. Расхождение результатов, полученных по обоим методикам, существенно меньше для высокотемпературных печей во всем диапазоне температур воздуха горения и несколько больше для низкотемпературных (термических) печей.

Очевидно, что с точки зрения экологии (концентрации NO_x в продуктах горения топлива) предпочтительнее горелки с внешним смешением топлива и воздуха – «труба в трубе» по сравнению с инжекционными как при работе с холодным воздухом, так и на подогревом.

С учетом того, что подогрев воздуха горения приводит к экономии топлива на 12 – 15 % и, следовательно, снижению валовых выбросов продуктов горения, интересно оценить общее количество оксидов азота, выбрасываемых в окружающую среду печами с теплоутилизационными устройствами. Сравнение проведем при подогреве воздуха горения до 250 и 400 °С в нагревательных и термических печах.

Как следует из рис. 2 и 3, горелки типа «труба в трубе» при работе с коэффициентом расхода воздуха $n = 1,15$ образуют продукты горения с содержанием NO_x , равным ~360 и 530 мг/м³ при $t_{п} = 1200$ °С и ~235 и 320 мг/м³ при $t_{п} = 900$ °С.

Таким образом, при сопоставимых условиях (одинаковой температуре печи) концентрация NO_x в продуктах горения повышается примерно на 60 % при увеличении температуры подогрева воздуха на 150 °С.

Следовательно, и валовые выбросы NO_x в окружающую среду увеличиваются на 45 – 50 % (с учетом снижения общего объема образующихся продуктов горения). И в случае превышения концентрации оксидов азота в дымовых газах величины ПДВ необходимо предусмотреть меры по очистке дымовых газов.

Аналогичные результаты и при работе инжекционных горелок: 540 и 890 мг/м³ при $t_{п} = 1200$ °С и 380 и 540 мг/м³ при $t_{п} = 900$ °С (цифры приведены по методи-

ке ОАО «Стальпроект», дающей наибольшие результаты). Как видно из приведенных результатов, в высокотемпературных печах значения концентрации оксидов азота весьма существенно (на 50 – 60 %) превышают соответствующие значения выбросов NO_x горелками типа «труба в трубе».

Оценить величину выбросов оксидов азота с продуктами горения топлива при работе горелок с частичным предварительным смешением топлива и воздуха, но не дающих разомкнутый факел (кроме ГР, ГПП), можно по соотношению (2) (рис. 4).

Как следует из результатов расчета, прогнозирующих концентрацию оксидов азота в дымовых газах, эти горелки в экологическом отношении наиболее предпочтительны, поскольку обеспечивают минимальное значение концентрации NO_x . В большинстве случаев при работе этих горелок на подогревом воздухе значения NO_x в продуктах горения не превышают ПДВ.

Как указывалось выше, горелки типа ГР и ГПП имеют минимальное базовое значение оксидов $[NO_x]_б$, равное 100 против 320 мг/м³ (инжекционные) и 200 мг/м³ («труба в трубе»). Отсюда следует, что при прочих равных условиях они образуют продукты горения с наименьшими значениями концентрации NO_x .

Таким образом, расчет по методикам, позволяющим прогнозировать содержание оксидов азота в продуктах горения топлива (природный газ) позволяет утверждать, что подогрев воздуха горения существенно повышает концентрацию NO_x в дымовых газах, поэтому выполнение оценок такого рода является необходимым этапом расчетно-проектных работ.

Сравнение результатов расчета по обоим методикам позволяет утверждать, что для высокотемпературных печей прогноз образования оксидов азота в продуктах горения природного газа практически совпадает, расхождение составляет 5 – 7 %; для термических печей результаты, полученные по уравнению (3) (методика института «Стальпроект»), дают более высокие зна-

чения, особенно при подогреве воздуха горения более 250 – 300 °С. Расхождения расчетных данных может составлять более 20 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. – Л.: Недра, 1988. – 312 с.

2. Шульц Л.А., Говорова Н.М. // Изв. вуз. Черные металлы. 1996. № 5. С. 66 – 70.
3. Винтовкин А.А., Ладыгичев М.Г., Гусовский В.Л., Калинова Т.В. Горелочные устройства промышленных печей и топков (конструкции и технические характеристики): Справочник. – М.: Интермет инжиниринг, 1999.

© 2014 г. С.И. Герцык, Д.Б. Туктаров
Поступила 20 января 2014 г.

ESTIMATING THE CONCENTRATION OF NITROGEN OXIDES IN COMBUSTION PRODUCTS

S.I. Gertsyk, *Assist. professor of the Chair “Technology and equipment of metallurgical production”*

D.B. Tuktarov, *Student*

Moscow State University of Engineering “MAMI” (Moscow, Russia)

E-MAIL: gertsyk@mail.ru

Abstract. This article describes methods allowing to project formation of nitrogen oxides in combustion products of gaseous fuels. The authors claim to have obtained the values of projected concentrations of nitrogen oxides in exhausting gases resulting from burning natural gas in burners using different fuel and air mixing techniques. Other conditions being equal, burners with open torches – plate flame burners (BPF), radiation burners (BR) and improved fuel mixing burners generate the minimum content of nitrogen oxides in combustion products. Burners without pre-mixing of fuel and air generate a slightly higher content of nitrogen oxides. Injection burners generate the most toxic smoke gases. Heated combustion air increases the

concentration of oxides in the smoke two to three times. Calculations made in accordance with the methods designed for high temperature furnaces coincide within the range of 5 to 7 %, for low temperature furnaces – at 20 and more %. If the combustion air is highly heated the gap is larger.

Keywords: nitrogen oxides, smoke gases, burner devices, the method of mixing fuel and air, preheating of combustion air.

REFERENCES

1. Sigal I.Ja. *Zashhita vozdušnogo bassejna pri szhiganii topliva* (Protection of the air basin for fuel combustion). Leningrad: Nedra, 1988. 312 p.
2. Shul'c L.A., Govorova N.M. *Izvestija VUZov, Chernaya Metallurgiya*. № 5. 1996. Pp. 66 – 70.
3. Vintovkin A.A., Ladygichev M.G., Gusovskij V.L., Kalinova T.V. *Gorelochnye ustrojstva promyshlennyh pechej i topok (konstrukcii i tehicheskie harakteristiki). Spravochnik*. (Burners of industrial ovens and furnaces (design and specifications). Handbook). Intermetzhiniring. Moscow: 1999.

Received January 20, 2014