

О. В. ЄФІМОВ, Л. І. ТЮТЮНИК, В. Й. КАСІЛОВ, Л. А. ІВАНОВА

ЗАХИСТ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ВІД ШКІДЛИВИХ ВИКИДІВ ОКСИДІВ АЗОТУ ПРИ РОБОТІ КОТЛІВ

Стаття присвячена розвитку методів захисту навколишнього середовища від шкідливих викидів оксидів азоту при роботі парових та водогрійних котлів. Скорочення викидів оксидів азоту в атмосферу димовими газами принципово може бути здійснено по таких основних напрямках: застосування спеціальних технологій спалювання палива, що запобігає значному окисленню азоту, зокрема використання для горіння в якості окислювача кисню; застосування рідких або твердих сорбентів, що поглинають з димових газів оксиди азоту з подальшою регенерацією і отриманням товарних форм зв'язаного азоту; каталітичне розкладання оксиду азоту на елементарний азот і кисень.

Ключові слова: паровий та водогрійний котел, органічне паливо, оксиди азоту, шкідливі домішки, навколишнє середовище, сірка, пил, шлак, оксиди сірки, зола.

A.V. EFIMOV, L.I. TYUTYUNIK, V.I. KASILOV, L.A. IVANOVA

ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ РАБОТЕ КОТЛОВ

Статья приурочена защите окружающей среды от вредных выбросов оксидов азота при работе паровых и водогрейных котлов. Сокращение выбросов оксидов азота в атмосферу дымовыми газами принципиально может быть осуществлено по следующим основным направлениям: применение технологии сжигания топлива, предотвращающей значительное окисление азота воздуха и топлива, в частности использование для горения в качестве окислителя кислорода; применение жидких или твердых сорбентов, поглощающих из дымовых газов с последующей регенерацией и получением товарных форм связанного азота; каталитическое разложение оксида азота на элементарный азот и кислород.

Ключевые слова: паровой и водогрейный котел, органическое топливо, оксиды азота, вредные примеси, окружающая среда.

O. YEFIMOV, L. TYUTYUNIK, V. KASILOV, L. IVANOVA

PROTECTING ENVIRONMENT FROM UNHEALTHY NITROGEN OXIDE EMISSIONS OF OPERATING BOILERS

This scientific paper is devoted to the development of the methods of environmental protection from unhealthy nitrogen oxides emitted by operating steam and hot-water boilers. Emission of nitrogen oxides into the atmosphere with flue gases can be reduced by using special fuel combustion technologies that considerably decrease the nitrogen oxidation, for example oxygen can be used as an oxidizer during the combustion process or liquid and solid sorbents that absorb nitrogen oxides from flue gases can be used with the subsequent regeneration that results in the production of commercial bound nitrogen. A technology of catalytic decomposition of nitrogen oxide into elementary nitrogen and oxygen can also be used. The main sources of anthropogenic environmental pollution are the fuel and energy sector, power engineering, transport and industry that deal with combustion processes. First of all these are low-temperature heat, carbon dioxides, nitrogen oxides, dust, slag, sulfur oxides, and ash. Pollution of the atmosphere, earth and water with harmful emissions aggravates sanitary and hygiene state of the cities, towns, water ponds, fields, woods, the human body and the vegetation. It degrades the quality of produced products, speeds-up the wear of mechanisms and results in the destruction of building structures, houses and facilities.

Key words: steam and hot-water boilers, organic fuel, nitrogen oxides, harmful admixtures, and the environment.

Вступ

Паливно-енергетичний комплекс, енергетика, транспорт та промисловість – головним чином процеси, які пов'язані з горінням, є основним джерелом антропогенного забруднення навколишнього середовища. До них відносяться в першу чергу низькотемпературне тепло, вуглекислий газ, оксиди азоту, сірка, пил, шлак, оксиди сірки, зола [1].

Питання про шляхи та методи зниження викидів оксидів азоту тепловими електростанціями дуже актуальне. Серйозну увагу до цієї проблеми було приділено енергетиками практично лише в кінці 60-х роках минулого століття. Концентрація оксидів азоту в димових газах визначається головним чином режимом та організацією топкових процесів при спалюванні органічного палива. Це положення добре ілюструється формулою Я. Б. Зельдовича для визначення концентрації NO_x

(в перерахунку на NO_2): концентрація оксидів азоту визначається концентрацією кисню в зоні горіння та температурою процесу. Якщо впливати на ці параметри, то можна регулювати рівень оксидів азоту, які утворюються в топках та камерах згорання теплоенергетичних установках. Саме такий підхід до рішення проблеми оксидів азоту було взято за основу для дослідження американськими машинобудівниками та експлуатаційними компаніями з кінця 50-х років минулого століття.

В результаті досліджень фірми «Бабкок-Вілкок» («Babcock-Wilcox») на електростанції «Mos Lendiny» була виявлена принципова можливість зниження викидів оксидів азоту за рахунок режимних і конструктивних заходів для котлоагрегатів введених в експлуатацію.

В подальшому дослідження, які проводили інші країни в 60–70-х роках минулого століття, підтвердили принципову правильність режимно-

© О. В. Єфімов, Л. І. Тютюник, В. Й. Касілов, Л. А. Іванова, 2018

конструктивних заходів щодо питання зниження викидів оксидів азоту [2].

Постановка задачі дослідження

У продуктах згорання органічного палива в котельних і промислових установках містяться тверді частинки золи і незгорілого палива, оксиди сірки (SO_2 , SO_3), азоту (NO_x) і ванадію (V_2O_5). При неповному згоранні палива в димових газах містяться оксиди вуглецю (CO) і вуглеці типу C_nH_m , C_2H_4 і бенз(а)пирен $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$. Багато з газоподібних речовин руйнується в атмосфері в перебігу години і доби. Аерозольні тверді частинки [сажа, п'ятиоксид ванадію, бенз(а)пирен] можуть накопичуватися на поверхні земної кулі і беруть участь в приземній циркуляції атмосфери [3–5].

Одним з актуальних сучасних завдань є забезпечення чистоти повітряного басейну. Для цього необхідне очищення продуктів згорання палива, що видаляються з котлів після їх охолодження в атмосферу, від шкідливих речовин. У промислово розвинених країнах встановлене обов'язкове очищення продуктів згорання від твердих частинок золи і незгорілого палива і проводиться інтенсивна робота по дослідженню доцільних способів очищення газів від оксидів сірки і азоту [6].

Виклад основного матеріалу

Забруднення шкідливими домішками атмосфери, землі і води погіршує санітарно-гігієнічний стан міст, селищ, полів, лісів, водоймищ, надаючи шкідливу дію на організм людини і рослинність, погіршує якість продукції підприємств, збільшує знос механізмів і руйнує будівельні конструкції будівель і споруд. По ступеню дії на людину шкідливі речовини розділяються на класи. До надзвичайно небезпечних відносяться V_2O_5 і бенз(а)пирен. Перше з'єднання утворюється в невеликій кількості при спалюванні мазуту. Бенз(а)пирен може з'являтися при спалюванні будь-якого палива при недолику кисню, а також виділяється при розкладанні сажі. Високонебезпечними є NO_2 і SO_3 . Оксиди азоту NO_x утворюються в зоні високих температур факела при 1600°C . Вихід NO_3 складає приблизно 10%. SO_3 утворюється на кінцевому етапі горіння палива з SO_2 при надлишку кисню і за рахунок каталізу на відкладеннях в пароперегрівачі. Його вихід складає 2–5% SO_2 . У зоні низькотемпературних поверхонь нагріву SO_3 перетворюється в пари H_2SO_4 і витрачається в процесі низькотемпературної корозії. Ступінь небезпеки дії шкідливої речовини на живий організм визначається відношенням його концентрації до гранично допустимої (ГДК), $\text{мг}/\text{м}^3$, в повітрі на рівні дихання людини: $k_i = c_i/\text{ГДК}$. Значення повинне бути k_i менше 1.

Оксиди азоту шкідливо діють на органи дихання живих організмів і викликають ряд серйоз-

них захворювань, а також діють на устаткування і матеріали, сприяють утворенню смогів і погіршенню видимості [7].

Так максимально-разова, гранично допустима концентрація двоокису азоту майже в 6 разів нижча, ніж ГДК для сірчистого ангідриду, і в 30 разів менше, ніж для окислу вуглецю. Оксиди азоту утворюються за рахунок окислення азоту, що міститься в паливі, і азоту повітря і містяться в продуктах згорання всіх палив – вугілля, мазуту і природного газу. Умовою окислення азоту повітря є дисоціація молекули кисню повітря під дією високих температур в топці ($1900\text{--}2000^\circ\text{C}$).

В результаті реакцій в топковій камері утворюється в основному окисел азоту NO (більше 95%). Утворення двоокису азоту NO_2 за рахунок доокислювання NO вимагає значного часу і відбувається при низьких температурах на відкритому повітрі. Таким чином, на виході з димаря склад оксидів азоту майже не змінюється в порівнянні з топковою камерою і лише в атмосфері відбувається процес його поступового доокислювання. Концентрація оксидів азоту в газах котлів, що йдуть, знаходиться в межах від 0,1 до $1,3\text{ г}/\text{м}^3$. Кількість оксидів азоту, що утворюються при горінні, залежить від рівня і розподілу температур (залежить від рівня і розподілу температур), тобто залежить від співвідношення швидкості горіння і швидкості відведення теплоти від факела [8].

Найбільший вихід оксидів азоту характерний для висококалорійних сортів палива і форсованих топков. У воді NO практично не розчиняється. Очищення продуктів згорання від NO і інших оксидів азоту технічно складне і в більшості випадків економічно нерентабельне. Унаслідок цього зусилля, як у нас, так і за кордоном, направлені в основному на зниження утворення оксидів азоту в топках котлів.

Утворення оксидів азоту в процесі горіння палива зменшується при зниженні температури горіння, при скороченні часу перебування азоту і кисню у високотемпературній частині факела, а також при зменшенні кількості вільного кисню у факелі. Аналіз основних чинників, що впливають на утворення оксидів азоту, дозволив намітити методи їх придушення в топці.

Радикальним способом зниження утворення оксидів азоту є організація двохстадійного спалювання палива, тобто застосування двоступінчатих пристроїв. По цьому методу в первинну зону горіння подається 50–70% необхідного для горіння повітря, решта частини повітря (50–30%) поступає в другу зону, де відбувається допалювання продуктів неповного згорання. Відведення теплоти з первинної зони горіння повинне бути достатньо великим, щоб завершальна стадія процесу горіння відбувалася при нижчій температурі.

В даний час проводяться дослідження роботи пальчикових пристроїв для двохстадійного горіння

або отримання розтягнутого по довжині топкової камери факела, що повинно забезпечувати значне зниження температурного рівня в топку і відповідно зменшення утворення оксидів азоту.

Другим методом стримування утворення оксидів азоту в топці є рециркуляція димових газів в топкову камеру. В цьому випадку димові гази при температурі 300–400 °С забираються з конвективної шахти котла і подаються в топкову камеру. Введення газів в топкову камеру може здійснюватися через шліци під пальниками, через кільцевий канал навколо пальників або шляхом підмішування газів в повітря перед пальниками.

Як показали дослідження, найбільш ефективним виявився останній спосіб, при якому відбувається найбільше зниження температури в ядрі факела. Підмішуючи до 20–25 % димових газів, вдається понизити зміст оксидів азоту на 40–50 %. Рециркуляція газу, разом із зменшенням температури горіння, призводить до зниження концентрації кисню, тобто зменшенню швидкості горіння, розтягання зони горіння і ефективнішому охолодженню цієї зони топковими кранами.

Подача води і пари в зону горіння також призводить до зниження утворення оксидів азоту. Введення води або водяної пари в кількості 5–10 % всієї кількості повітря знижує температурний рівень в топці, так само, як і при введенні рециркулюючого газу. Зниження температури підігріву і зменшення надлишку повітря в топці теж декілька зменшує утворення оксидів азоту як за рахунок зниження температурного рівня в топці, так і за рахунок зменшення концентрації вільного кисню. Перераховані способи при комплексному їх використанні можуть істотно понизити утворення оксидів азоту в топці.

В процесі спалювання палива утворюються оксиди азоту. Реакція утворення оксидів азоту має ланцюговий механізм і протікає з поглинанням теплоти, наприклад: $N_2 + O_2 = 2NO - 90 \text{ кДж/моль}$. Зменшення температури горіння різко знижує рівноважну концентрацію оксиду азоту і одночасно збільшує час, необхідний для досягнення цієї концентрації. У котлах при температурах в топці 1400–1500 °С часу перебування газів у факелі в 100 разів менше за необхідне для досягнення рівноважної концентрації, і концентрація оксиду азоту, що утворюється складає $NO = (0,05 \dots 0,15)P_{NO}$, де P_{NO} – парціальний тиск оксиду азоту. Надлишок азоту прискорює реакцію, але одночасно його збільшення знижує температуру горіння, що уповільнює реакцію. При малих надлишках повітря істотноше вплив першого чинника, при великих – другого. Впливає на збереження оксиду азоту швидкість охолодження газів (швидкість гартування). Унаслідок оборотності реакції оксиди азоту в газах зберігаються при швидкому їх охолодженні [9].

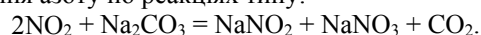
Охолоджений оксид азоту вступає в реакцію з атмосферним киснем, внаслідок чого утворюється

NO_2 . Реакція залежить від концентрації реагентів і із зменшенням NO сповільнюється, при цьому в атмосферному повітрі зберігається NO . При подальшому охолодженні (нижче за 140 °С) частина NO_2 переходить в N_2O_4 , частка якої збільшується у міру охолодження. За деяких умов утворюється N_2O_2 . Таким чином, в атмосферному повітрі можуть утворюватися і існувати одночасно різні оксиди азоту при переважаючому вмісті NO_2 і N_2O_4 . Вміст оксидів азоту в продуктах згорання, що йдуть з котлів, змінюється в широких межах (у перерахунку на NO від 0,015 до 0,15 %) і залежить від потужності котла, характеристик палива і організації процесу горіння.

У котельних установках очищення продуктів згорання від оксидів азоту поки практично не застосовується. Найбільш реальним шляхом зниження вмісту оксидів азоту і бенз(а)пирена в продуктах згорання, що видаляються в атмосферу, є зниження температури горіння і коефіцієнта надлишку повітря у області ядра факела в топці [10].

Скорочення викидів оксидів азоту в атмосферу димовими газами принципово може бути здійснено по наступних основних напрямках: застосування технології спалювання палива, що запобігає значному окисленню азоту повітря і палива, зокрема використання для горіння як окислювач кисню; застосування рідких або твердих сорбентів, що поглинають з димових газів з подальшою регенерацією і отриманням товарних форм зв'язаного азоту; каталітичне розкладання оксиду азоту на елементарний азот і кисень.

Другий і третій напрями використовуються при виробництві азотної кислоти і характеризуються великими капітальними і експлуатаційними витратами. Лужна абсорбція включає хімічне скріплення азоту по реакціях типу:



При цьому поглинанню азоту повинне передувати окислення NO до NO_2 , що при концентраціях $N < 0,05 \%$ вимагає значних об'ємів колон абсорбції.

Висновок даного дослідження

Впровадження адсорбційних методів очищення димових газів зв'язане зі значними труднощами. При температурах газів, що йдуть, з котлів суттєво падають поглинювальні місткості сорбентів. Малий парціальний тиск NO_x вимагає величезних реакторних місткостей. Складним завданням є також регенерація реагенту, оскільки NO_2 що виділяється, повинен мати високу концентрацію, інакше виникає проблема очищення використовуваного для регенерації сорбенту повітря. Практично зменшення викидів оксидів азоту в атмосферу котлами найреальніше в даний час досягти шляхом застосування раціональної технології спалювання палива.

Список літератури:

1. Маляренко В. А. *Енергетичні установки і навколишнє середовище*: навч. посібник. Харків: ХДАМГ, 2002. 398 с.
2. Скалкин Ф. В., Канаев А. А., Копп И. З. *Энергетика и окружающая среда*. Ленинград: Энергоиздат, 1981. 280 с.
3. Рихтер Л. А., Волков Э. П., Покровский В. И. *Охрана водного и воздушного бассейнов ТЭС*. Москва: Энергоатомиздат, 1981. 256 с.
4. Спейшер В. А. *Огневое обезвреживание промышленных выбросов*. Москва: Энергия, 1977. 263 с.
5. Залогин Н. Г., Кропп Л. П., Кострыкин Ю. М. *Энергетика и охрана окружающей среды*. Москва: Энергия, 1979. 352 с.
6. Єфімов О. В., Тютюник Л. І., Іванова Л. А., Ульяновцева Ю. А. Вміст шкідливих домішок в продуктах згорання. *Тези докладів НТУ «ХПІ» MicroCAD Харків 2016 р.*
7. Єфімов О. В., Тютюник Л. І., Іванова Л. А., Півоварова Н. В. Утворення оксидів азоту при спалюванні палива в котлах. *Тези докладів НТУ «ХПІ» MicroCAD Харків 2016 р.*
8. Бузников Е. Ф., Роддатис К. Ф., Берзиньш Э. Я. *Производственные и отопительные котельные*. Москва: Энергоатомиздат, 1984.
9. Тютюник Л. І., Іванова Л. А., Дадікіна Я. В., Налізко О. В. Очищення продуктів згорання вогнетривих установок від оксидів азоту. *Тези докладів НТУ «ХПІ» MicroCAD Харків 2016 р.*
10. Сидельковский Л. Н., Юренин В. П. *Котельные установки промышленных предприятий: учебник для вузов*. Москва: Энергоатомиздат, 1988.

References (transliterated)

1. Malyarenko V. A. (2002), *Power plants and the environment*, KhDAMG, Kharkiv, Ukraine.
2. Skalkin F. V., Kanayev A. A., Copp I. Z. (1981), *Power engineering and environment*, Energoizdat, Leningrad, Russian, 280 p.
3. Richter L. A., Volkov E. P., Pokrovsky V. I. (1981), *Protection of water and air basins of thermal power plants*, Energoatomizdat, Moscow, Russian, 256 p.
4. Spasheer V. A. (1979), *Fire disinfection of industrial emissions*, Energy, Moscow, Russian, 263 p.
5. Zagolin N. G., Cropp L. P., Kostyrykin Yu. M. (1979), *Power engineering and environmental protection*, Energy, Moscow, Russian, 352 p.
6. Efimov O. V., Tyutyunik L. I., Ivanova L. A., Ulyantsev Yu. A. (2016), "The report of harmful impurities in products of combustion", *Abstracts of the NTU "KhPI" MicroCAD Kharkiv*.
7. Efimov O. V., Tyutyunik L. I., Ivanova L. A., Pivovarova N. V. (2016), "Formation of nitrogen oxides in combustion of fuel in boilers", *Abstracts of the NTU "KhPI" MicroCAD Kharkiv*.
8. Buznikov E. F., Roddathis K. F., Berzinsh E. Ya. (1984), *Production and heating boilers*. Energoatomizdat, Moscow, Russian.
9. Tyutyunik L. I., Ivanova L. A., Dadikina Ya. V., Nalizko O. V. (2016), "Purification of products of combustion of weld installations from nitrogen oxides", *Abstracts of the NTU "KhPI" MicroCAD Kharkiv*.
10. Sidelkovskii L. N., Yuriyev V. P. (1988), *Boiler plants of industrial enterprises*: a textbook for high schools, Energoatomizdat, Moscow, Russian.

Надійшла (received) 08.02.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Єфімов Олександр В'ячеславович (Efimov Aleksandr Vyacheslavovich, Efimov Oleksander) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри Парогенераторобудування, м. Харків, Україна; e-mail: AVEfimov@kpi.kharkov.ua, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3300-7447>.

Тютюник Лариса Іванівна (Tyutyunik Larisa Ivanovna, Tyutyunik Larisa) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри Парогенераторобудування, м. Харків, Україна; e-mail: lara.tyutyunik@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3128-497X>.

Касілов Віктор Йосипович (Kasilov Viktor Iosifovich, Kasilov Viktor) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри Парогенераторобудування, м. Харків, Україна; e-mail: o.kasilov@hotmail.com

Іванова Лідія Анатоліївна (Ivanova Lidiya Anatolyevna, Ivanova Lidiya) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри Парогенераторобудування, м. Харків, Україна; e-mail: Lidiya.Ivanova2706@gmail.com.