

Метод определения концентрации оксида углерода с использованием охлаждаемых зондов для отбора проб из зон горения

К. Е. АРЫСТАНБАЕВ

Южно-Казахстанский государственный университет, Шымкент, Казахстан
e-mail: erdesova@mail.ru

Приведен метод определения концентрации оксида углерода в высокотемпературных процессах горения, предложен поправочный коэффициент, позволяющий повысить точность метода. Рассмотрена модель подвода массы — впрыск водяного пара в начальный момент.

Ключевые слова: оксид углерода, высокотемпературные процессы горения, поправочный коэффициент, концентрация.

The method of carbon oxide concentration determination in high-temperature combustion processes is presented and the correction coefficient for taking into account the carbon oxide measurement error is suggested. The model of mass supply, i.e. of water steam injection at initial moment.

Key words: carbon oxide, high-temperature combustion processes, correction coefficient, concentration.

Основными источниками загрязнения атмосферы являются токсичные вещества, такие как оксиды углерода СО и азота NO, образующиеся в процессе горения топлива в химических и нефтехимических производствах, металлургии, теплоэнергетике, на транспорте и т. д. Этот процесс протекает сложным путем и сопровождается комплексом физико-химических явлений, начиная с подогрева и воспламенения топлива и заканчивая горением летучих веществ, которое зависит от контакта с окислителем, температуры и других факторов.

Одна из важнейших задач снижения выбросов в окружающую среду СО и NO при сжигании топлива в паровых котлах — удержание оптимальных режимов сжигания в условиях промышленной эксплуатации оборудования. Для достижения этой цели необходимо иметь представительные характеристики процесса сжигания топлива, контроль и воздействие на которые позволили бы регулировать и автоматически поддерживать их в оптимальном режиме по эколого-технико-экономическим показателям.

В этом направлении проводятся широкие исследования. Например, известен способ сжигания газа и мазута, осуществляемый с минимальным избытком воздуха, что позволяет повысить экономичность и надежность котельных установок и снизить выброс в атмосферу вредных оксидов. Оптимальный режим устанавливается при минимальных потерях теплоты с уходящими газами и химическим недожогом, которые контролируют по концентрации водорода в дымовых газах. При этом потери теплоты с химическим недожогом будут пренебрежимо малы (меньше 0,01 %). В то же время отклонение в сторону большего содержания водорода в дымовых газах соответствует переходу режима сжигания топлива в зону потерь теплоты при неполном химическом сгорании топлива, а отклонение в сторону с меньшим содержанием водорода — к переходу в зону потерь с уходящими дымовыми газами.

Потери теплоты при этом способе сжигания газа и мазута примерно в два раза ниже, чем в режиме «блуждающе-

го» избытка воздуха с его коррекцией по кислороду вследствие более высокой чувствительности хроматографического газового анализатора по водороду, чем по кислороду и химическому недожогу. Задача экстремального регулирования процесса сжигания топлива здесь решается при помощи стабилизирующего регулятора, контролирующего соотношение топливо — воздух по импульсу концентрации водорода в дымовых газах. Недостаток такого решения — неполное использование возможностей не только экономической, но и экологической оптимизации процесса горения, например, вследствие неучета выброса токсичных компонентов.

Чтобы подобрать оптимальный избыток воздуха при данной нагрузке котла, проводят серию опытов с определением коэффициента α избытка окислителя и полноты сгорания. Действительный диапазон расхода воздуха, при котором достигается максимальный коэффициент полезного действия (КПД) невозможно найти существующими методами, так как во всех методах определения концентрации СО в промышленных выбросах [1, 2] не учитывается динамика его изменения в высокотемпературных процессах вдоль канала водоохлаждаемого зонда. Следовательно, возникает необходимость применения более точных приборов для измерения концентрации СО в высокотемпературных процессах горения, позволяющих выявить и рекомендовать более экономичные режимы работы котлов.

Использование системы отбора проб дымовых газов в высокотемпературных процессах и проведенные анализы в контрольных точках котельной позволили установить, что можно оперативно корректировать процесс сжигания топлива с целью недопущения повышенных выбросов токсичных компонентов, перерасходов топлива и расходов воздуха. При этом по измеренным концентрациям СО в дымовых газах можно контролировать только выброс токсичных компонентов.

Концентрацию СО в топке парового котла ТГМЕ-464 [1] измеряли методом газовой хроматографии с использова-

нием прибора «Газохром-3110». Метод предназначен для определения концентрации оксида углерода в диапазоне 11,8—34950 мг/м³ в организованных промышленных выбросах. Его сущность заключается в хроматографическом разделении компонентов газовой смеси с последующим определением их на детекторе по тепловому эффекту реакции горения. Однако в этом методе не учитывается процесс охлаждения пробы в водоохлаждаемом зонде хотя скорость охлаждения газа существенно влияет на скорость образования СО. Поэтому невозможно точно оценить концентрацию СО в топках парового котла как предложенным, так и существующими методами ее определения в промышленных выбросах. Это означает, что выбор оптимального значения коэффициента избытка окислителя будет неточным. Таким образом, необходимо разработать новый метод измерения концентрации СО в высокотемпературных процессах горения с учетом охлаждения.

Исследования высокотемпературных процессов горения. В настоящее время различают методы исследования указанных процессов в рамках двух моделей: равновесной и кинетической. Из законов термодинамики следует, что при постоянных давлении и температуре ($p, T = \text{const}$) химическое равновесие соответствует точке минимума термодинамического потенциала Гиббса. В этом случае приходится решать задачу нелинейного программирования, а именно — отыскания экстремума функции многих переменных при ограничениях типа равенств и неравенств. Такая задача достаточно сложна и не получила заметного распространения. Однако возможен другой подход к определению равновесных температуры и состава продуктов сгорания: специальным подбором переменных можно найти некоторую выпуклую функцию многих переменных, для которой единственной точкой стационарности является решение системы нелинейных алгебраических уравнений сохранения вещества.

На основе методов расчета равновесного и неравновесного составов предложена модель реального подвода массы — впрыск водяного пара в начальный момент. Эта простая модель позволила получить основные закономерности влияния количества массы, температуры, коэффициента избытка окислителя (рис. 1), скорости охлаждения (рис. 2) на процессы образования и дожигания токсичных окислов углерода и азота [3].

Рассмотрим многокомпонентную смесь продуктов сгорания при течении по каналу. Теплообмен между продуктами сгорания и стенками канала моделируется заданием линейного закона изменения температуры во времени

$$T = T_0 + \lambda t, \quad (1)$$

где T, T_0 — текущая и начальная температуры; λ — скорость охлаждения; t — время.

В момент подвода водяного пара в многокомпонентную смесь продуктов сгорания начинается неравновесное протекание химических реакций между компонентами смеси, которое описывается уравнениями химической кинетики [3]:

$$d\gamma_i/dx = f_i(p, T, \gamma_i), \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

где $f_i(p, T, \gamma_i) = \sum_{r=1}^l R_i^{(r)}$ — массовая скорость образования вещества в результате всех l реакций.

Решение модельной задачи заключается в численном интегрировании системы уравнений химической кинетики при заданной временной зависимости температуры. Для уравнения химической кинетики использована конечно-разностная схема

$$\gamma_{i, n+1} - \gamma_{i, n} = \tau_h [\delta f_{i, n} + (1 - \delta)f_{i, n+1}], \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

На рис. 1 показаны зависимости концентрации СО и NO от температуры T и коэффициента α избытка окислителя при 5 %-м впрыске в диапазоне $\alpha = 0,95 \dots 1,05$. При $\alpha > 1$ концентрация СО очень мала, так как для содержания кислорода достаточного почти полного выгорания окиси углерода. При $\alpha < 1$ остается значительное количество СО. Например, при $\alpha = 0,95$ концентрация СО подавляется до 56 %. Подавление концентрации NO не очень заметно. Так, наименьшее подавление концентрации NO наблюдается при $\alpha = 1,05$ — на 8 %, а при $\alpha = 0,95$ — на 5,3 %. Отсюда следует, что для снижения концентраций СО в высокотемпературных смесях водяной пар эффективнее впрыскивать при $\alpha < 1$.

На рис. 2 представлены температурные зависимости концентраций СО и NO при различных скоростях охлаждения парогазовой смеси, коэффициенте избытка окислителя $\alpha = 0,95$ и 5 %-й массовой доле впрыска. Из рис. 2 следует, что чем ниже скорость охлаждения, тем сильнее подавляются токсичные компоненты СО и NO.

Таким образом, в результате расчетов получены количественные оценки эффективности метода подавления концентраций оксидов углерода и азота.

Измерение концентрации СО в высокотемпературных процессах горения. Наладка существующих устройств режима горения прежде всего включает подбор оптимального избытка воздуха. При заданной нагрузке котла проводят серию опытов для определения α и полноты сгорания.

Чтобы найти минимум потерь теплоты с уходящими газами в котельной, требуется использовать хроматограф или другой прибор, обеспечивающий определение концентрации СО в зоне высоких температур. В данном случае действительный расход воздуха, при котором достигается максимальный КПД, невозможно определить существующими методами. Поэтому рекомендуемый расход воздуха устанавливают обычно несколько больше критического значения.

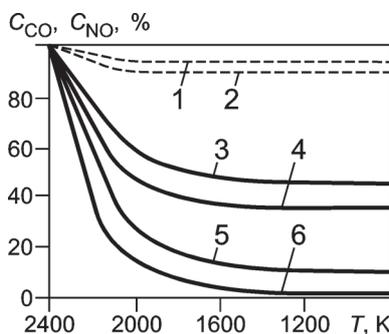


Рис. 1. Зависимости концентрации СО и NO от коэффициента избытка окислителя α и температуры при постоянной скорости охлаждения 10^4 К/с: 1, 2 — C_{NO} при $\alpha = 0,95$ и $1,05$; 3, ..., 6 — C_{CO} при $\alpha = 0,95; 0,97; 1,00; 1,05$, соответственно

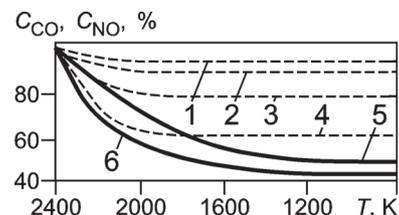


Рис. 2. Зависимости концентрации СО и NO от скорости охлаждения и температуры при $\alpha = 0,95$: 1, ..., 4 — C_{NO} при $\lambda = 10^6; 10^4; 10^3$ и $5 \cdot 10^2$ К/с; 5, 6 — C_{CO} при $\lambda = 10^6$ и $5 \cdot 10^2$ К/с, соответственно

При избыточном количестве воздуха чаще всего достигается полное сгорание топлива, но часть теплоты при этом расходуется на бесполезный нагрев излишнего воздуха до температуры факела, который затем вместе с продуктами горения отдает часть полученной теплоты поверхностям котла. Таким образом, потеря теплоты из-за излишнего воздуха в конечном счете определяется его подогревом до температуры газов, уходящих из котельной установки.

Для анализа газа на наличие СО в топочном пространстве парового котла ТГМЕ-464 была использована следующая методика:

отбирается проба высокотемпературной газовой смеси с применением водоохлаждаемого газоотборного устройства;

рассчитывается теоретическая температура $T_{нач}$ горения в топочной камере (при температурах среды от 1000 до 2100 К измерения можно выполнять термоэлектрическими преобразователями типа ТВР-299);

задается коэффициент α избытка окислителя для жидких и газообразных топлив;

вычисляется температура $T_{кон}$ уходящего газа из водоохлаждаемого газоотборного устройства (возможно монтирование термоэлектрического преобразователя типа ТХА-0179 на выходе газоотборного устройства);

рассчитывается время охлаждения газовой смеси для водоохлаждаемого устройства, выполненного в виде теплообменника с противотоком;

вычисляется по (1) скорость охлаждения λ при том, что процесс охлаждения протекает равномерно;

по полученной математической модели $y = \varphi(\alpha, \lambda, T_{нач}, T_{кон})$ находится поправочный коэффициент F , который учитывается во всех существующих методах определения концентраций СО в высокотемпературных процессах горения;

рассчитывается оптимальное значение коэффициента α с учетом действительной концентрации СО в топочной камере.

Методом наименьших квадратов с использованием программного пакета «Statistica» была получена регрессионная модель процесса горения, учитывающая динамику изменения концентрации оксидов углерода и азота:

$$Y = a_0 + a_1\alpha + a_2\lambda + a_3T + a_4T^2 + a_5\alpha^2 + a_6\alpha^3 + a_7\alpha\lambda + a_8T^3 + a_9T^4,$$

где a_0, \dots, a_9 — постоянные коэффициенты.

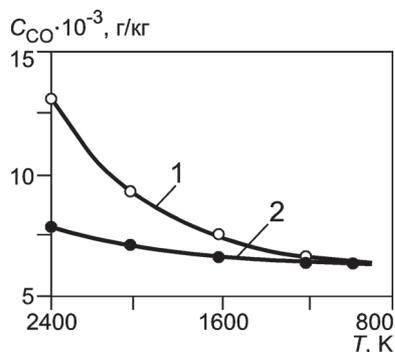


Рис. 3. Зависимости концентрации СО в топочной камере от температуры при $\alpha = 1,06$ с учетом (кривая 1) и без учета (кривая 2) поправочного коэффициента F

Поправочный коэффициент, который необходимо принять во внимание при нахождении концентрации СО в высокотемпературных процессах горения, выражается как

$$F = Y_1/Y_2, \quad (2)$$

где Y_1, Y_2 — массовые концентрации СО в топочной камере при $T_{нач}$ и на выходе из водоохлаждаемого устройства при $T_{кон}$.

Результат сопоставления экспериментальных данных [4] с результатами расчета по математической модели позволяет сделать вывод об адекватности полученной математической модели.

Практическое применение поправочного коэффициента F . Этот коэффициент учитывается во всех методах определения концентрации СО в высокотемпературных процессах энергетических установок. Однако при нахождении концентрации СО в топках парового котла методом газовой хроматографии с использованием прибора «Газохром-3110» не принимается во внимание динамика изменения концентрации СО в процессе охлаждения газа в водоохлаждаемых зондах.

Рассмотрим сущность этого метода. Организацию и порядок выполнения измерений осуществляли по стандарту СТ РК 2.4—2007 «Поверка средств измерений. Организация и порядок проведения». Для количественного определения СО использовали метод абсолютной калибровки по чистому оксиду углерода или аттестованным газовым смесям.

При помощи калибровочного устройства, входящего в комплект прибора, в хроматограф последовательно поступают различные дозы калибровочного газа. Калибровочное устройство представляет собой поворотное-дисковое устройство с восемью различными микродозами от 1,0 до 32 мкл. Порядок введения калибровочного газа в хроматограф, точный объем микродоз и чертеж калибровочного устройства приведены в инструкции по эксплуатации хроматографа «Газохром-3110» и в паспорте калибровочного устройства. Объемная концентрация СО в рабочей дозе рассчитывается по формуле

$$C_x = (V_{CO}/V_{р.д}) \cdot 100, \quad (3)$$

где V_{CO} — объем введенного калибровочным микродозатором чистого СО; $V_{р.д}$ — объем рабочей дозы, вводимой медицинским шприцем.

После этого строится калибровочная зависимость, где по оси абсцисс откладывают концентрацию СО в процентах, а по оси ординат — высоту наблюдаемого на экране хроматографа пика в миллиметрах.

Анализируемый газ вводится в хроматограф рабочим дозатором — медицинским шприцем. Предварительно в пипетке с отработанной пробой газа необходимо создать избыточное давление, подняв склянку с запирающей жидкостью выше аспиратора и открыв нижний кран пипетки. Затем открывают верхний кран пипетки, прокалывают иглой рабочего дозатора резиновую трубку, закрывающую пипетку сверху, и набирают газ немного больше положенного объема. Медленным движением поршня выталкивают избыток газа в атмосферу, а оставшийся газ вводят в хроматограф, прокалывая иглой резиновую мембрану на входе в колонку. Шприц при работе держат за верхнюю часть, находящуюся

выше отмеряемого объема во избежание изменения объема пробы под влиянием температуры. Перед вводом пробы шприц промывают не менее трех раз. В зависимости от содержания СО в выбросах необходимо изменять объем рабочей дозы, вводимой в хроматограф, и учитывать его при построении калибровочной зависимости.

После проведения анализа исследуемого газа, содержащего СО в неизвестном количестве, измеряют высоту пика на хроматограмме с учетом масштаба шкалы и по калибровочной зависимости находят искомую концентрацию СО C_x .

При использовании калибровочного газа с содержанием оксида углерода меньше 100 % результат анализа, полученный при помощи калибровочной зависимости, должен быть умножен на коэффициент $K = C_a / 100$, где C_a — концентрация оксида углерода в калибровочном газе, %. Результат измерения должен быть представлен в виде $\bar{C}_n \pm \Delta$, где \bar{C}_n — среднее арифметическое значение n определений; Δ — абсолютная погрешность измерения, $\Delta = t_{St} S_{cp} \sqrt{n}$, t_{St} — табличное значение коэффициента Стьюдента при доверительной вероятности $P = 0,95$; S_{cp} — среднее квадратическое отклонение по всему массиву. Результаты, отличающиеся более чем на $\pm \Delta$, считают грубой ошибкой и исключают из рассмотрения. Значение Δ надо рассчитывать для каждой серии параллельных определений.

Концентрацию СО в процентах переводят в миллиграммы, деленные на кубический метр (при нормальных условиях), и получают

$$C_{CO} = \bar{C}_n \cdot 1,165 \cdot 10^4,$$

где $1,165 \text{ кг/м}^3$ — плотность СО при нормальных условиях.

При измерениях концентрации СО в высокотемпературных процессах горения следует преобразовать формулу (3) к виду

$$C_x = (V_{CO} / V_{p,d}) F \cdot 100,$$

где F — поправочный коэффициент, определяемый по (2).

На рис. 3 показаны зависимости концентрации СО от температуры с учетом и без учета F . Как следует из рис. 3, при нахождении концентрации СО методом газовой хроматографии с использованием прибора «Газохром-3110 (кривая 2), не учитывается процесс дожигания СО в охлаждае-

мых зонах многокомпонентных парогазовых потоков. Поэтому, например, при коэффициенте избытка окислителя $\alpha = 1,06$ результатом анализа пробы, взятой при температуре 2400 К со скоростью охлаждения 500 К/с в газовом анализаторе, является заниженная на 32,5 % концентрация СО по сравнению с концентрацией в точке отбора, а при температуре 1600 К концентрация СО занижена на 8,5 %.

Таким образом, предложенная модель определения концентрации СО в топке парового котла, а также применение автоматического газоанализатора на Шымкентской ТЭЦ-3, как показали эксперименты, позволяют определить точные значения концентрации СО с использованием предлагаемого поправочного коэффициента F ; осуществить процесс горения с предельно низкими коэффициентами ($\alpha = 0,97$) подачи избытка воздуха в топку; уменьшить выбросы оксидов углерода и азота; решить задачи экстремального управления процессом сжигания топлива стабилизирующим регулятором, при котором контролируют соотношение топливо — воздух по концентрации СО в высокотемпературных зонах горения.

Л и т е р а т у р а

1. **Сборник** методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. Л.: Гидрометеоиздат, 1987.

2. **Кормилицын В. Н., Бугров В. П., Сакаров Н. И.** Приборы и системы контроля концентраций NO, CO, CO₂ и других газов в продуктах сгорания топлива для технико-экономического и экологического контроля // Экологические системы и приборы. 1999. № 6. С. 14—18.

3. **Айнабеков А. И., Сембиев О. З., Арыстанбаев К. Е.** Моделирование процесса образования токсичных компонентов в высокотемпературной газовой смеси // Ауезовские чтения 3: Труды Междунар. науч.-практ. конф. Шымкент (Казахстан), 2002. Т. VIII. С. 36—39.

4. **Арыстанбаев К. Е.** Моделирование высокотемпературного процесса дожигания токсичных веществ в охлаждаемых зонах многокомпонентных парогазовых потоков: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. Шымкент (Казахстан), 2006.

Дата принятия 20.04.2012 г.