

О применении гидростабилизированного углеводородного горючего с целью рационального использования топливно-энергетических ресурсов

И.Г. МИНЧЕНЯ, канд. техн. наук, БАТУ

Применение гидростабилизированных углеводородных горючих является одним из возможных методов рационального использования топливно-энергетических ресурсов.

Известно, что традиционным методом сжигание жидких углеводородных горючих осуществляется в потоке воздуха. Поэтому этот метод сжигания жидких углеводородных горючих включает четыре основные стадии:

- 1) распыление горючего на мельчайшие капли;
- 2) смешение и испарение горючего с поверхности капель и образование горючей смеси паров горючего с воздухом;
- 3) воспламенение образовавшейся горючей смеси;
- 4) горение горючей смеси, сопровождающееся полным испарением и догоранием коксовых частиц.

Сжигание жидких углеводородных горючих осуществляется путем использования горелочных и топочных устройств [1].

Недостатками данных методов сжигания жидких углеводородных горючих являются разные причины:

■ при горении жидких углеводородных горючих в зонах возможного недостатка O_2 , в результате чего образуются твердые

продукты неполного сгорания, что приводит к появлению темного дыма. Склонность к дымообразованию определяется структурой горючего, наличием высокомолекулярных соединений и величиной капель распыливания. Чем крупнее капля, тем больший размер имеет коксовый остаток. Поэтому относительно велики потери тепла от химической неполноты сгорания углеводородных горючих в горелочно-топочных аппаратах (коэффициент полноты сгорания составляет 0,8...0,9);

■ свыше 85% углеводородных горючих, потребляемых в горелочно-топочных аппаратах, содержит от 2 до 4,5% серы, от 0,005 до 0,015% ванадия, а также натрия и других элементов. В связи с этим, при сгорании жидкого углеводородного горючего золообразующие вещества дают такие соединения, как окиси различных металлов, серы, кремния, ванадия, а также сульфаты и другие соединения, которые откладываются на элементах проточной части горелочно-топочных аппаратов и вызывают коррозию. Отложения образуются в основном за счет натриевых соединений, ванадиевого ангидрида и других

более сложных соединений ванадия и натрия, находящихся в потоке газов в расплавленном виде. Коррозия элементов проточной части горелочно-топочных аппаратов является химическим процессом, резко интенсифицирующимся при увеличении температуры. Сильнейшую коррозию деталей проточной части горелочно-топочных аппаратов вызывает пятиокись ванадия V_2O_5 , а также сульфат натрия Na_2SO_4 .

Наиболее опасна ванадиевая коррозия, которая резко интенсифицируется в присутствии сульфата натрия при температуре от 650 - 700 °С и выше.

При температуре более 800 °С сульфат натрия также способен растворять защитный слой металла и вызывать коррозию [2];

■ при горении топливно-воздушной смеси в факеле образуется окись азота в результате окисления как азота воздуха (при высоких температурах), так и азота, входящего в органическую массу горючего. В этом и других случаях скорость образования окиси азота и конечная ее концентрация зависят от содержания свободного кислорода в объеме горящего факела и его температуры.

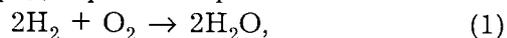
Указанные недостатки обуславливают существенные трудности при работе горелочно-топочных аппаратов на жидких углеводородных горючих. Эти трудности связаны в основном с большими выбросами вредных соединений окислов серы и азота в атмосферу, с сернистой и ванадиевой коррозией оборудования, с загрязнением конвективных поверхностей нагрева продуктами неполного сгорания.

Имеющиеся недостатки традиционного метода сжигания жидких углеводородных горючих ставят задачу повысить эффективность метода и устройств сжигания углеводородных горючих в горелочно-топочных аппаратах.

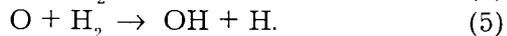
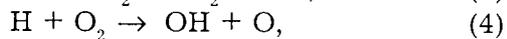
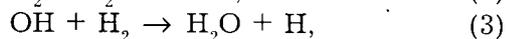
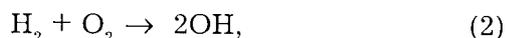
Решение указанной задачи достигается тем, что распыливание жидкого горючего производят в виде подогретой до 90 - 100 °С гидростабилизированной водной смеси углеводородного горючего с дальнейшим ее воспламенением в потоке воздуха, а выгорание капель горючего осуществляют одновременно с газификацией водой коксовых остатков и части углерода по уравнению $C+H_2O \xrightarrow{1200-1500\text{ }^\circ\text{C}} CO+H_2$ - 131,40 кДж/моль,

с последующим дожиганием полученных смесей газов окиси углерода и водорода.

Горение топливовоздушной смеси в горелочно-топочных аппаратах — достаточно сложный процесс. Впервые правильное толкование этому явлению было дано Н.Н. Семеновым [3]. Он сделал предположение, что горение смеси обусловлено гомогенными реакциями бинарного типа с большим разветвлением, которое определяет возможность возникновения цепной реакции горения. Основными исходными продуктами горения служат водород и окись углерода. В дальнейшем с помощью спектроскопических методов было доказано [4,5], что, в основном, горят окись углерода и водород, особенно в фазе догорания. Водород горит не просто по схеме

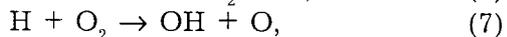
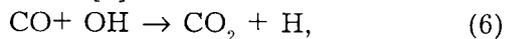


а путем организации разветвленных цепей [6] вида



Отсюда видно, что механизм горения водорода достаточно сложный.

Наиболее правильную схему горения окиси углерода совместно с водородом разработал А.Н. Воинов [7]

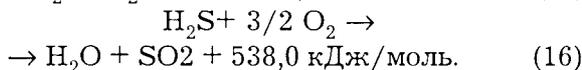
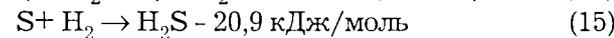
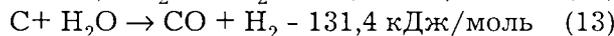
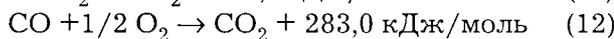
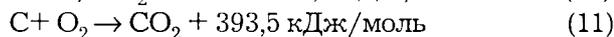
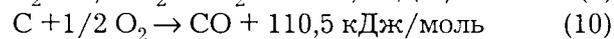
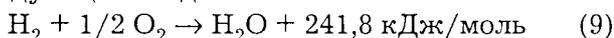


Кроме понимания кинетики протекания реакций горения необходимо знать константы химических реакций, условия поджига горючей смеси, характер распространения пламени, а в итоге — иметь полную картину горения гидростабилизированного горючего.

Реальная ситуация горения гидростабилизированного горючего следующая. В начале происходит превращение органических молекул в неорганические, а затем последние, взаимодействуя с кислородом окружающей атмосферы и парами воды, выделяют достаточно большое количество тепла. Такой последовательный механизм горения гидростабилизированного горючего определяет тот факт, что газовое пламя состоит из трех частей: внутреннего конуса, зоны коптящего пламени в виде светящегося светло-желтого конуса, окружающего внутренний конус, и внешней зоны. Во внутреннем конусе, обра-

зующемся непосредственно у выхода из горелки, идет процесс превращения органических молекул в неорганические с поглощением энергии, а в зоне коптящего пламени наружный воздух поступает в недостаточном количестве и плохо перемешивается с газообразными продуктами горения, поэтому под влиянием высокой температуры более сложные углеводородные газы превращаются в менее сложные углеводороды (образуются активные центры - это радикалы ОН и атомарный водород, при этом выделяются раскаленные светящиеся частички свободного углерода (сажи), которые парами воды газифицируются в окись углерода и водород, т.е. идут реакции с образованием активных центров, а затем, когда концентрации горючих газов и окислителя снижаются, формирование активных центров прекращается.

Во внешней зоне, представляющей собой наружную оболочку факела, происходит процесс взаимного уничтожения активных центров с образованием конечных продуктов реакций, указанных в выражении (6-9), и выделением основного количества энергии горения. Эти реакции имеют следующий вид:



Проведем оценку эффективности сжигания гидростабилизированных жидких углеводородных горючих на примере сернистого мазута М-40.

Средний элементарный состав сернистого мазута М-40, %:

$\text{C}^c = 83,8$; $\text{H}^c = 11,2$; $\text{S}^c = 2,0$; $\text{O}^c + \text{N}^c = 0,8$;

Зольность - 0,12%, мех. примеси - 0,80%, вода - 1,28%.

В 1 кг мазута содержится: водорода - 112 г; суммарное количество мех. примесей - 12,8 г; углерода - 838 г; кислорода и азота - 8 г; воды - 12,8 г; серы - 20 г; золы - 1,2 г.

В соответствии со статистикой химическая неполнота сгорания в котельных с паровыми котлами ДКВР-10/13 и ДЕ-16/13 имеет

по углероду в среднем 17,5%, что составляет по коксующим веществам 146,6 г.

Будем считать, что сера и 4 грамма азота из 1 кг мазута при высоких температурах (1200...2000 °С) полностью прореагируют соответственно с водородом и кислородом по уравнениям (15) и (14). Тогда требуемое количество водорода для связывания серы, находящейся в 1 кг мазута, составит 1,3 г. В этом случае количество образующегося сероводорода будет 21,3 г, а окиси азота - 8,6 г.

Количество выделяемой тепловой энергии при сгорании содержащихся в 1 кг мазута горючих элементов: водорода - 13283,3 кДж; углерода - 22649,8 кДж; сероводорода - 335,6 кДж.

Количество поглощенной тепловой энергии при образовании сероводорода - 13,0 кДж, окиси азота - 25,8 кДж.

Газогенерация образующегося коксового остатка продуктов горения мазута происходит по уравнению (13). В соответствии с этим нужное количество воды для газогенерации коксового остатка составит 220,0 г, а количество полученного при этом горючего газа будет:

окиси углерода - 342,0 г;

водорода - 24,6 г.

Количество выделяемой дополнительно тепловой энергии при сгорании образовавшихся газов в результате газогенерации коксового остатка составит:

окиси углерода - 3455,3 кДж;

водорода - 2952,3 кДж.

Количество поглощенной энергии при газогенерации коксового остатка составляет 1645,9 кДж.

Суммарный тепловой эффект при сгорании 1 кг гидростабилизированного мазута имеет 40991,5 кДж, а при сгорании 1 кг мазута без его гидростабилизации составляет всего лишь 36229,8 кДж.

Средняя эффективность энерговыделения гидростабилизированного 1 кг мазута в сравнении с 1 кг стандартного мазута составляет 4761,8 кДж (13,1%).

При максимальной химической неполноте сгорания, которая на отдельных режимах работы составляет в котельных с паровыми котлами ДКВР-10/13 и ДЕ-16/13 порядка 20%, коксовый остаток при сгорании 1 кг мазута будет иметь вес 167,6 г.

Количество выделяемой тепловой энергии при сгорании содержащегося в 1 кг мазута углерода с учетом максимальной химической неполноты его сгорания будет составлять 21963,4 кДж.

Требуемое количество воды для газогенерации максимального веса коксового остатка составит 251,4 г.

Количество полученного горючего газа в результате газогенерации максимального веса коксового остатка составит: окиси углерода - 3949,0 г; водорода - 28,1 г, а количество выделяемой дополнительно тепловой энергии при сгорании этих газов будет: окиси углерода - 3949,0 кДж; водорода - 3374,0 кДж.

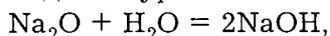
Количество поглощенной тепловой энергии при газогенерации максимального веса коксового остатка составит 188,0 кДж.

Суммарный тепловой эффект при сгорании 1 кг гидростабилизированного мазута будет 40985,4 кДж, а при сгорании 1 кг мазута без его гидростабилизации с учетом максимальной химической неполноты сгорания - 35543,4 кДж.

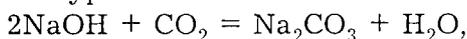
Максимальная эффективность энерговыделения 1 кг гидростабилизированного мазута в сравнении с 1 кг стандартного мазута составляет 5442,0 кДж (15,3%).

При гидростабилизации 1 кг стандартного мазута с учетом максимальной неполноты сгорания количество горючей массы увеличивается на величину 1251,4 г, т.е. для гидростабилизации заданной массы мазута с сохранением его стандартной теплотворной способности при сгорании мазута в котельной с максимальной неполнотой сгорания требуется воды 20,1%.

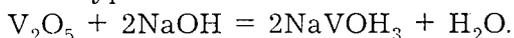
Окись натрия, находящаяся в факеле в газообразном состоянии, связывается избытком паров воды по уравнению:



в результате которой образующийся гидроксид натрия, взаимодействуя с углекислым газом по уравнению:

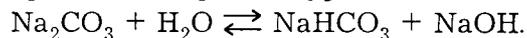


образует карбонат натрия. Аналогично этому связывается пятиокись ванадия гидроксидом натрия по уравнению:

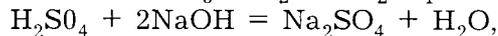
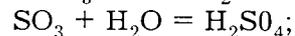
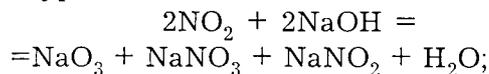


Полученные карбонат и ванадат натрия выбрасываются с отходящими газами в атмосферу.

По мере снижения температуры отходящих газов ниже 100 °С происходит гидролиз карбоната натрия по уравнению:



При этом образующиеся при горении гидростабилизированного мазута двуокись азота и трехокись серы вступают во взаимодействие с гидроксидом натрия с образованием смеси солей азотной, азотистой и серной кислот по уравнениям:



тем самым снижается совместный эффект коррозионного воздействия пятиокиси ванадия, окиси натрия, окислов азота и серы примерно в 3...4 раза на элементы проточной части горелочно-топочных аппаратов.

Таким образом, гидростабилизация жидких углеводородных горючих, используемых в горелочно-топочных аппаратах, позволяет увеличить их полноту сгорания, использовать воду в качестве топлива и, тем самым, экономить до 20% (по весу) углеводородного горючего, в несколько раз уменьшить скорость коррозии, резко снизить золовые заносы поверхностей нагрева, значительно снизить образование окислов азота (в 3...4 раза), повысить к.п.д. горелочно-топочных аппаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Спейшер, А.Д. Горбаненко. Повышение эффективности использования газа и мазута в энергетических установках. - М: Энергоиздат, 1982.
2. Ю.М. Пчелкин. Камеры сгорания газотурбинных двигателей. - М: Машиностроение, 1967.
3. И.М. Ляндю. Сжигание топочного мазута и газа в промышленных котельных. - М: Госэнергоиздат, 1963.
4. Н.Н. Семенов. Цепные реакции. - А: Госхимтехиздат, 1937.
5. А. Гейден. Спектроскопия и теория горения. - М: Изд-во иностр. лит., 1950.
6. В.В. Азатян, Л.Я. Марголис и др. Кинетика и катализ. 1974, т. 14.
7. Ф.Н. Воинов. Процессы сгорания в быстроходных поршневых двигателях. - М: Машиностроение. 1965.