

УДК 621.311.22

Анализ влияния характеристик и условий сжигания мазутных топлив на выход пентаоксида ванадия

М.С. Иваницкий

Иваницкий Максим Сергеевич — кандидат технических наук, доцент кафедры теплоэнергетики и теплотехники Волжского филиала НИУ «МЭИ», e-mail: mseiv@yandex.ru

Рассмотрено построение расчетной методики определения содержания пентаоксида ванадия в продуктах сгорания газомазутных котлов для установления его влияния на общую токсичность уходящих газов, вследствие того что пентаоксид ванадия относится к веществам первого класса опасности наряду с канцерогенными полициклическими ароматическими углеводородами. Для обоснования требуемого уровня сокращения эмиссии пентаоксида ванадия необходимо определить степень влияния отдельных компонентов топлива и условий сжигания мазута на интенсивность загрязнения окружающей среды. Предложены расчетные зависимости, позволяющие учитывать важные энергетические и рабочие характеристики теплоэнергетических котлов и используемого топлива. Для анализа влияния компонентного состава мазута на уровень образования в продуктах сгорания соединений ванадия в качестве исследуемых топлив выбраны мазуты различных марок и классов сернистости. Выявлено, что содержание пентаоксида ванадия в дымовых газах котлов напрямую зависит от концентрации ванадия в исходном топливе. Дополнительного количества ванадия в ходе протекания альтернативных химических реакций и превращений в продуктах сгорания не образуется. Установлено, что значимый эффект сокращения эмиссии ванадия в окружающую среду в процессе эксплуатации топливосжигающих установок достигается за счет использования дорогостоящих каталитических газоочистных систем. Отмечено, что для более эффективного снижения выбросов пентаоксида ванадия в атмосферу необходимо сокращать эмиссию серосодержащих компонентов дымовых газов. При этом содержание серы в исходном топливе в значительной мере позволяет сделать вывод о возможности образования пентаоксида ванадия на стадии горения топлива и в уходящих газах. Определены уровни выбросов пентаоксида ванадия для некоторых типов конструкций газомазутных котлов с учетом влияния химического и механического недожога топлива и степени его выгорания в топочном устройстве. В ближайшее время повышение уровня экологической безопасности тепловых электрических станций в РФ будет связано с внедрением наилучших доступных технологий, обуславливающих нормирование выбросов вредных веществ в атмосферу с позиции санитарно-гигиенических требований, технологических параметров и характеристик отечественных котельных агрегатов.

Ключевые слова: пентаоксид ванадия, токсичность, монооксид углерода, горение.

Analyzing the Effect the Fuel Oil Characteristics and Combustion Conditions Have on the Yield of Vanadium Pentoxide

M.S. Ivanitskiy

Ivanitskiy Maksim S. — Ph.D. (Techn.), Assistant Professor of Power Engineering and Heat Engineering Dept., The Branch NPU MPEI in Volzhskiy, e-mail: mseiv@yandex.ru

An approach to elaborating a computation method for determining the content of vanadium pentoxide in the combustion products from gas-and-oil-fired boilers is considered within the framework of clarifying the contribution this substance introduces in the overall toxicity of flue gases. The need of such assessment is stemming from the fact that vanadium pentoxide is a substance related to the first class of hazard along with carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons. To justify the extent to which the vanadium pentoxide emission must be reduced, it is necessary to determine the contribution of individual fuel components and the fuel oil combustion conditions in the environment pollution intensity. Calculation dependences that make it possible to consider the important energy and performance characteristics of thermal power boilers and the fuel used in them are proposed. Fuel oils of various grades and relating to different classes of sulfur content are selected as fuels under study to analyze the effect the component composition of fuel oil has on the amount of vanadium compounds generated in the combustion products. It has been found that the content of vanadium pentoxide in the boiler smoke gases depends directly on the vanadium concentration in the source fuel. No additional amount of vanadium is generated in the combustion products in the course of alternative chemical reactions and transformations. It has also been found that a significant effect of reducing vanadium emissions into the environment during the operation of fuel combusting installations is achieved through the use of expensive catalytic gas purification

systems. It is pointed out that, in order to achieve more efficient reduction of vanadium pentoxide emissions into the atmosphere, it is necessary to decrease the emission of sulfur-containing components of flue gases. Data on the content of sulfur in the source fuel allows, to a considerable extent, a conclusion to be drawn on the possibility of vanadium pentoxide to be produced at the fuel combustion stage and in the flue gases. The levels of vanadium pentoxide emissions have been determined for certain designs of gas-and-oil-fired boilers taking into account the effect of incomplete combustion, the fraction of unburned carbon, and fuel burnout degree in the combustion device. In the nearest future, improvements in the environmental safety of thermal power plants in Russia will be connected with introduction of best available technologies that will make it possible to standardize the emissions of harmful substances into the atmosphere from the standpoint of sanitary-hygienic requirements, process parameters and characteristics of domestically produced boiler units.

Key words: vanadium pentoxide, toxicity, carbon monoxide, combustion.

Токсичность продуктов сгорания парогенераторных установок отражает уровень экологической безопасности при эксплуатации тепловой электрической станции (ТЭС). В соответствии с Федеральным законом № 219 от 21.07.2014 г. «О внесении изменений в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации», вступившим в действие с 1 января 2015 г., паровые котлы ТЭС могут быть отнесены к источникам негативного воздействия на окружающую среду I типа, оказывающим значительное антропогенное загрязнение атмосферы. Поэтому экологическое законодательство предусматривает этапы разработки справочников наилучших доступных технологий (НДТ), внедрение которых позволит обеспечить нормативный уровень вредных выбросов котлоагрегатов в воздушный бассейн [1].

В России более 70 % электрической энергии на ТЭС генерируется за счет сжигания природного газа. Доля мазута в формировании топливного баланса не превышает 6...7 %, при этом вклад угля около 26...27 %, причем до 30 % от угольной составляющей приходится на низкосортные топлива, которые характеризуются низкой теплотворной способностью и высокой концентрацией соединений золы и серы.

В процессе сжигания мазута в атмосферу попадают токсичные соединения ванадия, наличие серы в исходном топливе косвенно характеризует выход пентаоксида ванадия V_2O_5 в продуктах сгорания. Пентаоксид ванадия представляет собой кристаллы оранжевого цвета, температура плавления $T_{пл} = 953$ К, среднесуточная предельно допустимая концентрация в воздухе атмосферы составляет $2 \cdot 10^{-3}$ мг/м³. Пентаоксид ванадия относится к веществам I-го класса опасности наряду с канцерогенными полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) [2—5, 7]. Суммарная кратная токсичность пентаоксида ванадия и отдельных ПАУ значительно усиливает вредность продуктов сгорания мазута. Для обоснования требуемого уровня сокращения эмиссии пентаоксида ванадия необходимо определить степень влияния отдельных компонентов топлива и условий сжигания мазута на интенсивность загрязнения окружающей среды.

Безразмерная концентрация золовых частиц в потоке дымовых газов, кг золы/кг газов, рассчитывается по формуле [6]

$$\mu_{зп} = \frac{A^p a_{ун}}{100 - A^p + 130,6\alpha V_B^0}, \quad (1)$$

где A^p — зольность топлива на рабочую массу, %; $a_{ун}$ — доля золы, уносимой в потоке дымовых газов; V_B^0 — теоретический объем воздуха, необходимый для сжигания 1 кг топлива, м³/кг; α — коэффициент избытка воздуха на выходе из топки.

Масса дымовых газов, кг газов/кг топлива, определяется по выражению [6]

$$G_r = \frac{A^p a_{ун}}{100\mu_{зп}}. \quad (2)$$

Определение концентрации мазутной золы в пересчете на пентаоксид ванадия с учетом 5 % задержки золовых частиц на конвективных поверхностях нагрева котла проводилось по уточненной зависимости [6]

$$C_{мз} = 0,587 A^p \frac{B}{V}. \quad (3)$$

Здесь B — расход мазута, т/ч; V — объемный расход продуктов сгорания, м³/с.

Удельный выход пентаоксида ванадия в продуктах сгорания мазута определяется по формуле

$$C_{V_2O_5} = C_{мз} \frac{V}{Q_H^p}, \quad (4)$$

где Q_H^p — теплотворная способность мазута, МДж/кг.

Компонентный состав высокозольных мазутов марок М40, М100 с различными классами сернистости [8] представлен в табл. 1.

Для анализа влияния компонентного состава мазута на уровень образования в продуктах сгорания соединений ванадия в качестве исследуемых топлив выбраны мазуты различных марок и классов сернистости. Соединения кислорода и азота приведены суммированием значений концентраций.

Рабочие характеристики мазута представлены в табл. 2. В процессе проведения численных расчетов использованы приведенные показатели характеристик топлива.

Содержание пентаоксида ванадия в дымовых газах котлов напрямую зависит от концентрации ванадия в исходном топливе. Дополнительного количества ванадия посредством протекания альтернативных химических реакций и превращений в продуктах сгорания не образуется. Экспериментальное определение концентрации ванадия основано на химико-аналитическом способе отбора пробы с последующим экстрагированием и детекторном регистрировании компонентов.

Таблица 1

Компонентный состав высокозольного мазутного топлива

Марка, класс сернистости	Состав на рабочую массу, %					
	W	A	S	C	H	O + N
M40, высокосернистый	3,00	0,10	2,80	83,00	10,40	0,70
M40, сернистый	0,49	0,05	1,80	85,71	11,45	0,50
M100, высокосернистый	1,00	0,06	2,55	85,04	10,64	0,70
M100, низкосернистый	0,20	0,03	0,85	86,58	12,04	0,30
M100, сернистый	3,00	0,10	1,40	83,80	11,20	0,50

Таблица 2

Рабочие характеристики мазутов

Марка мазута, класс сернистости	Приведенная зольность $A^n, \frac{\%}{\text{Мдж/кг}} \cdot 10^3$	Приведенная влажность $W^n, \frac{\%}{\text{Мдж/кг}} \cdot 10^2$	Приведенная сернистость $S^n, \frac{\%}{\text{Мдж/кг}} \cdot 10^2$	Теплота сгорания топлива Q_n^p , Мдж/кг
M40, сернистый	1,3	1,2	4,5	39,57
M100, высокосернистый	1,5	2,5	6,5	39,06
M100, низкосернистый	0,7	0,5	2,1	40,53
M100, сернистый	2,5	7,6	3,5	39,73
M40, высокосернистый	2,6	7,7	7,2	38,77

Косвенный расчет удельного выхода ванадия проводится на основе эмпирических методов. Аналитическое определение содержания ванадия в продуктах сгорания подтверждает, что весь ванадий, содержащийся в топливе, переходит в уходящие газы. Значимый эффект сокращения эмиссии ванадия в окружающую среду в процессе эксплуатации топливосжигающих установок достигается за счет использования каталитических газоочистных систем [7].

Расчетные концентрации мазутной золы и пентаоксида ванадия в уходящих газах паровых котлов без учета задержки золовых частиц в газоочистном оборудовании представлены в табл. 3.

На рис. 1 представлен график изменения безразмерной концентрации золовых частиц в зависимости от приведенной зольности мазута. Анализ рисунка позволяет заключить, что в исследуемых вариантах сжигания мазута в

паровых котлах в процессе увеличения приведенной зольности мазута от 0,7 до 2,6 %/Мдж/кг безразмерная концентрация золовых частиц в потоке дымовых газов повышается в пределах $(1,75 \dots 6,12) \cdot 10^{-5}$ кг золы/кг газов.

Таким образом, рост приведенной зольности мазута на 1 % приводит к увеличению безразмерной концентрации золовых частиц в продуктах сгорания на 2,19 %. Максимальное безразмерное содержание золовых частиц, равное $6,12 \cdot 10^{-5}$ кг золы/кг газов, выявлено в процессе сжигания высокосернистого мазута M40, минимальный выход — $1,75 \cdot 10^{-5}$ кг золы/кг газов, соответствует горению низкосернистого мазута M100.

Зависимость концентрации мазутной золы в продуктах сгорания от приведенной сернистости топлива представлена на рис. 2. Расчетная концентрация мазутной золы в процессе горения сернистого мазута M100 в условиях изменения S^n не укладывается в общий ха-

Таблица 3

Концентрация мазутной золы и удельный выход пентаоксида ванадия в дымовых газах паровых котлов

Параметр	Тип котла				
	БКЗ-420-140 ГМ	ТГМП-114	ТГМ-96Б	ТГМП-314П	ТМ-104
Марка мазута	M40	M100	M100	M100	M40
Безразмерная концентрация золовых частиц, кг золы/кг газов	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$3,56 \cdot 10^{-5}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$5,83 \cdot 10^{-5}$	$6,12 \cdot 10^{-5}$
Масса дымовых газов, кг газов/кг топлива	16,09	15,99	16,25	16,28	15,52
Концентрация мазутной золы в пересчете на ванадий, мг/м ³	5,7	6,9	3,3	11,3	11,7
Удельный выход пентаоксида ванадия, г/МДж	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$

рактически функциональной зависимости $C_{мз} = f(S^n)$. Это объясняется относительно низким содержанием серы в мазуте М100 по сравнению с высокосернистым мазутом М40, $S^n = 2,8\%$, и максимальным выбросом оксидов серы от котла ТГМП-314П, характеризующегося паропроизводительностью, равной 950 т/ч, максимальной для всех рассмотренных типов энергоустановок.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) V_2O_5 в воздухе атмосферы составляет $2 \cdot 10^{-3}$ мг/м³, при этом содержание в уходящих газах для котла БКЗ-420-140ГМ находится на уровне 5,7 мг/м³. Максимальная эмиссия V_2O_5 выявлена в процессе работы котлоагрегата ТМ-104, она равна 11,7 мг/м³. Для энергоустановки ТГМП-314П концентрация V_2O_5 в дымовых газах составляет 11,3 мг/м³. Необходимо отметить, что при таком содержании V_2O_5 в продуктах сгорания соблюдение ПДК в воздухе атмосферы только за счет рассеивания выбросов котлов недостижимо. Концентрация оксидов серы в продуктах сгорания котла ТГМП-314П равна 2839 мг/м³, для ТГМП-114 находится на уровне 1568 мг/м³, для ТМ-104 соответствует значению 3148 мг/м³. Требуемая степень сероочистки для этих условий составляет соответственно 75,3 %, 55,3 %, 77,8 %.

Максимальный удельный выход пентаоксида ванадия для условий работы газомазутного котла ТМ-104 равен $3,9 \cdot 10^{-3}$ г/МДж, минимальный удельный выход V_2O_5 , равный $1,1 \cdot 10^{-3}$ г/МДж, соответствует эмиссии котлоагрегата ТГМ-96Б. Для обеспечения нормативных концентраций пентаоксида ванадия в продуктах сгорания котла ТМ-104 требуется 99,97 %-ный уровень очистки дымовых газов.

Анализ графической зависимости рис. 3 показывает, что в условиях увеличения приведенной зольности топлива в пределах 0,7...2,6 %/(МДж/кг) удельный выход пентаоксида ванадия повышается в диапазоне $(1...4) \cdot 10^{-3}$ г/МДж.

Необходимо отметить, что для более эффективного снижения выбросов V_2O_5 в атмосферу необходимо сокращать эмиссию серосодержащих компонентов дымовых газов, что подтверждается полученными результатами, представленными на рис. 2. Несмотря на относительно малую долю использования мазута на ТЭС для выработки теплоты и электрической энергии в его продуктах сгорания содержится значительное количество пентаоксида ванадия (максимальная кратная токсичность для исследуемых классов топлива составляет 5850). Поэтому снижение концентрации V_2O_5 в дымовых газах котлов, сжигающих мазут, позволяет значительно повысить экологическую безопасность эксплуатируемых ТЭС, особенно в условиях взаимного усиления токсичности уходящих газов компонентами сгорания.

В ближайшее время повышение уровня экологической безопасности ТЭС будет связано с внедрением НДТ с начала 2018 г., обуславливающих нормирование выбросов вредных веществ в атмосферу не только с

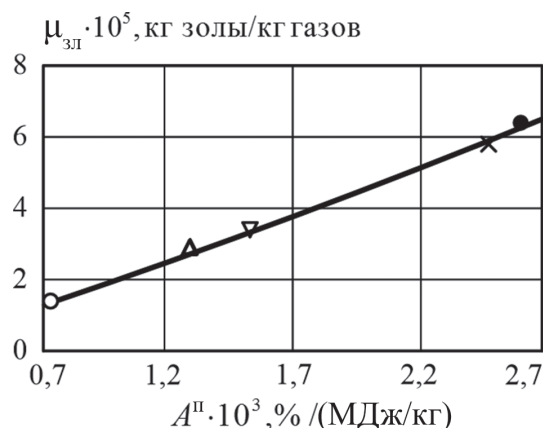


Рис. 1. Изменение безразмерной концентрации золовых частиц в зависимости от приведенной зольности мазута:

Δ — M40, малосернистый; ∇ — M100, высокосернистый; ○ — M100, низкосернистый; × — M100, сернистый; ● — M40, высокосернистый

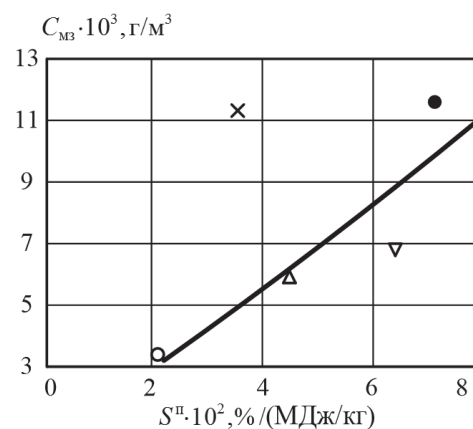


Рис. 2. Концентрация мазутной золы в зависимости от приведенной сернистости мазутного топлива:

Δ — M40, малосернистый; ∇ — M100, высокосернистый; ○ — M100, низкосернистый; × — M100, сернистый; ● — M40, высокосернистый

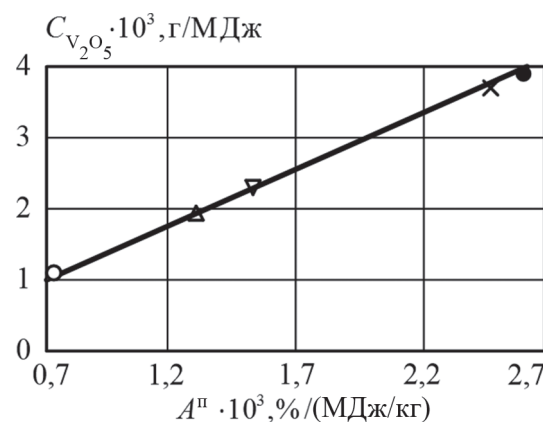


Рис. 3. Зависимость удельного выхода пентаоксида ванадия от приведенной зольности мазута:

Δ — M40, малосернистый; ∇ — M100, высокосернистый; ○ — M100, низкосернистый; × — M100, сернистый; ● — M40, высокосернистый

позиции санитарно-гигиенических требований, но и в соответствии с технологическими параметрами и характеристиками котельных агрегатов.

Литература

1. Чугаева А.Н., Тумановский А.Г., Котлер В.Р. и др. Нормирование выбросов загрязняющих веществ в атмосферу для предприятий тепловой энергетики // Электрические станции. 2014. № 1. С. 50—55.

2. Иваницкий М.С., Грига А.Д., Фокин В.М. и др. Физико-химические процессы, механизмы образования бенз(а)пирена при сжигании углеводородного топлива // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. 2012. № 27(46). С. 28—33.

3. Иваницкий М.С., Грига А.Д., Грига С.А. и др. Построение модели для определения концентрации бенз(а)пирена при сжигании углеводородного топлива в котельных установках систем теплоснабжения // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. 2012. № 28(47). С. 143—150.

4. Иваницкий М.С., Грига А.Д. Перевод пылеугольных котлов на сжигание природного газа для сокращения выбросов бенз(а)пирена в воздушный бассейн // Вестник МЭИ. 2015. № 2. С. 79—82.

5. Иваницкий М.С. Суммарная агрессивность газовых выбросов пылеугольных котлов, обусловленная компонентами неполного сгорания // Энергосбережение и водоподготовка. 2015. № 5(97). С. 70—75.

6. Сидельковский Л.Н., Юрнев В.Н. Котельные установки промышленных предприятий: учебник. М.: Энергоатомиздат, 1988.

7. Аничков С.Н., Глебов В.П. Экология энергетики: учеб. пособие. М.: Изд-во МЭИ, 2003.

8. Липов Ю.М., Самойлов Ю.Ф., Виленский Т.В. Компонировка и тепловой расчет парового котла: учеб. пособие. М.: Энергоатомиздат, 1988.

References

1. Chugaeva A.N., Tumanovskij A.G., Kotler V.R. i dr. Normirovanie Vybrosov Zagryaznjajushhih Veshhestv v Atmosferu dlja Predpriyatij Teplovoj Jenergetiki. Jelektricheskie stancii. 2014;1:50—55. (in Russian).

2. Ivanickij M.S., Griga A.D., Fokin V.M. i dr. Fiziko-Himicheskie Processy Mehanizmov Obrazovanija Benz(a)pirena pri Szhiganii Uglevodorodnogo Topliva. Vestnik Volgogradskogo Gosudarstvennogo Arhitekturno-Stroitel'nogo Universiteta. 2012;27(46):28—33. (in Russian).

3. Ivanickij M.S., Griga A.D., Griga S.A. i dr. Postroenie Modeli dlja Opredelenija Koncentracii Benz(a)pirena pri Szhiganii Uglevodorodnogo Topliva v Kotel'nyh Ustanovkah Sistem Teplosnabzhenija. Vestnik Volgogradskogo Gosudarstvennogo Arhitekturno-Stroitel'nogo Universiteta. 2012;28(47):143—150. (in Russian).

4. Ivanickij M.S., Griga A.D. Perevod Pyleugol'nyh Kotlov na Szhiganie Prirodnogo Gaza dlya Sokrashcheniya Vybrosov Benz(a)pirena v Vozdushnyj Bassejn. Vestnik MPEI. 2015;2:79—82. (in Russian).

5. Ivanickij M.S. Summarnaya Agressivnost' Gazovyh Vybrosov Pyleugol'nyh Kotlov, Obuslovlennaya Komponentami Nepolnogo Sgoraniya. Energoberezenie i vodopodgotovka. 2015;5(97):70—75. (in Russian).

6. Sidel'kovskij L.N., Jurenev V.N. Kotel'nye Ustanovki Promyshlennyh Predpriyatij: Uchebnik. M.: Jenergoatomizdat, 1988. (in Russian).

7. Anichkov S.N., Glebov V.P. Jekologija Jenergetiki: Ucheb. Posobie. M.: Izd-vo MPEI, 2003. (in Russian).

8. Lipov Ju.M., Samojlov Ju.F., Vilenskij T.V. Komponovka i Teplovoj Raschet Parovogo Kotla: Uchebnoe Posobie. M.: Jenergoatomizdat, 1988. (in Russian).

Статья поступила в редакцию 14.12.2015