

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Хзмалян Д.М., Каган Я.А. Теория горения и топочные устройства. Под ред. Д.М. Хзмаляна. Уч. пособие для студентов высш. учеб. заведений.— М.: Энергия, 1976.— 488 с.
2. Теплотехнический справочник. Под ред. В.Н. Юренева, П.Д. Лебедева. В 2 т.— Т. 2.— М.: Энергия, 1976.— 896 с.
3. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.— 478 с.
4. Соснин Ю.П. Контактные водонагреватели.— М.: Стройиздат, 1974.— 359 с.
5. Аронов И.З. Контактный нагрев воды продуктами сгорания природного газа.— Л.: Недра, 1990.— 280 с.
6. Тимошук А.Л. Особенности контактного нагрева воды продуктами сгорания газообразного топлива при нестационарном режиме течения продуктов сгорания // Вестник БГТУ. Водохозяйственное строительство. Теплоэнергетика. Экология.— 2004, № 2 (26).— С. 40–44.
7. Северянин В.С. Оценка эффективности нестационарных топочных процессов // Вестник БГТУ. Водохозяйственное строительство. Теплоэнергетика. Экология.— 2003, № 2 (20).— С. 33–36.
8. Котлер В.Р. Оксиды азота в дымовых газах котлов.— М.: Энергоатомиздат, 1987.— 144 с.

УДК 662.613

Бубнов В.П., Зеленухо Е.В.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА
В ПРОЦЕССЕ ГОРЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных загрязнителей окружающей среды являются продукты сгорания топлива. Структура и величина вредных выбросов в процессе горения во многом определяются его организацией.

В работе основное внимание уделено механизму образования оксидов азота, которые образуются в результате реакций горения при сжигании природного газа.

NO_x являются весьма вредной примесью (NO_2 – II класс опасности, NO – III класс опасности): даже при минимальных дозах в воздухе они раздражающе воздействуют на органы дыхания, разрушают оборудование и материалы, способствуют образованию смогов и ухудшению видимости. Следовательно, вопрос образования оксидов азота приобретает большое значение.

По механизму и условиям образования NO_x делятся на топливные, термические и фронтальные, или «быстрые». Топливные оксиды азота образуются в сравнительно небольшом количестве из азотсодержащих соединений при сжигании органического топлива. Термические NO_x генерируются в зоне максимальных температур факела в результате соединения азота N_2 и кислорода O_2 и протекания сложных цепных реакций. Они составляют основную массу от общего количества возникающих при горении топлива оксидов азота. «Быстрые» получаются при умеренных температурах в узком фронте пламени при взаимодействии радикалов топлива с молекулами O_2 и N_2 .

Выявление особенности образования оксидов азота в данной работе предлагается путем разработки кинетической модели горения природного газа.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Для построения данной модели была разработана полная кинетическая схема реакций горения природного газа на основании литературных данных [1], которая включает около 440 прямых и обратных реакций.

На основании исходных данных, представленных в [1], для всех реакций были рассчитаны константы скоростей химических реакций по следующей общеизвестной формуле:

$$K = K_0 T^n e^{-\frac{E}{RT}}$$

Полученные значения констант скоростей реакций сопоставлялись с имеющимися значениями констант, опубликованными в периодической литературе в последние годы. По-

лучены удовлетворительное согласие, что подтверждает правильность предложенной модели.

В таблице 1 приведены только химические реакции и константы скоростей этих реакций, оказывающих основной вклад в образование NO_x .

При создании модели горения природного газа был использован комплекс программ для расчета процессов химической кинетики «KINETIC» [2]. Комплекс «KINETIC» предназначен для анализа сложных химических систем и решения обратных задач химической кинетики. Препроцессор комплекса по заданной схеме реакций генерирует фортрановские и/или ассемблерные тексты программ для расчета правых частей обыкновенных дифференциальных уравнений, соответствующих заданной схеме реакций, якобиан системы, производные по параметрам и т.д., после чего проводятся решение и анализ полученной системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Задание препроцессору составляется в свободном формате на языке, практически не отличающемся от общепринятого в химии. В качестве алгоритма интегрирования используется модифицированный метод Гира.

Применительно к принятой кинетической модели горения природного газа было составлено 50 кинетических дифференциальных уравнений для каждого химического элемента, участвующего в химических реакциях.

Для примера приведем кинетическое дифференциальное уравнение изменения концентрации NO_2 :

$$\begin{aligned} d[\text{NO}_2]/dt = & -K_5 [\text{NO}_2] [M] + K_8 [\text{HO}_2] [\text{NO}] - K_9 [\text{OH}] \\ & [\text{NO}_2] + K_{12} [\text{O}_2] [\text{HNO}] - K_{13} [\text{OH}] [\text{NO}_2] - K_{14} [\text{H}] [\text{NO}_2] \\ & + K_{15} [\text{OH}] [\text{NO}] - K_{28} [\text{N}] [\text{NO}_2] + K_{29} [\text{NO}]^2 - K_{32} [\text{NH}] \\ & [\text{NO}_2] + K_{33} [\text{NO}] [\text{HNO}] - 2K_{34} [\text{NO}_2]^2 + K_{35} [\text{NO}] [\text{N}_2\text{O}] - \\ & K_{36} [\text{N}_2] [\text{NO}_2] - K_{39} [\text{NO}_2] [\text{CN}] + K_{40} [\text{NO}] [\text{NCO}]. \end{aligned}$$

Построенная кинетическая модель горения природного газа позволяет описать зависимости концентраций NO и NO_2 от температуры горения. Расчет концентраций NO и NO_2 проводится в замкнутом постоянном объеме и количестве исходных продуктов. Полученные результаты приведены на рис. 1, 2.

ВЫВОДЫ

Выделяя в каждый момент времени основные реакции по значению скорости реакции, можно определить, какие процессы играют основную роль в образовании оксидов азота на различных этапах горения. Так, при температурах 500-1000 °C образование NO происходит в основном за счет реакции с N_2O ; при температурах 1000-2000 °C основную роль играют реакции с OH , NH , HNO . Образование двуокиси азота при

Таблица 1. Основные химические реакции образования NO_x и константы скоростей реакций

№ п/п	Реакция	Константа скорости реакции
1	$N + O_2 = NO + O$	$6.31229E-15 T^{0.5} \exp(-5032.713/T)$
2	$NO + O = N + O_2$	$1.31882E-15 T^{0.5} \exp(20986.41/T)$
3	$NO + N = N_2 + O$	$6.60978E-11 \exp(-503.2713/T)$
4	$N_2 + O = NO + N$	$2.88527E-10 \exp(-38399.6/T)$
5	$NO_2 + M = NO + O + M$	$4.17049E-4 T^{-1} \exp(-36134.88/T)$
6	$OH + N = NO + H$	$1.31882E-10 \exp(-1157.524/T)$
7	$NO + H = OH + N$	$4.07556E-10 \exp(-25364.87/T)$
8	$NO + HO_2 = NO_2 + OH$	$3.31274E-12 \exp(251.636/T)$
9	$NO_2 + OH = NO + HO_2$	$1.38098E-11 \exp(-1761.449/T)$
10	$NO + NH = N_2O + H$	$1.6603E-12 \exp(-251.6356/T)$
11	$N_2O + H = NO + NH$	$4.46876E-10 \exp(-14997.48/T)$
12	$HNO + O_2 = NO_2 + OH$	$1.6603E-11 \exp(-5032.713/T)$
13	$NO_2 + OH = HNO + O_2$	$1.2308E-11 \exp(-8152.994/T)$
14	$NO_2 + H = OH + NO$	$5.25034E-10 \exp(-754.9069/T)$
15	$NO + OH = NO_2 + H$	$1.1225E-11 \exp(-16054.35/T)$
16	$N_2O + O = NO + NO$	$2.6314E-10 \exp(-15098.14/T)$
17	$NO + NO = N_2O + O$	$6.02819E-12 \exp(-33668.85/T)$
18	$NO + HO_2 = HNO + O_2$	$3.31274E-13 \exp(-1006.543/T)$
19	$HNO + O_2 = NO + HO_2$	$1.86289E-12 \exp(50.3271/T)$
20	$NH + O = NO + H$	$1.04758E-12 T^{0.5} \exp(0/T)$
21	$NO + H = NH + O$	$6.02819E-12 T^{0.5} \exp(-37956.72/T)$
22	$HNO + H = NO + H_2$	$1.6603E-11 \exp(-2013.085/T)$
23	$NO + H_2 = HNO + H$	$9.12404E-12 \exp(-29642.68/T)$
24	$HNO + O = NO + OH$	$8.32122E-13 T^{0.5} \exp(-1006.543/T)$
25	$NO + OH = HNO + O$	$1.95068E-13 T^{0.5} \exp(-27428.28/T)$
26	$HNO + OH = NO + H_2O$	$1.6603E-12 T^{0.5} \exp(-1006.543/T)$
27	$NO + H_2O = HNO + OH$	$4.26763E-12 T^{0.5} \exp(-36285.86/T)$
28	$NO_2 + N = NO + NO$	$1.6603E-10$
29	$NO + NO = NO_2 + N$	$1.09695E-11 \exp(-39456.47/T)$
30	$NO_2 + H = OH + NO$	$5.25034E-10 \exp(-754.9069/T)$
31	$NO + OH = NO_2 + H$	$1.1225E-11 \exp(-16054.35/T)$
32	$NO_2 + NH = HNO + NO$	$1.6603E-13 T^{0.5} \exp(-2013.085/T)$
33	$NO + HNO = NO_2 + NH$	$9.33657E-14 T^{0.5} \exp(-24006.04/T)$
34	$NO_2 + NO_2 = 2NO + O_2$	$3.31274E-12 \exp(-13588.32/T)$
35	$N_2O + NO = N_2 + NO_2$	$8.32122E-9 \exp(-26673.38/T)$
36	$N_2 + NO_2 = N_2O + NO$	$1.25947E-8 \exp(-43633.62/T)$
37	$NO + C = CN + O$	$1.09695E-10$
38	$CN + O = NO + C$	$2.0902E-10 \exp(-14796.18/T)$
39	$CN + NO_2 = NCO + NO$	$5.01403E-11$
40	$NCO + NO = CN + NO_2$	$1.1754E-10 \exp(-25732.26/T)$
41	$NCO + O = NO + CO$	$9.55404E-11$
42	$N + CO_2 = NO + CO$	$3.16364E-13 \exp(-1711.122/T)$

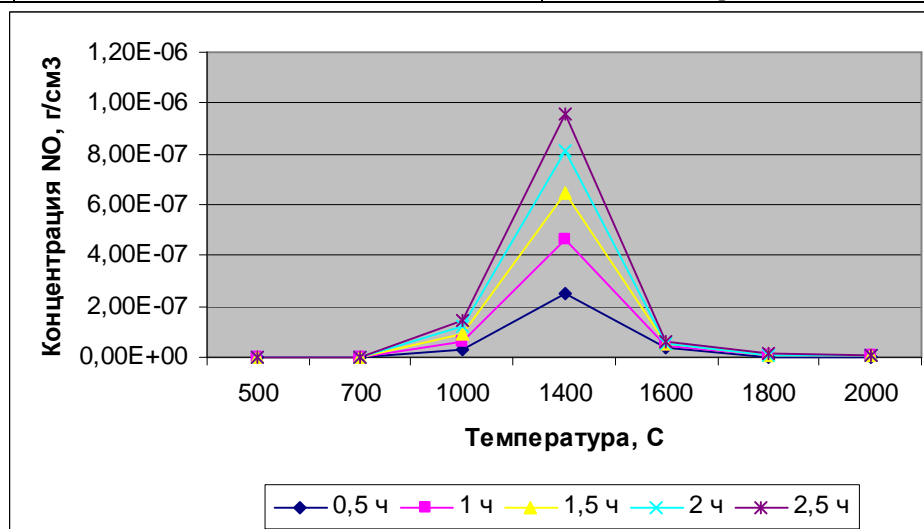
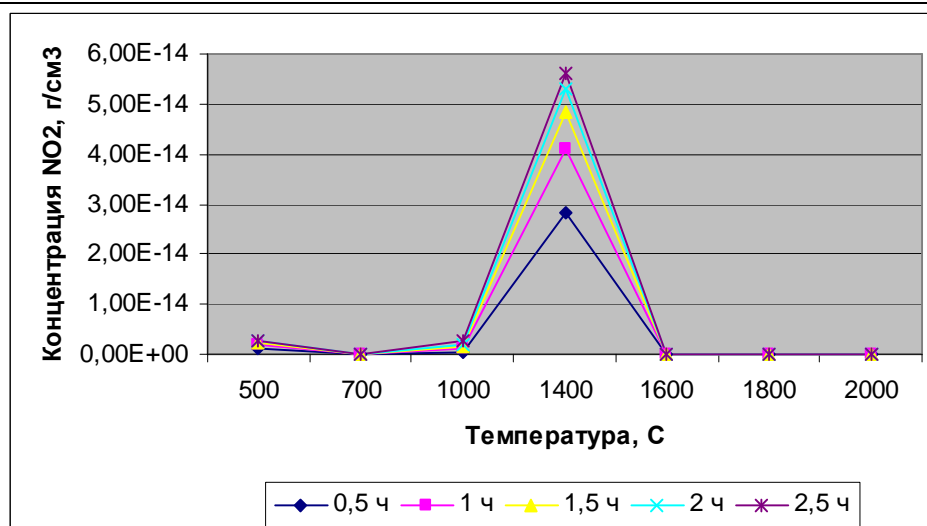


Рис. 1. Зависимость концентрации NO от температуры горения

Рис. 2. Зависимость концентрации NO₂ от температуры горения

температурах 500-1000 °С происходит в основном за счет взаимодействия HNO с O₂, а также NO₂ с NO. При более высоких температурах (1000-2000 °С) в образовании NO₂ участвуют реакции (NO+OH=NO₂+H, NO+NO=NO₂+N).

Падение образования оксидов азота (правая ветка графика) объясняется уменьшением количества исходных продуктов, так как расчет ведется при разовом подаче исходного состава продукта (топлива). В реальных процессах исходные продукты поступают непрерывно и образование NO_x будет выходить на прямую (линию насыщения). Максимальное количество NO_x будет определяться принятой температурой.

УДК 662-69:662-983

Жихар Г.И., Закревский В.А.

КАЧЕСТВО ВОДЫ, НАГРЕТОЙ ДЫМОВЫМИ ГАЗАМИ В КОНТАКТНОМ ГАЗОВОМ ЭКОНОМАЙЗЕРЕ

ВВЕДЕНИЕ

На котле ГМ-50-14/250 Жодинской ТЭЦ дополнительно установлен контактный экономайзер, предназначенный для подогрева воды, используемой на ХВО теплосети и для других нужд. Экономайзер обеспечивает снижение расхода топлива за счет уменьшения потерь теплоты с уходящими газами и использования скрытой теплоты водяных паров, содержащихся в уходящих газах.

Во время испытаний котла с контактным экономайзером производилось исследование качества воды, подогретой в контактом газовом экономайзере. В контактом газовом экономайзере вода непосредственно соприкасается с продуктами сгорания природного газа. Продукты сгорания горючих газов, содержащие сернистые соединения, для контактного нагрева воды не применяются. Продукты сгорания природного газа при полном сгорании состоят из углекислого газа, водяных паров, азота и кислорода, а при наличии химического недожога может быть еще окись углерода, водорода и метан. Кроме того, в продуктах сгорания имеется окись азота NO.

При контакте с водой возможно растворение в ней какой-то части газов, входящих в состав продуктов сгорания. Анализ растворимости отдельных газов, входящих в состав продуктов сгорания, показал, что хорошо растворяются в воде

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Заслонко И.С., Тереза А.М., Кулиш О.Н., Желдаков Д.Ю. Кинетические аспекты снижения уровня окиси азота в продуктах горения с помощью добавок аммиака (De-NO_x) // Химическая физика. – 1992. - № 11.
2. Бубнов В.П., Бугаенко В.Л., Гришкин В.Л. и др. Модель радиолитического дымовых газов тепловых электростанций // Теплоэнергетика. - 1993. - № 1. - с. 42.

только углекислый газ, а все остальные газы – слабо. Согласно закону Генри, справедливому и для реальных газов, особенно при низких концентрациях растворенных газов и при малой их растворимости, количество растворенного газа пропорционально его парциальному давлению над жидкостью и коэффициенту растворимости, зависящему от температуры жидкости и вида газа.

Данные о растворимости отдельных составляющих продуктов полного сгорания природного газа в зависимости от коэффициента избытка воздуха и температуры воды приведены в работе [1].

НЕКОТОРЫЕ ПАРАМЕТРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КАЧЕСТВО ВОДЫ

Согласно приведенным в работе [1] кривым, в воде, подогретой дымовыми газами в контактом экономайзере до 40°C, и при коэффициенте избытка воздуха, равном 1,0-1,2, могут быть примерно следующие концентрации растворенных газов, мг/л: CO₂<100; N₂=11; O₂=3; H₂=0,75; CH₄=0,85; CO=1,0; NO=0,05. При более высоком коэффициенте избытка воздуха эти значения будут ниже. Например, при температуре воды 40 °С и коэффициенте избытка воздуха 1,5 концентрация углекислого газа составляет 70, а при α=2,0 – 50 мг/л.

Жихар Г.И., докт. техн. наук, проф. Белорусского национального технического университета.

Закревский В.А., аспирант Белорусского национального технического университета.

Беларусь, БНТУ, 220013, г. Минск, пр. Независимости, 65.