



Рис. 3. Значения рациональных межремонтных периодов для водозаборов г. Минска

3. Для поддержания эксплуатационного режима работы скважин и продления срока их службы, необходимо проведение своевременных восстановительных профилактических и ремонтных мероприятий с периодичностью, не превышающей рациональных межремонтных сроков регенераций скважин. При определении рационального межремонтного периода регенерации необходимо учитывать природные условия каждой скважины индивидуально, а также эксплуатационные характеристики и её состояние, определяемые наблюдениями в течение всего срока службы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гаврилко, В.М. Фильтры буровых скважин / В.М. Гаврилко, В.С. Алексеев. – 2-е изд. – М.: Недра, 1976. – 345 с.
2. Ивашечкин, В.В. Газоимпульсная технология восстановления пропускной способности фильтров водозаборных скважин / В.В. Ивашечкин; под ред. А.Д. Гуриновича. – Минск: БНТУ, 2005. – 270 с.
3. Плотников, Н.А. Проектирование и эксплуатация водозаборов подземных вод / Н.А. Плотников, В.С. Алексеев. – М.: Стройиздат, 1990. – 256 с.

4. Houben, G. Regenerierung und sanierung von Brunnen / G. Houben, C. Treskatis. – Munchen: Oldenbourg industriever, 2003. – 280 s.
5. Гуринович, А.Д. Питьевое водоснабжение из подземных источников: проблемы и решения / А.Д. Гуринович. – Минск: Технопринт, 2001. – 305 с.
6. Алексеев, В.С. Методика прогноза химического кольматажа водозаборных скважин / В.С. Алексеев // Водоснабжение и санитарная техника. – 1968. – №10. – С. 28-31.
7. Опытнo-фильтрaционные работы / В.М. Шестаков [и др.]; под общ. ред. В.М. Шестакова. – М.: Недра, 1974. – 204 с.
8. Справочник по бурению и оборудованию скважин на воду / В.В. Дубровский [и др.]; под общ. ред. В.В. Дубровского. – М.: Недра, 1972. – 512 с.
9. Квашнин, Г.П. Водозаборные скважины с гравийными фильтрами / Г.П. Квашнин, А.И. Деревянных. – М.: Недра, 1981. – 216 с.
10. Шейко, А. М. Анализ долговечности водозаборных скважин г.Минска / А.М. Шейко, В.В. Ивашечкин, Н.В. Холодинская, Э.А. Макарова // Вестник БНТУ. – 2006. – № 1. – С. 27-32.
11. Работнова И.Л. Общая микробиология / И.Л. Работнова. – М., 1966. – 260 с.

УДК 662.76

Северянин В.С., Горбачёва М.Г., Тимошук А.Л., Янчилин П.Ф., Матвеева А.С.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЛОЕВОГО ПУЛЬСИРУЮЩЕГО ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА ДЛЯ КОНТАКТНОГО НАГРЕВА ВОДЫ

ВВЕДЕНИЕ

Использование водорода в качестве топлива для контактного нагрева воды представляет особый интерес. Для водорода, продуктом сгорания которого является водяной пар, разница

между высшей и низшей теплотой сгорания, по сравнению с другими газообразными топливами (таблица 1) наиболее значительна. Поэтому в случае сжигания водорода в традиционных установках при температуре уходящих газов выше 100 °С

Северянин Виталий Степанович, профессор, д.т.н., профессор каф. водоснабжения, водоотведения и теплоснабжения Брестского государственного технического университета.

Горбачева Мария Григорьевна, доцент каф. водоснабжения, водоотведения и теплоснабжения Брестского государственного технического университета.

Тимошук Александр Леонидович, аспирант каф. водоснабжения, водоотведения и теплоснабжения Брестского государственного технического университета.

Янчилин Павел Федорович, студент факультета водоснабжения и гидромелиорации Брестского государственного технического университета.

Матвеева Александр Сергеевич, студент факультета водоснабжения и гидромелиорации Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

Водохозяйственное строительство и теплоэнергетика

Таблица 1. Сравнительный анализ топлив

Топливо	Плотность, кг/м ³	Удельная теплота сгорания				Потери тепла с водяными парами, МДж/кг
		на единицу объема, МДж/м ³		на единицу массы, МДж/кг		
		высшая	низшая	высшая	низшая	
Пропан-бутановая смесь	2,39	118,00	113,75	49,47	47,69	1,78
Природный газ	0,72	35,42	31,21	49,40	43,53	5,88
Водород	0,09	12,87	10,82	143,00	120,25	22,75

потери тепла недопустимо велики. Это обстоятельство указывает на необходимость глубокого охлаждения продуктов сгорания водорода (ниже «точки росы») для использования скрытой теплоты водяных паров, что реализуется в контактных водонагревателях.

ФИЗИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ КОНТАКТНОГО НАГРЕВА ВОДЫ

Предельная температура нагрева воды в контактных аппаратах зависит от начального влагосодержания продуктов сгорания и их температуры. Для определения максимальной температуры воды в контактном теплообменнике в случае термодинамического равновесия между водой и продуктами сгорания предлагается следующая зависимость [1, 4]:

$$t_m = t_g - \frac{r}{C_g} \cdot (d_m - d_g), \tag{1}$$

где t_g – начальная температура продуктов сгорания, °C;

r – теплота парообразования, Дж/кг;

C_g – удельная массовая теплоемкость продуктов сгорания, Дж/(кг·°C);

d_m – влагосодержание водяного пара над пленкой воды, г/кг;

d_g – влагосодержание продуктов сгорания, г/кг.

Из вышеприведенного следует, что на максимальную температуру нагрева воды оказывают влияние:

- начальная температура продуктов сгорания на входе в контактный теплообменник;
- начальная влажность продуктов сгорания, на которую, в свою очередь, влияют вид топлива, коэффициент избытка воздуха и его влажность.

Для оценки эффективности контактного нагрева для различных топлив приведем зависимость «температуры мокрого термометра» от вида топлива по формуле (1). Незвестной величиной в данной формуле является влагосодержание продуктов сгорания, которое в большей мере зависит от вида топлива и коэффициента избытка воздуха и определяется как:

$$d_g = \frac{V_{H_2O} \rho_{H_2O}}{1000 \cdot V_g \rho_g}, \tag{2}$$

где V_{H_2O} и V_g – объем водяного пара в продуктах сгорания и общий объем продуктов сгорания на 1 м³ газа, соответственно, м³/м³;

ρ_{H_2O} и ρ_g – плотность водяного пара и продуктов сгорания, соответственно, кг/м³.

Определим параметры продуктов сгорания при атмосферном давлении согласно [1, 2]. Теоретический объем воздуха, необходимого для полного сгорания 1 м³ газовой смеси:

$$V^0 = 0,0476 \cdot \left(0,5H_2 + \left(m + \frac{n}{4} \right) C_m H_n \right), \tag{3}$$

где H_2 , $C_m H_n$ – массовые доли водорода и углеводородов в газообразном топливе, соответственно.

Объем азота, внесенного с воздухом:

$$V_{N_2}^0 = 0,79 \cdot V^0, \tag{4}$$

а общий объем трехатомных газов:

$$V_{RO_2} = 0,01mC_m H_n. \tag{5}$$

Теоретический объем водяного пара складывается из влаги воздуха и продуктов горения водорода (влагосодержание топочного воздуха принимается равным $d_a = 10$ г/кг)

$$V_{H_2O}^0 = 0,01 \cdot \left(H_2 + \frac{n}{2} C_m H_n \right) + 0,0161 \cdot V^0. \tag{6}$$

При наличии избытка воздуха $\alpha > 1$ объем водяного пара составит:

$$V_{H_2O} = V_{H_2O}^0 + 0,0161 \cdot (\alpha - 1) \cdot V^0. \tag{7}$$

Общий объем продуктов сгорания при горении сухой углеводородной смеси при коэффициенте избытка воздуха $\alpha > 1$ составит:

$$V_g = V_{RO_2} + V_{N_2}^0 + V_{H_2O} (\alpha - 1) \cdot V^0. \tag{8}$$

Плотность сухого газообразного углеводородного топлива определяется по формуле:

$$\rho_{st} = 0,01 \cdot (0,0899H_2 + (0,536m + 0,04n) \cdot C_m H_n), \tag{9}$$

плотность продуктов сгорания:

$$\rho_g = \rho_{st} + 1,306\alpha V^0. \tag{10}$$

Расчетная зависимость влагосодержания продуктов сгорания по формуле (2) с учетом соотношений (3–10) от избытка топлив приведена на рис. 1.

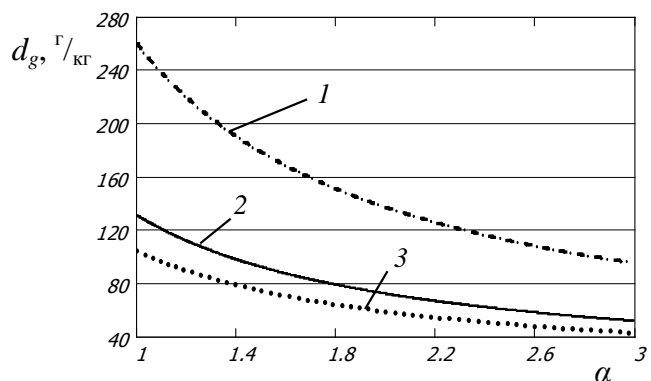


Рис. 1. Влагосодержание на линии насыщения: 1 – водород, 2 – природный газ, 3 – пропан-бутан.

Влагосодержание продуктов сгорания водорода при прочих равных условиях практически в 2 раза превосходит данную величину для природного газа и пропан-бутановой смеси. Это обстоятельство указывает на целесообразность использования водорода в качестве топлива для контактного нагрева воды с точки зрения достижения более высокой температуры.

Для оценки температуры нагрева воды по формуле (1) необходимо знать зависимость «температуры мокрого термометра» от влагосодержания, которая определяется по I-d диаграмме влажного воздуха либо по таблицам параметров

влажного воздуха. Удобно иметь эту зависимость в виде $t_m=f(d_m)$. Такая зависимость приведена на рис. 2 и с достаточной точностью в диапазоне температур 50...90 °С может быть представлена в виде $d_m(t_m) = 2,5 \cdot e^{0,068 \cdot t_m}$.

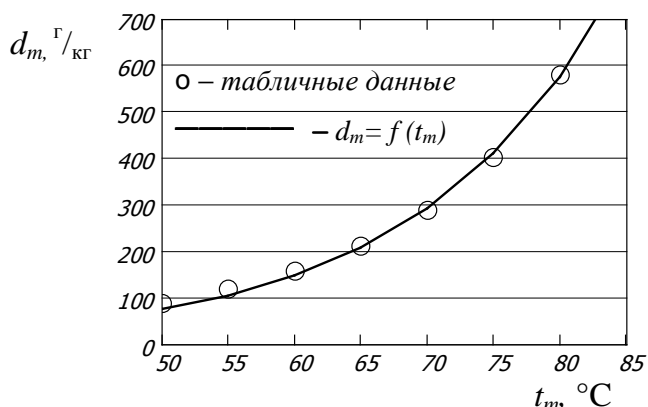


Рис. 2. Влажность на линии насыщения.

Подставив в выражение для t_m (1) зависимость (2) и разрешив его относительно t_m при различных значениях α , получим зависимость теоретической температуры нагрева воды для различных видов газообразных топлив (рис. 3).

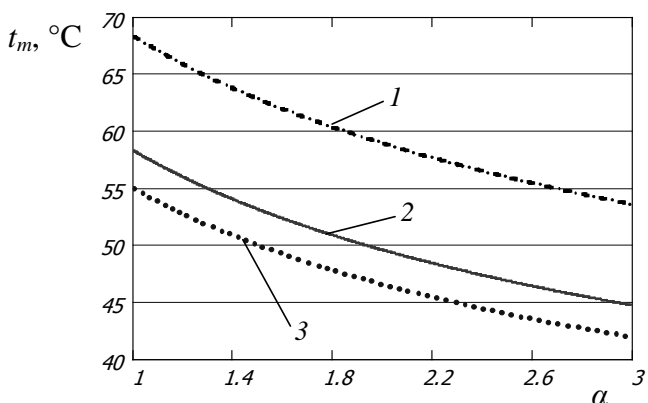


Рис. 3. Температура нагрева воды в зависимости от вида топлива и избытка воздуха: 1 – водород, 2 – природный газ, 3 – пропан-бутан.

При расчетах по формуле (1) принимались следующие начальные значения параметров продуктов сгорания: температура $t_g=800$ °С, теплота парообразования $r=2300$ кДж/кг, массовая теплоемкость продуктов сгорания $C_g=1,17$ кДж/(кг·°С).

Согласно полученным результатам, наибольшая температура нагрева может быть достигнута при контактном нагреве воды продуктами сгорания водорода по сравнению с продуктами сгорания природного газа или пропан-бутановой смеси. Приведенные на рис. 3 данные характеризуют лишь состояние термодинамического равновесия между парами воды, содержащимися в продуктах сгорания и над поверхностью пленок воды при атмосферном давлении, и не являются пределом нагрева воды в конкретном устройстве. При помощи различных технических мероприятий (повышение давления в контактной камере, применение двухступенчатого нагрева) температура нагрева воды может быть повышена до 90...95 °С, что делает контактные водонагреватели пригодными для использования в системах отопления.

Контактный водонагреватель – это устройство, позволяющее использовать практически 100 % теплоты сгорания водорода. Для этого могут быть использованы существующие контактные водонагреватели [4, 5], однако им свойственны суще-

ственные недостатки: высокая материалоемкость и установочная масса; расход электроэнергии на дуге вследствие аэродинамического сопротивления засыпки; сложность конструкции и эксплуатации. Частично избежать этих недостатков или свести их к минимуму возможно при комбинации контактного нагрева воды с так называемым слоевым пульсирующим горением (СПГ), заключающимся в периодическом (с частотой 10...100 Гц) изменении в зоне горения давления, скорости, тепловыделения и других физических параметров [6].

Одной из важнейших характеристик процесса горения является теплонапряжение топочного объема. Эта величина определяется тепловыделением в единицу времени, отнесенным к единице объема:

$$N = \frac{QB}{V_o}, \quad (11)$$

где Q – теплота сгорания топлива, кДж/м³;

B – расход топлива, м³/с;

V_o – топочный объем, м³.

Для увеличения теплонапряжения необходимо увеличение расхода топлива при неизменной величине топочного объема. Расход топлива, в свою очередь, определяется скоростью горения топлива, а, следовательно, и расход топлива лимитируется скоростью перемешивания топлива и окислителя. Для кинетических смесей скорость горения определяется скоростью химической реакции. Зависимость скорости химической реакции от концентрации описывается кинетическим законом действующих масс, который, согласно [3, с. 12] может быть записан в виде:

$$W = k \cdot a_1^{n_1} \cdot a_2^{n_2} \cdot \dots \cdot a_i^{n_i}, \quad (12)$$

где n_i – порядок химической реакции по i – му веществу;

$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}}$ – константа скорости химической реакции;

k_0 – предэкспоненциальный множитель;

E – энергия (теплота) активации;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8321 Дж/(моль·К);

T – температура, К.

Для простых реакций, к которым относится и реакция горения водорода, порядок реакции n равен соответствующему стехиометрическому коэффициенту и зависимость скорости химической реакции от концентрации имеет вид степенной функции.

Колебания давления, возникающие при слоевом пульсирующем горении газа, близки к гармоническим и, в произвольном сечении газового тракта (как и вблизи горелки) они могут быть описаны ранее упоминавшимся законом.

Так как объемная концентрация молекул реагирующих веществ связана с давлением в зоне химической реакции, то гармонические изменения давления газа будут вызывать пропорциональные изменения концентрации такой же частоты:

$$a(t) = \frac{P(t)}{RT}, \quad (13)$$

где $a(t)$ – объемная концентрация вещества, моль/м³.

Колебания концентрации реагирующих веществ, в свою очередь, вызовут изменение скорости химической реакции [7]. Наглядно данный процесс показан на рис. 4.

Среднее значение скорости горения в точке M на рис. 4 может быть определено из соотношения:

$$W_{cp} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} W(a) \cdot dt}{t_2 - t_1}. \quad (14)$$

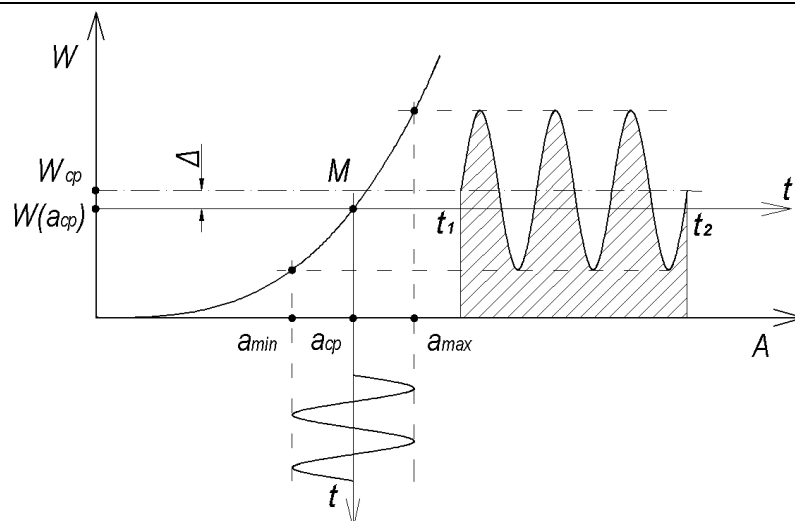


Рис. 4. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов и ее изменение во времени, вызванное пульсациями давления в зоне горения

Прирост скорости горения можно определить как разность среднего значения W_{cp} , определяемого по (14), и значения скорости горения при среднем значении концентрации $W(a_{cp})$:

$$\delta = W_{cp} - W(a_{cp}). \quad (15)$$

Относительный прирост функции, определяющий рост скорости горения при пульсациях давления в зоне горения, с учетом (14) и (15) составляет [7]:

$$\delta = \frac{W_{cp} - W(a_{cp})}{W(a_{cp})} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} W(a) \cdot dt}{W(a_{cp}) \cdot (t_2 - t_1)} - 1. \quad (16)$$

На величину относительного увеличения скорости горения при прочих равных условиях значительное влияние оказывает величина амплитуды переменного давления (рис. 5).

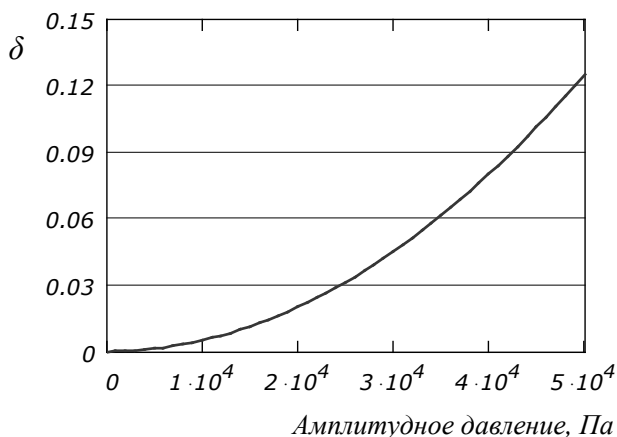


Рис. 5. Влияние амплитуды давления на увеличение скорости горения газовой смеси.

Скорость горения при пульсирующем горении возрастает, следовательно, появляется возможность при наложении колебаний получить большую величину теплонпряженности топочного объема при прочих неизменных параметрах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ОПЫТНЫХ УСТАНОВКАХ

Проведенное экспериментальное исследование контактного нагрева воды при СПГ показало особенности данного процесса.

Получение водорода производилось в химическом реакторе в соответствии с уравнением $2 Al + 2 NaOH + 6 H_2O = 2 Na[Al(OH)_4] + 3 H_2$. Количество реагентов рассчитывалось таким образом, чтобы выделившегося в процессе реакции водорода хватило для заправки аккумуляторов. Полученный водород промывался и накапливался в 4 резиновых аккумуляторах емкостью $0,035 m^3$ каждый. Затем водород через счетчик подавался в горелку и воспламенялся электрической свечой. Накопленного в аккумуляторе газа было достаточным для устойчивой работы установки в течение 3...5 минут. После сгорания газа происходила перезарядка химического реактора.

Полученное в результате экспериментов распределение температур газового потока по длине резонансного канала показано на рис. 7.

Кривые 1 и 3 (рис. 7, б) получены без контактного теплообменника (отбор проб производился в точках 1, 2 и 3), кривые 2 и 4 – при наличии теплообменника и подаче воды по температурам газового потока перед контактным теплообменником и на выходе из контактного теплообменника. На рис. 7 видно значительное снижение температуры продуктов сгорания при подаче воды.

На рис. 6 показана зависимость образования оксидов азота от избытка воздуха при СПГ водорода (кривая 1) и при СПГ водорода с подачей воды в поток продуктов сгорания при контактном нагреве (кривая 2).

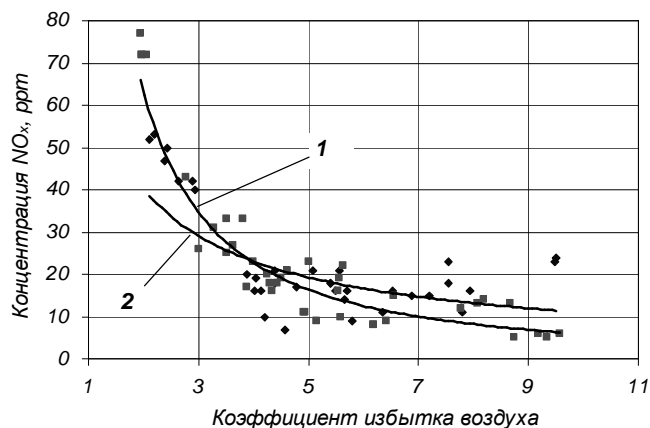


Рис. 6. Влияние коэффициента избытка воздуха на образование оксидов азота при СПГ водорода.

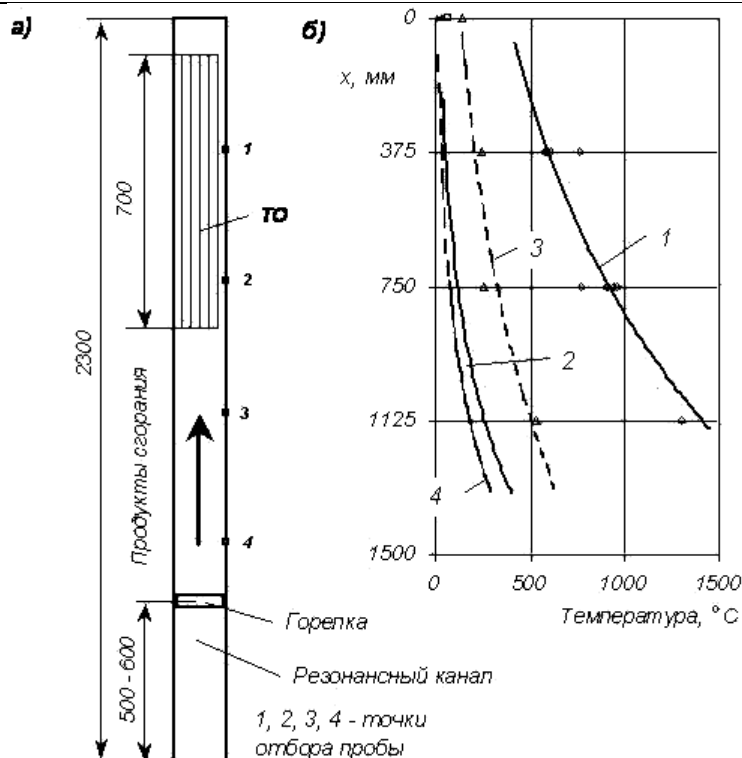


Рис. 7. Расположение точек отбора проб: а) распределение температур продуктов сгорания вдоль оси канала; б) 1 – при СПГ пропан-бутановой смеси; 2 – при горении пропан-бутановой смеси и контактном нагреве воды; 3 – при горении водорода; 4 – при горении водорода и контактном нагреве воды; ТО – пластины теплообменника

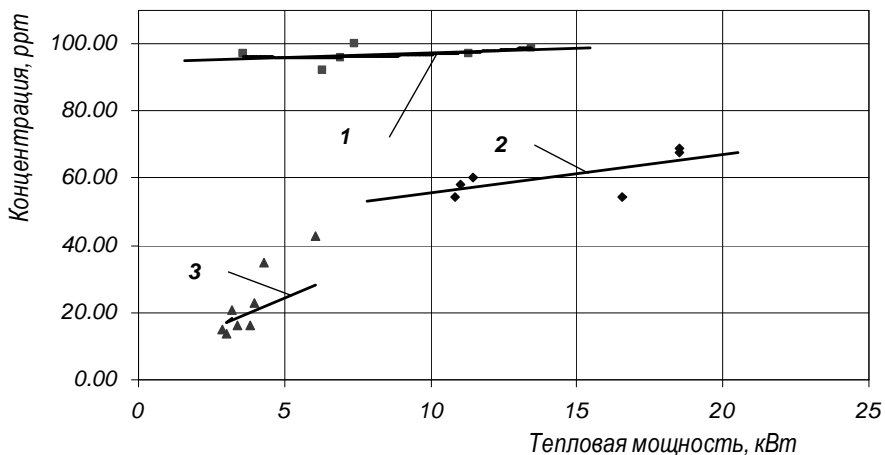


Рис. 8. Экспериментальная зависимость концентрации оксидов азота NO_x от тепловой мощности: 1 – при горении пропан-бутана без подачи воды, 2 – при горении пропан-бутана с подачей воды; 3 – при горении водорода без подачи воды

При СПГ водорода наблюдается снижение образования оксидов азота по сравнению с горением пропан-бутана до 10...70 ppm. Это обстоятельство может объясняться снижением температуры при горении водорода. Подача воды в поток продуктов сгорания при СПГ водорода также благоприятно отражается на образовании оксидов азота, концентрация которых составляет 10...50 ppm на выходе из резонансного канала.

На рис. 8. показана зависимость концентрации оксидов азота NO_x от тепловой мощности.

Подача воды в поток продуктов сгорания при контактном нагреве воды благоприятно влияет на процесс горения, поскольку:

- существенно снижается температура продуктов сгорания (рис. 7);
- концентрация вредных веществ (оксидов азота NO_x) снижается практически в два раза (рис. 8);

- температура уходящих газов понижается до 40...70°C, что способствует повышению КПД установки.

Снижение концентрации оксидов азота NO_x при подаче воды в поток продуктов сгорания можно объяснить существенным понижением при этом температуры, так как температура, согласно [8] наиболее существенно влияет на процесс образования NO_x

Для определения возможности применения СПГ газозамещающего топлива для контактного нагрева воды было проведено исследование качества нагретой данным способом воды.

Нагрев воды в контактном водонагревателе происходит следующим образом: холодная вода из городского водопровода подводится к водяному коллектору, равномерно распределяется по пластинам контактного теплообменника и, стекая по пластинам, нагревается при непосредственном контакте с горячими продуктами сгорания. В процессе контакта воды с

Таблица 2. Результаты исследования качества нагретой воды

Топливо	№ пробы	O ₂ , мг/л	CO ₂ , мг/л	HCO ₃ ⁻ , мг/л	NO ₃ ⁻	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ , мг/л	pH	Жесткость, мэкв/л	Кислотность, мэкв/л	Цветность, град.	Температура °С	Тепловая мощность, кВт
пропан-бутан	1	–	55,0	1506,7	–	0,198	7,7	5,5	1,4	20,0	32,0	11,03
	2	–	52,8	1494,5	–	0,277	7,7	5,0	1,4	20,0	63,0	10,84
	3	–	59,4	1464,0	–	0,243	7,7	4,1	1,6	20,0	43,0	11,43
	4	1,48	61,6	1464,0	–	0,18	7,65	4,2	1,6	20,0	50,0	18,52
	5	2,31	57,2	1451,8	–	0,21	7,75	5,0	1,4	20,0	53,0	18,52
	6	–	59,4	1439,8	–	0,172	7,9	4,8	1,4	20,0	67,0	16,55
	исх.	0,66	22,0	1342,0	–	0,15	8,6	5,2	1,2	10,0	5,0	–
водород	1	–	5,0	–	1,0	–	7,4	6,9	–	2,0	25,0	3,2
	2	–	11,2	–	1,0	–	7,0	7,1	–	2,0	26,0	3,0
	3	–	4,8	–	1,3	–	7,0	7,1	–	2,0	32,0	6,0
	исх.	–	6,6	–	1,0	–	7,5	6,9	–	2,0	10,0	–
норматив	–	–	–	3,5	0,3	6–9	7,0	–	20,0	< 75	–	

«–» – не определялось

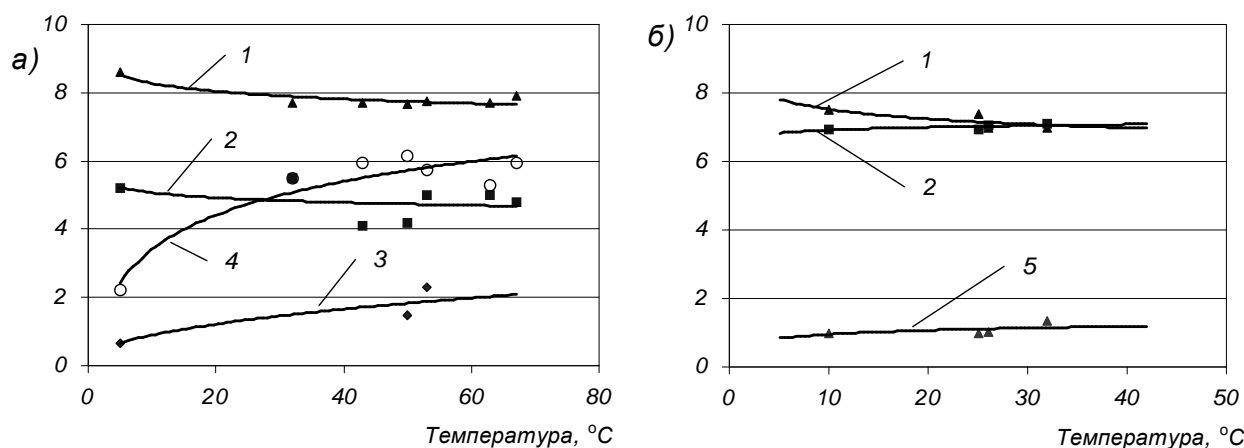


Рис. 9. Зависимость основных показателей качества воды от температуры нагрева а) при контактном нагреве продуктами сгорания пропан-бутановой смеси; б) при нагреве продуктами сгорания водорода: 1 - pH; 2 – жесткость, мэкв/л; 3 – концентрация растворенного кислорода, мг/л; 4 – концентрация растворенной углекислоты, мг/л; 5 – концентрация нитратов, мг/л

продуктами сгорания возможно растворение газов в воде, что приводит к изменению таких параметров, как жесткость, водородный показатель и др. Этим обусловлены повышенные требования, предъявляемые к чистоте газообразного топлива (отсутствие в составе серы), и качеству его сжигания (отсутствие химического и механического недожога). С этой точки зрения как раз и привлекательно пульсирующее горение, обладающее перечисленными свойствами.

В ходе работы производилось исследование качества исходной и полученной в результате нагрева воды. Для определения основных показателей воды, требуемых по СанПиН 2.1.4.559-96 и по СНиП 2.04.02-84 для горячего водоснабжения, использовались стандартные методики. При контактном нагреве воды продуктами сгорания пропан-бутана происходит растворение в воде углекислого газа, что оказывает влияние на жесткость и кислотность воды. В составе нагретой воды также обнаруживается наличие растворенного кислорода. Так как при горении водорода единственным веществом, способным оказывать негативное воздействие на качество воды, являются оксиды азота, было проведено определение концентрации нитратов NO₃⁻ в нагретой воде.

Отбор проб нагретой воды производился при различной тепловой мощности и различном расходе воды, что отражается величиной температуры нагрева воды.

Результаты исследования и характеристики режимов нагрева воды приведены в таблице 2.

Зависимость основных показателей качества воды (pH и жесткости воды, концентрации растворенного кислорода и углекислоты) от температуры нагрева представлена на рис. 9.

ВЫВОДЫ

Анализируя полученные результаты, можно сказать, что изменение качества воды зависит от процесса горения. Поскольку значения этих показателей соответствуют нормативам по СНиП 2.04.02-84 и СанПиН 2.1.4.559-96, то воду, нагретую при контакте с горячими продуктами сгорания при СПГ, по качеству можно считать пригодной для целей горячего водоснабжения. Отсутствие CO₂ в продуктах сгорания водорода делает этот вид топлива особенно привлекательным с точки зрения качества воды, нагретой при непосредственном контакте с продуктами сгорания водорода.

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. Юренина, 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