

УДК 547-311

Ю.Д. Михайлюк*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу***МЕХАНІЗМ І ФАКТОРИ УТВОРЕННЯ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ І КАРБОНУ
ПРИ ЗГОРАННІ ПРИРОДНИХ ГАЗІВ**

В статті наводяться результати досліджень утворення оксидів нітрогену та карбону при згоранні природних газів. Розглянуто моделі горіння природного газу в залежності від камер згорання. Наводяться рекомендації для прогнозування шкідливих викидів в атмосферне повітря.

Ключові слова: оксиди нітрогену, оксиди карбону, згорання природного газу.

Рис. 1. Табл. 1. Літ. 7.

Ю.Д. Михайлюк**МЕХАНИЗМ И ФАКТОРЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ НИТРОГЕНА И КАРБОНА
ПРИ СЖИГАНИИ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ**

В статье проанализированы условия образования оксидов азота и углерода, рассмотрены модели процесса сжигания природного газа в зависимости от камер сжигания для прогнозирования концентраций и объемов вредных выбросов в атмосферный воздух.

Ключевые слова: оксиды азота, оксид углерода, сжигание природного газа.

Yu. D. Mykhailiuk**MECHANISM AND FACTORS OF NITROGEN AND CARBON OXIDES PRODUCTION AT
NATURAL GAS COMBUSTION**

The article focuses on the results of nitrogen and carbon oxides production investigation at natural gas combustion. It has been considered the pattern of natural gas combustion depending on the combustion chamber. It has been recommended the means for the prediction of harmful discharges into the atmosphere.

Key words: nitrogen oxide, carbon oxide, natural gas combustion.

Вступ. Під час роботи джерел енергії присутні такі фактори шкідливого впливу на навколишнє середовище: використання атмосферного кисню та викидання продуктів повного спалювання CO_2 , H_2O , теплові викиди, шум, шкідливі викиди в атмосферу.

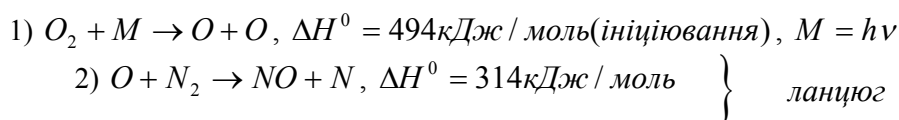
Шкідливими викидами в атмосферу під час спалювання палива є: частинки незгорілого палива; окисли азоту NO та NO_2 (паливні, швидкі, термічні) окисли сульфуру SO_2 , SO_3 ; сажа C ; зола; продукти неповного згорання CO , C_mH_n , H_2 тощо; канцерогенні речовини (1,2 бенз(а)пірен $C_{20}H_{12}$ та інші) [6].

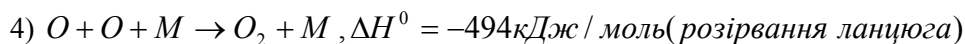
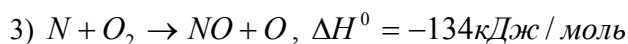
Відомо, що забруднення атмосферного повітря окислами сульфуру і нітрогену, що пов'язані з діяльністю людини, складають лише 7% та 50% від загальної їх кількості, але штучні викиди характеризуються значною нерівномірністю розподілу, тому великим містам та промисловим центрам відповідають найбільші рівні забруднення атмосферного повітря.

Матеріали дослідження. Утворення оксидів нітрогену при спалюванні газів відбувається в основному в результаті окислення нітрогену повітря при високих температурах. Цей процес характеризується складною хімічною кінетикою та розроблений ще в недостатній мірі, для того, щоб прогнозувати концентрації та об'єми оксидів нітрогену в продуктах згорання на основі теоретичних розробок. Вивченням умов утворення оксидів нітрогену займалося багато дослідників (Бахирев В.І., Бурико Ю.Я., Єремін Н.В., Степанов О.А., Яковлев Є.І. та ін.). Встановлено, що формальна кінетика реакцій окислення атмосферного нітрогену вільним киснем досить добре описується рівнянням:

$$\frac{1}{2}N_2(z) + \frac{1}{2}O_2(z) = NO(z), \Delta H^0 = 90,37 \text{ кДж/моль}, \quad (1.1)$$

Я.Б. Зельдовичем [3] розроблена ланцюгова схема окиснення нітрогену, в якій активну роль відіграють вільні атоми нітрогену та карбону:





Згідно цієї схеми вихід NO визначається реакцією між атомом кисню та молекулою нітрогену. При цьому кількість атомарного кисню визначається дисоціацією молекули O_2 . Ці процеси мають дуже високий енергетичний бар'єр $E^* = 561 \text{ кДж / моль}$ і, відповідно, визначаються температурою процесу.

Я.Б.Зельдович, П.Я. Садовніков і Д.А. Франк-Каменецький [3] розглянули швидкість зворотної реакції-розкладу оксиду нітрогену. В результаті ними одержано рівняння для рівної кількості NO :

$$[C_{NO}] = 4,6 \sqrt{C_{O_2} C_{N_2} \exp(-21500/(RT))}. \quad (1.2)$$

де $[C_{NO}]$, C_{O_2} , C_{N_2} – концентрації NO , O_2 , N_2 в зоні горіння $[мг/м^3]$, T – температура горіння, R – універсальна газова стала.

Звідси слідує, що концентрації оксиду нітрогену дуже сильно (експоненціально) залежать від температури горіння. Так, при температурі 800 К масові частки концентрації $[C_{NO}] = 0,00254 \text{ г/м}^3$, при температурі 1800 К $[C_{NO}] = 4,7 \text{ г/м}^3$, а при температурі 2500 К вона досягає вже значення $31,7 \text{ г/м}^3$.

Концентрації C_{O_2} і C_{N_2} в зоні горіння визначається надлишком повітря α [5].

$$C_{O_2} = 0,21(\alpha - 1)L_0 / (1 + \alpha L_0)$$

$$C_{N_2} = 0,78(\alpha - 1)L_0 / (1 + \alpha L_0)$$

де L_0 – теоретично необхідна кількість повітря. Як бачимо, що з збільшенням α величини C_{O_2} і C_{N_2} зростають, і тому зі збільшенням α зростає і концентрація оксиду нітрогену $[C_{NO}]$ в зоні горіння. Проте, ця залежність не носить експоненціального характеру і зі зростанням α темпи зростання концентрації NO зменшуються.

Описаний механізм утворення оксидів нітрогену хоч і носить спрощений характер, проте межі його використання ще не встановлені.

Низкою авторів розглянуто інші моделі процесу горіння природних газів і утворення оксидів нітрогену і карбону. Вони враховують більше число компонентів – 11 в праці [4] та 32 в [1], які беруть участь в 7 по [4] і 196 в [1] елементарних реакціях. Ці моделі, звичайно, дозволяють дати більш детальну картину процесу горіння з описом нерівномірності розподілення температур і концентрацій компонентів в різних частинах полум'я. Однак, щодо концентрації оксиду нітрогену, то вони лише підтверджують експоненційну залежність від температури горіння і ступеневу залежність від надлишку повітря в зоні горіння.

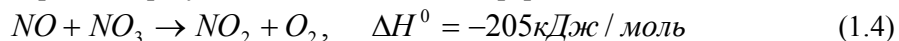
Є дослідники, які показують, що при спалюванні раніше підготовлених «збіднених» сумішей, які виміряні в дослідженні концентрації NO_x значно (в 2-5 разів) перевищують розрахунки по рівноваговим моделям. Проте моделі, які пояснюють це явище, ще не побудовано, і для розрахунку концентрації NO_x слугує півімперична методика, яка заснована на обліку температури горіння, надлишку повітря та швидкості окислення палива.

Слід відмітити, що після виходу оксиду нітрогену з димової труби в атмосферу, основна частина оксиду нітрогену переходить ще в більш токсичний діоксид нітрогену за двома основними реакціями:

а) при високих концентраціях в корінні факелу за рахунок окислення киснем в результаті екзотермічних реакцій



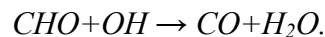
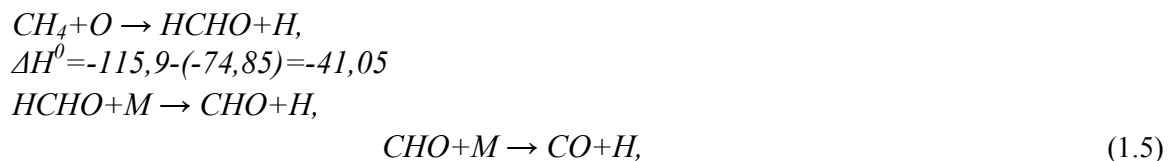
б) при низьких концентраціях в результаті окислення атмосферним озоном



Остання реакція при низьких концентраціях проходить в 10^5 разів швидше реакції (1.3) і є привелійованою.

Таким чином після виходу димових газів в атмосферу не тільки збільшується їхня токсичність (за рахунок збільшення частки NO_2), але ще й проходить активне зниження концентрації атмосферного озону.

Утворення оксиду карбону при горінні природних газів проходить в результаті наступних швидких реакцій [5].



Поряд з цими реакціями йдуть реакції згорання CO :



Перша з цих реакцій є повільною і не відіграє значної ролі в вигоранні оксиду карбону.

Згідно розрахунків масові частки стану всіх компонентів реакції горіння, які проведені в [4], концентрація C_{CO} зростає зі збільшенням температури горіння і знижується при збільшенні надлишку повітря, тобто концентрації C_{O_2} в зоні горіння.

Незважаючи на те, що механізм утворення NO_x і CO при згоранні газів вивчений досить детально, ще не існує теоретичних методів оцінки об'ємів шкідливих викидів в вихідних газах газоперекачуючих агрегатів (ГПА).

Справа в тому, що розрахункові дані по меделям (1.1–1.6) і по більш досконалим моделям [4] не враховують впливу конструкцій та аеродинаміки камер згорання. При вивченні концентрацій в печах котлів [5] було встановлено, що на концентрацію NO_x і CO в кінцевих продуктах згорання поряд з кінетичними факторами (C_{O_2} , C_{N_2} , C_{H_2O} , T) впливає також аеродинаміка пічкових камер; ефективність перемішування холодного газоповітряного потоку з рециркулюючими продуктами згорання; розміщення поверхні нагріву до полум'я; взаємне розміщення пальників і деякі інші фактори.

Так, за [5] (рис.1, табл.1) дійсний вихід оксиду нітрогену може зменшитися більш чим на порядок в залежності від надлишку повітря. Наприклад, при $\alpha=2$, яке є характерним для агрегату ГТК-10-4, дійсний вихід NO складає 0,05 від його рівноважної концентрації.

У зв'язку з цим, важливу роль в питаннях зниження шкідливих викидів ГПА відіграють стендові дослідження, які проводять на експериментальних частинах камер згорання авіаційних двигунів, а також, які виготовлені для стаціонарних ГТУ блочного та кільцевого згорання з різними конструкціями фронтного пристрою та розподіленням повітря по тракту [5].

Таблиця 1. Вихід оксиду нітрогену в залежності від надлишку повітря

Надлишок повітря	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2
Масові частки концентрації NO , г/м ³	2,00	3,95	2,55	1,50	1,05	0,9	0,85
Концентрація на виході, г/м ³	0,075	0,25	0,15	0,10	0,0683	0,0045	0,0416
Співвідношення $C_{NO}/[C_{NO}]$	0,0375	0,0633	0,0588	0,0667	0,065	0,005	0,049

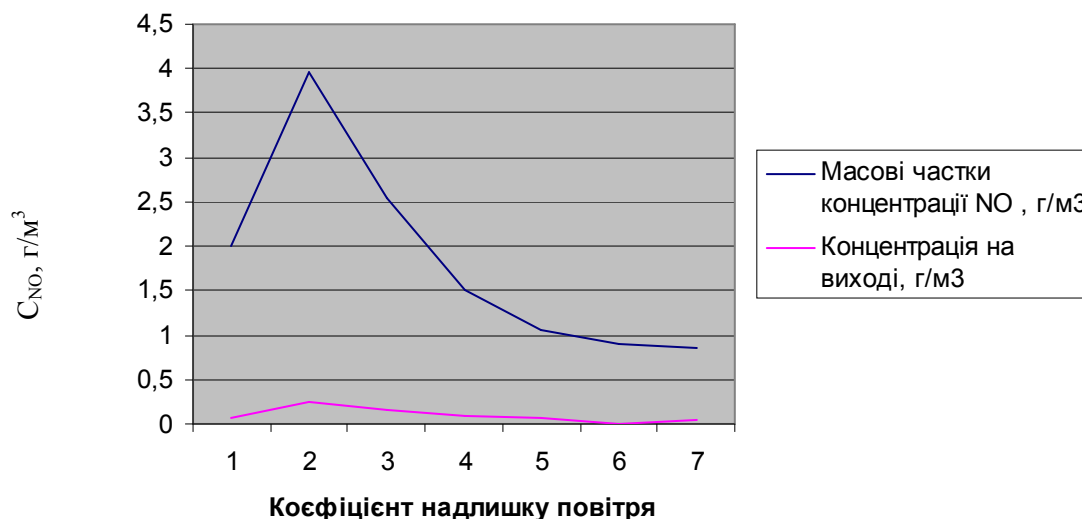


Рис. 1. Масові частки концентрації NO при максимальній температурі в зоні горіння та дійсний вихід оксиду нітрогену при різних надлишках повітря

Так, в [3] для камер згорання агрегату ГТК-10-4, в яких все початкове повітря поступає через фронтний пристрій, показано, що існує зворотня залежність концентрацій NO_x в вихідних газах від збільшення надлишку початкового повітря, що вступає в протиріччя з теоретичними висновками [4] про підвищення виходу NO при збільшенні надлишку повітря. Це пояснюється тим, що в камерах такої конструкції збільшення надлишку повітря призводить до значного зменшення температури полум'я, яка суттєво впливає на процес утворення оксиду нітрогену.

Експериментально було встановлено, що зниження концентрацій NO_x можна досягти шляхом скорочення часу перебування продуктів згорання в зонах з максимальними температурами [6]. Ці спостереження привели до утворення високофорсувальних камер згорання (ГПА-Ц-16), в яких частина початкового повітря подається через фронтний пристрій, а залишкове повітря – через систему радіальних отворів. Це дозволило скоротити вихід NO_x більш ніж вдвоє в порівнянні з нефорсувальними камерами згорання.

Емпірично було встановлено [7], що концентрація окислів нітрогену має тісний зв'язок з температурою газів за камерою згорання. Ці взаємозв'язки були в подальшому використані при розробці прогнозування шкідливих викидів по робочим параметрам ГТУ [2].

Дослідні дані отримані при спалюванні рідких і газоподібних палив [7], дозволили встановити, що концентрація NO_x на виході пов'язана з тиском в камері згорання, хоч як показали [4], на рівновагові концентрації тиск в діапазоні температур 1600 -2500 К, характерних для ГТУ, суттєво не впливає.

Загальні результати теоретичних досліджень (1.2) і стендових досліджень [7] пропонує наступне рівняння для розрахунку концентрації NO (%) на виході з камер згорання.

$$NO = 3,7 \cdot 10^{12} \cdot \sqrt{O_2} \cdot N_2 \cdot \exp(-129000/(R \cdot T_\phi)) / T_\phi \cdot \tau_{пр} \cdot \left(\frac{16 \cdot p_{KC} - 0,23}{6 \cdot p_{KC} + 0,77} \right) \cdot \left(\frac{1,15}{\sqrt{\alpha_1 + \alpha_{OB}}} \right), \quad (1.7)$$

де O_2 , N_2 – об'ємна концентрація нітрогену в продуктах згорання, при $\alpha=1,1$; T_ϕ – ефективна температура факелу при $\alpha=1,1$; T_ϕ знаходиться в співвідношенні $T_\phi/T_l=O$; O – коефіцієнт неадиабатичності; $\tau_{пр} = V_{KC}/V$; V_{KC} – об'єм паливного простору камери згорання, м³; V – об'ємний розхід продуктів згорання м³/с; α_{OB} , α_1 – коефіцієнти надлишку загального і початкового повітря; R – газова стала.

Це рівняння хоча і враховує основні фактори утворення оксидів нітрогену, не може бути використано в практиці експлуатації ГПА, оскільки містить низку параметрів, які неможливо виміряти на промислових установках. У зв'язку з цим ряд авторів [4,5] намагалися спробувати побудувати моделі прогнозу концентрації NO по дотичним показникам, а власне по робочим параметрам агрегатів, які можливо виміряти в процесі їхньої експлуатації.

Висновки. Основними факторами, які визначають концентрації оксидів нітрогену та карбону в продуктах згорання є температура та надлишок повітря в зоні горіння. Конструктивні

особливості камер згорання визначають умови та тривалість перебування продуктів згорання в зонах максимальних температур і тим самим суттєво впливають на об'єми шкідливих викидів ГПА.

1. Бочков М.В. Утворення оксидів азоту NO при розповсюдженні ламінарного полум'я по гомогенній метаноповітряній суміші. / Бочков М.В., Ловачев С.Н., Хвисевич Б.Н. – М.: Вид-во ИММ РАН, 1996. – 98 с.
2. Єремін Н.В. Компресорні станції магістральних газопроводів (надійність і якість). / Єремін Н.В., Степанов О.А., Яковлев Є.І. – СПб.: Недра, 1995. – 336 с.
3. Зельдович Я.Б. Окислення азоту при згоранні. / Зельдович Я.Б., Садовніков П.Я., Франк-Каменецький Д.А. – М.: Наука, 1987. – 146 с.
4. Карп І.Н. Продукти згорання природного газу при високих температурах. / Карп І.Н., Сорока Б.С., Дашевський Л.Н. – Київ: Техніка, 1967. – 382 с.
5. Сігал І.Я. Оксиди азоту в продуктах згорання та їх перетворення в атмосфері / І.Я. Сігал. / Киев: Наукова думка, 1987. – 144 с.
6. Степанов Д.В. Котельні установки промислових підприємств: навч. посіб. / Степанов Д. В., Корженко Є.С., Боднар Л.А. – Вінниця: ВНТУ, 2011. – 119 с.
7. Тумановський А.Г. Зниження викидів NO та вуглеводнів на пускових і змінних режимах енергетичних ГТУ при згоранні рідких та газоподібних палив / А.Г. Тумановський, М.Н. Гутник, К.Ю. Соколов // Електричні станції. – 1991. – № 11. – С. 2-6.

Стаття надійшла до редакції 30.01.2014.