

продуктах сгорания обогащенных смесей со связанным азотом, дают правильное качественное описание экспериментальных закономерностей, однако в дальнейшем требуются дополнительные экспериментальные проверки и уточнения.

Поступила в редакцию 27/III 1985

ЛИТЕРАТУРА

1. C. P. Fenimore. Comb. Flame, 1972, 19, 289.
2. G. G. De Soette. XV-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1975.
3. B. S. Haynes, D. Iverach, N. Y. Kirov. Ibid.
4. C. Morley. XVIII-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1981.
5. C. P. Fenimore. XVII-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1978.
6. T. Takagi, T. Tatsumi, M. Ogasawara. Comb. Flame, 1979, 35, 17.
7. Y. H. Song, D. W. Blair, V. J. Siminski e. a. XVIII-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1981.
8. Дж. Коул. Методы возмущений в прикладной математике. М.: Мир, 1972.
9. Э. Камке. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1971.
10. Г. Бейтмен, А. Эрдейи. Высшие трансцендентные функции. М.: Наука, 1974.

К ВОПРОСУ О ПРЕДОТВРАЩЕНИИ ВЫБРОСОВ ОКИСЛОВ АЗОТА ПРИ СЖИГАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОПЛИВ

К. А. Гордин, В. М. Масленников

(Москва)

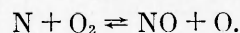
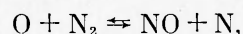
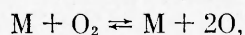
Вопрос о предотвращении выбросов окислов азота при сжигании органических топлив — один из наиболее актуальных при решении глобальной проблемы снижения антропогенного влияния на окружающую среду. Имеются два основных источника поступления окислов азота в атмосферу в результате человеческой деятельности — транспортные средства с двигателями внутреннего сгорания и стационарные, главным образом, энергетические установки на органическом топливе. Как ни парадоксально, химическая промышленность включая производство азотной кислоты значительно меньше загрязняет окружающую среду выбросами окислов азота, чем энергетика.

В данной статье речь идет о предотвращении выбросов окислов азота от стационарных промышленных источников, сжигающих органическое топливо.

В настоящее время общепризнаны три механизма образования окислов азота, условно обозначаемых NO_x , в топочных устройствах: окисление атмосферного азота при высоких температурах (термические NO_x); образование NO_x во фронте пламени при окислении органического топлива (так называемые «быстрые» NO_x) и за счет окисления азота топлива (топливные NO_x).

Термические NO_x . На рис. 1 приведены значения термодинамически равновесной концентрации частиц NO как функции температуры и избытка окислителя, дающие представление о достижимых уровнях концентрации NO_x в топочных устройствах.

Фактическое содержание NO_x в дымовых газах определяется кинетикой окисления атмосферного азота. Для бедных смесей она достаточно хорошо описывается ценным механизмом Я. Б. Зельдовича [1]



Для богатых смесей обычно используется расширенная модель Я. Б. Зельдовича с включением дополнительных уравнений, основное из

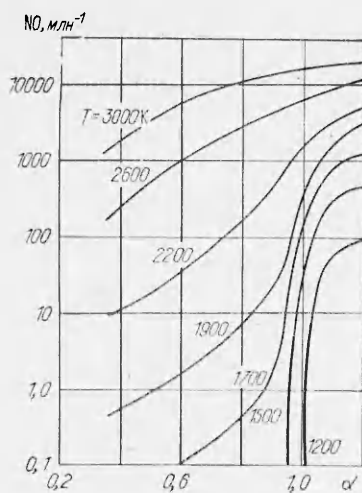


Рис. 1. Расчетные равновесные концентрации NO в продуктах сгорания угля при различных T и α .

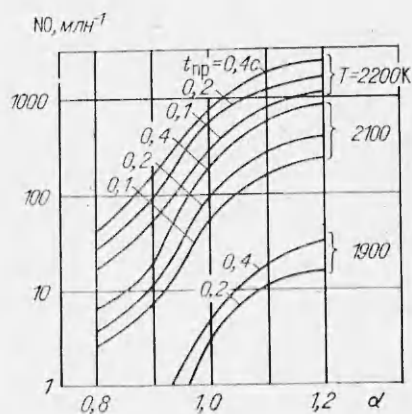


Рис. 2. Расчетные кинетические концентрации «термических» NO в продуктах сгорания угля при различных T , α и временах пребывания.

которых — реакция с гидроксильной группой, или (в случае необходимости получения более точного решения) рассматривается достаточно обширная система кинетических уравнений.

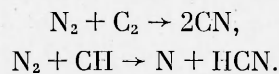
Особенность термической модели образования NO_x характеризуется допущением, что все реакции горения топлива идут со значительно большими скоростями, чем реакции окисления атмосферного азота. В результате можно считать, что все компоненты продуктов сгорания, за исключением включаемых в цепной механизм принимаемой модели, находятся в термодинамическом равновесии.

На рис. 2 приведены кинетические кривые образования NO в различных условиях. На основе приведенных данных сформулируем некоторые общие принципы подавления образования термических NO_x , значительная часть которых реализуется на практике:

- а) снижение температуры сгорания теплоотводом из зоны горения (путем рециркуляции холодных продуктов сгорания или впрыска воды);
- б) уменьшение избытка окислителя в допустимых по условиям горения пределах. Лимитирующим фактором является образование канцерогенных продуктов неполного горения типа бензопирена [2];
- в) сокращение времени сгорания путем увеличения скорости горения предварительной активацией топлива, организации двухступенчатого сжигания и улучшения условий смешения топлива с окислителем.

На практике в результате применения одного или нескольких приведенных выше приемов удастся снизить содержание окислов азота в продуктах сгорания в несколько раз.

«Быстрые» NO_x . Экспериментально показано, что вблизи фронта пламени образуется окись азота со скоростью, значительно превосходящей рассчитанную по модели Я. Б. Зельдовича. Предполагается, что образованию окиси азота предшествуют реакции азота с радикальными группами, возникающими на ранних стадиях горения, по приведенной схеме:



В этом случае в качестве промежуточных продуктов выступают соединения типа CN и HCN, участвующие в последующем в цепном механизме образования NO с характерным временем порядка тысячных долей секунды, т. е. реакции протекают параллельно с реакциями окисления углеводородов топлива.

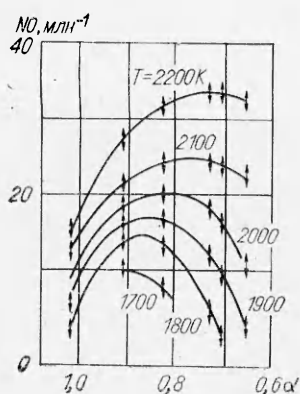


Рис. 3. Экспериментальные значения концентрации «быстрых» NO при различных T и α по данным [3].

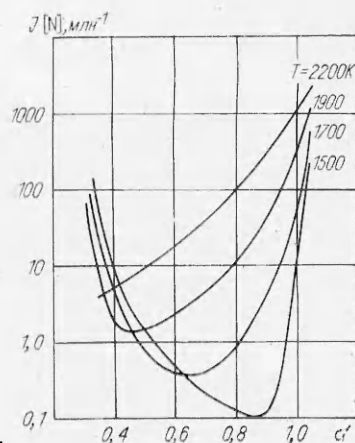


Рис. 4. Расчетная равновесная суммарная концентрация основных азотсодержащих компонентов в продуктах сгорания угля (концентрации компонентов приведены на рис. 1, стр. 53).

Механизм образования «быстрых» NO_x изучен недостаточно, и технически приемлемых решений по их подавлению в настоящее время нет. Однако экспериментально измеренные концентрации «быстрых» частиц NO_x составляют $(20 \div 30) \cdot 10^{-6}$ для богатых смесей с некоторым падением для обедненных смесей (рис. 3). Поскольку это количество не превышает 10% от содержания NO_x в дымовых газах энергетических установок, целесообразно смириться с наличием «быстрых» NO_x , направив усилия на разработку технически эффективных методов снижения суммарной эмиссии окислов азота.

Топливные NO_x . В состав наиболее широко используемых энергетических топлив (угля и мазутов) входит азот, связанный с органической структурой топлива. Его содержание колеблется от нескольких десятых до нескольких процентов на горючую массу топлива. Если азот топлива при сгорании перейдет в окись азота в соответствии со стехиометрией, то концентрация частиц NO_x в продуктах сгорания может достигнуть нескольких тысячных. На практике до 50% окислов азота, содержащихся в продуктах сгорания, образуется за счет окисления азота топлива, причем этот процесс протекает со значительно более высокими скоростями и при более низких температурах, чем окисление атмосферного азота. В связи с этим вопрос о трансформации топливного азота играет существенную роль, и в данной статье ему уделено основное внимание.

Следует признать, что азотсодержащие органические соединения топлива ведут себя аналогично основной органической структуре, т. е. при сжигании подвергаются нагреву, испарению, пиролизу, конденсации и окислению.

В процессе термического расщепления азотсодержащих углеводородов образуется сложный комплекс азотистых соединений, большая часть из которых нестабильна и трансформируется в зависимости от конкретных условий в некоторую ограниченную совокупность более стабильных соединений (N_2 , NO, NH_3 , HCN). Так как в продуктах сгорания при использовании в качестве окислителя воздуха всегда имеется в избытке молекулярный азот, при дальнейшем преобразовании можно рассматривать в качестве переменной величины азотсодержащих компонентов только сумму $J(\text{N}) = (\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{HCN})$.

Рис. 4 иллюстрирует зависимость равновесной концентрации $J(\text{N})$ от избытка окислителя α для продуктов сгорания угля. Из приведенных данных следует, что для каждой температуры существует избыток окислителя, при котором функция $J(\text{N})$ имеет минимальное значение.

Многочисленными экспериментальными исследованиями и практикой эксплуатации промышленных установок [4—6] показано, что при газификации твердых и жидких топлив при температурах ~ 1300 — 1600 К и $\alpha = 0,4 \div 0,5$ одним из основных азотсодержащих компонентов в генерируемых газах является аммиак. При высоких степенях обогащения горючей смеси в зависимости от степени метаморфизма твердых и жидких топлив в газах появляются заметные количества HCN [7]. В то же время в продуктах полного сгорания азотсодержатся практически только NO и незначительное количество NO₂.

С учетом изложенного выше сформулируем принципиальную общую стратегию подавления топливных окислов азота:

1. Сжигание топлива осуществляется в две ступени.

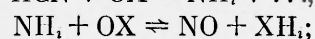
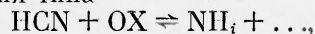
2. Параметры процесса сжигания в первой ступени (температура, избыток окислителя) для каждого топлива выбираются из условий возможности перевода топлива в газообразную фазу с превращением азотистых соединений преимущественно в NH₃ и HCN.

3. Обеспечивается время выдержки продуктов частичного окисления в реакционной зоне, достаточное для преобразования комплекса азотсодержащих компонентов J(N) в молекулярный азот в максимально возможной степени, желательно с последующим снижением температуры.

4. Продукты частичного окисления дожигаются подводом необходимого количества окислителя при пониженных температурах.

Экспериментально установлено [8—10], что трансформация азотсодержащих органических соединений до конечных продуктов в богатых смесях идет через аминогруппы. Преобразование первичных азотсодержащих групп за фронтом пламени может реализоваться по следующей схеме:

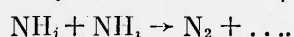
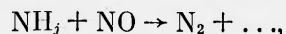
а) реакция окисления типа



б) реакции обмена



в) реакции образования N₂ («сток» активных молекул)



Анализ приведенных выше реакций показывает, что скорости реакций типа б) на 1—2 порядка выше (рис. 5) скоростей реакций типа а), имеющих приблизительно одинаковый порядок. Последние, по данным [10], на 1—2 порядка выше скоростей реакции типа в) (см. рис. 2 на стр. 53). Значения кинетических констант рассматриваемых реакций с участием азотсодержащих соединений взяты в основном по данным работ, ссылки на которые содержатся в [8, 9].

Правомерно рассмотреть следующую кинетическую модель преобразования топливного азота:

— термическая деструкция азотсодержащих органических соединений с образованием HCN и аминогрупп NH₃, соотношение начальных концентраций которых в газовой фазе задается эмпирическим параметром q ;

— в силу высоких скоростей обменных реакций допускается, что аминогруппы находятся в квазиравновесном состоянии [10—12];

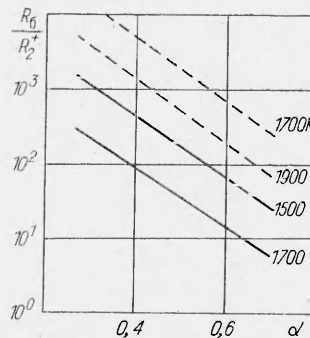
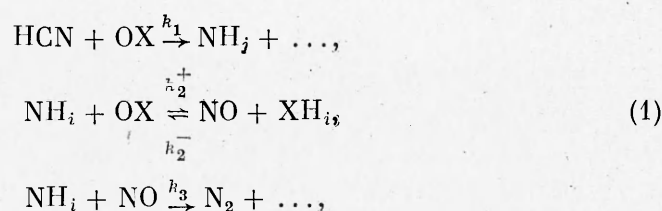


Рис. 5. Отношение скоростей реакций обмена к скорости реакции образования NO (— с участием NH, - - - с участием N).

— трансформация HCN и аминогрупп в NO и N₂ в богатых смесях осуществляется по схеме



где OX и XH_i — кислородсодержащие радикалы и продукты реакций, содержание которых определяется термодинамическим равновесием с основными продуктами сгорания; k_1, k_2^+, k_2^-, k_3 — константы скоростей брутто-реакций с участием рассматриваемых соединений.

Предполагая, что начальная концентрация азотсодержащих компонентов много больше равновесной при температуре сгорания, пренебрегаем скоростями обратных реакций. Концентрация аминов в любой момент времени выражается через аммиак:

$$[\text{NH}_2] = f_2[\text{NH}_3], \quad [\text{NH}] = f_1[\text{NH}_3], \quad [\text{N}] = f_0[\text{NH}_3].$$

Здесь f_2, f_1, f_0 — зависящие от температуры и α безразмерные «константы равновесия», которые малы в рассматриваемом диапазоне параметров ($f_0 < f_1 < f_2 < 10^{-4}$).

Систему кинетических уравнений, описывающую изменение концентрации азотсодержащих компонентов в продуктах неполного горения, и начальные условия можно представить в виде

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HCN}]}{dt} &= -R_1, \quad \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = R_1 - R_2^+ + R_2^- - R_3, \\ \frac{d[\text{NO}]}{dt} &= R_2^+ - R_2^- - R_3, \quad \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = R_3, \end{aligned} \quad (2)$$

$$t = 0: [\text{NH}_3] = q[\text{AZ}], \quad [\text{HCN}] = (1 - q)[\text{AZ}], \quad [\text{NO}] = [\text{N}_2] = 0.$$

Здесь $R_1 = k_1[\text{HCN}][\text{OX}]$; $R_2^+ = k_2^+ f_i [\text{NH}_3][\text{OX}]$; $R_2^- = k_2^- [\text{NO}][\text{XH}_i]$; $R_3 = k_3 f_i [\text{NH}_3][\text{NO}]$; [AZ] — начальная концентрация «азота топлива», перешедшего в газовую фазу.

Введем параметр

$$F = [\text{NO}]_e / [\text{NH}_3]_e, \quad (3)$$

равный отношению равновесных концентраций окислов азота и аммиака. Переходя в (2) к безразмерным переменным

$$\begin{aligned} \tau &= t/t_2, \quad [\text{HCN}] = [\text{AZ}]\varphi, \quad [\text{NH}_3] = [\text{AZ}]\psi, \\ [\text{NO}] &= [\text{AZ}]v, \quad [\text{N}_2] = [\text{AZ}]p, \quad t_2 = 1/k_2^+ f_i [\text{OX}], \end{aligned}$$

получим систему дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} d\varphi/d\tau &= -\beta\varphi, \quad d\psi/d\tau = \beta\varphi - \psi + v/F - \varepsilon\psi v, \\ dv/d\tau &= \psi - v/F - \varepsilon\psi v, \quad dp/d\tau = \varepsilon\psi v \end{aligned} \quad (4)$$

с начальными условиями

$$\varphi(0) = 1 - q, \quad \psi(0) = q, \quad v(0) = p(0) = 0,$$

где $\beta = k_1/k_2^+ f_i \approx R_1/R_2^+ = 0(1)$; $\varepsilon = k_3[\text{AZ}]/k_2^+ [\text{OX}] \approx R_3/R_2^+ \ll 1$.

Решение (4) может быть получено методом сращиваемых асимптотических разложений [13].

Заметим, что система (2) имеет первый интеграл, выражающий закон сохранения азота в системе:

$$[\text{HCN}] + [\text{NH}_3] + [\text{NO}] + 2[\text{N}_2] = J[\text{N}] + 2[\text{N}_2] = [\text{AZ}]. \quad (5)$$

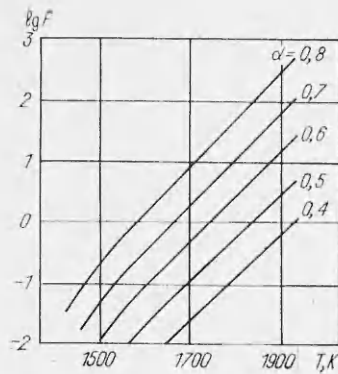


Рис. 6. Изменение параметра F для различных T и α .

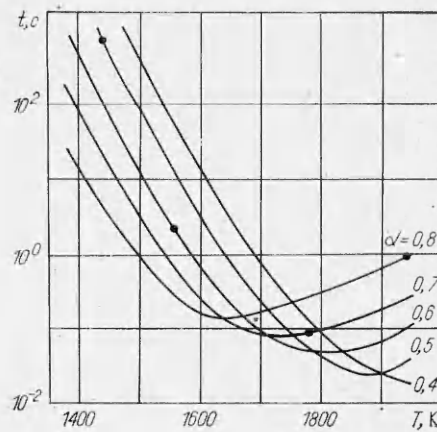


Рис. 7. Зависимость времени снижения начальной концентрации азотсодержащих компонентов в 10 раз от T и α (● — адиабатическая температура продуктов сгорания для данного α и $T_0 = 300$ К).

Слагаемые, учитывающие концентрацию аминов, в уравнении (5) опущены ввиду низких значений их концентраций.

Из-за громоздкости полученного асимптотического решения приведем лишь члены нулевого порядка по ϵ в зависимостях искомых концентраций от времени

$$\psi = \frac{1}{\gamma} \left[\frac{1}{F(1+2\epsilon\tau/F\gamma^2)} - \frac{(1-q)}{F} e^{-\beta\tau} + qe^{-\gamma\tau} + \beta \frac{(1-q)}{(\gamma-\beta)} (e^{-\beta\tau} - e^{-\gamma\tau}) \right],$$

$$v = \frac{1}{\nu} \left[\frac{1}{1+2\epsilon\tau/F\gamma^2} - (1-q)e^{-\beta\tau} - qe^{-\gamma\tau} - \beta \frac{(1-q)}{(\gamma-\beta)} (e^{-\beta\tau} - e^{-\gamma\tau}) \right], \quad (6)$$

$$\varphi = (1-q)e^{-\beta\tau}, \quad \gamma = (1+1/F).$$

Поскольку функции ψ и v выписаны с точностью порядка ϵ , значения их производных в точке $\tau = 0$ отличаются от точного на величину $O(\epsilon)$.

Используя найденное решение системы (4), можно записать в нулевом приближении уравнение, описывающее изменение во времени суммы азотсодержащих компонентов:

$$J(N) = [AZ] \Big| \left(1 + \frac{2k_3 F f_i [AZ]}{(1+F)^2} t \right). \quad (7)$$

Таким образом, скорость перехода «азота топлива» в молекулярный азот становится наибольшей, когда достигает максимума выражение

$$\frac{2k_3 F f_i [AZ]}{(1+F)^2}. \quad (8)$$

Параметр F , входящий в (8), сильно зависит от T и α . Характер изменения F в продуктах сжигания угля приведен на рис. 6. Термодинамические расчеты составов продуктов сгорания углеводородных топлив показывают, что с хорошей степенью точности зависимость F от T и α можно аппроксимировать выражением

$$F = \exp(a_0 + a_1\alpha - a_2/T). \quad (9)$$

Зависимость $f_i(\alpha, T)$ можно также представить функцией вида (9), в которой коэффициенты определяются на основании термодинамического расчета. Отметим, что чувствительность функции $f_i(\alpha, T)$ к изменениям аргументов существенно более слабая, чем для $F(\alpha, T)$.

Если рассматривать процесс горения без учета теплопотерь, то теоретическая температура продуктов сгорания однозначно связана с коли-

чеством поданного окислителя и начальной температурой T_0 смеси уравнением

$$T = h(\alpha, T_0). \quad (10)$$

В этом случае выражение (8) следует рассматривать только как функцию переменной T или α . Оптимальные условия сжигания топлива с точки зрения максимальной скорости перехода «азота топлива» в N_2 находятся при решении совместно уравнения (10) и условия экстремума выражения (8).

Воспользовавшись приближенной формулой, связывающей температуру горения с количеством подаваемого окислителя для $\alpha < 1$

$$T = T_0 + Q\alpha,$$

где Q — тепловой эффект реакции горения, и учитывая, что для всех NH_3 k_3 практически не зависит от температуры [8, 9] в рассматриваемом диапазоне T и α , находим условия оптимума

$$\begin{aligned} T_* &= T_0 + Q\alpha_*, \\ a_0 + a_1\alpha_* - a_2/T_* &= \ln[(1+G)/(1-G)], \end{aligned} \quad (11)$$

где $G = \left(\frac{d \ln f_i}{d\alpha}\right)_* / \left(\frac{d \ln F}{d\alpha}\right)_*$; индекс * относится к условиям оптимума. В первом приближении условия оптимума определяются значением $F_* \approx 1$ и соответствуют положению минимума кривой $J(N)$ на рис. 4. Тогда с хорошей степенью точности T_* , α_* из (11) представим в виде

$$\begin{aligned} T_* &= \frac{1}{2} \left[\sqrt{\left(\frac{a_0}{a_1}Q - T_0\right)^2 + \frac{4a_2}{a_1}Q} - \left(\frac{a_0}{a_1}Q - T_0\right) \right], \\ \alpha_* &= \frac{1}{2Q} \left[\sqrt{\left(\frac{a_0}{a_1}Q - T_0\right)^2 + \frac{4a_2}{a_1}Q} - \left(\frac{a_0}{a_1}Q + T_0\right) \right] \end{aligned} \quad (12)$$

Приведем пример расчета оптимальных условий газификации капско-ачинского угля с содержанием связанного азота 0,7%: $a_0 = 22$; $a_1 = 14$; $a_2 = 52306$; $T_0 = 300$ К; $Q = 2,1 \cdot 10^3$; $T_* = 1670$ К; $\alpha_* = 0,656$. В этих условиях при атмосферном давлении начальная концентрация азотсодержащих компонентов в пересчете на продукты газификации в предположении, что весь азот топлива переходит в газовую фазу, составляет $[AZ] = 3,150 \cdot 10^{-3}$. Равновесная суммарная концентрация аммиака, HCN и окислов азота при этом меньше 10^{-6} .

Оценивая скорость образования молекулярного азота по одной из медленных реакций взаимодействия NH_2 и NO с $k_3 = 5 \cdot 10^{12}$ см³/(моль · с) [10] и $f_2 = 1,75 \cdot 10^{-3}$, рассчитаем изменение во времени концентрации $J(N)$ в продуктах газификации:

t, c	0,01	0,05	0,1	0,3	0,5
$J(N) \cdot 10^6$	1580	530	290	110	65

Решение (7) позволяет определить величину $J(N)$ для различных T и α . Результат вычисления времени, необходимого для снижения исходной концентрации $[AZ]$ в 10 раз при сжигании угля, представлен на рис. 7. Следует помнить, что приведенный выше анализ выполнен для гомогенных условий в предположении, что все азотсодержащие соединения топлива находятся в газовой фазе.

В реальных условиях горения угольных частиц процесс может лимитироваться скоростью гетерогенных реакций перевода азотсодержащих компонентов топлива в газовую фазу. Строго говоря, в кинетическую модель следует включать кинетические уравнения горения частиц в неизотермических условиях, связанных с подводом тепла за счет изотермических реакций окисления и отводом тепла в ограждающие тоноч-

ное устройство экраны. Однако для практических оценок можно с достаточной точностью пользоваться приведенными данными.

По косвенным оценкам скорости выгорания частиц угля и температурной кривой для топки можно по формуле (7) и кривым рис. 7 найти оптимальные параметры (α , T) сжигания угля в первой ступени, позволяющие снизить содержание топливных окислов азота на порядок. При этом температура и избыток окислителя выбираются с некоторым запасом с учетом реальных характеристик процесса. Точность выполненных расчетов тем выше, чем меньшая часть топлива остается в твердой фазе, т. е. чем выше температура и больше время пребывания. При дожигании продуктов неполного сжигания топлива во второй ступени скорость образования окислов азота будет определяться практически только термической моделью и рассчитывается относительно просто. При этом желательно понизить температуру сжигания во второй ступени за счет промежуточного отвода тепла, уменьшить время пребывания продуктов сгорания в топке второй ступени в связи с высокой реакционной способностью продуктов неполного сжигания, поступающих из первой ступени с высокой начальной температурой, и резко снизить температуру продуктов сгорания после второй ступени, например, введением конвективных поверхностей нагрева.

Поступила в редакцию 2/VII 1985

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий. Окисление азота при горении. М.: АН СССР, 1947.
2. Н. В. Лавров, Э. Н. Розенфельд, Т. П. Хаустович. Процессы горения топлива и защита окружающей среды. М.: Металлургия, 1981.
3. G. De Soete. Riv. combust., 1975, 29, 2, 35.
4. D. W. Blair, O. L. Wendt, W. Bartok. 16-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1976.
5. B. W. Gerhold, C. P. Fenimore, P. K. Dederick. 17-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1978.
6. D. P. Rees, L. D. Smoot, P. O. Hedman. 18-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1981.
7. S. L. Chen, M. P. Heap, D. W. Pershing e. a. Fuel, 1982, 61, 12, 1218.
8. T. Takagi, T. Tatsumi, M. Ogasawara. Comb. Flame, 1979, 35, 17.
9. Y. H. Song, D. W. Blair, V. J. Siminski e. a. 18-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1981.
10. C. P. Fenimore. 17-th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1978.
11. W. E. Kaskan, M. P. Nadler. J. Chem. Phys., 1973, 56, 2220.
12. C. J. Fisher. Comb. Flame, 1977, 30, 143.
13. Дж. Коул. Методы возмущений в прикладной математике. М.: Мир, 1972.

О ПЕРЕМЕННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ТОКА ПРИ РЕЗОНАНСНОМ ГОРЕНИИ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В. В. Афанасьев, Н. И. Кидин

(Чебоксары)

Известно, что резонансное горение возникает в результате взаимодействия процесса горения с динамическими процессами в резонансной системе [1, 2]. При этом происходит периодическое изменение объема пламени, а следовательно, и энергии, что позволяет поддерживать и усиливать акустические колебания.

В постоянном электрическом поле такая резонансная система должна генерировать (кроме постоянной составляющей тока [3]) и переменную вследствие периодического изменения проводимости между электродами. Основная причина колебания проводимости, по-видимому, состоит