

УДК 62-69
**МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ СЖИГАНИИ
ГАЗООБРАЗНОГО ТОПЛИВА**

Достияров Абай Мухамедьярович,
д.т.н., профессор, КазАТУ им.С.Сейфуллина,
Жолдыбаева Ботагоз Муратовна
магистрант КазАТУ им.С.Сейфуллина, кафедра Теплоэнергетики
город Астана, Республика Казахстан

Изучение процессов смешивания, реакции активных веществ, а также сопутствующих химических реакций, является основой для контроля, познания процессов горения и образования токсичных веществ, в частности оксидов азота. Однако существует ряд проблем, в том числе отсутствие знаний об этих процессах из-за их быстротечности и сложности.

Свои работы по исследованию процессов горения посвятили такие авторы, как Зельдович Я.Б., Пчелкин Ю.М., Манушин Е.А., Лефевр А., Сигал И.Я., Гупта А. и др.

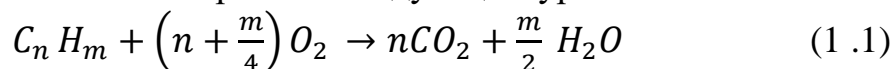
Из представленных выше работ авторов и ряда других работ можно сделать вывод, что эффективность процесса сгорания и совершенство КС оцениваются по одному критерию - как топливо сгорает на заключительной стадии сгорания. процесс. Сложность проблемы заключается в том, что такие процессы происходят быстро, и на данный момент нет хорошо разработанных эмпирических методов, позволяющих полностью оценить эти процессы.

Детальное рассмотрение процессов горения и влияния на него различных факторов рассматривается в различных работах [1,3,5]. Здесь мы рассмотрим общие подходы к описанию процесса сжигания газообразного топлива и образования оксидов азота. Следует отметить, что эти процессы довольно сложны. Известно, что реакция сгорания углеводородного топлива относится к типу цепных реакций с разветвленными цепями. На характер процесса влияют различные факторы, такие как: давление, температура, скорость, смешивание топлива с воздухом и другие.

Долгое время оксидам азота не уделялось много внимания. Наличие оксидов азота в воздухе является одной из причин образования смога в промышленных зонах Казахстана и крупных городов. Но сегодня в Республике Казахстан измерения токсичности автомобилей проводятся только на содержание СО в выхлопных газах [2, с.26].

Потенциальная химическая энергия топлива при его сгорании в КС преобразуется в тепло. Сам процесс преобразования химических элементов в тепловую энергию создает сильную нагрузку на элементы КС. Более подробно о процессах сгорания и сгорания топлива описаны в [11,14].

Рассмотрим причины образования токсичных компонентов. Реакции сгорания углеводородов в КС очень сложны. Известно, что реакции сгорания углеводородов являются цепными реакциями. Химическая реакция полного сгорания углеводорода может быть выражена следующим уравнением:



Представленное уравнение применимо лишь только в случае, если бы молекула топлива подверглась одновременному столкновению с $n + \frac{m}{4}$ молекулами кислорода. Вероятность такого столкновения настолько мала, что ее вообще нельзя учитывать в соответствии с теорией цепных реакций. Во время приготовления топлива некоторые молекулы углеводородов подвергаются распаду и в то же время высвобождаются высокоактивные нестабильные радикалы воспламенения. Они взаимодействуют с молекулами кислорода и образуют органические пероксиды и альдегиды, характеризующиеся наличием группы с общей формулой RCHO. Когда концентрация этих продуктов реакции достигает критического значения, происходит их взрывное разложение и начинается цепочка реакций горения.

Реакция окисления может привести к образованию пероксидов, то есть относительно стабильных активных промежуточных продуктов окисления, которые подвергаются разложению с образованием формальдегида.

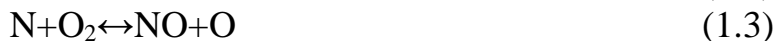
Активные промежуточные продукты окисления периодически подвергаются разложению, высвобождая свободные радикалы, которые создают новую ветвь цепей. Этот процесс становится лавинообразным. При этом образуются активные радикалы, вызывающие разложение пероксида и СО. Конечный период развития реакции характеризуется взрывом, вызывающим воспламенение топлива [11, с.37].

Исходя из этой схемы, последовательность реакции окисления углеводородов можно представить следующим образом: сначала образуется определенное количество активных радикалов, реагирующих с кислородом, затем появляются активные пероксиды, которые превращаются в молекулы пероксида водорода. После образования пероксидного активного радикала реакция окисления может развиваться в соответствии со схемой образования пероксида или радикала, характер развития зависит от момента появления радикала [2, с.27].

В процессе горения с высокой температурой, азот находящийся в воздухе становится реакционно способным и образует такие оксиды как NO, NO₂, N₂O и другие. В продуктах сгорания в основном имеют место NO, NO₂ которые часто объединяются в NO_x. Образование оксидов азота возможно в нескольких случаях, первый случай – это азот, образовавшийся из молекулярного азота воздуха, второй – через промежуточные радикалы при высокой скорости реакции называемым также «быстрым» [13], третий случай – азот находящийся в составе топлива, так называемый топливный азот. Таким образом мы имеем три вида

образований азота – термический, быстрый и топливный. Рассмотрим каждый вид по отдельности.

Кинетика образования термического азота описывается следующими уравнениями:



Первые две реакции были определены Зельдовичем [3 с. 64] в 1946 году, а третья реакция была добавлена Лавуа в 1970 году, которая учитывает богатые смеси, в которых количество атомарного кислорода мало. Эти уравнения описаны как продвинутый механизм Зельдовича.

В механизме Зельдовича реакция (1.2) протекает значительно медленнее, чем реакция (1.3), поэтому определяющей реакцией при образовании оксидов азота является реакция (1.2). Причиной медленной реакции является высокая энергия активации связи молекулы N_2 . При таком подходе считалось, что скорость образования NO мала по сравнению с процессом горения, и образование оксидов азота происходило в зоне дожигания [3, с.36].

В [2, с.30] рассмотрена кинетика образования атомов кислорода при термической диссоциации молекул. Авторы предположили, что эффективность процесса диссоциации и рекомбинации не зависит от природы третьего компонента. Скорость изменения концентрации при диссоциации будет записываться как:

$$\frac{dx}{d\tau} = K_{11} \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{M}} - K_{14} \cdot C_{\text{O}}^2 \cdot C_{\text{M}} \quad (1.5)$$

Где C_{O} , C_{O_2} , C_{M} – мольная доля соответствующего компонента;

K_{11} и K_{14} – константы скорости прямой и обратной химической реакции. В области температур характерных для зоны горения камер $C_{\text{O}} \ll C_{\text{O}_2}$, поэтому считается, что $C_{\text{O}_2} = \text{const}$ и $C_{\text{M}} = 1$.

Тогда обозначая C_{O} через x получим:

$$\frac{dx}{d\tau} = K_{11} \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{M}} - K_{14} \cdot x^2 \quad (1.6)$$

или

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{1}{2 \cdot \tau} (1 - x^2) \quad (1.7)$$

где

$$t = \frac{1}{4 \cdot K_{14} \cdot \sqrt{K_{\text{O}_2}} \cdot C_{\text{O}_2}} \quad (1.8)$$

и K_{O_2} – константа равновесия реакции диссоциации.

Интегрируя (1.6) при начальных условиях $\tau=1$ и $t=0$ получим:

$$x = \frac{1 - \exp(-\frac{\tau}{t})}{1 + \exp(-\frac{\tau}{t})} \quad (1.9)$$

Результаты расчетов [12] показывают, что достижение химического равновесия атомарного кислорода идет с низкими скоростями. Исходя из этого, можно сделать вывод, что реакция (1.5) не является основным источником атомов кислорода, поэтому существуют и другие реакции - поставщики кислорода. Поэтому во многих работах уравнение (1.4) дополнительно привлекает для описания механизма образования оксидов азота.

Константа скорости реакции уравнения (1.4) при 2000 К приблизительно равна константе реакции (1.3). Кроме того, концентрация гидроксильных групп имеет более высокое значение, чем концентрация кислорода О. Поэтому реакция (1.4) может играть существенную роль в образовании оксидов азота при уменьшении избытка воздуха [2, с.31].

Следовательно, расширенный механизм Зельдовича включает все три реакции (1.2), (1.3), (1.4). Современные экспериментальные исследования образования NO в послепламенной зоне лабораторных горелок подтвердили расширенный изложенный выше механизм Зельдовича [6].

Однако существует несоответствие между измеренными скоростями образования оксидов азота и скоростями, предсказанными схемами, представленными выше. Наибольшее несоответствие возникает при сжигании «богатых» топлив [2,с.31]. При изучении образования оксидов азота в «слабом» пламени было установлено, что повышенная скорость образования NO вблизи зоны горения обусловлена избыточными равновесными концентрациями радикалов О и ОН.

Главным фактором, определяющим образование термического азота является температура в зоне горения. Образование NO_x экспоненциально возрастает с повышением температуры пламени. Поэтому для уменьшения выхода оксидов азота в первую очередь необходимо снизить температуру в зоне горения и прежде всего исключить локальный заброс температуры. Недостаточно достигнуть приемлемого снижения средней температуры в зоне горения камеры, если останутся локальные области высокой температуры [2, с.34]. Исходя из проведенного анализа уравнений процессов и результатов экспериментов, приведенных различными авторами, следует, что условия образования NO изучены недостаточно глубоко и требуют дальнейшего изучения.

На основании проведенного анализа литературы и результатов экспериментов, проведенных различными авторами можно сделать следующие выводы:

1 Образование «термических» NO происходит не в после пламенной зоне, а начинается непосредственно в зоне горения. Также образование термического азота зависит от различных процессов и радикалов, образующихся при горении.

2 Образование атомарного кислорода в факеле происходит не только за счет диссоциации O₂, но и в других реакциях, учитывая факт того, что концентрации О в зоне горения в несколько раз больше, чем расчетная.

3 Зависимость образования «термического» азота от температуры ниже, чем предполагалось.

Существование «быстрых» оксидов азота впервые было показано в работе Фенимора [12, с.1-2]. Опыты показали, что быстрое образование оксидов азота происходит во фронте пламени раньше, чем оно могло бы начинаться исходя из реакций (1.2), (1.3), (1.4). Было сделано предположение, что при химических реакциях с участием осколков углеводородов и азота из атмосферного воздуха возникают азотосодержащие радикалы, которые затем окисляются до NO_x .

«Топливные» оксиды азота в основной своей части распространяются на твердые и жидкие топлива, в состав которых входят различные соединения азота или при наличии в газообразном топливе аммиака. Исследования [8] показали, что увеличение концентраций оксидов азота растет с увеличением содержания азота в топливе. Скорость образования такого рода азота слабо зависит от температуры. В виду того, что топливо, используемое в этой работе, практически не содержит азота, либо содержит в незначительной степени, дальнейший механизм образования «топливного» азота рассматриваться не будет.

Оксид азота, являющийся продуктом первоначального окисления азота, окисляется до диоксида, при достижении требуемой для протекания данной экзотермической реакции низкой температуры. В связи с этим, процесс перехода NO в NO_2 реализуется как правило в выхлопном тракте ГТУ, а также в низкотемпературных зонах КС, например, вблизи охлаждаемых стенок пламенной трубы.

Согласно результатам исследований, из двух наиболее вероятных окислителей NO в NO_2 , которыми являются атомарный кислород и пероксидный радикал HO_2 , практическое значение имеет только HO_2 . Это связано с тем, что процесс доокисления NO в NO_2 в пламенах молекулярным кислородом имеет высокую энергию активации реакций и большое время реагирования, поэтому данный процесс не может дать существенных количеств NO_2 . Пероксидный радикал образуется в значительных количествах в пламенах углеводородных топлив в зоне гибели атомарного водорода и вблизи нее. Как отмечено в работах [4, с.15-21], в области минимальных температур в зоне горения при содержании NO в продуктах сгорания 100-120 мг/м³ можно считать, что при наличии HO_2 , NO практически мгновенно переходит в NO_2 и только недостаточное количество пероксидного радикала (HO_2) препятствует полному доокислению NO в NO_2 .

Одной из наиболее значительных групп токсичных веществ, попадающих в атмосферный воздух, являются продукты неполного сгорания топлива: оксиды углерода (CO), альдегиды, органические кислоты и углеводороды. В этой группе наибольшее значение имеет оксид углерода [10, с.47].

Если топливовоздушная смесь в первичной зоне КС газотурбинного двигателя богатая, то CO образуется в большом количестве вследствие нехватки кислорода для завершения реакции до CO_2 . Если же смесь в первичной зоне стехиометрическая или умеренно «бедная», то значительное количество CO

будет образовываться вследствие диссоциации CO^2 . В принципе можно снизить концентрацию CO до пренебрежимо малого уровня посредством тщательно сбалансированного подвода дополнительного воздуха за первичной зоной с тем, чтобы обеспечить постепенное снижение температуры продуктов сгорания [5, с.481].

На практике выброс CO оказывается значительно выше термодинамически равновесного и максимально на режимах малой тяги, когда пиковые температуры газа в камере относительно невысоки. Указанный факт противоречит тому, что предсказывают вычисления, основанные на термодинамическом равновесии, и свидетельствует о том, что большое количества CO образуется в результате неполного сгорания топлива. Это может быть вызвано одной или несколькими из следующих причин [5, с.494-495]:

- низкая скорость горения в первичной зоне вследствие недостатка топлива или нехватки времени пребывания;

- недостаточное перемешивание топлива и воздуха, в результате чего образуются зоны, в которых смесь слишком «бедна», чтобы в них поддерживалось горение, а также зоны с излишне «богатой» смесью, горение в которых приводит к высоким местным концентрациям CO ;

- «замораживание» продуктов горения, вовлекаемых в слои воздуха, охлаждающие стенки жаровой трубы.

CO окисляется относительно медленно, и во многих технических устройствах горения именно скорость окисления CO является фактором, определяющим выбор минимального времени пребывания и температуры воздуха, необходимых для того, чтобы горение завершилось. При высоких температурах CO расходуется главным образом в реакции:



Для снижения уровня образования CO газовыми турбинами, необходимо провести ряд мероприятий, но не ограничиваться, основные из которых:

- разработать и применить методы термической или каталитической очистки газов;

- увеличить полноту сгорания топлива;

- обеспечить дожигание газов.

Список литературы

1 Гупта А., Лилли Д., Сайред Н. Закрученные потоки. — М. Изд-во Мир, 1987. - 588 с.

2 Достяров А.М. Разработка топливосжигающих устройств с микрофакельным горением и методики их расчета: дис. док. техн. наук: 05.14.04 г.Алматы: КазНИИ Энергетики им. Чокина, 2000. - 237с.

3 Зельдович Я.Б., Садовников П.Я., Франк-Каменецкий Д.А. Окисление азота при горении. - М. Изд-во Наука, 1947. - 146с.

- 4 Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович А.Б., Махвиладзе Г.И. Математическая теория горения и взрыва. - М.: Изд-во Наука, 1980. - 478 с.
- 5 Лефевр А. Процессы в камерах сгорания ГТД. - М.: Изд-во Мир, 1986. – 566 с.
- 6 Ловачев Л.А. Кинетика образования NO в метано-воздушных пламенах// Химическая физика. – 1983. - No8. - С.1085-1091.
- 7 Нельсон Н. Образование окиси азота при горении// Ракетная техника и космонавтика. – 1976. - No9. - С.30-36.
- 8 Образование и разложение загрязняющих веществ в пламени / [Н. А. Чигир, Р. Дж. Вейнберг, К. Т. Боумэн и др.]; пер. с англ. под ред. Ю. Ф. Дитякина. - М.: Изд-во Машиностроение, 1981. - 407 с.
- 9 Охрана окружающей среды и устойчивое развитие Казахстана 2010- 2014: Статистический сборник. Астана, 2015. - 106 с.
- 10 Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. - Л.: Изд-во Недра, 1988. - 312 с.
- 11 Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва. –М.: МГУ, 1957. - 442с.
- 12 Fenimore С.P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames// 13-th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh: The Combustion Institute, 1971. - P.373-380.
- 13 Rubins P.M., Marchionna N.R. Evaluation of NO_x prediction-correlation equations for small gas turbines// 12th Propulsion Conference, Palo Alto, CA, USA, 1976. – P. 612.
- 14 Westbrook C.K., Dryer F.L. Chemical kinetic modelling of hydrocarbon combustion//Prog. Energy Combust. Sci. – 1984. Vol. 10. – P.1–57.