

УДК 66.096.5

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЕЙ И СЛАНЦЕВ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

Муниц В.А., Баскаков А.П., Муниц Ю.Г., Павлюк Е.Ю.

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

Динамика образования оксидов азота в кипящем слое в процессе выгорания частиц твердых топлив изучалась на экспериментальной установке, представляющей собой электропечь с цилиндрической камерой нагрева внутренним диаметром 50 мм и с вваренным в днище воздухораспределительным колпачком. В экспериментах контролировалась температура кипящего слоя электрокорунда фракции 460 мкм (или золы с размером частиц 2,5 мм) и расход воздуха, а также непрерывно измерялся состав продуктов сгорания с помощью газоанализаторов ГИАМ-5 (CO_2), Бекман 951 А (NO_x), ГИАМ-5М (CO), ДЕТ-В (O_2) и автоматизированной системы сбора и обработки информации. В качестве топлива использовались 5 углей: подмосковный бурый, березовский, донецкий антрацит, кузнецкий тощий, отсева кокса кузнецкого угля и два сланца: эстонский и волжский.

Для проведения экспериментов отсеивались узкие фракции топлив с частицами среднего размера 0,8; 1,5; 2,5; 4; 6 и 8,5 мм, навески которых затем сжигали в кипящем слое при различных температурах.

Предварительная продувка кипящего слоя воздухом при температуре 900 °С показала, что «термические» (то есть образующиеся по механизму Зельдовича [1] из молекулярного азота воздуха) оксиды азота в условиях эксперимента не генерируются, поэтому в дальнейшем все образующиеся оксиды азота рассматривались как «топливные», источником появления которых служит азот топлива.

Рис. 1 иллюстрирует динамику образования оксидов азота и диоксида углерода при горении навесок малой массы (0,5 г.) из частиц подмосковного угля и антрацита. Для всех углей и сланцев наблюдается корреляция между изменениями концентраций CO_2 и NO_x : в период горения летучих происходит синхронное, резкое увеличение концентраций C_{NO_x} и C_{CO_2} , а на стадии горения коксового остатка постепенное их уменьшение до нуля. При сжигании топлив с незначительным содержанием летучих: антрацита, отсева кокса и полукокса кузнецкого угля (рис. 1) максимум концентраций CO_2 и NO_x выражен не так ярко, оксиды азота и углерода образуются более равномерно.

В ходе детальных экспериментов по сжиганию узких фракций твердых топлив с одновременным анализом динамики образования оксидов азота на разных стадиях горения была обнаружена необходимость дальнейшего отдельного исследования процессов образования оксидов азота для стадий горения коксового остатка и выгорания летучих веществ.

Горение коксового остатка

В результате проведенных экспериментов была обнаружена жесткая пропорциональность между количествами образующихся оксидов азота и углерода, что свидетельствует о зависимости интенсивности образования NO_x от скорости горения углерода коксового остатка для всех исследуемых углей. Это дает осно-

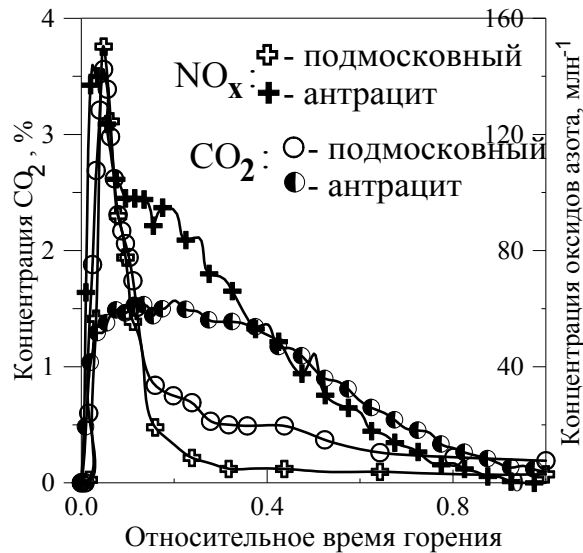


Рис. 1. Изменение концентрации диоксида углерода и оксида азота во времени

вание рассматривать процесс окисления азота топлива как гетерогенную реакцию с участием атомарного азота, связанного с углеводородами в единые молекулярные комплексы, протекающую параллельно с реакцией окисления углерода. В этом случае поток оксидов азота j_N с единицы внешней поверхности f топливных частиц может быть записан в виде:

$$j_N = \nu_N \cdot k_N \cdot C_{O_2}^S, \quad (1)$$

здесь: $\nu_N = 46/14$ – стехиометрический коэффициент реакции $N+O_2=NO_2$, k_N – константа скорости образования оксидов азота, м/с; $C_{O_2}^S$ – концентрация кислорода у поверхности коксовых частиц, кг/м³, определяемая интенсивностью их выгорания:

$$C_{O_2}^S = \frac{C_{O_2}}{(1 + k/\alpha_d)}. \quad (2)$$

При определенной в эксперименте концентрации оксидов азота C_{NO_x} и известном расходе продуктов сгорания G поток оксидов азота рассчитывается в соответствии с выражением:

$$j_N = \frac{C_{NO_x} \cdot G}{f}. \quad (3)$$

Тогда константа скорости образования оксидов азота k_N при горении коксового остатка определится по формуле:

$$k_N = \frac{C_{NO_x} \cdot G}{\nu_N \cdot f \cdot C_{O_2}^S}. \quad (4)$$

Для расчета константы k_N по экспериментальным данным необходимо в каждый момент времени горения частицы связать величину ее текущего размера δ со значением концентрации кислорода на поверхности $C_{O_2}^s$, что осуществляется при решении традиционной задачи выгорания одиночной частицы [2]. Поскольку речь идет о кинетических характеристиках окисления азота k_N (и углерода k), то для их точного расчета необходимо учитывать температуру перегрева T_p горящих топливных частиц, которую рассчитывали по соотношениям, приведенным в [3].

Обработка экспериментальных данных показала, что вид температурной зависимости константы скорости реакции окисления азота коксовой части топлив кислородом воздуха подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 2):

$$k_N = k_N^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_N}{\{R \cdot T_p\}}\right). \quad (5)$$

Из рис. 2 и табл. 1 следует, что энергии активации E_N , соответствующие тангенсу угла наклона изображенных зависимостей $\ln(k_N) = f(1/T_p)$, практически равны (отличие составляет $\approx 2\%$ и соответствует точности эксперимента), что свидетельствует об одинаковом механизме образования оксидов азота при горении коксового остатка всех рассмотренных углей. Поэтому в дальнейшем значение E_N принимали одинаковым для всех углей и равным: $\bar{E}_N = \frac{1}{5} \cdot \sum_{i=1}^5 E_{Ni} = 101507$ Дж/моль.

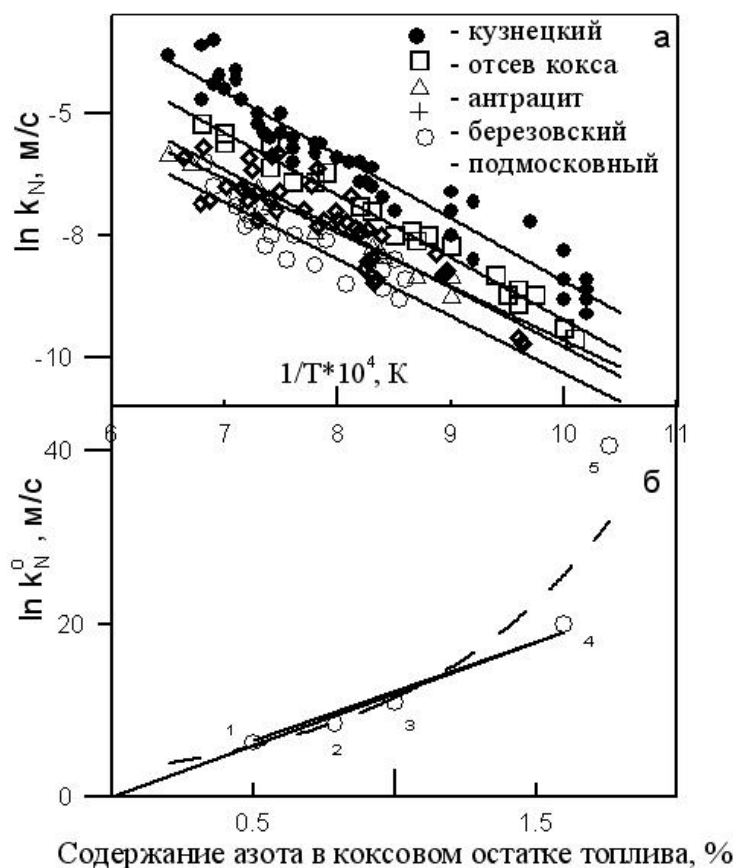


Рис. 2. Зависимость константы скорости химического реагирования k_N от температуры частицы (а) и предэкспоненциального множителя (б) от содержания азота в коксовом остатке. На рис: 1 – подмосковский; 2 – березовский; 3 – антрацит; 4 – отсев кокса; 5 – кузнецкий уголь

Путем усреднения экспериментальных значений k_N при средней величине энергии активации $\overline{E_N} = 101507$ Дж/моль были получены новые значения предэкспоненциального множителя $\overline{k_N^0}$, также занесенные в (табл. 1).

Таблица 1. Значения коэффициентов в (5)

Топливо	Подмосковный уголь	Березовский уголь	Антрацит	Отсев кокса	Кузнецкий уголь
k_N^0 , м/с	5,85	12,5	10,54	18,9	39,2
E_N , Дж/моль	100393	104432	100800	100725	101174
$\overline{k_N^0}$, м/с	6,5	9,64	11,34	20,39	40,56
N_K^{daf} , %	0,507	0,78	1,0	1,6	1,76

Величина $\overline{k_N^0}$, как выяснилось в ходе обработки экспериментальных данных, пропорциональна содержанию азота N_K^{daf} в беззольной части коксового остатка топлива, приведенному в (табл. 1). Величина N_K^{daf} (в %) рассчитывалась по выражению:

$$N_K^{daf} = \frac{N^r \cdot (100 - \varphi_N) \cdot 100}{(100 - W^r - A^r) \cdot (100 - V^{daf})}. \quad (6)$$

Зависимость $\overline{k_N^0}$ от N_K^{daf} представлена на (рис. 2).

Горение летучих веществ

В качестве основы описания процесса образования оксидов азота при горении летучих веществ в кипящем слое была принята модель, описывающая процесс выхода и горения летучих с учетом изменения температуры частицы топлива в результате прогрева [3].

Для лучшего понимания механизма образования оксидов азота при горении летучих веществ, по экспериментальным значениям концентраций NO_x рассчитывалась доля Ψ перехода азота топлива в оксиды:

$$\Psi = \frac{14}{46} \cdot \frac{G \cdot 100}{N^r \cdot m_0} \cdot \int_0^{\tau_1} C_{NO_x} d\tau, \quad (7)$$

где m_0 – начальная масса навески топлива.

Эксперименты по сжиганию топлив со значительным выходом летучих показали, что величина Ψ практически не зависит от скорости дутья, то есть от времени пребывания газов в слое (рис. 3а). Этот факт свидетельствует о том, что, по-видимому, реагирование азотсодержащих летучих соединений с кислородом происходит достаточно быстро, и этот процесс можно в первом приближении считать равновесным.

В процессе горения летучих оксиды азота NO_x образуются из азотсодержащих летучих веществ, как правило, имеющих один активный атом азота [4-7], типа NH , NH_3 , HCN , NCO , CN , $HOCN$ и др., в результате большого числа реак-

ций (порядка 100) со сложным механизмом. Реагируя с атомарным кислородом, эти вещества образуют NO , а затем, при доокислении – NO_2 . Для упрощения расчетов будем рассматривать концентрацию летучих азотсодержащих веществ $C_{N^{vol}}$ в пересчете на атомарный азот, понимая под символом N^{vol} атомарный азот, выделяющийся с летучими в составе соединений.

Предположим, что итоговая газофазная реакция взаимодействия «летучего» азота с кислородом воздуха имеет первый порядок как по азоту, так и по кислороду. Считая, что скорость образования NO_x ограничена только скоростью поступления «летучего» азота в кипящий слой, то есть скоростью выхода летучих, а сама реакция окисления протекает достаточно быстро, запишем выражение для расчета константы равновесия этой реакции:

$$k_N^0 = \frac{C_{NO_x}}{(C_{N^{vol}} \cdot C_{O_2})}. \quad (8)$$

В связи с одинаковым характером образования NO_x и CO_2 с течением времени (рис. 3б), будем считать, что «летучий» азот высвобождается из частицы по мере горения пропорционально уменьшению ее плотности, изменение которой в период выхода летучих рассчитывается в соответствии с выражением [8]

$$\rho_p^* = \rho_s \cdot \left[\frac{V^{daf}}{100} \cdot N(\tau) + \left(1 - \frac{V^{daf}}{100} \right) \right] \cdot \frac{100 - W^r - A^r}{100} + \rho_s \cdot \frac{A^r}{100} \quad (9)$$

Доля выделившихся летучих $N^*(\tau)$ в выражении (9) при отсутствии CO в дымовых газах приближенно выражается отношением количества CO_2 , образовавшегося за время τ , к количеству CO_2 , образовавшегося за полное время τ_L :

$$N^*(\tau) = \frac{\int_0^{\tau} C_{CO_2} d\tau}{\int_0^{\tau_L} C_{CO_2} d\tau}. \quad (10)$$

По мере уменьшения плотности в процессе горения частицы уменьшается и количество азота, остающегося в ней, с учетом доли азота φ_N , выходящего с летучими:

$$N_p = \frac{N^r}{100} \cdot \rho_0 \cdot \left(1 - \frac{\varphi_N \cdot N^*(\tau)}{100} \right) \cdot V_p, \quad (11)$$

здесь V_p – объем частиц в навеске, m^3 .

Следовательно, количество азота, вышедшего к моменту времени τ из частицы в виде летучих соединений, запишется в виде:

$$N_v = \frac{N^r \cdot \varphi_N}{10000} \cdot \rho_0 \cdot N^*(\tau) \cdot V_p. \quad (12)$$

Концентрация «летучего» азота, соответственно, может быть рассчитана по следующему выражению:

$$C_{N^{vol}} = \frac{dN_v}{G \cdot d\tau} \cdot \frac{N^r \cdot \varphi_N \cdot \rho_0}{10000 \cdot G} \cdot V_p, \quad (13)$$

или, учитывая, что $m_0 = \rho_0 \cdot V_p$,

$$\frac{dN^*(\tau)}{d\psi} \cdot \frac{N^r \cdot j_N \cdot m_0}{10000 \cdot G} \quad (14)$$

Дифференцируя по времени выражение (10), получим:

$$\frac{dN^*(\tau)}{d\tau} \frac{C_{CO_2}(\tau)}{\int_0^{\tau} C_{CO_2} d\tau} \quad (15)$$

Значения k_N^0 (8) можно рассчитать по (10-15) при известных из эксперимента величинах концентраций CO_2 и NO_x в зависимости от температуры слоя в каждый момент времени. В результате обработки экспериментальных данных установлено, что на стадии горения летучих наблюдается зависимость константы равновесия k_N^0 итоговой реакции образования оксидов азота от температуры слоя (рис. 3 б) вида:

$$k_N^0 = k_{NV}^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{NV}}{R \cdot T_b}\right) \quad (16)$$

Коэффициенты k_{NV}^0 и E_{NV} , рассчитанные с помощью аппроксимации экспериментальных точек методом наименьших квадратов, приведены в (табл. 2).

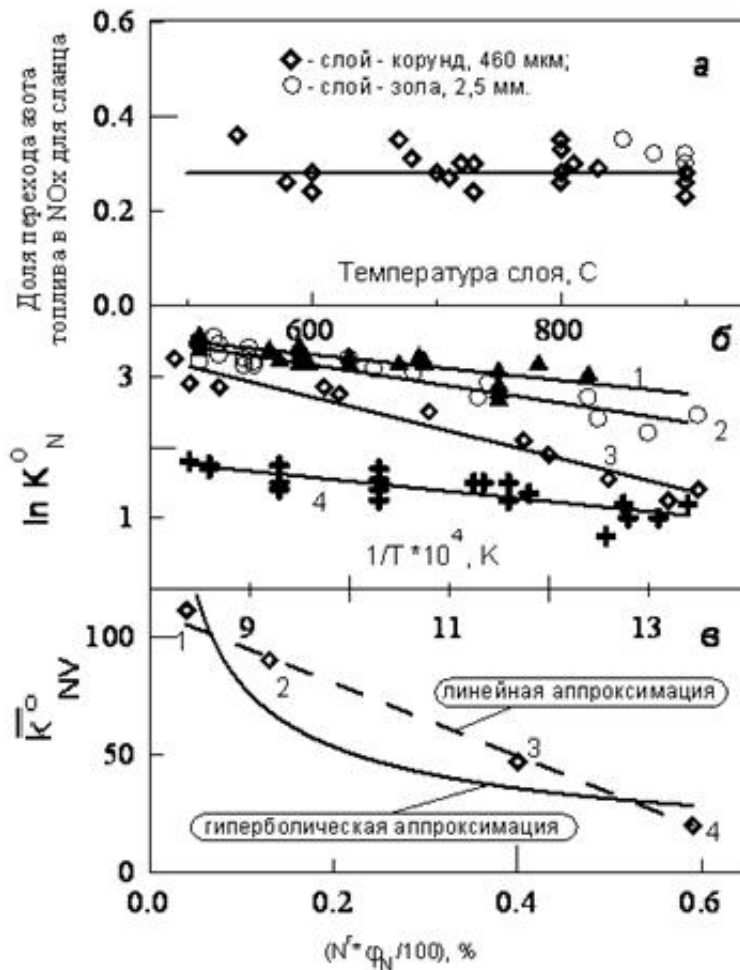


Рис. 3. Параметры, характеризующие образование оксидов азота при горении летучих: 1 – эстонский сланец; 2 – подмосковный уголь; 3 – березовский уголь; 4 – волжский сланец

Заметим, что энергии активации E_{NV} для эстонского и волжского сланцев достаточно близки. Среднее значение $\overline{E_{NV}}$ энергии активации для сланцев равно 12089 Дж/моль. С целью выявления факторов, влияющих на константу равнове-

Таблица 2. Значения коэффициентов в (16)

Коэффициент	Уголь			
	Подмосковный	Березовский	Сланец эстонский	Сланец волжский
$k_{NV}^0, \text{ м}^3/\text{кг}$	168	523	101	21,6
$E_{NV}, \text{ Дж/моль}$	16870	30300	11515	12662
$N^r \cdot \varphi_N / 100, \%$	0,162	0,4	0,045	0,595
$\overline{k_{NV}^0}, \text{ м}^3/\text{кг}$	90	47	110	20

сия, путем усреднения экспериментальных значений k_{NV}^0 , при среднем значении энергии активации $\overline{E_{NV}}$ были получены новые значения множителя $\overline{k_{NV}^0}$, также занесенные в (табл. 2), для каждого из рассматриваемых топлив. В процессе обработки выяснилось, что имеется связь между приведенными значениями предэкспоненциального множителя $\overline{k_{NV}^0}$ и долей азота топлива (в рабочем состоянии), выходящей с летучими ($N^r \cdot \varphi_N / 100$). Эта зависимость в рассматриваемом диапазоне содержания азота в топливе неплохо аппроксимируется прямой линией (рис. 3б), но для топлив с значительным разбросом величины N^r с физической точки зрения логичнее аппроксимировать экспериментальные значения $\overline{k_{NV}^0}$ гиперболической функцией вида:

$$\overline{k_{NV}^0} = 0,94 \left(N^r \frac{\varphi_N}{10000} \right)^{-0.667}, \quad (17)$$

где комплекс $\left(N^r \frac{\varphi_N}{10000} \right)$ – безразмерная величина.

Выводы

1. Топливные оксиды азота при сжигании твердых топлив в кипящем слое образуются как при горении летучих веществ, так и при горении коксового остатка. При чем концентрация образовавшихся оксидов NO и CO_2 пропорциональны друг другу

2. На поверхности частиц коксового остатка протекают параллельные реакции окисления углерода и азота. Количество образовавшихся оксидов азота пропорционально содержанию азота в коксовом остатке и концентрации кислорода на поверхности частицы, устанавливающейся в реакции окисления углерода.

3. Значения энергии активации эффективной реакции окисления азота коксового остатка оказалось практически одинаковой для всех углей, а величина предэкспоненциального множителя пропорциональна содержанию азота в коксовом остатке.

4. Определена зависимость константы равновесия итоговой реакции образования оксидов азота при горении летучих веществ в кипящем слое от температуры слоя.

Литература

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

2. Предводителев А.С., Хитрин Л.Н., Цуханова О.А. и др. Горение углерода. М.Л.: 1949.

3. Баскаков А.П., Филипповский Н.Ф., Мунц В.А., Ашихмин А.А. Расчет температуры частиц, горящих в кипящем слое инертного материала. // ИФЖ, 1987, том.52, с.788-793.

4. De Soete G. 23rd Symp. Int. on Combustion, Combustion Institute, 1990, pp.1257-1264.

5. Fenimore C.P. Formation of nitric oxides from fuel nitrogen in ethylene flames. - Combustion and Flames, 1972, v.19, №2, p.289-296.

6. Johnsson J.E., Amand L.E., Leckner B. Modelling of NO_x Formation in a Circulating Fluidized Boilers. III (int.) Conf. on CFB, oct. (15-18), 1990, Nagoya, Japan.

7. Росляков П.В. Расчет образования топливных оксидов азота при сжигании азотсодержащих топлив.// Теплоэнергетика, 1986, №1, с.37-41.

8. Мунц В.А, Павлюк Е.Ю., Крюков М.В., Савкин А.В. Горение летучих при сжигании твёрдых топлив в кипящем слое. Электрические станции, 2012, №3, с.16-22