

Рисунок 1

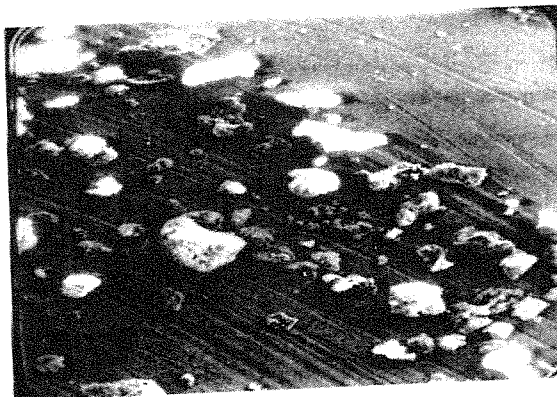


Рисунок 2

Таким образом, анализ продуктов сгорания рентгенофазовым методом позволяет с высокой точностью проводить идентификацию продуктов сгорания твердых топлив, даже если количество минеральных добавок в топливе менее 1%.

Метод позволил показать, что при горении твердых топлив сложного состава с минеральными добавками окислы металлов могут восстанавливаться до чистого состояния. Этот результат представляет интерес как с точки зрения кинетики горения, так и в практическом приложении использования топлив в технических устройствах, связанных с горением и газовой динамикой высокотемпературных газов.

УДК 662.87.001.57

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ ГОРЕНИИ УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ В ТОПКАХ

Н.В. Иванова, А.В. Старченко

Томский политехнический университет, г. Томск,

E-mail: aleks@ped.tpu.ru

Введение

Разработка новых перспективных методов снижения образования оксидов азота в топочных процессах и апробация уже известных невозможна без привлечения детальной информации о химических превращениях в камерах сгорания, сжигающих пылевидное топливо. Такую информацию могут предоставить активно разрабатываемые в последнее время методы математического моделирования.

К настоящему времени предложено несколько достаточно подробных кинетических моделей для расчета генерации оксидов азота при сжигании органических топлив. Однако вследствие большой размерности и ярко выраженной жесткости получаемой системы уравнений такие модели реализуются, как правило, только в рамках одномерной схемы расчета. Подробные кинетические модели в рамках двумерной или

трехмерной схемы расчета турбулентного течения в реальных камерах сгорания вследствие существенных вычислительных трудностей широкого распространения не получили. Поэтому значительный интерес представляют упрощенные кинетические модели образования NO, основанные на глобальных (обобщенных) химических реакциях.

Цель работы

Разработка эффективной вычислительной модели для предсказания образования вредных примесей в топках котлоагрегатов.

В данной работе математическое моделирование образования окислов азота при горении пылевидного азотосодержащего топлива в топках промышленных котлоагрегатов проводится на базе разработанной Митчеллом и Тэрбеллом [1] кинетической модели образования NO, а также с использованием модели разработанной Гусевым, Зайчиком и Кудрявцевым [2].

В модели Митчелла и Тэрбелла наиболее важные суммарные химические реакции, которые участвуют в образовании NO_x при сжигании угля, показаны в таблице 1. Они учитывают пиролиз угля, гомогенное горение углеводорода, гетерогенное горение кокса, образование топливных и термических NO_x. Следуя схеме, изображенной в таблице 1, процесс образования оксидов азота можно представить следующим образом: при быстром нагреве частицы угля происходит ее термическое разложение (пиролиз), в результате которого имеет место выход летучих компонентов угля, в том числе углеводородов и азота топлива. При этом часть связанного азота топлива (до 70-80%) практически мгновенно (реакция 1) переходит в газовую фазу в виде цианидов. Затем происходит газовое горение углеводородных компонентов летучих и гетерогенное догорание коксового остатка. Остальной азот (20-30%), равномерно распределенный по частице кокса, окисляется прямо в NO со скоростью, пропорциональной скорости догорания коксового остатка (реакция 2). Цианиды, образовавшиеся при выходе летучих, переходят (реакция 3) в амины, которые, реагируя с O₂ (реакция 4) или NO (реакция 5), могут способствовать образованию оксидов азота либо восстановлению N₂ из NO. Кроме того, важным с точки зрения конверсии оксидов азота являются реакции образования HCN в результате взаимодействия с NO (реакция 6) и гетерогенная реакция между NO и частицей кокса (реакция 7).

Для замыкания модели образования оксидов азота достаточно определить значения скоростей химических реакций, ответственных за изменение концентраций таких компонентов, как NH₃, HCN, NO, O₂, кокса, летучих.

В этом случае образование оксидов азота с учетом схемы (таблица 1) описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{HCN}}{dt} &= J_1 - J_3 + \frac{M_{HCN}}{M_{NO}} J_6; & \frac{dC_{NH_3}}{dt} &= -J_4 - J_5 + \frac{M_{NH_3}}{M_{HCN}} J_3; \\ \frac{dC_{NO}}{dt} &= J_2 + \frac{M_{NO}}{M_{NH_3}} J_4 - \frac{M_{NO}}{M_{NH_3}} J_5 + J_8 - J_6 - J_7; \\ \frac{dC_{vol}}{dt} &= \alpha_{vap} J_{vap} - J_{vol}; & \frac{dC_{cox}}{dt} &= -J_{cox}; \\ \frac{dC_{O_2}}{dt} &= -\beta_{vol} J_{vol} - \beta_{cox} J_{cox}; & \frac{dC_{vap}}{dt} &= -J_{vap}, \end{aligned}$$

где C_{NH_3} , C_{HCN} , C_{NO} , C_{O_2} , C_{cox} , C_{vol} , C_{vap} - массовые концентрации соответственно NH₃, HCN, NO, O₂, кокса и летучих веществ;

β_{vol}, β_{cox} - стехиометрические коэффициенты реакции горения летучих и кокса;
 скорость химической реакции образования HCN при термическом разложении
 топлива и выхода летучих

$$J_1 = \frac{M_{HCN}}{M_N} \cdot \frac{N_p}{V_{vol}} \cdot J_{vap};$$

скорость реакции горения кокса

$$J_2 = \frac{M_{NO}}{M_N} \cdot \frac{N_p}{1 - V_{vol}} \cdot J_{cox};$$

скорости химических реакций образования вредных оксидов азота (реакции 3-6, см. рис. 1)

$$J_3 = k_3(T_g) \cdot \frac{M}{M_{O_2}} C_{HCN} C_{O_2}, \quad k_3(T_g) = 1.94 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{39456}{T_g}\right);$$

$$J_4 = \frac{k_4(T_g) C_{NH_3} C_{O_2} M}{M_{O_2} (1 + k_{den}(T_g) C_{O_2} \frac{M}{M_{O_2}})}, \quad k_4(T_g) = 3.48 \cdot 10^{20} \exp\left(-\frac{50327}{T_g}\right),$$

$$k_{den}(T_g) = 6.90 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{21137}{T_g}\right);$$

$$J_5 = k_5(T_g) \frac{M}{M_{NO}} C_{NH_3} C_{NO}, \quad k_5(T_g) = 6.22 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{27678}{T_g}\right);$$

$$J_6 = k_6(T_g) \frac{M M_{HCN}}{M_{NO} M_{vol}} C_{NO} C_{vol}, \quad k_6(T_g) = 10^{14};$$

скорость гетерогенной реакции конверсии оксидов азота в результате их взаимодействия с углеродом

$$J_7 = k_7(T_g) \frac{6 C_{NO}}{D_p}, \quad k_7(T_g) = 1.31 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{17111}{T_p}\right);$$

скорость образования термических оксидов

$$J_8 = 2 K_0(T_g) M_{NO} \left[k_{17}(T_g) \left(\frac{C_{O_2}}{M M_{O_2}}\right)^{0.5} \cdot \frac{C_{N_2}}{M_{N_2}} / \left(1 + \frac{k_{17}(T_g) C_{NO} M_{O_2}}{k_{18}(T_g) C_{O_2} M_{NO}}\right) - \right. \\ \left. - \frac{k_{19}(T_g) k_{20}(T_g)}{k_{18}(T_g) (M_{O_2} / M C_{O_2})^{0.5} (C_{NO} / M_{NO})^2} / \left(1 + \frac{k_{19}(T_g) C_{NO} M_{O_2}}{k_{18}(T_g) C_{O_2} M_{NO}}\right) \right],$$

$$k_0(T_g) = 3600 \exp\left(-\frac{31102}{T_g}\right), \quad k_{17}(T_g) = 7.8 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{37997}{T_g}\right),$$

$$k_{18}(T_g) = 1.4 \cdot 10^6 T_g \exp\left(-\frac{3150}{T_g}\right), \quad k_{19}(T_g) = 1.69 \cdot 10^{10},$$

$$k_{20}(T_g) = 1.4 \cdot 10^6 T_g \exp\left(-\frac{19275}{T_g}\right).$$

Химические реакции образования NO по модели Митчелла-Тэрбелла

Таблица 1

(реакция 1)	N (в летучих) $\rightarrow HCN$
(реакция 2)	N (в коксе) $+ 0,5O_2 \rightarrow NO$
(реакция 3)	$HCN + H_2O + 0,5O_2 \rightarrow NH_3 + CO_2$
(реакция 4)	$NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O + 0,5H_2$
(реакция 5)	$NH_3 + NO \rightarrow N_2 + H_2O + 0,5H_2$
(реакция 6)	$NO + \text{углеводороды} \rightarrow HCN + H_2O$
(реакция 7)	C (кокс) $+ 2NO \rightarrow CO_2 + N_2$
(реакция 8)	$N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$
(реакция 9)	$H_2 + 0,5O_2 = H_2O$.

В модели Гусева, Зайчика и Кудрявцева предполагается, что все топливные оксиды азота образуются из азота, перешедшего вместе с летучими в газовую фазу, а ролью связанного азота в коксовом остатке пренебрегают. Образование топливных NO рассчитывается в предположении, что во время выхода и горения летучих происходит разложение азотосодержащих компонентов топлива до активного атомарного азота N или цианида водорода HCN. Далее считается, что процесс протекает по двум ветвям: окисление азота до оксида азота N(HCN)+O₂-NO и образование молекулярного азота вследствие рекомбинации атомарного азота 2N- N₂ или в результате восстановления окиси азота N(HCN)+O₂-N₂.

Расчетная схема генерации оксидов азота, основанная на упрощенных брутто-реакциях, выглядит следующим образом:

$$\frac{dC_{N_t}}{dt} = \left\{ \frac{1}{2} + \frac{\arctg(22.2V^p - 4.7)}{\pi} \right\} 1500 \exp\left(-\frac{4500}{T_p}\right) (C_{N_0} - C_{N_t}) \quad (1)$$

$$\frac{dC_{N_2}}{dt} = 0.53 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{1000}{T_g}\right) \frac{C_N}{T_g} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = 0.175 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{3000}{T_g}\right) C_N \left(\frac{r_{O_2}}{T_g}\right)^2 + 7.75 \exp\left(-\frac{67790}{T_g}\right) \cdot 0.79 \left(\frac{r_{O_2}}{T_g}\right)^{1/2} \quad (3)$$

$$C_N = C_{N_t} - C_{N_2} - \frac{M_N}{M_{NO}} C_{NO}, \quad C_{N_0} = \frac{1}{L \cdot \alpha_t} \cdot \gamma \cdot N^p;$$

$$\gamma = \frac{0.4861 \cdot V^p + 3545 \cdot \exp\left(-\frac{10308}{T_g}\right)}{1 + 3545 \cdot \exp\left(-\frac{10308}{T_g}\right)},$$

где C_N, C_{N_2}, C_{NO} - массовые концентрации в газовой фазе топливных азотосодержащих веществ в виде атомарного (обобщенное название для NH₃, HCN), молекулярного и оксида азота;

C_{N_t}, C_{NO} - полные текущая и конечная массовые концентрации выходящих из топлива азотосодержащих веществ;

r_{O_2} - объемная концентрация кислорода;

V^p - содержание летучих в топливе;

T_g, T_p - температуры газа и частиц топлива.

Уравнение (1) описывает динамику выхода азотосодержащих соединений из топлива в газовую фазу, уравнения (2), (3) описывают динамику генерации топливных N_2 и NO .

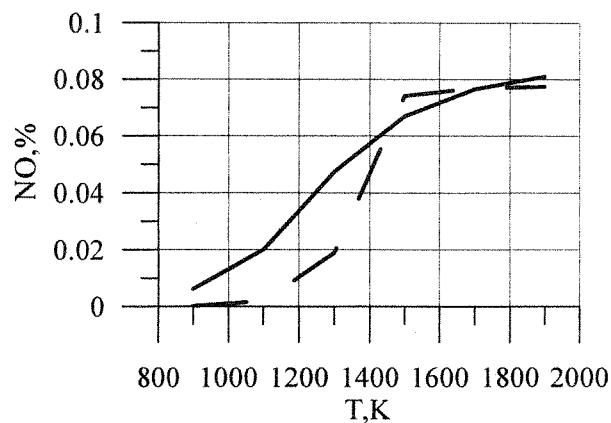
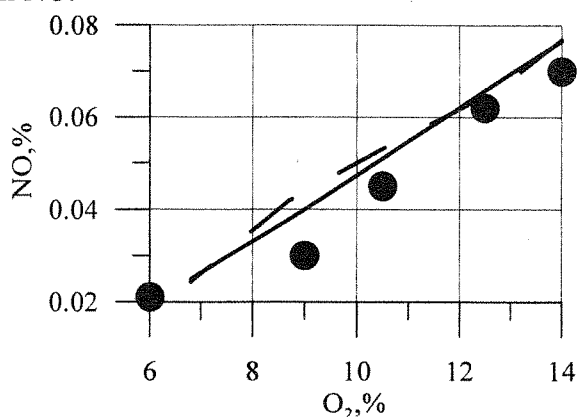


Рис. 1. Зависимость концентрации образовавшихся NO от концентрации молекулярного кислорода. Сплошная кривая – модель [2], штриховая – модель Митчелла-Тэрбелла, значки – измерения [3].

Рис.2. Зависимость генерации NO от температуры при сжигании кузнецкого угля. Обозначения такие же, как и на рис.1.

На рис. 1 показана расчетная кривая и опытные точки [3] для зависимости концентрации оксидов азота от концентрации молекулярного кислорода в потоке кузнецкого угля 2СС. Видно, что уменьшение концентрации кислорода приводит к резкому снижению образования и уменьшению конечного выхода NO .

Совместный анализ рис.1 и 2 показывает, что основное образование оксидов азота происходит при выходе летучих из угля. При очень низких температурах (менее 900К) летучие не воспламеняются, и топливные оксиды азота почти не образуются.

Таким образом, проведенное сравнение показывает, что представленные кинетические модели могут быть использованы для описания образования оксидов азота при сжигании пылевидного топлива. Модель Митчелла и Тэрбелла дает наиболее полную информацию о процессе образования NO .

Литература:

1. Старченко А.В. Математическое моделирование образования оксидов азота при горении пылеугольного топлива // Физика горения и взрыва, 1998, Т.4, №6.
2. Гусев И.Н., Зайчик Л.И., Кудрявцев Н.Ю. Моделирование образования оксидов азота при сжигании твердого топлива в топочных камерах // Теплоэнергетика, 1993, №1
3. Титов С.П., Бабий В.И., Барбараш В.М. Исследование образования NO_x при горении пыли каменных углей // Теплоэнергетика, 1980, №3.