УДК 544.452.42:544.722.3:662.61

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА И ОБРАЗОВАНИЯ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ ПРИ СЖИГАНИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА С ВОЗДУХОМ, УВЛАЖНЕННЫМ В ЦИКЛЕ МАЙСОЦЕНКО

Сорока Б.С., Згурский В.А.

Институт газа НАНУ, Киев, Украина

АННОТАЦИЯ

С использованием методов равновесной термодинамики и CFD –моделирования проведены систематические исследования энергетических и экологических характеристик процесса сжигания подготовленной смеси природного газа (метана) с увлажненным воздухом-окислителем.

Установлена возможность значительного улучшения экологических характеристик горения, определяемых образованием NO и CO в факеле и оцениваемых выходными концентрациями $[NO]_{ex}$ и $[CO]_{ex}$ на срезе камеры сгорания, при увлажнении воздуха. Удельные выбросы на единицу полезной энергии рассчитываются с учетом КПД по термодинамическим или кинетическим данным.

Увеличение абсолютного влагосодержания воздуха, сопутствующее даже незначительному его подогреву, в условиях поддержания относительной влажности (вплоть до насыщения) приводит к опережающему подогрев воздействию влагосодержания воздуха d_a и снижению выходной концентрации $[NO]_{ex}$, а также $[CO]_{ex}$. Улучшение экологических характеристик продуктов сгорания с насыщенным воздухом при T_a = 325 K по сравнению с использованием сухого воздуха горения обеспечивается 18 – кратным сокращением $[NO]_{ex}$ и 2.13 – кратным – $[CO]_{ex}$.

ВВЕДЕНИЕ

Растущий интерес к технологиям сжигания топлив при подаче увлажненного окислителя: от использования психрометрического эффекта в цикле Майсоценко (M-cycle) [1] до утилизации теплоты в системе “паровой насос” (“vapor pump”) [2] – обусловлен возможностью соответствующего повышения КПД энергоустановок. Это объясняется значительным увеличением полной энтальпии увлажненного газа (воздуха, продуктов сгорания) по сравнению с сухим – при фиксированной температуре, а также возможностью использования конденсации продуктов сгорания в котлоагрегатах с целью реализации высшей теплоты сгорания топлива [3].

Другим важным достоинством сжигания увлажненной горючей смеси являются экологические преимущества, обусловленные существенным снижением выхода оксидов азота NO (NO_x) и определенным сокращением образования оксида углерода CO.

Термодинамический прогноз предполагает сокращение $[CO]_{eq}$ при увлажнении воздуха горения в связи со снижением температуры горения при этом и со смещением равновесия CO – CO_2 в сторону CO_2 при понижении температуры. Кроме того, сокращение выбросов CO происходит в связи с уменьшением доли C – содержащих компонент при вводе H_2O в систему. Вместе с тем доокисление CO до CO_2 при пониженных температурах замедляется, вследствие чего только строгий учет кинетики и времен пребывания может обеспечить оценку результирующего эффекта воздействия на выходные концентрации $[CO]_{ex}$.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ВВОДА H_2O НА ОБРАЗОВАНИЕ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ГОРЕНИИ

В нашей работе [4] впервые была предложена методика термодинамической оценки влияния увлажнения воздуха горения на образование оксидов азота при горении, обусловленного ростом влагосодержания при насыщении паром воздуха с ростом его температуры T_a. В

© Сорока Б.С., Згурский В.А.

основу соответствующей концепции положен учет связи термодинамически равновесной концентрации $[NO]_{eq}$ в продуктах сгорания с концентрацией и температурой исходных реагентов. Для ее математической формулировки привлечена гипотеза автора о пропорциональном изменении действительных концентраций [NO] изменению равновесных значений $[NO]_{eq}$

$$[NO] / [NO]_0 \approx [NO]_{eq} / [NO]_{eq,0} \quad (1)$$

где индекс “0” относится к базовым условиям сравнения, при сухом воздухе горения.

Сравнение описанного подхода с экспериментальными данными показало удовлетворительное качественное и, в определенной мере – количественное соответствие.

Опытные данные, приведенные в работе [4] с которой сравниваются результаты описанных термодинамических расчетов, свидетельствуют о более существенном подавлении фактического выхода NO_x по мере увлажнения воздуха горения по сравнению с трендом изменения термодинамически равновесных концентраций. Соответствующие оценки требуют учета процессов переноса и горения, что будет представлено ниже.

Важнейшей характеристикой процесса горения любой топливоокислительной смеси является теоретическая (адиабатная) температура горения T_T. Значение T_T при вводе H_2O и увлажнении исходной горючей смеси однозначно соответствует абсолютному влагосодержанию d_a воздуха-окислителя и его температуре T_a. С ростом T_a до температуры насыщения $T_{a,d}$ соответствующей d_a имеет место резкое возрастание T_T, а затем при $T_a > T_{a,d}(d_a)$ наблюдается монотонное, близкое к линейному повышение T_T.

Особенностью процессов с увлажненным воздухом является способность передачи и срабатывания значительных тепловых потоков теплоносителя при минимальных перепадах и градиентах температуры [5].

Отличительной особенностью М-цикла является эффективный нагрев и увлажнение до насыщения рабочего (вторичного) потока воздуха при интенсивном косвенном теплоотборе от первичного «продуктового» воздушного потока, который может быть охлажден до собственной точки росы вместо более высокой «температуры мокрого термометра».

На рис.1 представлены зависимости T_T от T_a для следующих d_a, кг H_2O/кг сухого воздуха, и соответствующих влагосодержанию температурах $T_{a,d}$, К (представлены далее в скобках): d_a = 0 (сухой воздух) – кривая 1; 0.065 (281) – кривая 2; 0.065 (318) – кривая 3; 0.152 (333) – кривая 4; 0.28 (343) – кривая 5; 0.55 (353) кривая 6.

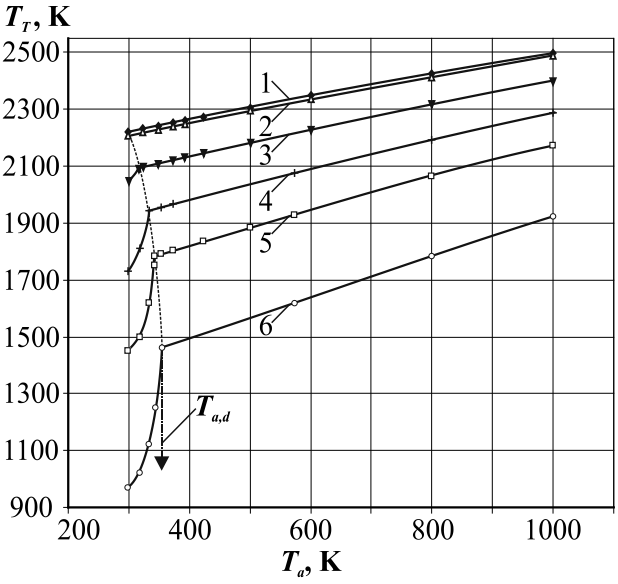

Рис.1 Зависимость теоретической температуры горения T_T при сжигании стехиометрической смеси метана от температуры воздуха T_a, K, при его увлажнении.

Приведенные данные свидетельствуют о понижении температуры горения T_T на сотни K при увлажнении воздуха-окислителя, что преимущественно и объясняет снижение образования NO и CO при их оценке через равновесные концентрации $[NO]_{eq,T}$ и $[CO]_{eq,T}$.

Действительно расчеты показали, что концентрации (объемные или молярные доли) $[NO]_{eq}$ $[CO]_{eq}$ при соответствующих увлажнению теоретических температурах горения T_T существенно меняются в сторону уменьшения по мере увлажнения воздуха: при коэффициенте избытка воздуха λ = 1.15 и влагосодержании d_a = 24.4 г/кг сухого воздуха, соответствующем насыщению при T_a = 300K, T_T снижается с 2090K (сухой воздух) – до 2032K, при d_a = 105.6 г/кг сухого воздуха (325K) – до 1870K. При этом $[NO]_{eq,T}$ соответственно понижается с 0.318% (при сухом воздухе) до 0.265% и 0.152%, $[CO]_{eq,T}$ с 0.141% до 0.088% и 0.020% – при температурах, соответствующих упомянутым увлажнениям.

Наряду с этим в условиях фиксированной температуры T = idem = T_T (сухой воздух окислитель) = 2090K равновесные концентрации

$[NO]_{eq}$ и $[CO]_{eq}$ при обводнении окислителя сокращаются незначительно: изменения находятся в пределах 11.3% (по $[NO]_{eq}$) и 7.1% (по $[CO]_{eq}$). Принимая во внимание увеличение массы и объема потоков продуктов сгорания при этом можно предложить, что общий выход EI_{NO} и EI_{CO} при фиксированной температуре может не только не сократиться, но и повыситься в случае увлажнения.

Изменение общего выброса EI_t компонента $t \equiv NO$, CO при любом изменении исходных параметров процесса может быть представлено в виде произведения

$$\delta(EI)_{NO} = \delta(NO)_{ex} \cdot \dot{V}_{fg}, \quad (2)$$

$$\delta(EI)_{CO} = \delta(CO)_{ex} \cdot \dot{V}_{fg}, \quad (3)$$

где $\delta[NO]_{ex}$, $\delta[CO]_{ex}$ – относительное изменение выходной концентрации $[NO]_{ex}$ и $[CO]_{ex}$ – соответственно на срезе камеры сгорания рассматриваемой системе – при подаче увлажненного воздуха по сравнению с сухим окислителем.

Относительное изменение объемного потока продуктов сгорания при увлажненной метано –воздушной смеси при $\lambda > 1.0$ и пренебрежении вовлечением H_2O в брутто-реакции определяется выражением

$$\delta\dot{V}_{fg} = 1 + \frac{L_{st}\lambda d_a M_a}{M_{H_2O}(1+\lambda L_{st})} = 1 + \frac{17.255 d_a \lambda}{1+9.52\lambda}, \quad (4)$$

где L_{st} – объемное стехиометрическое число; M_a, M_{H_2O} – молекулярные массы воздуха и пара

Например, при $\lambda = 1.15$ и содержании $d_a \approx 0.105$ кг H_2O/кг сухого воздуха, близком к состоянию насыщения при $T_a = 325K$, увеличение потока продуктов сгорания $\dot{V}_{fg} \approx 1.19$.

РАСЧЕТНЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗОВАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ С УЧЕТОМ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА И ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Для выявления закономерностей образования токсичных выбросов: NO и CO – при сжигании подготовленной смеси природного газа (метана) с воздухом выполнен расчетно-теоретический анализ с привлечением методов CFD моделирования [6]. Исследования проведены при заданных расходе смеси $\dot{m}_0 = 2.436 \cdot 10^{-2}$ кг/с, тепловой мощности

$Q_f = 58.6$ кВт, коэффициенте избытка воздуха $\lambda = 1.15$ в цилиндрической камере сгорания КС со стенками, имеющими заданную и неизменную температуру $T_w = const = 1200K$, то есть при граничных условиях 1-го рода. При этом теплоотдача конвекцией и излучением к стенке со стороны движущегося горящего потока определяется формированием полей скорости, температуры и концентраций.

Единственными варьируемыми параметрами при расчетах являются температура T_a и абсолютное влагосодержание воздуха-окислителя d_a: $T_a = 300K$ и 325K, d_a изменялось от 0 (сухой воздух) до значения $d_{a,sat}$, соответствующего насыщению при указанных температурах: 24.4 и 105.6 г/кг сухого воздуха – соответственно.

Основное внимание уделено экологическим характеристикам КС и теплоотдаче к стенкам камеры Q_w. Величина воспринятого теплового потока при описанных условиях служит мерой энергетической эффективности КС, определяющей ее КПД:

$$\eta_f = Q_w/Q_f \quad (5)$$

Результаты CFD моделирования представлены на рис. 2.

Установлено монотонное сокращение выбросов оксидов азота NO и углерода CO по мере роста d_a. При $T_a = 300K$ в располагаемых пределах влагосодержания воздуха горения $d_a \in \{0; d_{a,sat}\}$ [NO] сокращается в 1.86 раза – от 35.2 ppm до 18.9 ppm. При 325K эти возможности резко увеличиваются: снижение [NO] более чем на порядок (от 39.3 ppm до 3.8 ppm) наблюдается уже при $d_a = 82.65$ г/кг сухого воздуха, что соответствует относительной влажности воздуха 81% (рис.2,а).

Известно, что подогрев воздуха горения является важнейшим фактором экспоненциального роста [NO] [7] , однако слабое изменение T_a (от 300 до 325K) влияет незначительно на рост NO (NO_x) в условиях сухого воздуха горения или при d_a = idem (рис.2, а).

Вместе с тем изменения подогрева воздуха всего на 25K достаточно, чтобы резко сократить образование NO за счет возможности сопутствующего серьезного повышения влагосодержания до уровня насыщения $d_{a,sat}$, отвечающего T_a. Указанное увеличение T_a (25K) соответствует росту $d_{a,sat}$ более, чем в 4 раза. Естественно, что это приводит к росту доли H_2O в смеси исходных реагентов горения, снижению концентрации горючих и окислительных компонент в исходной смеси и росту содержания балласта. Следствием является понижение температуры горения, изменение

кинетики горения и образования токсичных NO и CO.

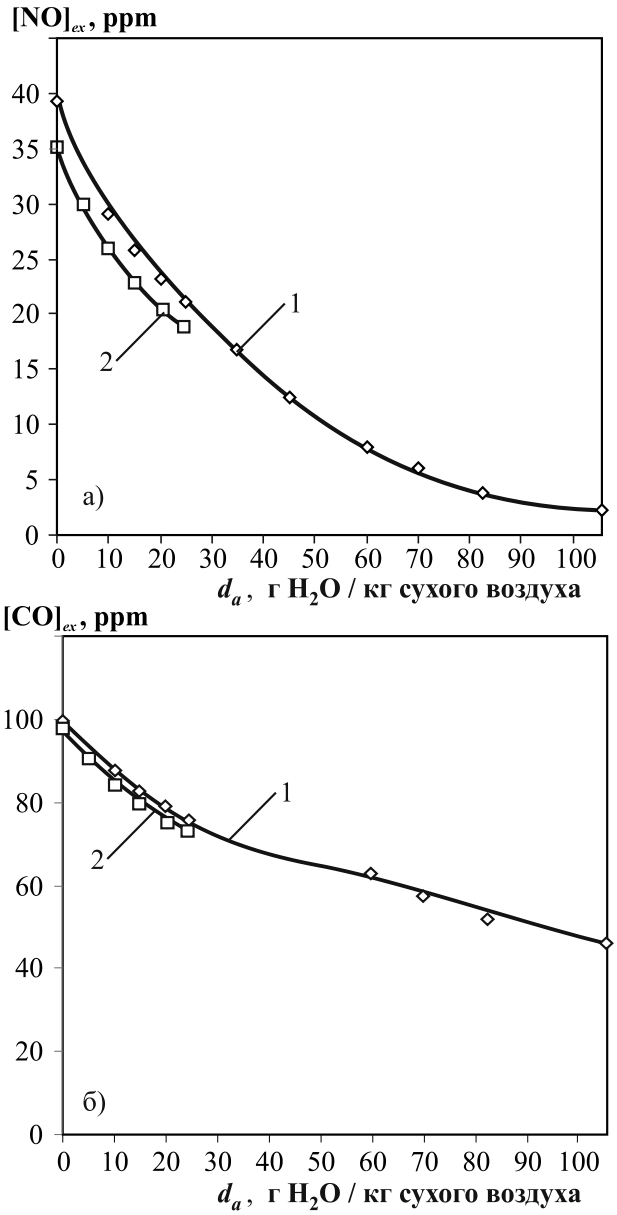

Рис.2 Зависимости [NO] (а) и [CO] (б) на выходе из камеры сгорания от влагосодержания воздуха d_a. T_w = 1200K. T_a: 1 – 325K, 2 – 300K.

Как следует из рис.3, увлажнение воздуха горения сопровождается понижением воспринятого стенками КС теплового потока Q_w и КПД камеры η_f. Этот результат обусловлен понижением температур увлажненных продуктов сгорания в объеме и по оси КС (рис.4, 5).

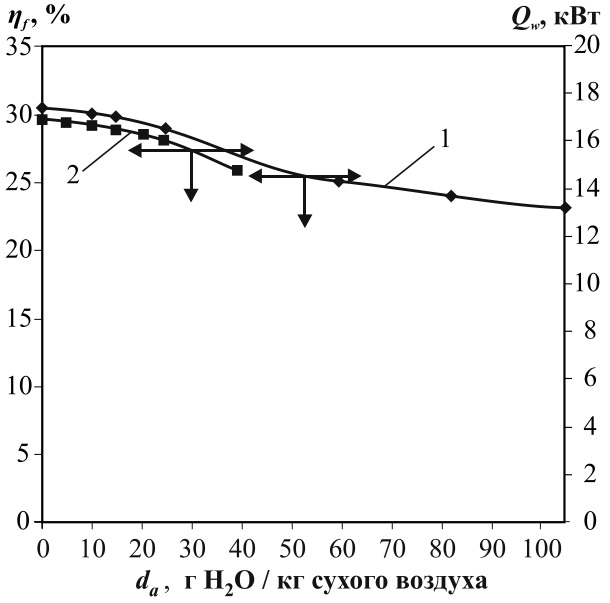

Рис.3 Изменение КПД η_f, % и воспринятого теплового потока стенками камеры сгорания Q_w, кВт, в зависимости от влагосодержания воздуха горения. d_a = 105.6 г/кг сух. воздуха T_w = 1200K. T_a, K: 1 – 325K, 2 – 300K.

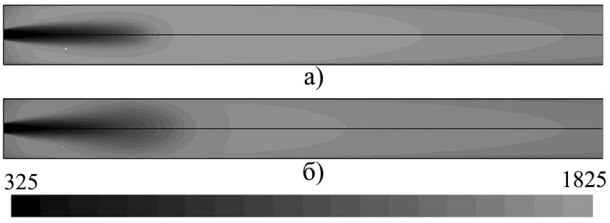

Рис.4 Поля температур продуктов сгорания, K, в КС при сжигании метана с сухим воздухом (а) и насыщенным воздухом (d_a = 105.6 г/кг сухого воздуха) (б). T_w = 1200K, T_a = 325K.

Гидроксил OH (рис.6) является важнейшим окислительным компонентом образования NO [8], о чем свидетельствует существенная концентрация $[OH]_{max}$ в объеме КС, превышающая $[O]_{max}$ в 2–3 раза. Эта локальная концентрация [OH] более, чем на порядок превышает $[OH]_{ex}$ и на 1–2 и более порядков превосходит уровень [NO]. Что касается радикала HO_2, то его максимальная концентрация на 2 порядка ниже концентрации $[OH]_{max}$, а $[HO_2]_{ex}$ отличается от

$[OH]_{ex}$ в меньшую сторону еще существеннее (на 3 и более порядков). Поэтому трудно принять в качестве доказанных фактов суждения [9] о роли HO_2 в преобразовании NO. Вместе с тем можно согласиться с сомнениями работы [8] относительно достоверности расчетных моделей образования и роли HO_2 в протекании реакций в пламени.

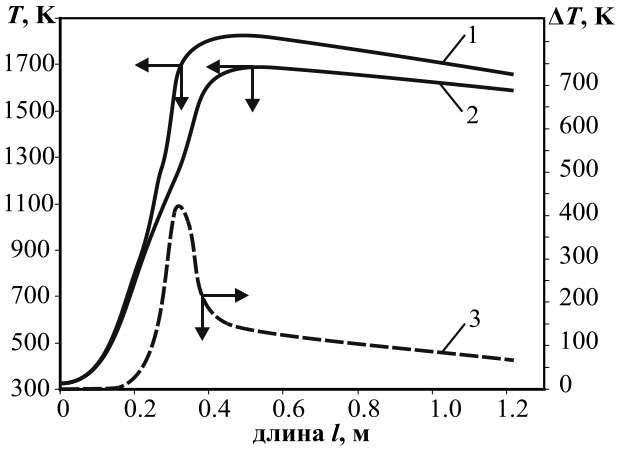

Рис.5 Распределение температур продуктов сгорания по оси КС в зависимости от удаления текущего сечения от начального сечения КС. 1 – сухой воздух горения, 2 – насыщенный влажный воздух, 3 – разница локальных температур ΔT для условий сжигания 1 и 2. T_a = 325K.

При этом в соответствии с данными [10] в случае обедненных смесей относительное сокращение $[NO_x]$ при увлажнении тем более существенное, чем состав горючей смеси ближе к стехиометрическому.

Наши расчеты [6] подтверждают данные [10] о существенном возрастании [NO] по мере приближения к $\lambda \to 1.0$: при незначительном понижении λ от 1.15 до 1.05 в случае сухого воздуха-окислителя $[NO]_{ex}$ возрастает в 17 раза. При этом небольшая добавка пара (d_a = 20.4г/кг сухого воздуха) эту тенденцию сохраняет, меняя лишь концентрации [NO] величина $[NO]_{ex}$ при увлажнении составляет до 20.4 ppm (λ =1.15) и 37.3 ppm (λ =1.05) – соответственно.

Вместе с тем утверждения [10] о достижении [CO] термодинамически равновесного уровня и слабом влиянии увлажнения на [CO] (за исключением отдельных режимов) нашими исследованиями [6] не подтверждаются.

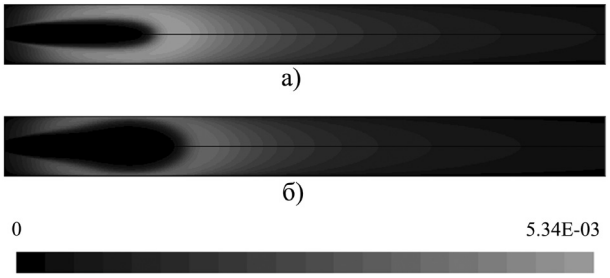

Рис.6 Распределения концентраций [OH], молярные доли, в объеме КС при сжигании метано-воздушной смеси. Воздух: сухой (а), насыщенный d_a = 105.6 г/кг сух. воздуха (б). T_a = 325K.

Комплексный энергоэкологический показатель – удельный выход токсичных веществ C_t представляет массу компонента t, где t ≡ NO; CO на единицу теплоты, полезно использованной в процессе (агрегате). Показатель C_t является в равной степени пригодным для использования термодинамически равновесных, рассчитанных по результатам CFD моделирования или найденных опытным путем концентраций вещества t в качестве базовой характеристики.

Этот показатель рассчитывается по предложенной нами зависимости [11]:

$$C_t = \frac{10^{-2} \cdot D_t \cdot M_t}{\left(I_{g,T} - I_{g,ex}\right) \cdot M_{g,T}} \qquad (6)$$

где D_t – объемная (молярная) доля компонента t, %, M_t – молярная масса компонента t, $I_{g,T}$, $I_{g,ex}$ – удельная полная энтальпия продуктов сгорания при T_T и T_{ex} на срезе КС – соответственно.

Универсальный показатель C_t позволяет сравнивать различные режимы и условия сжигания, а также виды топлива с энергоэкологических позиций:

$$C_{NO} \sim [NO]\ \eta_f^{-1};\ C_{CO} \sim [CO]\ \eta_f^{-1}. \qquad (7)$$

Поскольку [NO] резко понижается с увеличением влагосодержания (рис.2), а КПД η_f уменьшается с ростом d_a в существенно меньшей степени (рис.3), очевидно, что

$$\frac{\partial C_{NO}}{\partial d_a} < 0$$

при любом увлажнении воздуха-окислителя, обусловленном ростом относительной влажности при t_a = const.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематически проанализировано влияние увлажнения воздуха горения на экологические (образование токсичных оксидов азота NO и углерода CO) и энергетические (теплоотдача и КПД камеры сгорания КС) характеристики процесса горения. Исследования проводились на основе положений равновесной термодинамики, а также с использованием метода CFD моделирования сжигания подготовленной смеси природного газа (метана) с воздухом в цилиндрической камере сгорания с горячими (1200K) стенками.

При исследованиях метана с увлажненным окислителем варьировалось абсолютное влагосодержание воздуха d_a, определяемое степенью насыщения воздуха паром при заданной температуре T_a воздуха горения для условий T_a = 300 и 325K.

Увлажнение воздуха горения до состояния насыщения при T_a = 300K обеспечивает снижение $[NO]_{ex}$ в 1.86 раза, а $[CO]_{ex}$ в 1.3 раза по сравнению с использованием сухого воздуха-окислителя. Несмотря на увеличение выбросов NO (NO_x) с подогревом воздуха, этот известный факт в большей степени относится к сухому воздуху горения. Повышение температуры влажного воздуха с 300K до 325K существенно меняет кинетику процесса горения и образования токсичных веществ.

Увеличение абсолютного влагосодержания воздуха, сопутствующее даже незначительному его подогреву, в условиях поддержания относительной влажности (вплоть до насыщения) приводит к опережающему подогрев воздействию влагосодержания воздуха d_a и снижению выходной концентрации $[NO]_{ex}$, а также $[CO]_{ex}$. При T_a = 325K обеспечивается улучшение экологических характеристик продуктов сгорания с насыщенным воздухом, достигающее 18 – кратного сокращения $[NO]_{ex}$ и 2.13 – кратного – по $[CO]_{ex}$. Даже при d_a = 82.65 г/кг сухого воздуха, что соответствует 81 % влажности при 325K, можно обеспечить снижение $[NO]_{ex}$ более, чем на порядок, а переход от состояния насыщения воздуха горения при 300K к таковому при 325K вызывает 8-кратное понижение $[NO]_{ex}$ и 1.5-кратное сокращение $[CO]_{ex}$.

К числу негативных последствий увлажнения воздуха горения относится понижение энергетической эффективности КС, обусловленное снижением полезного (по стенкам КС) тепловосприятия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gillan L. Maisotsenko Cycle for Cooling Processes, // International Journal of Energy for a Clean Environment. (IJECE) – 2008, –Vol. 9, Nu. 1–3. – P. 47 – 64. – Copyright 2010 by Begell House, Inc. Printed August, 5, 2010, (USA).
2. Guillet R. Vapor pump and condensing heater// Gas Wärme Int. –1991. – 40, H.6. – S. 248 –252.
3. Soroka B. et al. A decentralized heat-supply system employing submerged-combustion burners: thermodynamic analysis and way of improvement furnaces // Industrial Heat Engineering. -2001. -Vol. III, №3-4. – P.92-99.
4. Сорока Б.С. Приближенный метод учета влияния состава топливной смеси на образование оксидов азота в процессах горения // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1993, №6. – С.47 – 53. Soroka B.S. Pribligenniy metod ucheta vliyaniya sostava toplivnoy smesi na obrazovanie oksidov azota v procesah goreniya [An approximated method of accounting the effect of the fuel mixture composition and parameters on formation of nitrogen oxides in combustion processes] // Ecotechnologies and Resource saving. – 1993, №6. –P.47 – 53.
5. Guillet R. Wet way combustion: energy efficiency, environmental protection / Elsevier, 2000, Paris. – 137 p.
6. Сорока Б.С., Згурский В.А., Хинкис М. Низкоэмиссионное сжигание подготовленных газо - воздушных смесей в камере с рециркуляцией продуктов сгорания // Настоящий сборник. Soroka B., Zgurskyi V., Khinkis M. Nizkojemissionnoe szhiganie podgotovlennyh gazo - vozdushnyh smesej v kamere s recirkuljaciej produktov sgoranija [Low-emission burning of premixed gas-air mixtures in the chamber by combustion products recirculation] // Present journal's issue.
7. Szewczyk D., Engdahl J., Stachowski A. High Temperature Burners (HTB) as

the result of the connection of HiTAC combustion technology with central recuperative systems Proceedings: 8th International Symposium on High Temperature Air Combustion and Gasification, July5–7, 2010, Poznan, Poland, P. 337 – 345.

8. Боумен К.Т. Кинетика образования и разложения загрязняющих веществ при горении. В книге: Образование и разложение загрязняющих веществ в пламени: Пер. с англ. / Ред. Чигир Н.А. – М.: Машиностроение, 1981.– С. 59 – 83. Boumen K.T. Kinetika obrasovaniya i raslogeniya sagryasnyayuscih vescestv v plameni: Per.s angl./Red.Chigier N.A. [The kinetics of formation and decomposition of pollutants under combustion. In: The formation and decomposition of pollutants in the flame] – M.: Mashinostroenie, 1981. P.59-83.
9. Сигал А.И. Механизм влияния влаги, введенной в дутьевой воздух, на интенсификацию процесса горения углеводородных топлив, образование и разложение токсичных веществ // В материалах международной конференции “Украина – Россия – Сколково”. Единое инновационное пространство, 22 – 23 мая, 2013г, – Киев, Украина. – С.111 – 112. Sigal A.I. Mehanism vliyaniya vlagi, vvedenoy v dutyevoy vozduh, na intensificaziyu prozesa goreniya uglevodorodnih topliv, obrazovanie i raslojenie toksichnih vescestv [Influence of moisture entered in blast air for intensification of the process of combustion of hydrocarbon fuels, formation and decomposition of toxic substances] // In proceedings of conference « “Ukraine – Russia – Skolkovo”: single innovative space. May 22–23, 2013, – Kiev, Ukraine. – P.111 – 112.
10. Hermann F., Klingmann J., Gabrielsson R. Computational and Experimental Investigation of Emissions in a Highly Humidified Premixed Flame //Proceedings of 2003 ASME Turbo Power for Land, Sea & Air. – June 16 – 19, 2003 – Atlanta, Georgia, US. – GT 2003 -38337.
11. Soroka B., Combined power and environmental optimization of fuel–oxidant composition and initial parameters: thermodynamic approach and industrial validation // International Journal of Energy for a Clean Environment. (IJECE) – 2008, –Vol. 9, Nu. 1–3. – P. 65 – 89. – Copyright 2010 by Begell House, Inc. Printed August, 5, 2010.