

УДК.544 +614.8

А.В. Бабури<sup>1</sup>, И.Р. Бегишев<sup>1</sup>, В.В. Нечаев<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>Академия ГПС МЧС России, <sup>2</sup>Московский инженерно-физический институт;  
e-mail: info@academygps.ru)

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ МЕТАНА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ ( $O_2 + N_2 + CO_2$ )

Рассмотрено влияние замены азота воздуха на  $CO_2$  в зоне горения. Проведен термодинамический анализ состава продуктов горения метана в окислительной среде ( $O_2 + N_2 + CO_2$ ), даны рекомендации по оптимизации состава искусственной окислительной среды.

Ключевые слова: термодинамический, анализ, горение, окислительный.

## A.V. Baburin, I.R. Begishev, V.V. Nechaev THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE COMBUSTION PRODUCTS OF METHANE BURNING IN THE OXIDATION MEDIUM ( $O_2 + N_2 + CO_2$ )

The effect of replacing nitrogen in the air of  $CO_2$  in the combustion zone is determined. A thermodynamic analysis of combustion products of methane in oxidation medium ( $O_2 + N_2 + CO_2$ ) produced. Recommendations on optimizing the composition of the synthetic oxidation medium introduced.

Key words: thermodynamic, analysis, combustion, oxidation.

При традиционных способах сжигания различных видов органического топлива в качестве окислителя используется воздух, в котором значительную часть составляет газообразный азот. В результате этого в атмосферу в значительных количествах выбрасываются окислы азота ( $NO_x$ ), а также диоксид углерода ( $CO_2$ ), метан ( $CH_4$ ) и другие углеводороды, водяные пары ( $H_2O$ ). Считается, что наблюдаемое в последнее столетие глобальное потепление вызывается также и выбросами в атмосферу значительных количеств углекислого газа.

Для эффективного улавливания диоксида углерода из продуктов сгорания и дальнейшего его полезного использования промышленное сжигание органических топлив предлагается проводить не в воздухе, а в искусственной окислительной среде, представляющей из себя смесь кислорода с  $CO_2$  [1]. При этом источником  $CO_2$  являются сами продукты горения. Кинетическое сжигание углеводородов в окислительной среде ( $O_2 + CO_2$ ) позволяет довести концентрацию  $CO_2$  в продуктах горения, после конденсации паров воды, до 98-99 % об. В этом случае совсем исключается возможность образования оксидов азота, которые являются сильными ядами и

также оказывают крайне неблагоприятное воздействие на окружающую среду.

Однако, согласно предварительным экономическим оценкам, создание столь чистой окислительной среды, состоящей только из  $O_2$  и  $CO_2$ , может значительно снизить рентабельность теплоэнергетических установок, так как потребует полного (сто процентного) отделения кислорода от азота из их смеси в воздухе. Современные средства производства азота и кислорода, а именно воздухоразделительные установки (ВРУ), могут обеспечить экономическую эффективность производства только при неполном разделении  $O_2$  и  $N_2$ , при этом предельным минимальным значением по содержанию  $N_2$  заявляется 5 % по отношению к  $O_2$ .

То есть, при создании искусственной окислительной среды, состоящей из кислорода и углекислого газа, придется учитывать, что не весь балластный азот будет заменяться на  $CO_2$ , что повлияет на термодинамическое равновесие и приведет к образованию в продуктах горения какого-то количества оксида азота  $NO$ , чего как раз желательно было бы избежать.

Расчет равновесных концентраций проводился с использованием программы [2], в интервале температур 600-2600 К, и базы данных [3], содержащей более 100 соединений между атомами С-О-Н-N. Исходные количества компонентов в газовой смеси задавались парциальными давлениями. Коэффициент избытка воздуха задавался равным единице (стехиометрическое соотношение). Концентрация  $O_2$  в искусственной окислительной среде при этом была принята равной 36 %, так как было экспериментально определено, что основные параметры горения – нормальная скорость распространения пламени и температура горения при этом наиболее близки к параметрам горения в воздухе [4].

Было выяснено, что переход от воздуха к "идеальной" окислительной среде ( $O_2 + CO_2$ ) приводит к тому, что высокая концентрация  $CO_2$  в зоне горения существенно влияет на термодинамическое равновесие  $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$  и сдвигает его в сторону образования  $CO$ . Однако, несмотря на то, что количество образующегося  $CO$  оказывается больше, в пересчете на единицу целевого продукта ( $CO_2$ ), его количество даже уменьшилось (рис. 1).

Причём о содержании оксида углерода в продуктах горения может идти речь лишь при высоких температурах ( $T > 1400$  К). Охлажденные продукты, полученные при сгорании смесей, содержащих избыток окислителя ( $\alpha = 1,02 \div 1,05$  [5]), не содержат сколько-нибудь заметных количеств  $CO$ .

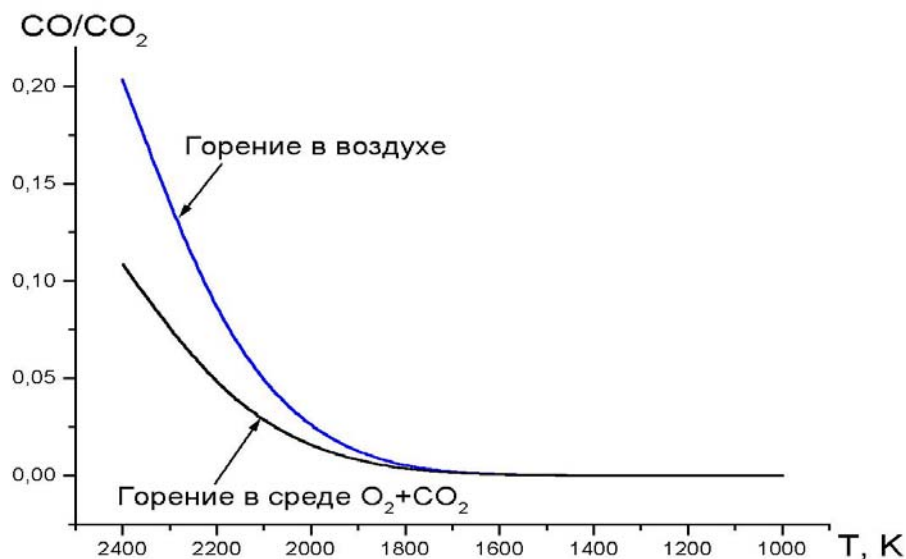


Рис. 1. Сравнительное количество образующегося CO в пересчете на единицу целевого продукта ( $CO_2$ ) при горении метана в окислительной среде воздуха и в среде  $0,36 O_2 + 0,64 CO_2$

Это подтверждают и данные хроматографического анализа. Газовая смесь метана, кислорода и диоксида углерода подавалась на сжигание в металлическую топку с цилиндрической камерой сгорания диаметром  $0,08 м$  и длиной  $0,3 м$ . Для охлаждения топка имела рубашку, через которую прокачивали воду. Для сжигания горючей смеси использовали многоканальную газовую горелку цилиндрической формы, на торцевой поверхности которой имелись 7 отверстий диаметром  $2 мм$ . Анализировался состав газовой смеси на входе и выходе из топки. Пробу, отобранную для анализа, вводили в хроматографическую колонку прибора ЛХМ-8. Колонка длиной  $3 м$  для разделения компонентов газовой пробы была заполнена хромосорбтом-102. Скорость газа-носителя (гелия) в ней поддерживалась  $25 см^3/мин$ . Обработка результатов хроматографического анализа показала, что при сжигании горючей смеси, содержащей  $CH_4 - 15 \%$ ,  $O_2 - 30,6 \%$  и  $CO_2 - 54,4 \%$  (окислительная среда:  $0,36 O_2 + 0,64 CO_2$ ,  $\alpha = 1,02$ ), проба продуктов горения, после конденсации паров воды, содержит  $99,1 \%$   $CO_2$  и  $0,9 \%$   $O_2$ .

Для определения количества образующегося оксида азота при горении метана были проведены расчеты равновесных концентраций продуктов горения в среде, состоящей из кислорода, азота, и диоксида углерода. Содержание кислорода в окислительной среде задавалось постоянным, равным  $36 \%$  по отношению к  $(O_2 + N_2 + CO_2)$ , а содержание азота изменялось от  $1$  до  $20 \%$  по отношению к кислороду. По полученным данным построены графики зависимости процентного содержания  $NO$  в продуктах горения от температуры при различных содержания  $N_2$  (рис. 2).

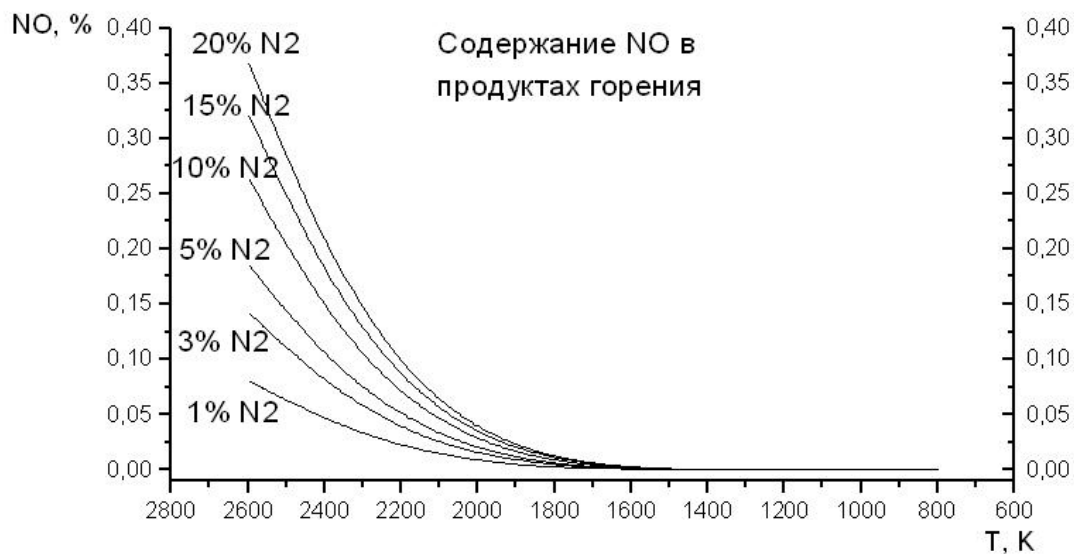


Рис. 2. Содержание NO в продуктах горения метана в окислительной среде ( $O_2 + N_2 + CO_2$ ) при различных содержаниях  $N_2$ .

Анализ результатов расчетов показывает, что оксид азота в значительных количествах содержится в продуктах горения лишь при достаточно высоких температурах. Продукты горения, охлажденные до 1000 K, уже практически не содержат NO, как было и при горении в окислительной среде воздуха (рис. 1). Кроме того, содержание оксида азота даже при высоких, порядка 2200 K, температурах, ниже, чем при горении в среде воздуха. Например, при содержании азота по отношению к кислороду в количестве 20 %, оксида азота образуется меньше почти в 2 раза, а при заданном минимальном значении содержания азота 5 % – меньше в 3,5 раза.

Также из полученных результатов видно, что при увеличении количества азота по отношению к кислороду процентное содержание NO в продуктах горения возрастает нелинейно, что демонстрируют графики, приведенные на рис. 3.



Рис. 3. Зависимость количества образующегося NO в продуктах горения метана в окислительной среде ( $O_2 + N_2 + CO_2$ ) при увеличении содержания  $N_2$

Если рассматривать данную зависимость при температуре, близкой к определенной ранее [4] возможной температуре горения (порядка 1900 °С, или 2200 К), то из графика, приведенного на рис. 4, можно сделать вывод, что количество образующегося оксида азота довольно резко возрастает при увеличении процентного содержания азота по отношению к кислороду от 1 до 4 %, а свыше 5 % растет уже не столь значительно.



Рис. 4. Количества образующегося NO в продуктах горения метана в окислительной среде ( $O_2 + N_2 + CO_2$ ) при температуре 2200 К

Таким образом, уменьшение степени чистоты при разделении воздуха на кислород и азот до содержания азота свыше 5 %, возможно, до 8-10 %, не приведёт к значительному увеличению образования оксида азота даже при температуре горения, а по мере охлаждения продуктов горения до 800-1000 градусов, количество оксида азота будет уменьшаться практически до нуля, оставаясь при этом значительно ниже, чем при горении в среде воздуха. Некоторое уменьшение степени разделения воздуха может повысить рентабельность теплоэнергетического производства без значительного увеличения экологического ущерба.

Однако, если исходить из экологической чистоты планируемого производства, желательно максимально увеличить степень чистоты получаемого в ВРУ кислорода хотя бы до 4 % по содержанию в нём азота или же предпринять дополнительные меры и технические решения по снижению выбросов NO, например, рециркуляцию дымовых газов [6], что является широко распространенной и действенной мерой по снижению выбросов не только окислов азота, но и CO.

#### Выводы:

1. Замена окислительной среды воздуха на искусственную смесь ( $O_2 + N_2 + CO_2$ ) приводит к смещению термодинамического равновесия в сторону образования CO. Количество образующегося NO при этом оказывается в несколько раз ниже, чем при горении в воздухе.

2. Для обеспечения максимальной экологической чистоты с сохранением рентабельности теплоэнергетического производства, рекомендуется создавать искусственную окислительную среду на основе кислорода со степенью чистоты до 4 % по содержащемуся в нем  $N_2$ .

#### Литература

1. Ахмедов Р.Б., Ахмедов Э.Р. Перспективы экологически безопасной технологии сжигания органических топлив и горючих отходов с эффективным улавливанием и полезным использованием  $CO_2$ . Международный форум "Энергетика и общество", Москва, 24-25 июня 1998 г.

2. Нечаев В.В., Варшал Е.Б., Берденникова А.Е. Алгоритм расчета физико-химических равновесий на мини-ЭВМ. В кн. Расширенные тезисы докладов V Всесоюзной школы "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий. -Новосиб.: Гидроцветмет, 1985, ч.2. - С. 69-74.

3. Gurvich L.V., Veitz I.V., et al. Thermodynamic Properties Of Individual Substances / Fours edition in 5 volumes, Hemisphere Pub Co. NY, L., Vol. 1 in 2 parts, 1989, ets.

4. Baburin A.V., Begishev I.R., Belikov A.K., Komrakov P.V. The Parameters Of Methane Kinetic Burning In The Oxidation Medium ( $O_2 + CO_2$ ) / Sixth International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Sept. 9-14 2001, Breckenridge, Colorado, USA. Pre-printed Abstracts #1 p.9.

5. Лавров Н.В., Шурыгин А.П. Введение в теорию горения и газификации топлива. - М.: АН СССР, 1962. - 215 с.

6. Зройчиков Н.А., Дегтярев В.Н., Чернов С.Л., Иноземцев Л.Д., Тишин А.П. (ТЭЦ-26 ОАО Мосэнерго, ООО "ОЗОН-Ч", АО "Сибэнергомаш", ЦНИИМаш). Комплексный подход к снижению выбросов оксидов азота на ТЭЦ при сжигании природного газа // Изв. Акад. пром. экол., 2000, № 1. - С. 46-49.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 22 апреля 2009 г.