

Кемелов К.А., Самбаева Д.А., Майменов З.К.

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ C-H₂O-O₂ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СООТНОШЕНИЯХ ВОДЫ С ЦЕЛЮ СНИЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ САЖИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

K.A. Kemelov, D.A. Sambaeva, Z.K. Maymekov

INVESTIGATION OF THE C-H₂O-O₂ SYSTEM AT DIFFERENT RATIOS OF WATER TO REDUCE THE CONCENTRATION OF THE SOOT IN THE GAS PHASE

УДК 662.9593:621

В статье приведены результаты физико-химического моделирования системы: C-H₂O-O₂ в широких пределах изменения температуры и соотношения воды в газо-жидкостных потоках при максимуме энтропии системы.

The results of physico-chemical modeling of the C-H₂O-O₂ system were defined in a wide range of temperature and ratios of water in gas-liquid flow at the maximum value of entropy.

Введение.

В настоящее время сажа представляется в виде твердого углеводорода с определенным соотношением углерода и водорода, или же в виде твердого углерода, т.е. в этом вопросе до сих пор имеются различные точки зрения [1-3]. Поэтому, с целью выяснения данного положения, сначала нами были проведены термодинамические расчеты в широких пределах изменения температуры и соотношения газо-жидкостных потоков при максимуме энтропии системы: C-H₂O-O₂. Установлены спектры концентрационного распределения C, H, O-содержащих активных частиц и молекул, а также конденсированных фаз (C_т) в газовой фазе, образующихся при сжигании жидкого топлива и водотопливных эмульсий в котлоагрегатах средней и малой мощности типа ДКВР-4/13. В результате проведенных исследований отмечено образование конденсированного углерода в газовой фазе и достигнуто существенное снижение величины ущерба техногенной сажи за счет модифицирования и сжигания топлива в виде водотопливных эмульсий.

Экспериментальная часть.

Экспериментальное определение содержания техногенной сажи в газовой фазе проводилось гравиметрическим методом, а также на основе мультифункционального газоанализатора Visit 01-L/LR, который был использован для определения физико-химических параметров (t_н, t_г, p, AQ, t_р) дымовых газов. Для измерения содержания твердых частиц (сажи) в газоанализаторе встроен отдельный зонд, что и предотвращает попадания случайных загрязнений в корпус датчика. Соответственно, прибор позволил определить фоновую и рабочую концентрацию определяемых компонентов в основном потоке дымовых газов. Наряду с концентрацией газа осуществлено непосредственное измерение температуры дымовых газов. Здесь, следует заметить, что физикохимический анализ сажевых частиц в газовых выбросах проводили до и после осуществления природоохранных мероприятий с учетом метеорологи-

ческих параметров, определяющих условия и уровень загрязнения приземного слоя атмосферного воздуха над территорией котельной. При физико-химическом моделировании системы [4]: углерод-вода-кислород были использованы термодинамические данные, основанные на принципе максимуме энтропии, что и позволили получить информацию об энергетических и концентрационных характеристиках компонентов. Рассчитан равновесный состав системы: углерод-вода-кислород и выявлены изменения свойств компонентов, в том числе конденсированного углерода.

Обсуждение результатов.

С целью рассмотрения выгорания углеродистых частиц в среде кислород-вода нами была рассмотрена модельная система: C-H₂O-O₂ в пределах изменения температуры от 500 до 2500 К, давления 0,1 МПа и соотношении воды от одного до пяти моль/кг по отношению углерода и кислорода в системе. Соответственно, найдены равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся в газовой фазе при различных соотношениях исходных компонентов (рис. 1-3) и выявлены изменения энергетических и вязкостных свойств системы (табл. 1-3). На основе анализа полученных результатов можно указать образования сажи из углеводородов и ее выгорания при взаимодействии с диоксидом углерода и водяным паром, содержащимися в продуктах сгорания, или кислородом при его подмешивании к первичным продуктам сгорания. Показано, что сажеобразование из углеводородов может протекать при высоких температурах. Сажа образуется вследствие полимеризации радикалов с кольцевой структурой и молекул в многоядерные соединения и их последовательной дегидрогенизацией; при температурах выше 1800 К наблюдается разрушение молекул углеводородов с образованием низкомолекулярных соединений и радикалов, из которых в дальнейшем образуются частицы сажи.

Проведенные нами термодинамические расчеты равновесного состава продуктов сгорания свидетельствуют о возможности появления твердого углерода согласно реакции

$$C_m H_n + y O_2 \rightarrow 2y CO + (m - 2y) C \text{ при } m > 2y \text{ и}$$
написать схему газификации сажи: $C_m H_n \rightarrow C_x H_y + H_2$; $C_x H_y + (x/2) O_2 \rightarrow x CO + (y/2) H_2$; $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$; $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$; $C_x H_y + n C \rightarrow (n+x) C + (y/2) H_2$; $C + CO_2 \rightarrow 2CO$; $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

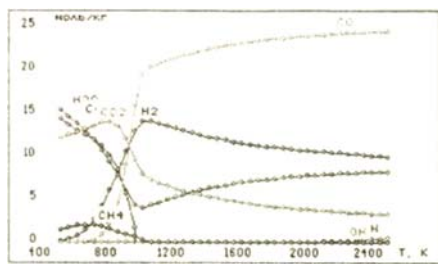


Рис.1. Равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся в системе C-H₂O-C₂ (1:1:1), C-27,752; H-37,006; O-39,337 при P=0,1 МПа

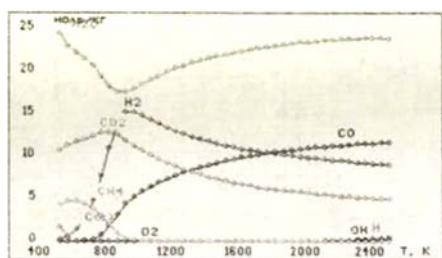


Рис.2. Равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся в системе C-H₂O-O₂ (1:3:1), C-16,651; H-66,610; O-45,806 при P=0,1 МПа

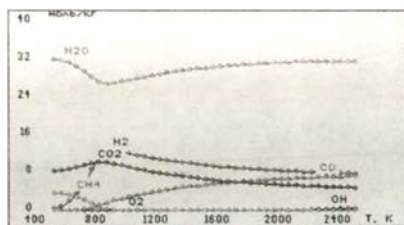


Рис.3. Равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся в системе C-H₂O-O₂ (1:5:1), C-11,894; H-79,298; O-48,578 при P=0,1 МПа

Расчетные данные показали, что при сжигании углеводородов роль промежуточных ароматических соединений в сажеобразовании незначительна, определяющим является ацетиленовый механизм образования и роста радикалов-зародышей: $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2 \rightarrow \text{C}^*\text{H}_2 \dots \rightarrow \text{сажа}$.

В зонах пламени, предшествующих началу саже-выделения, действительно обнаруживаются ацетилен и его высшие производные, т.е. термическая деструкция ацетилена в пламенах происходит со значительным образованием вначале вирилацетилена, затем диацетилена и полиацетиленов. Содержание соединений основные: CH_4 , CO_2 , H_2O , CO , H , H_2 , $\text{C}(\text{s})$, C и угле-водородные частицы и радикалы: O , O_2 , OH , HO_2 , H_2O_2 , C_2O , C_3O_2 , CH , CH_2 , CH_3 , C_2H , C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_6H_6 , CHO , CHO_2 , CH_2O , CH_2O_2 , CH_3O , CH_4O , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ в газовой фазе включают и промежуточные продукты процессов полимеризации и дегидрогенизации, на основе которых образуется сажа. Таким образом, термодинамические расчеты равновесного состава продуктов сгорания свидетельствуют о возможности появления конденсированного углерода (C_c) в газовой фазе (рис.1 -3).

Осуществлен анализ эмиссии техногенной сажи и составлены их расчеты. Определены экологические и производство-хозяйственные стандарты котлоагрегатов средней и малой мощности и рассчитаны эколого-экономические параметры оценки ущерба от загрязнения окружающей природной среды техногенной сажей (табл.4-7).

Таблица 1

Изменение свойств системы: C-H₂O-O₂ (1:1:1) при P=0,1 МПа, T=500-2500K, $\rho=45,51$ моль/кг, $\text{MMq}=23,05$ г/моль, $Rq=364,94$ Дж/(кг K), $z=0,153$

T, K	$V \cdot 10^2, \text{m}^3/\text{kg}$	$S, \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	$I, \text{kJ}/\text{kg}$	$U, \text{kJ}/\text{kg}$	$C_p \cdot 10^4, \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	$\mu \cdot 10^3, \text{Pa} \cdot \text{s}$	$L_t \cdot 10^5, \text{Bt}/(\text{m} \cdot \text{K})$	$\text{Pr} \cdot 10^3$
500	120,50	6,70	-8290,87	-8339,52	15768,9	2,08	17923,6	178,46
750	196,15	7,71	-7646,11	-7764,28	46905,2	3,04	195441	75,01
1000	380,39	10,52	-5153,48	-5420,45	37071,7	3,87	31148,6	460,8
1250	480,72	11,02	-4604,36	-4970,42	19159,6	4,5	«5355,8	561,08
1500	576,88	11,37	-4129,51	-4591,72	18912,2	5,08	17429,5	551,15
1750	673,06	11,66	-3655,82	-4214Д1	19041,1	5,63	19538,3	548,73
2000	769,49	11,92	-3173,3	-3828,08	19687,8	6,16	21648,5	559,79
2250	867,02	12,16	-2660,95	-3413,08	21620,7	6,66	31272,1	460,3
2500	968,14	12,41	-2067,94	-2920,63	26521	7,14	54644	346,58

Таблица 2

Изменение свойств системы: C-H₂O-02 (1:3:1) при P=0,1 МПа, T=500-2500K, ц=48,38 моль/кг, MMq=20,82 г/моль.
q=401,48 Дж/(кг·K). z=0.02

T, K	$V \cdot 10^2, \text{ м}^3/\text{кг}$	$S, \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$	$I, \text{ кДж}/\text{кг}$	$U, \text{ кДж}/\text{кг}$	$C_p \cdot 10^4, \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$	$Mu \cdot 10^3, \text{ Па} \cdot \text{с}$	$Lt \cdot 10^5, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{K})$	$Pr \cdot 10^3$
500	164,99	8,81	-10135,9	-10202,5	19916,9	1,97	20105,9	179,03
750	273,46	10,13	-9292,16	-9456,91	59014,2	2,93	201836	85,68
1000	415,09	11,58	-8058,84	-8350,17	24786,2	3,75	14456,4	642,15
1250	519,20	12,11	-7472,41	-7867,77	22980,5	4,41	16915	599,72
1500	623,04	12,53	-6900,61	-7399,81	22852,3	5,04	19476,2	591,14
1750	726,92	12,88	-6326,19	-6929,27	23172,5	5,63	22094,3	590,02
2000	831,09	13,19	-5736,72	-6443,92	24155,4	6,18	24722,1	604,1
2250	936,66	13,49	-5103,13	-5915,68	27041,6	6,71	35170,5	516,21
2500	1047,5	13,81	-4340,41	-5262,99	35425	7,22	66234,4	386,36

Таблица 3

Изменение свойств системы: C-H₂O-0₂ (1:5:1) при P=0,1 МПа, T=500-2500K, p=50,49 моль/кг, MMq=19,85 г/моль, Rq=419,81 Дж/(кг·K), z=0

T, K	$V \cdot 10^2, \text{ м}^3/\text{кг}$	$S, \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$	$I, \text{ кДж}/\text{кг}$	$U, \text{ кДж}/\text{кг}$	$C_p \cdot 10^4, \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$	$Mu \cdot 10^3, \text{ Па} \cdot \text{с}$	$Lt \cdot 10^5, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{K})$	$Pr \cdot 10^3$
500	184,06	9,651	-10951,6	-11025,9	19737,7	1,9	21503,9	174,59
750	303,63	11,012	-10082	-10264,9	52642,6	2,86	171658	87,66
1000	428,50	12,02	-9227,3	-9528,05	23616,2	3,67	13892,1	623,44
1250	535,68	12,55	-8637,2	-9045,12	23681,6	4,36	16735,4	617,33
1500	642,82	12,98	-8041,34	-8556,39	24025,2	5,01	19596,1	613,89
1750	750	13,36	-7433,89	-805612	24624,9	5,61	22469,8	615,04
2000	857,48	13,69	-6805,06	-7534,71	25866,6	6,18	25329,3	631,53
2250	966,53	14,01	-6122,53	-6960,99	29373,8	6,73	37237,2	530,75
2500	1082,01	14,37	-5276,68	-6229,68	40353,2	7,25	72604,7	402,97

Таблица 4

Техническая характеристика котлоагрегатов типа ДКВР-4/13

Котлоагрегаты	H(м)	D(м)	V(м³/сек)	T _{тг} (°C)	U (м/с)
ДКВР-4/13 (3шт.)	23	0,6	9,271	174	3,2

Расчет ущерба

Параметры	Расчеты
Y	$Y = y \cdot G \cdot f \cdot M$
f	$f = \frac{100}{100 + 3,15 \cdot 23} \cdot \frac{4}{1 + 3,2} = 0,55$
M	$M = A_i \cdot m_i; \quad m_{сажа} = C_{сажа} Q;$
m _{сажа}	а) мазут: $m_{сажа}^{маз.} = 42 \text{ мг}/\text{м}^3 \cdot 9,271 \text{ м}^3/\text{сек} = 389,38/\text{сек}$
Y _{маз. сажа}	$m_{сажа}^{маз.} = 389,38 \frac{\text{мг}}{\text{сек}} \cdot \frac{1 \text{ м}}{10^9 \text{ мг}} \cdot \frac{31557600 \text{ сек}}{1 \text{ год}} = 12,29 \text{ м}/\text{год}$ $m_{сажа}^{маз.} = 240 \cdot 12,29 \text{ м}/\text{год} = 2949,11 \text{ м}/\text{год}$ $Y_{маз. сажа} = 3,36 \cdot 4 \cdot 0,55 \cdot 2949,11 = 21799,83 \text{ сом}/\text{год}$
Y _{ВМЭ. сажа}	б) водомазутная эмульсия (ВМЭ) $m_{сажа}^{ВМЭ.} = 22 \text{ мг}/\text{м}^3 \cdot 9,271 \text{ м}^3/\text{сек} = 203,96 \text{ мг}/\text{сек}$
ΔY	$m_{сажа}^{ВМЭ.} = 203,96 \frac{\text{мг}}{\text{сек}} \cdot \frac{1 \text{ м}}{10^9 \text{ мг}} \cdot \frac{31557600 \text{ сек}}{1 \text{ год}} = 6,44 \text{ м}/\text{год}$

$m_{сажа}^{ВМЭ} = 240 \cdot 6,44 \text{ м/год} = 1544,77 \text{ м/год}$ $\gamma_{сажа}^{ВМЭ} = 3,36 \cdot 4 \cdot 0,55 \cdot 1544,77 = 11418,96 \text{ сом/год}$ $\Delta Y = \gamma_{сажа}^{Маз} - \gamma_{сажа}^{ВМЭ}$						
$C_{сажа}^{Маз}$ (мг/м ³)	$m_{сажа}^{Маз}$ (м/год)	$C_{сажа}^{ВМЭ}$ (мг/м ³)	$m_{сажа}^{ВМЭ}$ (м/год)	$\gamma_{сажа}^{Маз}$ (сом/год)	$\gamma_{сажа}^{ВМЭ}$ (сом/год)	ΔY (сом/год)
42	12,29	22	6,44	21799,83	11418,96	10380,87

Заключение.

Выявлены источники загрязнения окружающей среды техногенной сажей котлоагрегатами средней и малой мощности типа ДКВР -4/13. Изучены процессы окисления техногенной сажи в парогазовой фазе, найдены спектры концентрационного распределения углеродсодержащих частиц в газовой фазе и показа

но снижение содержание сажи в газовой фазе при сжигании топлива в виде водотопливных эмульсий. Установлены изменения энергетических и вязкостных свойств компонентов системы C-H₂-O-O₂ при различных значениях температуры и соотношения газо-жидкостных потоков. Осуществлен анализ эмиссии техногенной сажи и предложены способы минимизации техногенной сажи в приземном слое атмосферного воздуха. Определены экологические и производственно-хозяйственные стандарты котлоагрегатов средней и малой мощности типа ДКВР -4/13 и рассчитаны величины предотвращенного ущерба от загрязнения окружающей природной среды техногенной сажей.

Условные обозначения

C - рабочая концентрация, кг/м³; C* - равновесная концентрация, кг/м³; C_p' - удельная теплоемкость (равновесная), кДж/(кг·К); C_p'q - теплоемкость газовой фазы (равновесная), кДж/(кг·К); D_x - коэффициент диффузии газа в жидкости, м/с;

l - полная энтальпия, кДж/кг; Lt - коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); Lt' - полная теплопроводность, Вт/(м·К); MMq - молярная масса газовой фазы, г/моль; Ми - коэффициент динамической вязкости, М - приведенная масса, Па·с; Pr* - число Прандтля (равновесное) Pr_ж - газовая постоянная, Дж/(кг·К); S - энтропия, кДж/(кг·К); T - температура, К; U_г - скорость газа, м/с; U - полная внутренняя энергия, кДж/кг; V - удельный объем, м³/кг; z - массовая доля конденсированных фаз; μ - число молей, моль/кг; Y - ущерб, сом/год; индексы: ж - жидкость; г - газ; p - равновесная.

Литература:

- Бакиров Ф.Г. и др. Образование сажи при горении гомотогенных гексановоздушных смесей при давлениях до 1,5 МПа /Физика горения и взрыва. 1982. -№ 3. - С. 51-56.
- Лейте В. Определение загрязнений воздуха в атмосфере и на рабочем месте-Москва. 1970 5. Борщев Д.Л., Воликов А.Н. Защита окружающей среды при эксплуатации котлов малой мощности, - М, 1987.
- Роддатис К.Ф. Полтарецкий А.А. Справочник по котельным установкам малой производительности. М.: Энергоатомиздат. 1989.
- Трусов -Б.Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах- Москва, 1995.- 43 с.

Рецензент: д.т.н. Татыбеков А.