



УДК 533.6.011

DOI: 10.17673/Vestnik.2020.01.21

О. А. БАЛАНДИНА
С. М. ПУРИНГ
Д. И. ПАЩЕНКО

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОЗДУХА НА ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ОКСИДОВ АЗОТА В ДЫМОВЫХ ГАЗАХ КОТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF AIR TEMPERATURE ON CHANGES
IN GIBBS ENERGY IN THE FORMATION OF NITROGEN OXIDES
IN SMOKE GASES OF BOILER PLANTS

Рассмотрены механизмы возникновения оксидов азота в газовых выбросах котельных установок. С помощью термодинамических расчетов были определены вероятность и направление процесса образования оксидов азота в диапазоне температур от 25 до 2000 °С. Методами геометрической термодинамики показаны изменения энергии Гиббса реакций образования оксидов азота от температуры, определены условия достижения состояния их химического равновесия. Анализ результатов показал, что стандартные изменения свободных энергий (энергий Гиббса) реакций образования оксидов азота при сжигании газового топлива в основном имеют отрицательные значения.

The article discusses the mechanisms of the occurrence of nitrogen oxides in the gas emissions of boiler plants. Using thermodynamic calculations, the probability and direction of the process of the formation of nitrogen oxides in the temperature range from 25 to 2000 °C were determined. The geometric thermodynamics methods show changes in the Gibbs energy of reactions of the formation of nitrogen oxides from temperature, and determine the conditions for achieving their chemical equilibrium. An analysis of the results showed that the standard changes in the free energies (Gibbs energies) of the reactions of the formation of nitrogen oxides during the combustion of gas fuels are mostly negative

Ключевые слова: термодинамический расчет, оксиды азота, котельная, изменение энергии Гиббса, катализатор

Keywords: thermodynamic calculation, nitrogen oxides, boiler room, Gibbs energy change, catalyst

В процессе горения природного газа возможно выделение таких газообразных токсических компонентов, как оксиды азота. Образующиеся оксиды азота являются наиболее распространёнными загрязнителями атмосферного воздуха. Данные соединения высокотоксичны и оказывают активное влияние на формирование опасных атмосферных процессов [1]. Оксиды азота считаются одной из причин обра-

зования смога и кислотных дождей. Повышенные концентрации вещества оказывают вредное воздействие на здоровье человека, в частности, раздражают слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. В соответствии с гигиеническими нормативами [2] предельно допустимая концентрация (ПДК) оксидов азота (в пересчете на NO_2) в атмосферном воздухе городских и сельских поселений составляет 0,2 мг/м³.

Согласно докладу Правительства Самарской области «Об экологической ситуации в Самарской области за 2018 год» состояние загрязнения атмосферы г.о. Самара характеризуется как «повышенное». Значительный вклад в уровень загрязнения воздушной среды городов Самарской области вносят диоксид серы, оксид углерода, диоксид азота, ЛОС и углеводороды [3].

В таблице отображены показатели выбросов от стационарных источников по видам загрязняющих веществ [3].

По данным таблицы можно сделать вывод, что по таким загрязняющим веществам, как оксиды углерода и азота основной объем загрязняющих веществ, отходящих от всех стационарных источников выделения, выбрасывается в атмосферу без очистки. Следовательно, решение задач в области разработки и применения методов

очистки газовых выбросов от газообразных веществ на данный момент достаточно актуально.

Максимальные локальные температуры в топочных камерах котлов достигают значений $2000 \div 2200$ К [4, с. 92]. При таких температурах реакция синтеза оксида азота из азота и кислорода проходит крайне активно [4].

Термическая схема, разработанная Я.Б. Зельдовичем [5], определяет выход оксидов азота реакцией между атомом кислорода и молекулой азота. В процессе горения окисление атмосферного азота свободным кислородом описывается реакцией:



На уровень образования термических оксидов азота существенное влияние оказывает температура процесса, так как диссоциация

Выбросы от стационарных источников по видам загрязняющих веществ, тыс. т

Показатель	Количество загрязняющих веществ, отходящих от всех стационарных источников выделения	В том числе выбрасывается без очистки		Из них уловлено и обезврежено		Всего выброшено в атмосферу загрязняющих веществ		Всего выброшено в атмосферу загрязняющих веществ в % к предыдущему году	Уловлено в % к количеству загрязняющих веществ	Утилизировано загрязняющих веществ в % к уловленным
		Всего	В том числе от организованных источников	Всего	Из них утилизировано	За отчетный год	За предыдущий год			
Газообразные и жидкие загрязняющие вещества, в том числе:	385,5	186,15	134,2	198,0	149,3	187,5	237,8	78,8	51,4	75,4
Диоксид серы	19,87	19,36	19,23	0,43	0,08	19,44	25,98	74,8	2,2	17,3
Оксид углерода	50,14	48,27	45,56	1,85	0,005	48,3	73,91	65,3	3,7	0,3
Оксид азота (в пересчете на NO ₂)	19,69	12,96	11,93	6,4	0,36	13,29	27,47	48,4	32,5	5,6
Углеводороды (без ЛОС)	27,79	27,62	13,96	0,17	0,012	27,63	28,91	95,6	0,6	7,3
Летучие органические соединения	126,4	72,46	38,78	53,33	18,92	73,09	78,5	93,1	42,2	35,5
Прочие газообразные и жидкие вещества	141,6	5,49	4,71	135,8	129,9	5,77	3,05	189,2	95,9	95,6

молекулы O_2 имеет высокий энергетический барьер [4, с. 65–68].

Для сравнительной оценки направления химической реакции образования термических оксидов азота были выполнены расчеты изменения энергии Гиббса реакции (1).

Термодинамические расчеты реакции (1) показывают, что процесс образования термических оксидов азота не сопровождается выделением тепла; изменения свободных энергий имеют положительные значения, т. е. равновесие рассматриваемой реакции в диапазоне температур от 25 до 2000 °С будет смещено в левую сторону. Таким образом, по данным рис.1, 2 можно сделать вывод, что в рассматриваемом диапазоне

температур образование термических оксидов азота не будет наблюдаться. Если учесть, что термические NO образуются в основном в узком диапазоне температур $[T_{\max} \div (T_{\max}) - 60 \text{ K}]$ [4], то можно сделать вывод, что при образовании оксидов азота в топках котельных установок не достигаются равновесные концентрации и, следовательно, концентрация NO в дымовых газах зависит от кинетики химических реакций [6].

Согласно исследованиям, рассмотренным в работе [4, с. 75], время горения стехиометрической газозвушной смеси составляет 10^{-4} с. Равновесные концентрации оксидов азота образуются за период времени, равный $10^{-2} \div 10^{-3}$ с. Такое быстрое образование оксидов азота объяс-

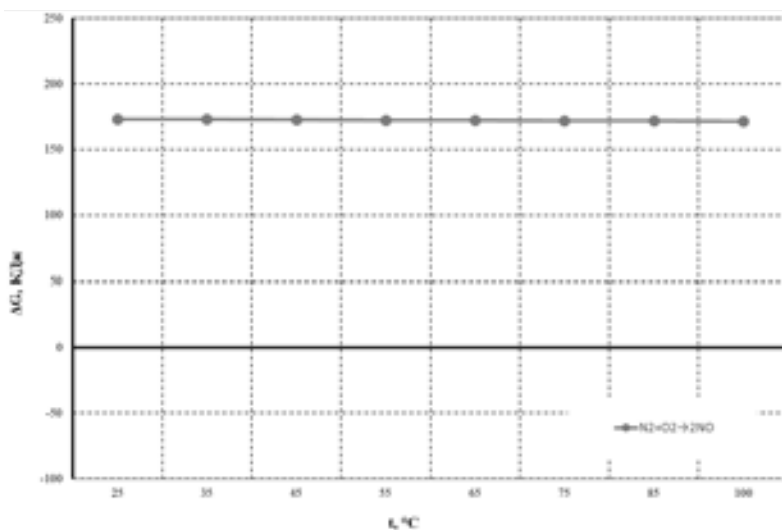


Рис. 1. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакции образования термических оксидов азота для интервала температур 25÷100 °С

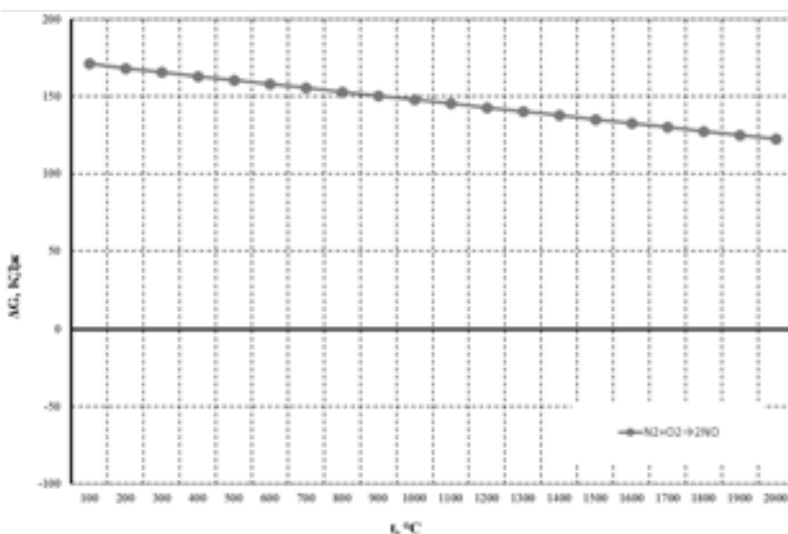
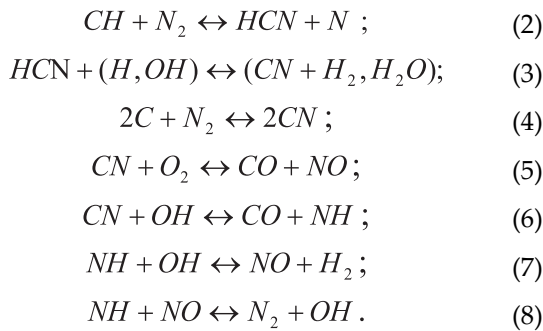


Рис. 2. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакции образования термических оксидов азота для интервала температур 100÷2000 °С

няется связыванием молекул азота с радикалами CH и C_2 в реакциях с низким энергетическим барьером, происходящим по схеме [4, с. 77]:



Для сравнительной оценки направления химической реакции связывания молекул азота с радикалами CH и C_2 в реакциях с низким энергетическим барьером были выполнены расчеты изменения энергии Гиббса реакций (2)–(8) для следующих интервалов температур:

- характерных для процессов, протекающих в топочной камере и газовом тракте котельной (100÷2000 °С);
- характерных для процессов, протекающих после удаления дымовых газов в атмосферу (25÷100 °С).

По данным рис. 3 и 4 можно сделать вывод, что реакции связывания молекул азота с радика-

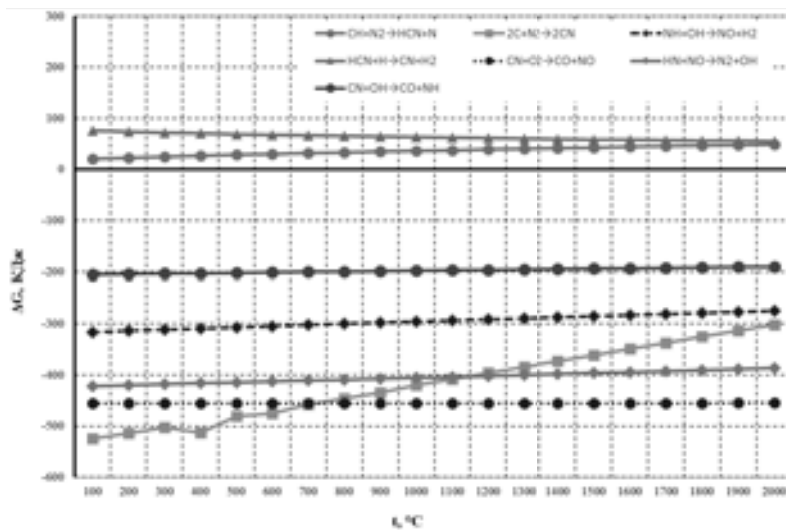


Рис. 3. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакций (2)–(8) для интервала температур 100÷2000 °С

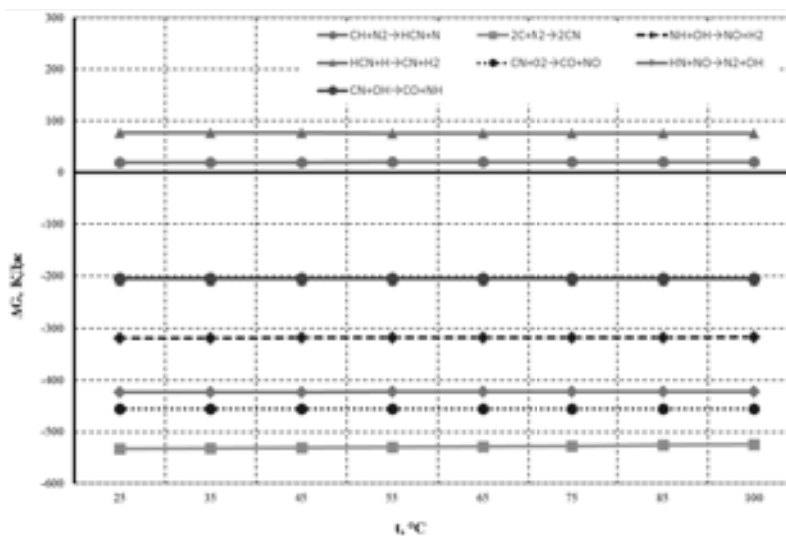
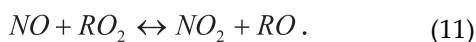
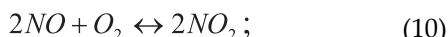
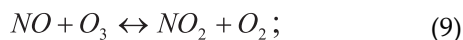


Рис. 4. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакций (2)–(8) для интервала температур 25÷100 °С

лами CH и C_2 по формулам (2)–(3) в рассматриваемых диапазонах температур идут в обратном направлении, следовательно, в ходе данных реакций минимальна вероятность образования молекул циана. Экзотермические реакции (4)–(8) в рассматриваемом диапазоне температур имеют отрицательные значения энергии Гиббса, что свидетельствует о достаточно сильном смещении равновесия реакции в правую сторону.

После выхода из дымовой трубы в атмосферу большая часть NO переходит в NO_2 . Механизм окисления можно представить в виде следующих реакций [4]:



С помощью термодинамических расчетов реакций образования NO_2 можно определить вероятность и направление процесса. Возникновение оксидов азота останавливается при достижении определенного состояния химического равновесия. С практической точки зрения важно знать, насколько сдвинуто равновесие и при каких условиях, так как это позволяет определить максимально достижимый выход конечных продуктов. Для решения этой задачи необходимо найти параметры, от которых зависит изменение равновесия в необходимом направлении [7].

Для сравнительной оценки направления химической реакции окисления NO до NO_2 в настоящей работе был выполнен расчет изменения энергии Гиббса реакций (9)–(11) для интервала температур от 25 до 100 °С, с учетом снижения температуры уходящих газов в атмосферу (рис. 5).

Из графика следует вывод, что реакции (9), (10) являются преобладающими, так как идут при всех температурах исследуемого диапазона. Равновесие эндотермической реакции (11) в диапазоне рассматриваемых температур смещено в левую сторону, о чем свидетельствуют положительные значения величин изменения энергии Гиббса. Следовательно, данная реакция идет в обратном направлении.

Кроме вышерассмотренных «термического» и «быстрого» механизмов образования оксидов азота в зоне горения также известен «топливный» механизм, зависящий от содержания азота в топливе и избытка воздуха. Однако при факельном сжигании природного газа образование оксидов азота по последнему механизму не протекает [4].

Количество образующихся в процессе горения природного газа оксидов азота превышает предельно допустимые концентрации в атмосферном воздухе от 1000 до 20000 раз ($0,2 \div 1,5$ мг/м³) [4]. Одним из методов снижения концентрации вредных веществ в дымовых газах, способствующих восстановлению азота, является повышение эффективности горения в присутствии каталитического воздействия на продукты сгорания котельных установок.

Воздействие катализатора в процессе горения природного газа оказывает значительное влияние на распределение электронной плотности в молекуле реагента, улучшая условия протекания реакции.

К примеру, каталитическое дегидрирование алканов, приводящее к возникновению углеводородных радикалов – алкилов, протекает в процессе их нагревания с применением катализатора [8].

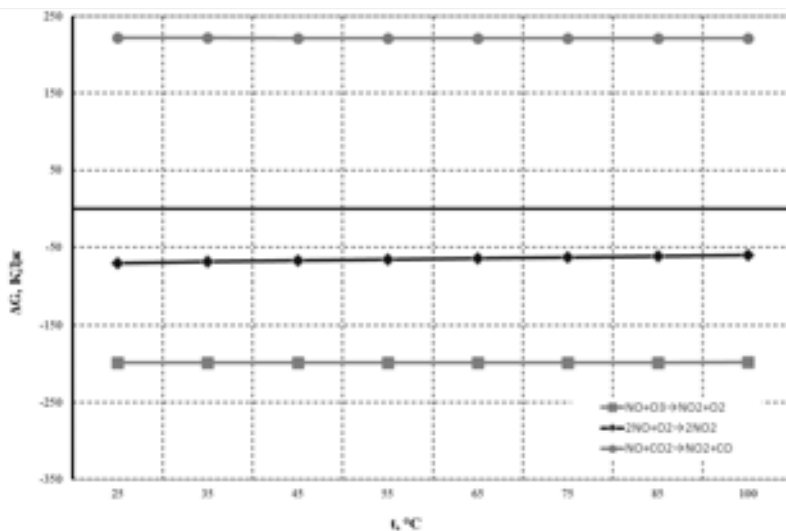
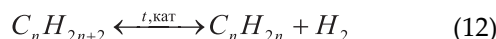
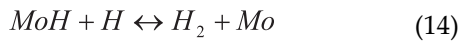
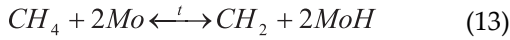
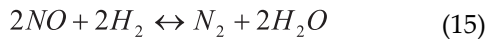


Рис. 5. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакций (9) – (11)

При применении нитрида молибдена в качестве катализатора каталитический цикл реакции (12) представляет собой совокупность стадий разложения метана. Метан расщепляется на метилен и гидрид молибдена, который, в свою очередь, взаимодействует с органическими молекулами с освобождением металлического молибдена.



На катализаторе образовавшийся в результате реакции (14) водород может восстанавливать оксиды азота.



Предварительный термодинамический анализ химических схем превращения оксида азота для интервала температур от 500 до 800 К, проведенный Б.Ю. Смирновым, показал самую высокую предельную эффективность в реакциях с присутствием водорода [1].

Однако значения приближенной жаропродуктивности природного газа в сухом воздухе значительно превышают спектр температур ранее рассмотренных термодинамических исследований реакций превращения оксида азота. Приведенные на рис. 6 и 7 графики демонстрируют изменение свободной энергии Гиббса реакции (15) для интервалов температур 100÷2000 и 25÷100 °С соответственно.

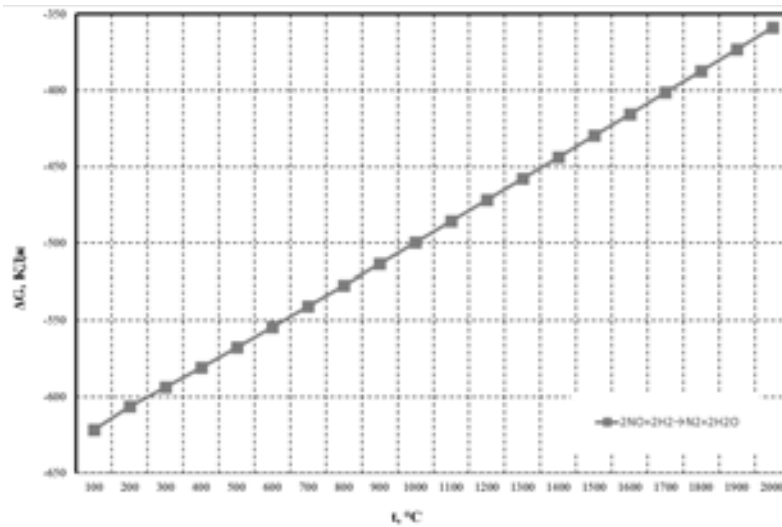


Рис. 6. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакции (15) для интервала температур от 100 до 2000 °С

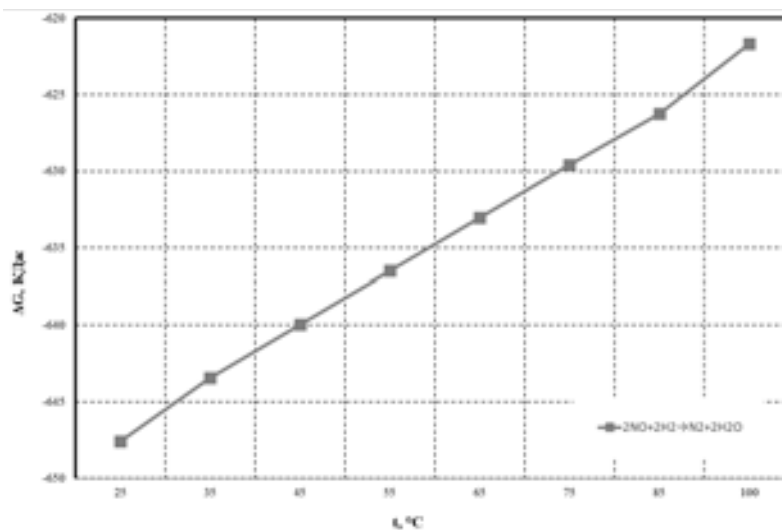


Рис. 7. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса реакции (15) для интервала температур от 25 до 100 °С

Как видно из графиков, реакция восстановления оксида азота на катализаторе в присутствии водорода идёт при всех температурах исследуемых диапазонов.

Термодинамическими расчетами реакций, протекающих с образованием оксидов азота при сжигании газового топлива в топках котлов, показана возможность и направление процессов в диапазоне температур от 25 до 2000 °С. По данным графиков можно сделать вывод, что реакции не идут до полного исчезновения исходных веществ и останавливаются при достижении определенного состояния химического равновесия. С практической точки зрения важно знать, насколько сдвинуто равновесие и при каких условиях, так как это позволяет определить максимально достижимый выход конечных продуктов [6]. Для решения этой задачи необходимо найти параметры, от которых зависит изменение равновесия в необходимом направлении [6, 9]. Таким образом, на основании методов геометрической термодинамики показано, что равновесие реакций образования оксидов азота при сжигании газового топлива практически полностью смещено в правую сторону.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Смирнов Б.Ю. Термодинамический анализ восстановления оксидов азота в отходящих дымовых газах // Академический журнал Западной Сибири. 2015. Т.11, № 1(56). С. 122–123. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_23885243_64428689.pdf (дата обращения: 01.10.2019).
2. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 22.12.2017 № 165 «Об утверждении гигиенических нормативов ГН 2.1.6.3492-17 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе городских и сельских поселений» (с изменениями на 31 мая 2018 года)». М., 2018. 112 с.
3. Доклад Правительства Самарской области «Об экологической ситуации в Самарской области за 2018 год». Самара, 2019. Вып. 29. 217 с.
4. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. Л.: Недра, 1988. Т. 310. 25 с.
5. Зельдович Я.Б. Теория горения и детонации в газах. М.: Изд. АН СССР, 1944. 64 с.
6. Котлер В.Р. Оксиды азота в дымовых газах котлов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 144 с.
7. Гринь Г.И., Кучер К.А., Созонтов В.Г., Казаков В.В. Термодинамические исследования процессов окисления оксида азота (IV) озоном и поглощения N₂O₅ концентрированной азотной кислотой // Вестник НТУ «ХПИ». Збірник наукових праць. Х.: НТУ «ХПИ», 2010. № 11. С. 48–55.
8. Куц Л.Р., Злобин В.Н., Фокин В.М. Повышение эффективности горения в теплогенерирующих установках с использованием катализаторов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2008. №. 12. С. 81–84.
9. Баландина О.А. Исследование распределения концентраций оксидов азота в дымовых газах котельных установок // Передовые инновационные разработки. Перспективы и опыт использования, проблемы внедрения в производство: сборник научных статей шестой международной научной конференции. 31 июля 2019 г. Ч. 1. Казань: ООО «Конверт», 2019. С. 113–117.

REFERENCES

1. Smirnov B. Yu. Thermodynamic analysis of the reduction of nitrogen oxides in exhaust flue gases. *Akademicheskij zhurnal Zapadnoj Sibiri* [Academic Journal of Western Siberia], 2015, vol. 11, no. 1 (56), pp. 122-123. (in Russian). Available at: https://elibrary.ru/download/elibrary_23885243_64428689.pdf/ (Accessed 1 October 2019)
2. *Postanovlenie Glavnogo gosudarstvennogo sanitarnogo vracha RF ot 22.12.2017 № 165 «Ob utverzhdenii gigienicheskikh normativov GN 2.1.6.3492-17 “Predel’no dopustimye koncentracii (PDK) zagryaznyayushchih veshchestv v atmosfernom vozduhe gorodskih i sel’skih poselenij” (s izmeneniyami na 31 maya 2018 goda)»* [Resolution of the Chief State Sanitary Doctor of the Russian Federation of December 22, 2017 no. 165. On approval of hygienic standards of GN 2.1.6.3492-17. Maximum permissible concentrations (MPC) of pollutants in the atmospheric air of urban and rural settlements. (as amended on May 31, 2018)]. Moscow, 2018. 112 p.
3. *Doklad Pravitel’stva Samarskoj oblasti «Ob ekologicheskoy situacii v Samarskoj oblasti za 2018 god»* [Report of the Government of the Samara region. On special situations in the Samara region for 2018]. Edition 29, Samara, 2019. 21 p.
4. Sigal I.Ya. *Zashchita vozdushnogo basseyna pri szhigani topлива* [Protection of the air basin during fuel combustion]. Nedra Publ., 1991. 294 p.
5. Zel’dovich Ya. B. *Teoriya goreniya i detonacii v gazah* [The theory of combustion and detonation in gases]. Academy of Sciences of the USSR, 1944, 64 p.
6. Kotler V.R. *Oksidy azota v dymovykh gazakh kotlov* [Nitrogen oxides in boiler flue gases]. Energoatomizdat Publ., 1987, 144 p.
7. Grin G.I., Kucher K.A., Sozontov V.G., Kazakov V.V. Thermodynamic studies of the oxidation of nitric oxide (IV) by ozone and absorption of N₂O₅ by concentrated nitric acid. *Vestnik of NTU “KPI”*. Collection of scientific works, 2010, no 11, pp. 48-55. (in Russian). Available at: http://repository.kpi.kharkov.ua/bitstream/KhPI-Press/19182/1/vestnik_HPI_2010_11_Kucher_Termodynamicheskie.pdf/ (Accessed 1 October 2019)
8. Kushch L. R., Zlobin V. N., Fokin V. M. Increasing the efficiency of combustion in heat-generating plants using catalysts. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel’nogo universiteta. Seriya:*

Stroitel'stvo i arhitektura [Vestnik of the Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering. Series: Construction and Architecture], 2008, no. 12, pp. 81-84. (in Russian). Available at: https://elibrary.ru/download/elibrary_11701588_27568185.pdf/ (Accessed 1 October 2019)

9. Balandina O.A. Investigation of the distribution of concentrations of nitrogen oxides in the flue gases of boiler plants. *Peredovye innovacionnye razrabotki. Perspektivy i opyt ispol'zovaniya, problemy vnedreniya v proizvodstvo: sbornik nauchnyh statej shestoj mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii. 31 iyulya 2019 g. CH. 1* [Advanced innovative developments. Prospects and experience of use, problems of implementation in production: miscellany of scientific articles of the sixth international scientific conference. July 31, 2019 Part 1]. Kazan: LLC Konvert, 2019, pp. 113-117. (in Russian)

Об авторах:

БАЛАНДИНА Ольга Александровна

ассистент кафедры теплогазоснабжения и вентиляции Самарский государственный технический университет Академия строительства и архитектуры 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244 E-mail: balandinaolya88@rambler.ru

BALANDINA Olga A.

Assistant of the Heat and Gaz Supply and Ventilation Chair Samara State Technical University Academy of Architecture and Civil Engineering 443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244 E-mail: balandinaolya88@rambler.ru

ПУРИНГ Светлана Михайловна

кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры теплогазоснабжения и вентиляции Самарский государственный технический университет Академия строительства и архитектуры 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244 E-mail: puring@mail.ru

PURUNG Svetlana M.

PhD in Engineering Science, Associate Professor of the Heat and Gaz Supply and Ventilation Chair Samara State Technical University Academy of Architecture and Civil Engineering 443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244 E-mail: puring@mail.ru

ПАЩЕНКО Дмитрий Иванович

кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры промышленной теплоэнергетики Самарский государственный технический университет 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244 E-mail: pt@samgtu.ru

PASHCHENKO Dmitry I.

PhD in Engineering Science, Associate Professor of the Industrial Heat Power Chair Samara State Technical University 443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 244 E-mail: pt@samgtu.ru

Для цитирования: Баландина О.А., Пуринг С.М., Пащенко Д.И. Анализ влияния температуры воздуха на изменения энергии Гиббса при образовании оксидов азота в дымовых газах котельных установок // Градостроительство и архитектура. 2020. Т. 10, № 1. С. 164–171. DOI: 10.17673/Vestnik.2020.01.21.

For citation: Balandina O.A., Puring S.M., Pashchenko D.I. Analysis of the influence of air temperature on changes in gibbs energy in the formation of nitrogen oxides in smoke gases of boiler plants. *Gradostroitel'stvo i arhitektura* [Urban Construction and Architecture], 2020, Vol. 10, no. 1, Pp. 164–171. (in Russian) DOI: 10.17673/Vestnik.2020.01.21.