

Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ. Т. 63, № 4 (2020), с. 340–354
340 Energetika. Proc. CIS Higher Educ. Inst. and Power Eng. Assoc. V. 63, No 4 (2020), pp. 340–354

<https://doi.org/10.21122/1029-7448-2020-63-4-340-354>

УДК 662.76:504.064:683.95 (045)

Экологические характеристики современных систем бытового использования топлива

Часть 1

Б. С. Сорока¹⁾, В. В. Горупа¹⁾

¹⁾Институт газа Национальной академии наук Украины (Киев, Украина)

© Белорусский национальный технический университет, 2020
Belarusian National Technical University, 2020

Реферат. Выполнен анализ экологической составляющей процессов сжигания природного газа в атмосферных горелках бытовых газовых плит. Проведены расчетные и экспериментальные исследования образования вредных веществ при сжигании природного газа. Рассмотрено равновесие в системе $\text{NO}-\text{O}_2-\text{NO}_2$. Проведен термодинамический анализ трансформации системы в процессе горения природного газа (метановоздушной смеси). Несмотря на существенное (иногда на порядки) отличие термодинамически равновесных концентраций оксидов азота $[\text{NO}_x]_{eq}$ от локальных, фактических замеренных значений $[\text{NO}_x] = [\text{NO}] + [\text{NO}_2]$, величины $[\text{NO}]_{eq}$ могут служить качественным индикатором реальных концентраций $[\text{NO}_x]$. В процессах горения природного газа и других топлив при высоких температурах $[\text{NO}] \gg [\text{NO}_2]$ как для равновесных, так и для замеренных концентраций. При умеренных и низких локальных температурах, вплоть до 600 К, равновесные концентрации $[\text{NO}_2]_{eq} \rightarrow [\text{NO}]_{eq}$ по порядку величин. При определенных составах горючей смеси может наступить соотношение $[\text{NO}_2] \gg [\text{NO}]$, что представляет опасность для здоровья. В связи с наблюдаемым в ряде случаев образованием особо токсичного NO_2 анализируется влияние температуры реакции и состава горючей смеси на возможность образования диоксида азота в продуктах сгорания. Предложена методология экспериментального изучения образования вредных выбросов и создан огневой компьютеризованный стенд для исследования сжигания углеводородных газов в горелках бытовых плит. Установлено влияние коэффициента избытка первичного воздуха на образование CO , NO , NO_2 . Доказана возможность появления выбросов с высокой концентрацией диоксида азота.

Ключевые слова: атмосферная горелка, бытовая газовая плита, диоксид азота, загрязнение окружающей среды, константы равновесия, коэффициент избытка воздуха, оксиды азота, природный газ, равновесные продукты сгорания, термодинамический анализ

Для цитирования: Сорока, Б. С. Экологические характеристики современных систем бытового использования топлива. Часть 1 / Б. С. Сорока, В. В. Горупа // *Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ*. 2020. Т. 63, № 4. С. 340–354. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2020-63-4-340-354>

Адрес для переписки

Сорока Борис Семенович
Институт газа
Национальной академии наук Украины
ул. Дегтяревская, 39,
03113, г. Киев, Украина
Тел.: +38 044 455-59-98
boris.soroka@gmail.com

Address for correspondence

Soroka Boris S.
The Gas Institute
of the National Academy of Sciences of Ukraine
39, Degtyarevskaya str.,
03113, Kyiv, Ukraine
Tel.: +38 044 455-59-98
boris.soroka@gmail.com

Environmental Characteristics of Modern Systems of Domestic Use of Fuel

Part 1

B. S. Soroka¹⁾, V. V. Horupa¹⁾

¹⁾The Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

Abstract. The analysis of the environmental component of the processes of natural gas burning in atmospheric burners of domestic gas stoves has been carried out. The computational and experimental studies of the harmful substances formation by combustion of natural gas have been performed. The chemical equilibrium of the NO–O₂–NO₂ system was considered. The thermodynamic analysis of transformation of the system during a process of natural gas (methane-air mixture) combustion has been tested. Despite an essential (sometimes – by the order(s)) difference between the thermodynamically equilibrium concentration of the nitrogen oxides [NO_x]_{eq} and the local, actually measured values [NO_x] = [NO] + [NO₂], the [NO]_{eq} values could be served as the qualitative indicators of actual values of [NO_x] concentrations. In the combustion processes natural gas and other fuels combustion at high temperatures [NO] >> [NO₂] for both equilibrium and measured concentrations. By moderate and low local temperatures up to 600 K the equilibrium concentration [NO₂]_{eq} → [NO]_{eq} in order of magnitude. Under some compositions of burning mixture the correlation could be set as [NO₂] >> [NO], resulting in great danger for the human health. With regard to the formation of particularly toxic NO₂ effluents observed in some cases, an influence of the reaction temperature and the composition of the combustible mixture on the possibility of nitrogen dioxide formation in the combustion products have been analyzed. A methodology for the experimental study of the harmful emissions formation has been proposed while the computerized firing rig has been developed for studying the combustion of hydrocarbon gases in burners of household stoves. An influence of the coefficient of primary air excess on the CO, NO, NO₂ formation has been revealed and the possibility of appearance the emissions of a high concentration of nitrogen dioxide has been demonstrated.

Keywords: atmospheric burner, household gas stove, nitrogen dioxide, environmental pollution, equilibrium constants, air excess factor, nitrogen oxides, natural gas, equilibrium combustion products, thermodynamic analysis

For citation: Soroka B. S., Horupa V. V. (2020) Environmental Characteristics of Modern Systems of Domestic Use of Fuel. Part 1. *Energetika. Proc. CIS Higher Educ. Inst. and Power Eng. Assoc.* 63 (4), 340–354. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2020-63-4-340-354> (in Russian)

Введение

Период возникновения интереса к изучению процессов горения применительно к бытовому использованию газа относится преимущественно к первой половине XX в., когда в Европе и США строились газовые заводы, поставлявшие городской газ как продукт переработки (газификации) твердого и жидкого минерального топлива (fossil fuels), в частности для бытовых нужд.

В начале XX в. в Москве было газифицировано 3 % квартир [1]. В настоящее время наряду с отопительными устройствами основное оборудование, в котором используются горючие газы в быту, – плиты для термической обработки продуктов питания и приготовления пищи, а также

водонагреватели для нагрева воды и обеспечения надлежащих санитарно-бытовых условий проживания людей.

Около 40 лет назад исследования в области горения при бытовом использовании газа были практически приостановлены, что предопределило ограниченный объем накопленной информации относительно экологических характеристик бытовых горелочных устройств. Особенно серьезные последствия указанное обстоятельство может иметь в связи с процессами сжигания топлива в газовых плитах, не оснащенных системой организованного отвода продуктов сгорания.

В [2] анализируются особенности энергоснабжения жилых зданий в отопительный период. Представлены мнения относительно вредных выбросов, возникающих при сжигании газа в бытовых плитах.

В Институте газа НАН Украины после многолетнего перерыва возобновлены систематические исследования сжигания углеводородов в горелках газовых плит с учетом образования токсичных веществ: оксидов азота NO , NO_2 и углерода CO . Исследования проводятся на специально созданном огневом стенде, где можно устанавливать и менять исследуемое горелочное устройство. Кроме того, отдельные испытания осуществляются в натуральных условиях – на газовых плитах [3].

Предмет исследований и современное состояние проблемы

Сегодня в качестве топлива для бытовых газовых приборов используются углеводородные газы: природный и сжиженный. В Украине с 2008 г. потребление природного газа в коммунально-бытовом секторе экономики, в том числе населением непосредственно, преобладает над использованием его в промышленности. Динамика изменения потребления природного газа по годам представлена на рис. 1 [4].

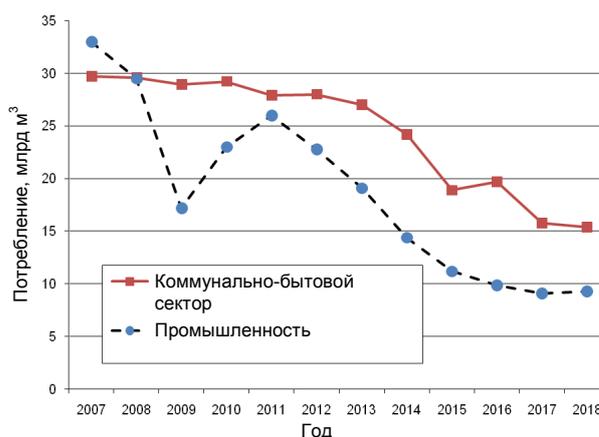


Рис. 1. Изменение потребления природного газа в Украине

Fig. 1. Changes of natural gas consumption by Ukraine

Из рис. 1 следует, что с 2007 по 2018 г. в Украине резко сократилось абсолютное потребление газового топлива, причем в коммунально-бытовом секторе – в два раза. С учетом всего объема использования природного газа в Украине за последние годы (2017–2018) можно утверждать, что до 50 % общего его потребления приходится на коммунально-бытовой сектор страны. По этой причине особое значение приобретает задача эффективно использовать природный газ в отрасли при максимальном снижении загрязнения атмосферы.

Газовые горелки и плиты

Особый тип горелочных устройств, применяемых в бытовой технике, – атмосферные горелки [5, 6], инжекционные устройства, в которые принудительно из сети подается горючий газ, а часть воздуха по отношению к стехиометрическому потоку (первичный воздух) подсасывается внутрь горелки и смешивается с газом. В результате на выходе из горелки сжиганию подвергается богатая газоздушная смесь. Одновременно в горящую первичную смесь за пределами горелки подсасывается вторичный воздух из окружающего пространства. В [6] эти пламена именуются смешанными ламинарными пламенами с предварительно перемешанной и не перемешанной смесью, а также для него указывается значение избытка топлива (fuel equivalence ratio ER) $\Phi = ER = \lambda_{pr}^{-1} = 1,4$, где λ_{pr} – коэффициент избытка первичного воздуха. Согласно [6], до 30 % всего объема потребляемого в мире природного газа сжигается при организации пламен описанного типа.

Таким образом, можно полагать, что атмосферные горелки являются разновидностью струйных факельных горелок или горелок Maker со смесителем Вентури. Они формируют бунзеновские пламена (горелки с прямоточным смесителем [5, 7]), которые обеспечивают ламинарное горение богатой предварительно подготовленной смеси с созданием конических пламен (изначально на поверхности конуса (конусов) при выпуске горючей смеси в окружающий воздух и при последующем диффузионном дожигании первичной газоздушной смеси [5–7]).

Проблема энергоэкологической эффективности использования газового топлива при его сжигании в бытовых газовых плитах является комплексной и связана со многими факторами, оказывающими взаимное влияние в системе «газовая горелка – нагреваемая емкость» (рис. 2).

Газовая плита – специальное устройство для обеспечения тепловой обработки воды, других жидкостей и приготовления пищи. При экспериментальных исследованиях бытовую газовую плиту следует рассматривать как техническую систему, включающую атмосферные газовые горелки, узлы подачи газа с учетом вовлечения окружающего воздуха (первичного и вторичного) и управления процессом сжигания рабочей смеси (рис. 2). В качестве рабочей рассматривается емкость различной геометрии и размеров, для которой определяющей характеристикой служит поверхность тепло-

обмена. Для определения энергетической эффективности системы размеры емкости регламентируются национальными и международными стандартами (Украины [8, 9], России [10], Китая [11] и Евросоюза [12]).

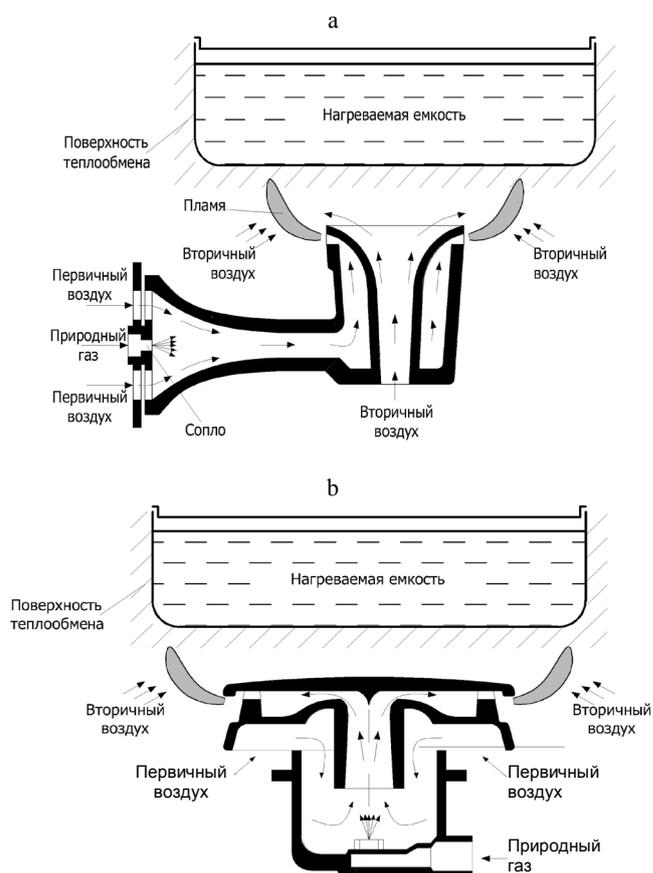


Рис. 2. Принципиальная схема системы «газовая горелка – нагреваемая емкость» для различных способов подвода вторичного воздуха горения: а – центральный и периферийный; б – только периферийный

Fig. 2. The “gas burner – heated vessel” basic system for different modes of supply of secondary combustion air: a – central and peripheral; b – only peripheral

Термодинамика образования вредных компонент в продуктах сгорания при работе бытовых газовых приборов

Основными вредными компонентами продуктов сгорания при сжигании углеводородов в атмосферных горелках газовых плит и водонагревателей являются оксиды углерода (CO) и азота (NO и NO₂). Последние объединены общим обозначением NO_x. Концентрация [NO_x] = [NO] + [NO₂]. Несмотря на наличие в продуктах сгорания углеродных и углеводородных соединений, включая формальдегид [13], именно оксиды NO_x и CO привлекают основное внимание исследователей.

В процессе горения топлива в котлах и других топливосжигающих устройствах образуется преимущественно оксид азота NO [14], во всяком случае, по данным [15], доля NO₂ в общем объеме NO_x составляет не более 2–3 %. В соответствии с результатами исследований, проведенных в США, соотношение $100 \frac{[\text{NO}_2]}{([\text{NO}] + [\text{NO}_2])}$ для котельных агрегатов находится в пределах 5–11 % [15]. К сожалению, в настоящее время во многих источниках не приводятся отдельные значения выбросов [NO] и [NO₂] [16, 17].

При попадании в атмосферу под действием солнечного излучения NO трансформируется в высокотоксичный диоксид азота NO₂, ядовитый газ, который имеет негативное влияние на организм человека. Ученые из Национальной лаборатории имени Лоуренса (США) провели экологические исследования газовой плиты и установили, что при сгорании природного газа диоксид азота может образовываться непосредственно в факелах атмосферных газовых горелок. Это особенно опасно при отсутствии вытяжных устройств над газовыми плитами [13].

Предельно допустимые концентрации (ПДК) регламентируются соответствующими нормативными документами и по NO_x составляют: ПДК_{м.р.} = 0,4 мг/м³ по NO, ПДК_{м.р.} = 0,2 мг/м³ по NO₂ [18]. При этом следует отметить общую тенденцию ослабления жесткости экологических нормативов в Украине. Ранее значение ПДК_{м.р.} для NO₂ было более жесткое и составляло 0,085 мг/м³ [14]. Диоксид азота NO₂ ранее был во втором классе опасных веществ, сейчас NO и NO₂ относятся к третьему классу. Учитывая, что вредное воздействие выбросов компонента X, загрязняющих атмосферу, определяется отношением $\frac{[X]}{\text{ПДК}_X}$ [15], можно утверждать, что 1 ppm [NO₂] по токсичности соответствует 2–5 ppm и более [NO].

Расчет термодинамического равновесия системы NO–O₂–NO₂

На начальном этапе оценки трендов относительного влияния состава исходной горючей смеси на выход токсичных компонент может быть использован термодинамический анализ. Методология расчета термодинамически равновесного состава продуктов реакции базируется на учете исходного состава реагирующей смеси: поэлементного (при фиксированных температурах процесса) и покомпонентного (при одновременном определении теоретической температуры горения), а также параметров процесса горения [19].

Для горения в условиях бытовых приборов обоснованным является термодинамический анализ при изобарно-изотермическом процессе горения: $p = \text{const}$; $T = \text{const}$.

Соответствующие методики были предложены во второй половине XX в., прежде всего в США и СССР. В настоящее время в различных организациях используются программные продукты: TERRA (МВТУ, рук. Б. Н. Трусов), FUEL (Институт газа НАН Украины, рук. Б. С. Сорока) и др.

Принципиальные закономерности образования основных вредных веществ по их отношениям, в частности для NO_x ($\frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]}$) и CO_x ($\frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]}$), мо-

гут быть найдены в предположении соответствия состояния отдельных компонент и смеси продуктов сгорания уравнению идеального газа [20] через табулированные константы реакций атомизации компонент с использованием простейших реакций



для которой константа равновесия химической реакции

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2}} = \left(\frac{D_{\text{NO}_2}}{D_{\text{NO}}} \right)^2 D_{\text{O}_2}^{-1} = \frac{k_{\text{NO}}^2 k_{\text{O}_2}}{k_{\text{NO}_2}^2}, \quad (2)$$

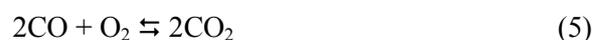
где p_X , k_X – парциальное давление и константа реакции атомизации компонента X ; $X \equiv \text{NO}, \text{O}_2, \text{NO}_2$.

Из (2) следует:

$$\frac{D_{\text{NO}_2}}{D_{\text{NO}}} = (K_p D_{\text{O}_2})^{0,5}; \quad (3)$$

$$\frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} = [K_p(T) D_{\text{O}_2}]^{-0,5}. \quad (4)$$

Что касается оксидов углерода, то процесс доокисления



имеет константу равновесия

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}} = \frac{k_{\text{CO}}^2 k_{\text{O}_2}}{k_{\text{CO}_2}^2}. \quad (6)$$

В (2) и (6) константы реакции атомизации запишутся в виде:

$$k_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{C}} p_{\text{O}}^2}{p_{\text{CO}_2}}; \quad (7a) \quad k_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{C}} p_{\text{O}}}{p_{\text{CO}}}; \quad (7b) \quad k_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}}^2}{p_{\text{O}_2}}; \quad (7c)$$

$$k_{\text{NO}_2} = \frac{p_{\text{N}} p_{\text{O}}^2}{p_{\text{NO}_2}}; \quad (7d) \quad k_{\text{NO}} = \frac{p_{\text{N}} p_{\text{O}}}{p_{\text{NO}}}. \quad (7e)$$

Принцип Ле-Шателье – Брауна качественно указывает направления смещения равновесия химических реакций, устанавливая, что внешнее воздействие, выводящее систему из состояния термодинамического равновесия, вызывает процессы, ослабляющие рассматриваемое воздействие [21]. Для приведенных реакций с вредными компонентами, прежде всего с окси-

дами азота и углерода, принцип Ле-Шателье позволяет проанализировать влияние параметров p , T процесса горения на направления реакций.

В случае повышения температуры реакции система отзывается своим охлаждением. На основании принципа Ле-Шателье в ходе экзотермической реакции при нарушении равновесия вследствие роста температуры система будет противодействовать своему нагреву сдвигом в сторону исходных компонент (в сторону обратной – эндотермической – реакции). Экзотермическая реакция горения CO (5) сопровождается сдвигом реакции в сторону исходных компонент ($2CO + O_2$) в случае повышения температуры реакции.

При анализе доокисления NO в NO_2 следует прежде всего выяснить характер рассматриваемой реакции. Для определения влияния температуры на ход реакции (1) необходимо оценить ее тепловой эффект. Равновесная теплота реакции Q_p в соответствии с подходом [22] определяется ее величиной и знаком через равновесные полные энтальпии исходных компонент $I_{init,eq}(T_0)$ и продуктов реакции $I_{prod,eq}(T_0)$

$$Q_p = I_{prod,eq}(T_0) - I_{init,eq}(T_0) = 2I_{NO_2}(T_0) - [2I_{NO}(T_0) + I_{O_2}(T_0)],$$

где Q_p – тепловой эффект реакции при $p = const$.

Или удельный тепловой эффект реакции на 1 кг NO

$$q_p = 0,5Q_p M_{NO}^{-1}.$$

Для стандартной температуры $T_0' = 293,15$ К (20 °С), или $T_0'' = 298,15$ К (25 °С), значения полной энтальпии компонент представлены в табл. 1, согласно данным [23].

Таблица 1

Энтальпия компонент реакции (1) при стандартной температуре T_0

Enthalpy of the reaction components (1) at standard temperature T_0

Компонента	$T_0' = 20\text{ °C} = 293,15\text{ К}$		$T_0'' = 25\text{ °C} = 298,15\text{ К}$	
	I_T , кал/моль	I_T , кДж/моль	I_T , кал/моль	I_T , кДж/моль
NO	21600	90,3744	21636	90,5250
O ₂	0	0	35	0,1464
NO ₂	8009	33,5096	8058	33,7146

Сопоставляя полные энтальпии I_T для NO и NO_2 (табл. 1), можно увидеть, что $I_T(NO) > I_T(NO_2)$. Это указывает на экзотермический характер реакции (1) и ее сдвиг влево – в сторону исходных реагентов ($2NO + O_2$) при повышении температуры. Таким образом, $[NO]/[NO_2]$ увеличивается с ростом температуры реакции.

Каждая из реакций доокисления (1) и (5) сопровождается уменьшением объема системы вследствие сокращения числа молей продуктов реакции по сравнению с исходными реагентами: $n_{react} < n_{init}$.

При сжатии реакционной смеси равновесие смещается вправо, в сторону продуктов реакции – NO_2 в реакции (1) и CO_2 в реакции (5) соответственно, ибо этот процесс приводит к уменьшению давления и, следовательно, противодействует внешнему давлению. Действительно, при $T = \text{const}$ в закрытом сосуде ($V = \text{const}$) продукты каждой из реакций (в (1) – NO_2 , в (5) – CO_2) создают меньшее давление $p \sim n_{\text{react}}$, чем создавали исходные компоненты [24].

В рассматриваемом случае реакция (1) относится к процессу горения, который протекает в изобарных условиях: давления исходных компонент и продуктов реакции равны между собой. При этом увеличение внешнего давления в соответствии с принципом Ле-Шателье также должно вызвать изменение хода реакции в сторону понижения давления в системе. Поскольку при $T = \text{const}$ смещение равновесия в сторону NO_2 (1) и CO_2 (5) приведет к понижению числа молей $n_{\text{react}} = n_{\text{NO}_2}$ или $n_{\text{react}} = n_{\text{CO}_2}$, то давление в системе уменьшается: $p \sim n_{\text{react}}/V$.

Анализ результатов расчета состава продуктов сгорания природного газа, имеющих одинаковый исходный состав, при разных давлениях процесса подтверждает, что с увеличением давления p наблюдается понижение D_{CO} и рост D_{CO_2} [19].

Таким образом, в соответствии с принципом Ле-Шателье увеличение давления процесса p должно приводить к сдвигу реакции в сторону конечных продуктов как в случае изохорического ($V = \text{const}$), так и изобарического ($p = \text{const}$) процессов.

Важнейшим вопросом при анализе возможности появления NO_2 при сжигании в плитах, о чем указывалось в [13], является рассмотрение равновесия системы $\text{NO}-\text{O}_2-\text{NO}_2$. Константа равновесия реакции (1) в зависимости от температуры может быть численно определена с использованием констант реакций атомизации молекулярных соединений: NO , O_2 , NO_2 ((7d), (7c), (7e)), задействованных в брутто-реакции (1) образования NO_2 . Функциональная зависимость связывает константу равновесия K_p с энергетической характеристикой Q_p реакции.

Численный анализ образования оксидов азота NO и NO_2

Зависимость K_p от температуры T для реакции доокисления NO в NO_2 (1) позволяет сделать вывод о смещении равновесия реакции образования NO_2 в сторону низких температур. С учетом сопутствующего снижения скорости реакции можно в первом приближении предположить, что вероятность появления NO_2 повышается в застойных низкотемпературных областях движения реагирующей смеси, где увеличивается время пребывания молей реагирующих компонент.

В результате проведенного расчета тепловой эффект реакции (1) $Q_p = -113,7296$ кДж, $q_p = -1,8954$ кДж/кг, т. е. реакция окисления NO в NO_2 является экзотермической, а $Q_p < 0$. В соответствии с уравнением максимальной работы Гиббса – Гельмгольца и законом Вант-Гоффа [19]

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2}. \quad (8)$$

Из (8) можно получить зависимость изменения самой константы равновесия с температурой

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d \ln K_p}{dK_p} \frac{dK_p}{dT} = K_p^{-1} \frac{dK_p}{dT}. \quad (9)$$

Действительно, расчеты подтверждают смещение реакции образования NO_2 в сторону низких температур (рис. 3).

Тогда для экзотермической реакции:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} < 0; \quad \frac{dK_p}{dT} < 0, \quad (10)$$

поскольку знак этих производных совпадает со знаком Q_p .

При использовании уравнения Вант-Гоффа из зависимости (9)

$$\frac{dK_p}{dT} = \frac{K_p Q_p}{RT^2}. \quad (11)$$

Из (11) следует, что изменение константы равновесия с температурой (производная K_p по температуре) сохраняет знак теплоты реакции, так как в правой части (11) остальные сомножители, кроме Q_p , положительные: $K_p > 0$; $R > 0$; $T > 0$. Тогда $dK_p/dT < 0$, если реакция экзотермическая ($Q_p < 0$), и $dK_p/dT > 0$, если реакция эндотермическая ($Q_p > 0$).

Действительно, сравнение зависимостей (8) и (11) для реакции доокисления NO в NO_2 (1) подтверждает справедливость неравенства $dK_p/dT < 0$, поскольку K_p уменьшается с ростом температуры реакции T_{react} и производная по температуре от функции $K_p(T)$ – величина отрицательная (сдвигается постепенно в сторону исходных компонент по мере повышения температуры) (рис. 3). На рис. 3 $T_{\text{react}} = T_{\text{T}}(\lambda)$, где T_{T} – теоретическая температура горения.

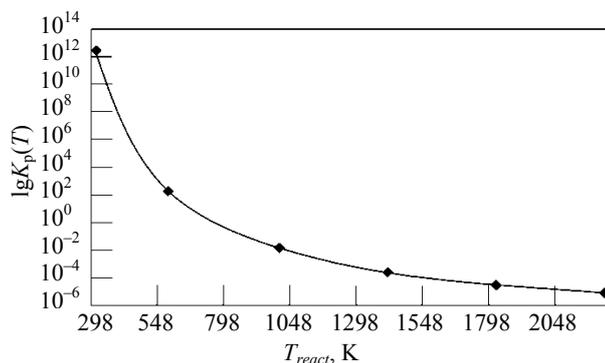
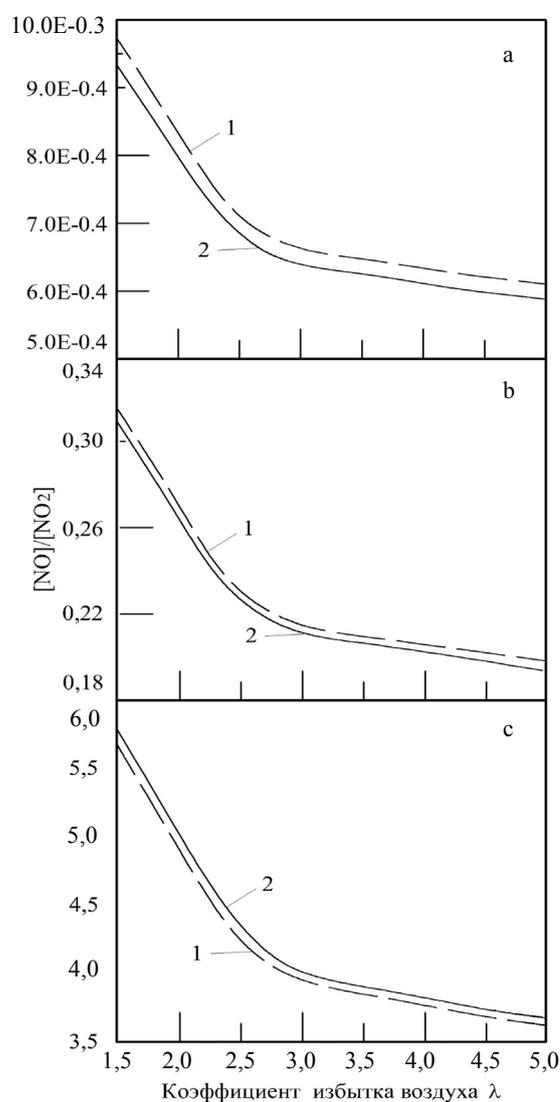


Рис. 3. Зависимость константы K_p равновесия реакции (1) от температуры реакции $T_{\text{react}} = T_{\text{T}}(\lambda)$

Fig. 3. Dependence of the equilibrium constant K_p for reaction (1) on the reaction temperature $T_{\text{react}} = T_{\text{T}}(\lambda)$



концентрации $[NO]$, $[NO_2]$ определены с использованием:

1 – расчетной константы равновесия реакции (1) по формуле (4);

2 – состава равновесных продуктов сгорания (программный продукт FUEL)

Fig. 4. Dependence of the $[NO]/[NO_2]$ in accordance with reaction (1) on λ in combustion of methane-air mixture by different temperature of the combustion products of methane with air T_{react} , K: a – 400; b – 600; c – 800;

the concentrations of $[NO]$, $[NO_2]$ are determined by using:

1 – calculated values equilibrium constant of the reaction (1) according to formula (4);

2 – composition of equilibrium combustion products (software product FUEL)

Несмотря на рост относительной концентрации $[NO_2]$ по отношению к $[NO]$ при низких температурах (600 и 400 К) и даже на превышение $[NO_2]$ по сравнению с $[NO]$, абсолютные значения равновесных концентраций $[NO_2]$ настолько незначительны (1,30E-05 при температуре 2000 К, 2,38E-07 при 800 К соответственно ($\lambda = 1,0$ для метановоздушной смеси)),

На рис. 4 демонстрируется отношение равновесных концентраций реакции $[NO]/[NO_2]$ в зависимости от коэффициента избытка воздуха для различных температур T_{react} . Данные представлены на рис. 4 двумя способами:

1) с использованием выражения (4) для реакции (1), где константа равновесия K_p реакции рассчитывается через константы реакции атомизации компонент NO , NO_2 , O_2 , а доля O_2 определяется для реакции горения метановоздушных пламен при коэффициенте избытка λ ;

2) по равновесным концентрациям $[NO]$, $[NO_2]$, рассчитанным для теоретических температур горения метановоздушных смесей с коэффициентом избытка λ .

Рис. 4. Зависимость $[NO]/[NO_2]$ в соответствии с реакцией (1) от λ при горении метановоздушной смеси для температуры продуктов сгорания метана с воздухом T_{react} , К: а – 400; б – 600; в – 800;

что не могут представлять реальную угрозу здоровью людей. Однако в проведенных экспериментах найдены существенно более значительные концентрации этого компонента, что указывает на их сверхравновесный выход в реальных огневых условиях и роль кинетических факторов.

Зависимость отношения концентраций $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ от коэффициента избытка воздуха λ для теоретических температур горения $T_f(\lambda)$ приведена на рис. 5.

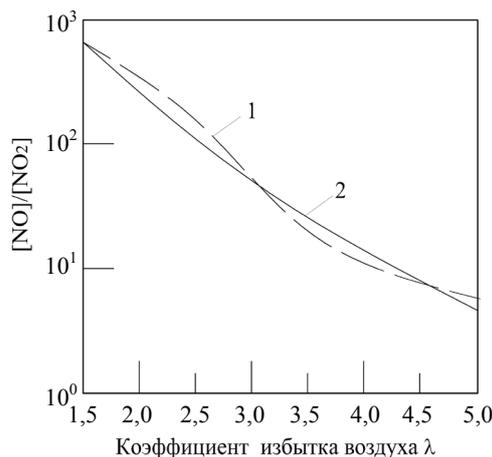


Рис. 5. Зависимость $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ от λ для теоретических температур горения $T_f(\lambda)$:

1, 2 – то же, что на рис. 4

Fig. 5. Dependence of the $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ on λ for theoretical combustion temperatures $T_f(\lambda)$:

1, 2 – the same as in Fig. 4

ВЫВОДЫ

1. В Украине используется до 13 млн бытовых газовых плит, вредные выбросы которых влияют на санитарно-гигиеническое состояние и загрязнение воздуха в жилых помещениях, тем самым негативно воздействуя на здоровье основной части населения страны.

2. В Институте газа НАН Украины проводятся систематические расчетно-теоретические и экспериментальные исследования образования токсичных выбросов при сжигании углеводородного топлива (природного и сжиженного газов) в атмосферных горелках газовых плит. В качестве основных загрязнителей воздуха при оценке экологической чистоты продуктов сгорания рассматриваются оксиды углерода CO и азота NO и NO₂.

3. В Национальной лаборатории имени Лоуренса (США) установлено, что при сжигании природного газа в горелках бытовых плит, в отличие от систем сжигания большинства промышленных и силовых энергетических агрегатов, напрямую образуется особо токсичный компонент – диоксид азота NO₂. Этот вывод подтвержден и настоящими исследованиями. Имея в виду возможность непосредственного контакта человека с продуктами сгорания при работе газовых плит и сопутствующие угрозы для здоровья, в исследованиях авторов статьи особое внимание обращено на условия образования и концентрации диоксида азота в пламени и вне его.

4. По результатам термодинамического анализа сопоставлено относительное содержание оксидов азота NO и NO₂ в равновесных смесях продуктов реакции. При анализе составов равновесных продуктов сгорания

смесей природного газа с воздухом, проведенного путем оценки хода реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, установлено, что сдвиг равновесия в сторону NO_2 имеет место при низких температурах продуктов сгорания (до 800 К).

5. Важнейшая социальная задача данного исследования – пересмотр отношения к экологическим аспектам сжигания газового топлива в кухонных плитах, поскольку это касается широких масс населения стран, использующих газ в быту.

Обозначения

D_X – объемная (молярная) доля компонента X ;

I_X – полная энтальпия компонента;

M_X – молекулярная масса компонента X ;

n – число молей;

$[\text{O}_2]$ – локальная концентрация O_2 в продуктах сгорания;

p – давление реагирующей системы, суммарное давление компонента при протекании реакции;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура;

V – объем реагирующей смеси.

Индексы

eq – для равновесного состава продуктов реакции;

init – для исходных компонентов реагирующей смеси;

m.p – максимальная разовая;

prod – для продуктов реакции;

react – для компонентов реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пупырев, Е. И. Комплексная модернизация объектов жизнеобеспечения современного мегаполиса / под ред. А. Н. Мирного. М.: Академия коммун. хоз-ва им. К. Д. Памфилова, 2013. 343 с.
2. Осипов, С. Н. О некоторых особенностях энергоснабжения жилых зданий в отопительный период / С. Н. Осипов, В. М. Пилипенко // Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ. 2017. Т. 60, № 1. С. 77–96. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2017-60-1-77-96>.
3. Сорока, Б. С. Сучасний стан та напрями удосконалення пальників побутових газових плит. Частина 1. Науково-технологічні засади ефективного використання палива та екологічно чистого спалювання газу в кухонних плитах / Б. С. Сорока, В. В. Горупа // Енерготехнології та ресурсосбереження. 2017. № 3. С. 3–19.
4. Энергетичний баланс України. Архів [Electronic resource]. Access mode: <http://www.ukrstat.gov.ua/>.
5. Gas Engineers Handbook. Fuel Gas Engineering Practices. Chapter 12. Gas Burner Design / First Edition, Second Printing. Section 12, Chapter 12. N.Y.: The Industrial Press, 1966. P. 12/193–12/194.
6. Варнатц, Ю. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл. Пер. с англ. Г. Л. Агафонова; под ред. П. А. Власова. М.: Физматлит, 2003. 352 с.
7. Gas Engineers Handbook. Fuel Gas Engineering Practices. Chapter 13. Industrial Combustion Systems / First Edition, Second Printing. Section 12, Chapter 13. N.Y.: The Industrial Press, 1966. P. 12/211–12/239.

8. Плити газові побутові. Загальні технічні умови: ДСТУ 2204–93. Київ: Держстандарт України, 1994. 46 с.
9. Плити газові побутові. Частина 1-1. Вимоги щодо безпеки. Загальні положення: ДСТУ EN 30-1-1:2015. (EN 30-1-1:2008+A3:2013, IDT). Київ: Держстандарт України, 2015.
10. Плиты газовые бытовые. Общие технические условия: ГОСТ Р 50696–94. Введен РФ 01.01.1995. М.: Госстандарт, 1994. 55 с.
11. Domestic Gas Cooking Appliances: GB 16410. Issued Date 21 June 2007. The General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, the Standardization Administration of the People's Republic of China, 2008. 51 p.
12. Domestic Cooking Appliances Burning Gas. Part 1-1: Safety General [Electronic resource]: EVS-EN 30-1-1:2008+A3:2013. Mode of access: <https://www.evs.ee/en/evs-en-30-1-1-2008+a3-2013>.
13. Wende, N. Cooking Up Indoor Air Pollution Emissions from Natural Gas Stoves. *Environmental Health Perspectives*, 122 (1). [Electronic resource] / N. Wende. Access mode: <https://ehp.niehs.nih.gov/wp-content/uploads/122/1/ehp.122-A27.pdf>.
14. Сигал, И. Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива / И. Я. Сигал. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Недра, 1988. 312 с.
15. Сигал, И. Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива / И. Я. Сигал. Л.: Недра, 1977. 294 с.
16. Ярмольчик, Ю. П. Механизмы образования и методика расчета выбросов загрязняющих веществ при сжигании природного газа в зависимости от эмиссионного класса горелок / Ю. П. Ярмольчик // *Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ*. 2019. Т. 62, № 6. С. 565–582. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2019-62-6-565-582>.
17. Письменная, У. Е. Обеспечение устойчивого развития энергетических систем: переход от стоимости к ценности / У. Е. Письменная, Г. С. Трипольская // *Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ*. 2020. Т. 63, № 1. С. 14–29. <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2020-63-1-14-29>.
18. Шевченко, О. Г. Забруднення атмосферного повітря міста Києва двоокисом азоту / О. Г. Шевченко, С. І. Сніжко, Н. О. Данілова // *Український гідрометеорологічний журнал*. 2015. № 16. С. 6–16. Режим доступа: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Uggj_2015_16_3.
19. Продукты сгорания природного газа при высоких температурах. Состав и термодинамические свойства / И. Н. Карп [и др.]. Киев: Техніка, 1967. 382 с.
20. Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди; пер. с англ. Ю. А. Данилова и В. В. Белого. М.: Мир, 2002. 461 с.
21. Физический энциклопедический словарь // Гл. редактор А. М. Прохоров. М.: Советская энцикл., 1984. 944 с.
22. Soroka, B. S. The Fuel Certification by Heat Engineering Characteristics / B. S. Soroka, A. I. Bershadskiy // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2014. № 2. С. 3–13.
23. Таблицы термодинамических свойств / В. П. Глушко [и др.]. М.: Изд-во «Наука», 1978. 327 с.
24. Справочник по элементарной химии / Под ред. А. Т. Пилипенко. Киев: Наукова думка, 1985. 560 с.

Поступила 14.11.2019 Подписана в печать 17.02.2020 Опубликовано онлайн 30.07.2020

REFERENCES

1. Pupyrev E. I. (2013) *Comprehensive Modernization of Life Support Facilities in a Modern Metropolis*. Moscow, Academy of Public Utilities named after K. D. Pamfilov. 343. (in Russian).
2. Osipov S. N., Pilipenko V. M. (2017) Some Features of the Power Supply of Residential Buildings During the Heating Season. *Energetika. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii i Energeticheskikh Ob'edinenii SNG = Energetika. Proceedings of the CIS Higher Education Institutions and Power Engineering Associations*, 60 (1), 77–96 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2017-60-1-77-96>.
3. Soroka B. S., Gorupa V. V. (2017) Current State and Directions of Improvement of Burners for Household Gas Stoves. Part 1. Scientific and Technological Bases of Efficient Use of Fuel

- and Environmentally Friendly Gas Combustion in Kitchen Stoves. *Energotekhnologii i Resursoberezhenie* [Energy Technologies and Resource Conservation], (3), 3–19 (in Ukrainian).
4. Energy Balance of Ukraine. Available at: http://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2012/energ/en_bal/arh_2012.htm (in Ukrainian).
 5. *Gas Engineers Handbook. Fuel Gas Engineering Practices. Chapter 12. Gas Burner Design*. N.Y., The Industrial Press, 1966, 12/193–12/194.
 6. Warnatz Yu., Maas W., Dibble R. (2001) *Combustion. Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. Springer, Berlin, Heidelberg. 299. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04508-4>.
 7. *Gas Engineers Handbook. Fuel Gas Engineering Practices. Chapter 13. Industrial Combustion Systems*. N.Y., The Industrial Press, 1966, 12/211–12/239.
 8. State Standard of the Ukraine 2204–93. *Gas Household Stoves. General Technical Conditions*. Kiev, Derzhstandart Ukraini Publ, 1994. 46 (in Ukrainian).
 9. State Standard of the Ukraine EN 30-1-1:2015. (EN 30-1-1:2008+A3:2013, IDT). *Gas Household Stoves. Part 1-1. Safety Requirement*. Kiev, Derzhstandart Ukraini Publ. (in Ukrainian).
 10. State Standard of Russia P 50696–94. *Gas Household Stoves. General Technical Conditions*. Moscow, Gosstandart Publ., 1994. 55 (in Russian).
 11. GB 16410. *Domestic Gas Cooking Appliances*. The General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, the Standardization Administration of the People's Republic of China, 2008. 51.
 12. EVS-EN 30-1-1:2008+A3: 2013. *Domestic Cooking Appliances Burning Gas. Part 1-1: Safety General*. Available at: <https://www.evs.ee/en/evs-en-30-1-1-2008+a3-2013>.
 13. Wende N. (2014) Cooking Up Indoor Air Pollution: Emissions from Natural Gas Stoves. *Environmental Health Perspectives*, 122 (1). Available at: <https://ehp.niehs.nih.gov/doi/10.1289/ehp.122-A27>.
 14. Segal I. Ya. (1988) *Protection of the Air Basin during Fuel Burning*. 2nd ed. Leningrad, Nedra Publ. 312 (in Russian).
 15. Segal I. Ya. (1977) *Protection of the Air Basin during Fuel Burning*. Leningrad, Nedra Publ. 294 (in Russian).
 16. Yarmolchick Yu. P. (2019) Formation Mechanisms and Methods for Calculating Pollutant Emissions from Natural Gas Combustion Depending on the Burner Emission Class. *Energetika. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii i Energeticheskikh Ob'edinenii SNG = Energetika. Proceedings of the CIS Higher Education Institutions and Power Engineering Association*, 62 (6), 565–582 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2019-62-6-565-582>.
 17. Pysmenna U. Ye., Trypolska G. S. (2020) Maintaining the Sustainable Energy Systems: Turning from Cost to Value. *Energetika. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii i Energeticheskikh Ob'edinenii SNG = Energetika. Proceedings of the CIS Higher Education Institutions and Power Engineering Association*, 63 (1), 14–29 (in Russian). <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2020-63-1-14-29>.
 18. Shevchenko O. G., Snezhko S. I., Danilova N. O. (2015) Air Pollution by Nitrogen Dioxide in Kiev City. *Ukrains'kii Hidrometeorologichnii Zhurnal = Ukrainian Hydrometeorological Journal*, (16), 6–16 (in Ukrainian).
 19. Karp I. N., Soroka B. S., Dashevskii L. N., Semernina D. (1967) *Natural Gas Combustion Products at High Temperatures. Composition and Thermodynamic Properties*. Kiev, Tekhnika Publ. 382 (in Russian).
 20. Prigogine I., Kondepudi D. (2014) *Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures*. John Wiley & Sons, Ltd. 523. <https://doi.org/10.1002/9781118698723>.
 21. Prokhorov A. M. (ed.) (1984) *Physical Encyclopaedic Dictionary*. Moscow, Sovetskaya Entsiklopediya Publ. 944 (in Russian).
 22. Soroka B. S., Bershadskiy A. I. (2014) The Fuel Certification by Heat Engineering Characteristics. *Energotekhnologii i Resursoberezhenie* [Energy Technologies and Resource Conservation], (2), 3–13.
 23. Glushko V. P. et al. (1978) *Thermodynamic Properties of Individual Substances. Vol. 4. Book 2. Tables of Thermodynamic Properties*. Moscow, Nauka Publ. 327 (in Russian).
 24. Pilipenko A. T. (1985) *Handbook of Elementary Chemistry*. Kiev, Naukova Dumka Publ. 560 (in Russian).