

УДК 62.405.8+662.74

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЭМИССИИ ОКСИДОВ СЕРЫ И АЗОТА В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ

Пацков В. П., Топал А. И., Крицкий А. В.

Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, Киев  
E-mail: vadim\_patskov@ukr.net; Andrey\_Kritskiy@ukr.net

### Условные обозначения:

$k_1, k_2, k_3, k_{-1}, k_{-2}, k_{-3}$  – константы скоростей прямых и обратных реакций (1) – (3).

$T$  – температура, К.

$\Phi$  – эквивалентное соотношение топливо/окислитель.

$W_i$  – скорость реакции, моль / (см<sup>3</sup> · с).

$[X]$  – концентрация компонента X в газовой фазе, моль / см<sup>3</sup>.

$f_X, y_X$  – массовая и мольная доля компонента X в газовой фазе.

$k_0$  – константа равновесия для диссоциации кислорода.

$k_d$  – температурная зависимость для расхода кислорода по реакции (6).

$k_w$  – константа равновесия окисления H<sub>2</sub> в H<sub>2</sub>O (11).

$\tau$  – время, с.

$p$  – давление, атм.

$R$  – универсальная газовая постоянная.

$k_i$  – константы скоростей.

$c_{O_2}, c_{H_2}$  – текущие концентрации кислорода и водорода;

$F_{H_2}, F_{H_2O}, F_{O_2}$  – правые части дифференциальных кинетических уравнений для концентраций H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub>.

$W_1$  – средняя скорость реакции окисления HCN до NO, с<sup>-1</sup>.

$W_2$  – средняя скорость реакции восстановления NO до N<sub>2</sub>, с<sup>-1</sup>.

$M_{NO}$  – молекулярная масса NO, кг/ кмоль.

$m$  – масса газа (на единицу массы исходного топлива).

$y_i$  – массовая концентрация  $i$  – й газовой компоненты.

$R_i(t)$  – член, описывающий кинетику химических реакций в приповерхностном слое.

$Y_{i0}$  – исходные концентрации функциональных групп в угле.

$E$  – наблюдаемая энергия активации процесса пиролиза топлива, соответствующая максимуму кривой распределения энергий активаций выхода функциональных групп в газовую фазу  $f(E)$ .

$A_i, E_i, \sigma_i$  – макрокинетические параметры выхода функциональных групп.

$G_i$  – массовый расход газового компонента, выделяющегося из угля при пиролизе.

$p_{SO_2}, p_{O_2}$  – парциальные давления компонентов.

$S_p, \epsilon_p$  – удельная поверхность и пористость сорбента.

### Индексы нижние:

max – максимальное значение.

г – газ.

### Индексы верхние:

p – рабочая масса топлива.

## Введение

Сжигание высокосернистых углей, как правило, проводят в топочных устройствах с псевдоожиженным слоем инертного материала при температурах 800...900 °С с добавками серопоглощающего сорбента (известняка, доломита) [1]. Такие технологии позволяют связывать образующиеся оксиды серы сорбентом и снижать выбросы оксидов азота.

В работе проанализированы современные представления о механизмах образования и связывания, макрокинетических моделях и расчетных методах оценки выбросов NO<sub>x</sub> и SO<sub>x</sub>. Необходимость проведения подобного анализа вызвана тем, что существующие методы определения выбросов в кипящем слое преимущественно эмпирические, ограничены условиями проведения экспериментов и не отражают сложные механизмы образования и связывания оксидов серы и азота. Понимание механизмов данных процессов позволит усовершенствовать существующие методы оценки содержания вредных выбросов в дымовых газах и повысить эффективность топочных устройств в экологическом аспекте [2].

### Инженерно – технологическая оценка выбросов оксидов серы и азота.

На практике, как правило [2], выбросы оксидов серы и азота при сжигании углей оцениваются по выражениям

$$\begin{aligned} X_{SO_2} &= 1 - (C'_{SO_2} / C_{SO_2}) \\ X_{NO_x} &= 1 - (C'_{NO_x} / C_{NO_x}) \end{aligned}$$

где C<sub>SO<sub>2</sub></sub> и C<sub>NO<sub>x</sub></sub> (мг / м<sup>3</sup>) – концентрации SO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub> в газе, рассчитанные при допущении, что вся сера или азот, содержащиеся в угле, превращаются соответственно в SO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub>; C'<sub>SO<sub>2</sub></sub> и C'<sub>NO<sub>x</sub></sub> (мг / м<sup>3</sup>) – экспериментально наблюдаемые концентрации оксидов серы и азота в газовом потоке на выходе из установки.

В [20] выбросы оксидов серы определяются средним временем пребывания газа в слое:  $t_s = H_{cl} / V_0$ , где H<sub>cl</sub> – высота слоя, м; V<sub>0</sub> – скорость подачи топлива, м / с:

$$\eta_{SO_2} / (1 - \eta_{SO_2}) = n \cdot t_s,$$

где n = n (T<sub>cl</sub>, P<sub>cl</sub>) – эмпирический коэффициент, зависящий от вида сорбента.

Подход [21] основан на связи степени улавливания SO<sub>2</sub> η<sub>SO<sub>2</sub></sub> с характеристическим параметром сорбента S<sub>p</sub> / ε<sub>p</sub>:

$$(\eta_{SO_2} / \eta_{SO_2}^0) = 0.00186 \cdot (S_p / \epsilon_p) + 0.943,$$

где η<sub>SO<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> – степень связывания серы на наименее активном образце сорбента.

Концентрацию NO<sub>x</sub> на выходе из промышленных топок (и котлов) чаще всего дают, так же как и ПДК, в граммах NO<sub>2</sub> на 1 м<sup>3</sup> газа (в нормальных условиях). При этом часто концентрацию «приводят» к определенному коэффициенту расхода воздуха, чтобы учесть эффект разбавления газов присосами воздуха, который в образовании NO<sub>x</sub> уже не участвует. К значению α<sub>B</sub> = 1 концентрацию NO<sub>x</sub> приводят по формуле:

$$(C_{NO_x})_{пр} = C_{NO_x} \cdot V_{с.г.} / V_{с.г.}^0,$$

где V<sub>с.г.</sub> – объем сухих продуктов сгорания при том значении α<sub>B</sub>, при котором измерена концентрация C<sub>NO<sub>x</sub></sub>; V<sub>с.г.</sub><sup>0</sup> – то же при α<sub>B</sub> = 1. При полном сгорании:

$$(C_{NO_x})_{пр} = C_{NO_x} \cdot (\alpha_B - 1) \cdot V^0 / V_{с.г.}^0,$$

где V<sup>0</sup> – теоретически необходимый расход воздуха для полного сжигания 1 кг топлива. Принимая V<sup>0</sup> ~ V<sup>0</sup><sub>с.г.</sub>, получают (C<sub>NO<sub>x</sub></sub>)<sub>пр</sub> = C<sub>NO<sub>x</sub></sub> · α<sub>B</sub> [17].

По рекомендациям [17] выход  $\text{NO}_x$  (в ppm по объему) при сжигании угля с  $N^{\text{daf}} = 1.0 \dots 2.2$  % при температурах  $785 \dots 980$  °C также рекомендуется подсчитывать по формуле:

$$\text{Выход NO}_x = 0.28 \cdot 10^6 \cdot (1 + 1.7 N^{\text{daf}}) \cdot K_8,$$

где  $K_8 = P_{\text{NO}} / (P_{\text{N}_2}^{0.5} \cdot P_{\text{O}_2}^{0.5})$  – константа равновесия реакции  $0.5 \text{N}_2 + 0.5 \text{O}_2 = \text{NO}$ .

В [22] по данным исследований, проведенным на энергетическом котле ТГМП-314А, получена универсальная форма индивидуальной экологической характеристики, учитывающая влияние на эмиссию  $\text{NO}_x$  коэффициента избытка воздуха ( $\alpha_T$ ), относительной нагрузки котла ( $D / D_0$ ), относительной подачи надгорелочного воздуха ( $\Delta H$ ) и степени рециркуляции ( $r$ ):

$$\text{NO}_x = \text{NO}_{x(\text{норм})} \alpha_T^n \cdot (D / D_0)^m \cdot (\Delta H)^k \cdot \exp[-a \cdot r],$$

где показатели степеней  $n$ ,  $m$ ,  $k$  и постоянная “ $a$ ” могут варьироваться при изменении типоразмера котла и условий его эксплуатации. Нормированная концентрация оксидов азота  $\text{NO}_{x(\text{норм})}$ , соответствующая концентрации  $\text{NO}_x$  при  $\alpha_T = 1.0$ ;  $D / D_0 = 1.0$ ;  $\Delta H = 1.0$ , определяется значениями других неучтенных факторов (числом включенных горелок, распределением газа по трактам горелок, положением регистров горелок, впрыском влаги и др.)

### **Механизмы образования оксидов азота в энергетических установках**

Образующиеся при сгорании углей оксиды азота делят на **термические** [2, 3], **топливные** [2, 4] и **быстрые** [2, 5].

**Термические  $\text{NO}_x$**  образуются при цепных реакциях в диффузионных пламенах [3 - 5, 7 - 9] вследствие окисления молекулярного азота атомарным кислородом (механизм Я. Б. Зельдовича [3])



Концентрация атомарного кислорода (O) и выход NO обусловлен максимальной температурой в зоне горения. Основное условие наличия “термических” оксидов азота в зоне активного горения – достижение температур  $T_r \geq 1600$  К и необходимой концентрации горючих компонентов.

При фильтрационном горении метановоздушных смесей [7] термический механизм существенно не влияет на образование  $\text{NO}_x$  и доминирующими являются NNH-каналы:  $\text{N}_2 + \text{H} + (\text{M}) \rightarrow \text{NNH}(\text{M}) \rightarrow \dots \rightarrow \text{NO}$  – для бедной (рис.1) и механизм Фенимора [4]:  $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N} \rightarrow \dots \rightarrow \text{NO}$  – для богатой метановоздушной смеси (рис. 2). Оксиды азота в бедных смесях представлены в основном NO и  $\text{N}_2\text{O}$  (рис. 1), а для богатых характерно наличие HCN и  $\text{NH}_3$ . Разложение NO в богатых смесях проходит в реакциях “догорания” с участием радикалов HCCO,  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ . (рис. 2). Это обусловлено тем, что интенсивный межфазный теплообмен в волне фильтрационного горения газов приводит к резкому снижению времени пребывания газа в высокотемпературной зоне и максимальных температур в зоне реакции. В итоге процессы фильтрационного горения газов характеризуются уменьшением эмиссии оксидов азота в сравнении с диффузионными пламенами.

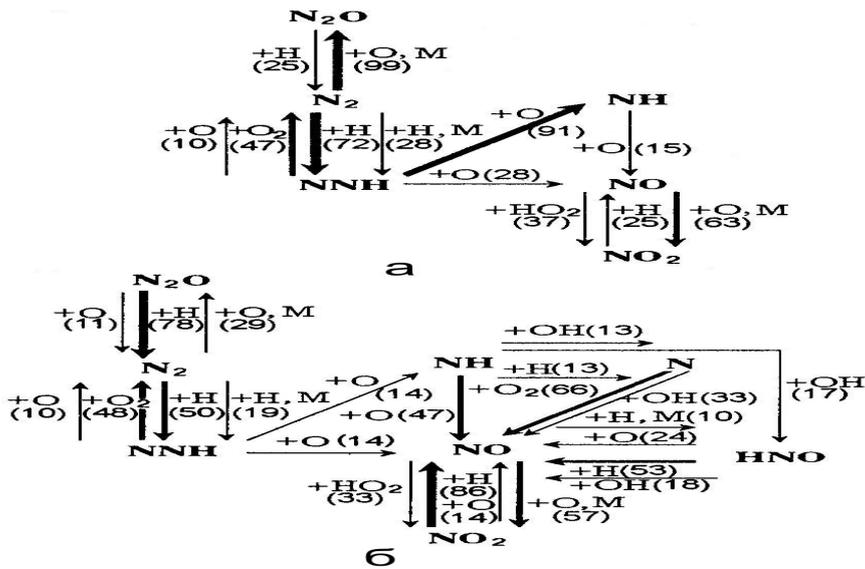


Рис.1. Скелетная схема каналов образования (а) и разрушения (б) оксидов азота в волне фильтрационного горения [8] для бедной смеси ( $\Phi = 0.37$  – эквивалентное соотношение топливо – окислитель): вклад не менее 10 %; ← менее 40 %; ◀ 40...70 %; ◀◀ более 70 %.

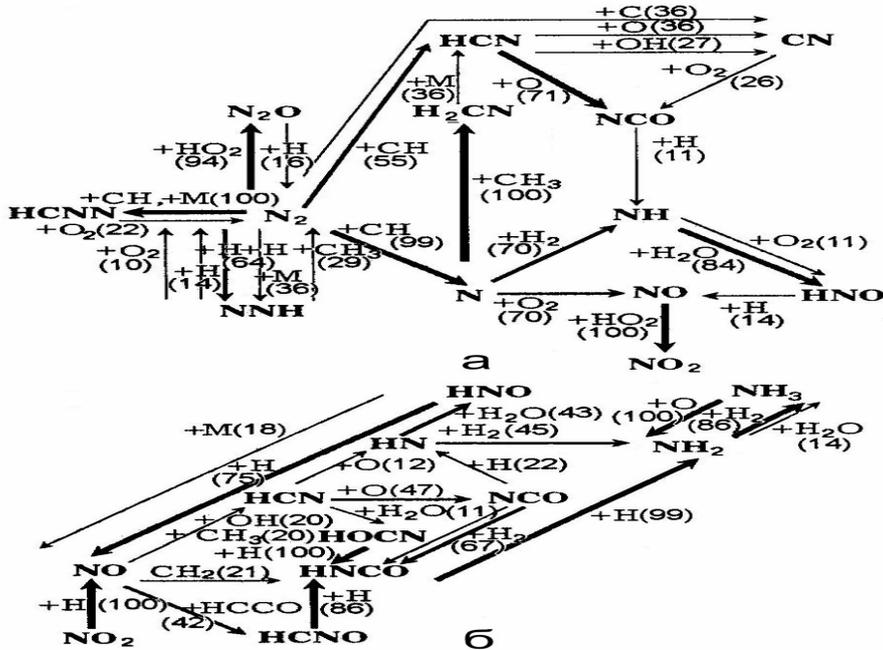


Рис. 2. Скелетная схема каналов образования (а) и разрушения (б) оксидов азота в волне фильтрационного горения [8] богатой смеси ( $\Phi = 2.58$  – эквивалентное соотношение топливо – окислитель): вклад не менее 10 %; ← менее 40 %; ◀ 40...70 %; ◀◀ более 70 %.

Константы скоростей реакций (1 - 3) можно оценить по [10]:

$$k_1 = 1,8 \times 10^8 \exp(-38370 / T), \quad k_1 = 3,8 \times 10^7 \exp(-425 / T),$$

$$k_2 = 1,8 \times 10^4 T \exp(-4680 / T), \quad k_2 = 3,8 \times 10^3 T \exp(-20820 / T),$$

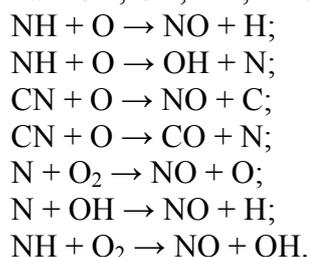
$$k_3 = 7,1 \times 10^7 \exp(-450 / T), \quad k_3 = 1,7 \times 10^8 \exp(-24560 / T)$$

При коэффициенте избытка воздуха  $\alpha \geq 1.0$ , скорость образования термических  $\text{NO}_x$  определяется по выражению [10]:

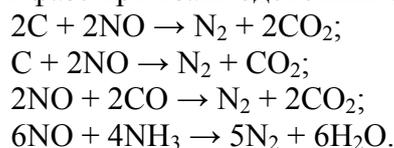
$$d[\text{NO}]/dt = 2[\text{O}]\{k_1 k_2 [\text{O}_2][\text{N}_2] - k_1 k_2 [\text{NO}]^2\} / (k_2 [\text{O}_2] + k_1 [\text{NO}]).$$

**Топливные  $\text{NO}_x$**  образуются преимущественно в кипящем слое из сложных азотсодержащих соединений угля при продувании его горячим воздухом при  $T_r =$

700...900 К [2, 3, 5]. При окислении таких соединений атом азота через промежуточные вещества HCN, CN, NH, NH.N переходит в NO [3]:



Частично образующиеся оксиды азота восстанавливаются на поверхности угля и в газовой фазе при взаимодействии с летучими [3, 9]:



SO<sub>2</sub> также принимает участие в распаде NO [2, 5, 8]:



Повышение концентрации NO<sub>x</sub> на выходе из топки способствует высокому связыванию серы [2]. К реакциям с NO<sub>x</sub> и SO<sub>x</sub> способны также химически активные компоненты минеральной части топлива (золы) CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> [2, 11].

В [12] предложен обобщенный стехиометрический механизм превращения топливных оксидов азота и система кинетических уравнений, которые могут быть рекомендованы для оценки содержания вредных выбросов в условиях кипящего слоя и факельного сжигания:



$$W_4 = -d[\text{CO}] / dt = k_4[\text{CO}] [\text{O}_2]^{1/2} [\text{H}_2\text{O}]; \quad (12)$$

$$W_5 = -d[\text{CH}_4] / dt = 2k_5(p^2 / T^{1.5})f_{\text{CH}_4}f_{\text{O}_2}; \quad (13)$$

$$W_6 = -d[\text{NH}_3] / dt = \{(k_6 y_{\text{NH}_3} y_{\text{O}_2}) / (1 + k_d y_{\text{O}_2})\} \{p / RT\}; \quad (14)$$

$$W_7 = -d[\text{NH}_3] / dt = (k_7 y_{\text{NH}_3} y_{\text{NO}}) / (p / RT); \quad (15)$$

$$W_8 = -d[\text{NO}] / dt = \{2k_8 k_0 (p / RT)^{1/2} [\text{O}_2]^{1/2} [\text{N}_2] - 2(k_{-8} k_{-9} / k_9) k_0 (p / RT)^{1/2} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]^{-1/2}\} / \{1 + (k_{-8} [\text{NO}]) / k_9 [\text{O}_2]\}; \quad (16)$$

$$W_9 = -d[\text{HCN}] / dt = k_9 y_{\text{HCN}} y_{\text{H}_2\text{O}} (p / RT); \quad (17)$$

$$W_{10} = -d[\text{HCN}] / dt = k_{10} y_{\text{HCN}} y_{\text{CH}_4} (p / RT). \quad (18)$$

$$W_{11} = (k_w F_{\text{H}_2\text{O}} - 0.5 c_{\text{O}_2}^{-1/2} c_{\text{H}_2} F_{\text{O}_2} - c_{\text{O}_2}^{1/2} F_{\text{H}_2}) / (0.25 c_{\text{O}_2}^{-1/2} c_{\text{H}_2} + c_{\text{O}_2}^{1/2} + k_w). \quad (19)$$

где:  $k_4 = 1.3 \times 10^{14} \exp(-30000 / RT)$ ;  $k_9 = 1.4 \times 10^9 \exp(-6260 / RT)$ ;

$k_5 = 3.39 \times 10^{10} \exp(-40000 / RT)$ ;  $k_{-9} = 1.4 \times 10^9 \exp(-38300 / RT)$ ;

$k_6 = 3.48 \times 10^{20} \exp(-100000 / RT)$ ;  $k_0 = 3.6 \times 10^3 \exp(-61800 / RT)$ ;

$k_d = 6.90 \times 10^{-6} \exp(42000 / RT)$ ;  $k_{10} = 1.94 \times 10^{15} \exp(-78400 / RT)$ ;

$$k_7 = 6.22 \times 10^{14} \exp(-55000 / RT); k_{11} = 1.00 \times 10^4;$$

$$k_8 = 7.8 \times 10^{13} \exp(-75500 / RT); k_w = \exp(3.95 + 2.97 \times 10^{-4} T + 2.87 \times 10^4 / T - 1.41 \ln T);$$

$$k_{.8} = 1.69 \times 10^{13}.$$

В [10] оценку скоростей образования топливных оксидов азота проводили по выражениям:

$$W_1 = 3,5 \times 10^{10} \nu_{\text{HCN}\nu_{\text{O}_2}} \exp(-280516/RT);$$

$$W_2 = 3,0 \times 10^{12} \nu_{\text{HCN}\nu_{\text{NO}}} \exp(-251208/RT).$$

Общий выход топливных  $\text{NO}_x$  при этом рассчитывали по выражению:

$$G_{\text{NO}_{\text{fuel}}} = (W_1 - W_2) M_{\text{NO}}/RT.$$

**Быстрые  $\text{NO}_x$**  образуются наряду с топливными в той же корневой части факела уже при температурах 1400...1600 К [4, 5, 23] благодаря взаимодействию молекулярного азота воздуха с углеводородными радикалами:



Полученные азотистые соединения реагируют далее, образуя как оксид азота  $\text{NO}$ , так и молекулярный азот  $\text{N}_2$ . Фенимор [4] указывает на возможность образования быстрых  $\text{NO}_x$  в плоскости начала зоны горения.

Обобщение условий образования  $\text{NO}_x$  из топлив проведено в [5]. При  $T_{\text{max}} < 1500$  К в случае сжигания азотосодержащих топлив наблюдаются высокие концентрации  $\text{NO}_x$  за счет окисления азота топлива. При  $T_{\text{max}} = 2200...2300$  К выход  $\text{NO}_x$  приближается к равновесному и увеличение содержания связанного азота в топливе на него существенно не влияет. При  $T_{\text{max}} = 1600...2000$  К образуются все виды  $\text{NO}_x$  вследствие реакций в пламенах. Влияние топливных оксидов  $\text{NO}_x$  на участке  $T_{\text{max}} \geq 1800$  К уменьшается, а при  $T_{\text{max}} > 2200$  К не сказывается на конечном содержании оксидов азота в продуктах сгорания. При  $T_{\text{max}} > 2200$  К образуются термические  $\text{NO}_x$  в равновесных концентрациях. При  $T_{\text{max}} = 2800...3200$  К следует ожидать уменьшения выхода термических  $\text{NO}_x$ , как минимум, на порядок. Горение в псевдооживленном слое протекает при низких температурах  $T_{\text{max}} = 1000...1200$  К и выход  $\text{NO}_x$  характеризуется топливной составляющей. При сжигании каменных углей, мазута и природного газа превалирует влияние термических, бурых углей – топливных  $\text{NO}_x$ .

### Оксиды серы

Основные носители серы в углях – неорганические соединения: пирит  $\text{FeS}_2$ , сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$  и органически связанная сера, переходящая при температурах 700...800 °С в присутствии кислорода в диоксид серы [3, 11].

Работы по изучению механизмов совокупных реакций  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$ , в основном расчетные без достаточного экспериментального подтверждения. Так, в [8] численно исследовано образование оксидов серы и азота при сжигании жидких и углеводородных топлив на основе механизма из 56 реакций (табл. 1) Получены зависимости содержаний  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$  от степени рециркуляции топлива ( $r = 0...75$  %):

- сжигание природного газа  
 $\text{NO}_x = \text{NO}_{x|r=0} \exp(-0.09r^{0.97});$
- сжигание мазута ( $N^p = 0.3 \div 0.4$  %)  
 $\text{NO}_x = \text{NO}_{x|r=0} \exp(-0.51r^{0.56});$

$$SO_x = SO_x|_{r=0} \exp(-0.11 r^{0.79}).$$

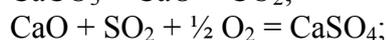
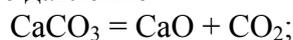
Таблица 1 – Механизм образования  $NO_x$  и  $SO_x$  [8].

Номер реакции	Элементарный процесс	Номер реакции	Элементарный процесс
1	$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_3 + HO_2$	27	$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$
2,3	$CH_4 + OH \leftrightarrow CH_3 + H_2O$	28	$C_2H_2 + OH \rightarrow CH_3 + CO$
4,5	$CH_4 + H \leftrightarrow CH_3 + H_2$	29,30	$H_2 + M \leftrightarrow H + H + M$
6	$CH_4 + O \rightarrow CH_3 + OH$	31,32	$O_2 + M \leftrightarrow O + O + M$
7	$CH_3 + O \rightarrow H_2CO + H$	33,34	$N_2 + M \leftrightarrow N + N + M$
8	$CH_3 + H_2CO \rightarrow CH_4 + HCO$	35,36	$H_2O + M \leftrightarrow OH + H + M$
9	$H_2CO + O_2 \rightarrow HCO + HO_2$	37,38	$CO_2 + M \leftrightarrow CO + O + M$
10	$H_2CO + O_2 \rightarrow HCO + HO_2$	39	$S + O_2 \rightarrow SO_2$
11	$H_2CO + H \rightarrow HCO + OH$	40,41	$SO_2 + O + M \leftrightarrow SO_3 + M$
12	$H_2CO + O \rightarrow HCO + OH$	42	$SO_3 + O \rightarrow SO_2 + O_2$
13	$HCO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$	43	$SO_3 + H \rightarrow SO_2 + H$
14	$HCO + M \rightarrow H + CO + M$	44,45	$N_2 + O \leftrightarrow NO + N$
15	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	46,47	$N + O_2 \leftrightarrow NO + O$
16	$CO + HO_2 \rightarrow CO_2 + OH$	48,49	$N + OH \leftrightarrow NO + H$
17,18	$H_2 + OH \leftrightarrow H_2O + H$	50,51	$N + O + M \leftrightarrow NO + M$
19,20	$H_2 + O \leftrightarrow OH + H$	52,53	$N_2 + O_2 \leftrightarrow NO + NO$
21,22	$H + O_2 \leftrightarrow OH + O$	54	$N^P + O_2 \rightarrow NO + O$
23,24	$OH + OH \leftrightarrow H_2O + O$	55	$N^P + OH \rightarrow NO + H$
25	$C_2H_4 + O_2 \rightarrow H_2CO + H_2CO$	56	$N^P + O \rightarrow NO$
26	$C_2H_4 + O_2 \rightarrow CH_4 + CH_3 + H_2CO$		

В [6] на основе механизма из 61 реакции исследована кинетика горения углеводородных серосодержащих топлив в воздухе. Показано, что механизмы превращения S-содержащих топлив весьма сложны, существенно зависят от коэффициента избытка воздуха и кинетики преобразований  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H$ ,  $HO$ ,  $HO_2$ . Как в богатых, так и бедных смесях существует достаточно большой промежуток времени после воспламенения с неравновесным характером изменения концентраций N- и S-содержащих компонентов. В богатых смесях содержания  $SO_2 \approx SO$  и в значительной мере меньше концентрации  $HS$  и  $H_2S$ . В бедных смесях максимальные концентрации S-содержащих соединений характерны для  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $HSO_3$ . Это приводит к изменению периодов индукции, температуры и времени достижения равновесия процессов горения. При этом изменяется лишь динамика образования S-содержащих соединений. Указанные обстоятельства необходимо учитывать при анализе эмиссионных характеристик реальных устройств.

Процесс обессеривания при сжигании серосодержащих топлив протекает в два этапа. Сначала путем кальцинации  $CaCO_3$ , содержащегося в серопоглощающих добавках слоя (в угле) образуются частицы  $CaO$  с развитой системой микропор. Поглощение  $SO_2$  происходит в порах при взаимодействии с  $CaO$  с образованием  $CaSO_4$ , закупоривающего поры и затрудняющему диффузию  $SO_2$  к непрореагировавшему оксиду кальция. Механизм связывания оксидов серы сорбентом (известняк, доломит) зависит от давления и протекает по следующим итоговым реакциям [1, 2, 13]:

- атмосферное давление



- повышенное давление

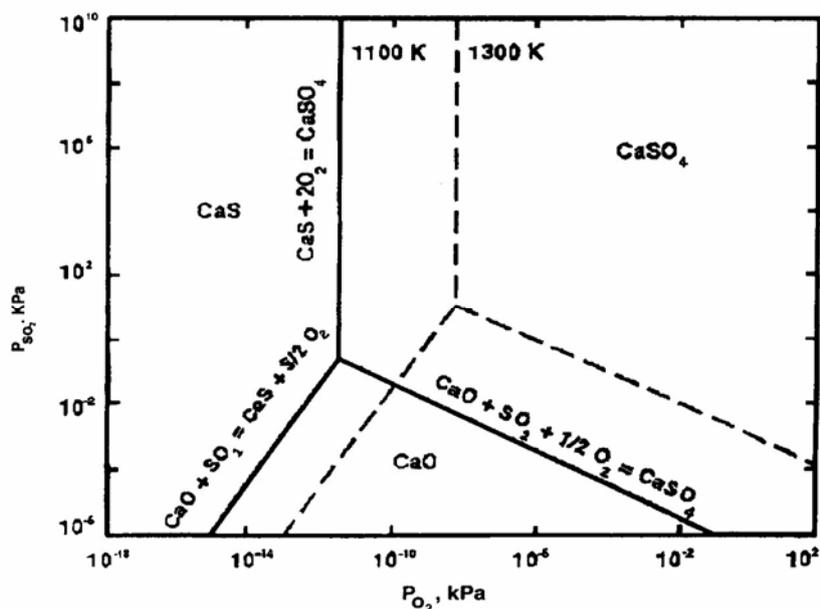
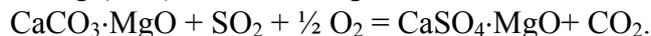


Рис.3. Термическая диаграмма устойчивости продуктов разложения известняка при термической переработке углей в кипящем слое под давлением [13].

Диаграмма на рис. 3 характеризует температурные и концентрационные условия, при которых возможны протекание тех или иных реакций при обессеривании углей. Эффект обессеривания индивидуален для каждого сорбента. Степень обессеривания от 70 до 90...95% достигается при  $T = 600 \dots 880 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ca/S} \approx 1.8 \dots 2.0$  и частицах подаваемого известняка 1...3 мм [1, 2]. При увеличении размеров частиц сорбента, а также при  $T \geq 900 \text{ }^\circ\text{C}$  установлено значительное ухудшение эффекта обессеривания [2]. В зависимости от содержания серы в сжигаемом топливе и  $\text{CaO}$  в золе и режимов горения, образующийся диоксид серы может также быть связан компонентами минеральной части топлива в пределах от 15 до 30%. [2, 13]. Обобщенные макрокинетические параметры и зависимости для различных условий представлены в [18]. Протекание реакций процесса обессеривания осложнено влиянием физических стадий [2, 13, 17, 18], которое по-прежнему остается малоизученным.

### Методы математического моделирования процессов образования $\text{NO}_x$ и $\text{SO}_x$

Существует два подхода по созданию математических моделей процессов образования оксидов серы и азота [10, 14 - 16].

Первый учитывает аэродинамические процессы смешения потоков топлива, окислителя и продуктов сгорания, конвективного и радиационного теплообмена [10, 15]. Большую помощь в проведении подобного анализа оказывает применение CFD пакетов: PHOENICS, Fluent, CFX, StarCD и др. Но использование в этих пакетах детальных механизмов горения, включающих от 25 до 250 реакций, приводит к существенным затратам компьютерного времени и их целесообразно использовать только на заключительном этапе разработки топочной аппаратуры. На этапе предварительных и оценочных расчетов целесообразно использовать упрощенные, но достаточно точные модели горения и образования оксидов азота, например "брутто-реакции" (4 – 11).

Второй подход учитывает только кинетические стадии и используется для проверки влияния отдельных режимных и конструктивных факторов процесса сжигания на эмиссию оксидов азота и серы [6 – 8, 14 – 16].

Так, авторы [14] считают, что образование топливных  $\text{NO}_x$  при сжигании твердых топлив определяется выходом летучих веществ и происходит при реагировании газообразных азотсодержащих соединений, вышедших из топлива. Исходный состав летучих веществ в топливе описан совокупностью следующих компонентов:  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{N}^p = 100\%$  масс. Выгорание основных горючих веществ отражено схемой из 43 обратимых реакций, образование термических оксидов азота – расширенным механизмом Зельдовича [3], быстрых – реакцией (20). Превращения материнского азота, перешедшего в газовую фазу, описаны реакциями взаимодействия  $\text{HCN}$  и  $\text{NH}_3$  с образованием топливных  $\text{NO}_x$  и  $\text{N}_2$ . Итоговый механизм включает 73 обратимых реакции 27 веществ. На его основе разработана программа вычисления эмиссии оксидов азота путем решения прямой кинетической задачи, включающей уравнения для изменения концентраций веществ во времени, балансов импульса и энергии. В программе реализован метод Гира.

В [15] рассмотрен наиболее полный механизм эмиссии топливных  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$ , отражающий выход летучих из угля с образованием горючей газовой смеси и последующие химические реакции, описывающие переход азотсодержащих и серных соединений в  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$  при горении летучих веществ. Принято, что размеры угольных частиц достаточно малы, а горение летучих протекает в кинетическом режиме. Для расчета характеристик газовой среды использована математическая модель горения пылевидного топлива, включающая нахождение полей скоростей несущего газового потока, подход Эйлера для описания угольных частиц, двухпоточную модель теплопереноса, кинетику горения и  $k$ - $\epsilon$ -модель турбулентности. Кинетика выхода из угля летучих веществ описана при помощи модели функциональных групп [16]. В соответствии с допущением о кинетическом режиме горения летучих считается [20], что летучие вещества, выделяющиеся при пиролизе, быстро перемешиваются с окислителем (воздухом) и затем вступают в химические реакции. Степень смешивания  $\Phi_i(t)$ , определяемая как отношение окислителя с летучими веществами к полному количеству окислителя (на единицу массы угля), существенно влияет на конверсию азота топлива в  $\text{NO}$ .

Итоговая система кинетических уравнений учитывает 346 химических реакций (с учетом обратимых) [19]:

$$\frac{dm}{dt} = \sum_i G_i, \quad \frac{dy_i}{dt} = \Phi_i(t) + m^{-1} \left( G_i - y_i \sum_j G_j \right) + R_i(t),$$

$$G_i = Y_{i0} \int_0^\infty A_i \exp \left[ -E/RT - A_i \int_0^t \exp(-E/RT) dt \right] f_i(E) dE, \quad (24)$$

$$f_i(E) = (2\pi\sigma_i^2)^{-1/2} \exp \left[ -\frac{(E - E_i)^2}{2\sigma_i^2} \right].$$

Исследован кузнецкий уголь марки ГЖ. Скорость нагревания частиц угля оценена в зависимости от температуры и размера частиц угля. Рассмотрено стехиометрическое горение летучих. Результаты вычислений сопоставлены с экспериментальными зависимостями [17] концентраций  $\text{NO}$  от времени. Без учета кинетики соединений серы расчетные данные с  $\text{NO}_{\max}$  приблизительно в полтора раза выше экспериментальных.

Учет кинетики соединений серы снижает максимальный выход NO. Однако достаточно хорошего согласования эксперимента и расчета авторами [16] не получено, что объясняется недостаточной корректностью допущений о чисто кинетическом режиме горения летучих веществ в пылеугольном факеле и необходимостью включения в рассмотрение диффузионного механизма подачи окислителя в зону горения.

На основе программ [8, 14], в [23] создана математическая модель для описания эмиссии быстрых оксидов азота при выгорании углеводородных топлив и исследовано влияние различных факторов на образование быстрых NO<sub>x</sub>.

Модель включает 67 обратимых химических реакций, отражающих изменение концентраций 26 реагентов в процессе кинетического горения газообразного топлива (CH<sub>4</sub> = 97 %, H<sub>2</sub> = 3 %), предварительно перемешанного с воздухом. В основу модели положены реакции (20) и (21) (как наиболее характерные для газовой фазы) и реагирование цианида водорода по следующей схеме:



Для каждого конкретного варианта выполнялись два расчета на ЭВМ. Первый учитывал суммарное образование топливных, термических и быстрых оксидов азота, второй - образование только топливных и термических NO. Количество образующегося быстрого оксида азота NO<sub>b</sub> определялось как разность между содержанием оксидов азота, полученных в первом и втором расчетах.

Согласно расчетным данным [23], образование быстрого оксида азота происходит в начальной точке факела и сопровождается наличием в этой области значительных количеств HCN, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. Выбор достоверных значений кинетических констант реакций (20) и (21) осуществлялся путем сравнения данных экспериментов с результатами расчетов, выполненных с разными значениями констант. Хорошее количественное и качественное совпадение с опытом показали расчеты со следующими константами

$$k_{20} = 8 \cdot 10^{10} \exp(-11200/RT); \quad k_{21} = 2.8 \cdot 10^{12} \exp(-22800/RT). \quad (26)$$

### Выводы

1. Проанализированы современные представления о механизмах образования и связывания, макрокинетических моделях и расчетных методах оценки выбросов NO<sub>x</sub> и SO<sub>x</sub> при сжигании твердых и газообразных топлив в энергетических установках.
2. Показано, что традиционные методы оценки вредных выбросов - преимущественно эмпирические, ограничены условиями экспериментов и практически не отражают особенности механизмов и кинетики образования и связывания оксидов серы и азота.
3. Установлено, что образующиеся при сжигании твердых топлив и газов оксиды азота делятся на **термические, топливные и быстрые.**
4. Термические оксиды азота образуются при факельном сжигании пылевидных угольных топлив в области высоких температур и при фильтрационном сжигании газов. Механизмы их образования носят сложный цепной характер и определяются максимальной температурой в зоне горения и соотношением концентраций топлива и

окислителя. Основным методом расчета эмиссии  $\text{NO}_x$  в этих условиях является моделирование кинетики сложных химических реакций на базе заданной схемы механизма. Поведение термических  $\text{NO}_x$  пока наиболее полно изучено как в теоретическом, так и в экспериментальном плане.

5. Топливные оксиды азота образуются преимущественно в установках с различными модификациями кипящего слоя вследствие взаимодействия азотсодержащих соединений, выходящих из топлив при выделении летучих, с кислородом воздуха. Механизмы их образования и связывания также имеют сложный, цепной характер и поэтому пока изучены недостаточно. Перспективным методом оценки выбросов топливных  $\text{NO}_x$  является моделирование макрокинетики выхода летучих веществ на основе теории функциональных групп с дополнением анализом процессов переноса и химических превращений  $\text{NO}_x$  в прилегающем пограничном слое на основе уравнений Навье-Стокса.

6. Быстрые оксиды азота образуются в корневой части факела примерно при тех же условиях, что и термические. Механизмы данных процессов также сложные и цепные и пока изучены недостаточно.

7. Механизмы образования и связывания оксидов серы при сгорании углей в кипящем слое существенно зависят не только от кинетики реакций в системе, но и от физических стадий процесса, а также активных компонентов минеральной части золы. Вследствие чего механизмы и макрокинетика указанных процессов пока мало изучены, существующая информация, полученная в основном методами термогравиметрии, весьма разноречива, а порой и противоречива, методы оценки выбросов  $\text{SO}_x$  остаются преимущественно эмпирическими.

8. Методы кинетического моделирования сложных превращений совместного образования  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_x$  пока разработаны лишь для сжигания газообразных углеводородных топлив.

### Литература

- [1] Корчевой Ю.П., Майстренко А.Ю., Топал А.И., Экологически чистые угольные энерготехнологии, Киев, Наукова думка, 2004.
- [2] Виноградов Л.М, Грущевская С.М, Дроздов В.Н. и др. Экологические аспекты низкосортных твердых топлив в топочных устройствах с псевдоожиженным слоем. Проблемы тепло- и массообмена в современной технологии сжигания и газификации твердого топлива. Матер. между. шк. сем. Минск, ИТМО им. А. В. Лыкова АН БССР. 1984. Ч. 1. С. 71 – 80.
- [3] Зельдович Я.Б., Садовников Л.Я, Франк-Каменецкий Д.А., Окисление азота при горении, М., Изд.-во АН СССР, 1947.
- [4] Fenimore C.P. Formation of nitric oxide from fuel nitrogen in ethylene flames. Comb. and Flame. 1972. Vol. 27. №5. pp. 21 – 28.
- [5] Сигал И.Я. Защита атмосферного воздуха от загрязнения окислами азота. Проблемы тепло- и массообмена в современной технологии сжигания и газификации твердого топлива. Матер. между. школы-семинара. Минск. ИТМО им. А. В. Лыкова АН БССР. 1984. С. 153 – 165.
- [6] Савельев А.М., Старик А.М., Титова Р.С. Кинетика образования сернистых соединений при горении углеводородных топлив в воздухе. ФГВ. 2002. Т. 38, №6. С. 3 – 16.

- [7] Футько С.И. Анализ механизмов образования оксидов азота при фильтрационном горении метановоздушных смесей. ФГВ. 2003. Т. 39. №6. С. 20 – 27.
- [8] Изюмов М.А., Росляков П.В. Расчетные исследования образования окислов азота и серы при сжигании жидких и газообразных топлив. Изв. вузов. Энергетика. 1981. №10. С. 40 – 46.
- [9] Clabrorq P., Jensen A.D., Johnson I.E. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems Progress in Energy and Combustion Science. 2003. Vol. 29. №1. pp. 89 – 113.
- [10] Кобзарь С.Г., Халатов А.А. Апробация упрощенной модели расчета горения и формирования оксидов азота при сжигании жидкого топлива. Промышленная теплотехника. 2006. Т. 28. №3. С.62 - 69.
- [11] Герасимов Г.Я. Термодинамическое исследование поведения золообразующих компонентов при сжигании угля. ИФЖ. 2005.Т. 78. №4. С. 84 – 88.
- [12] Хмыров В.И., Кроль В.О., Склямбаева А.К. Конверсия оксида азота в пламени углеводородных топлив при двухступенчатом сжигании ФГВ. 1993. Т. 29. №4. С. 16 – 20.
- [13] Anthony E.J., Granastein D.L. Sulphatation phenomena in fluidized bed combustion systems Progress in Energy and Combustion Science. 2001. Vol. 27. №1. pp. 215 – 256.
- [14] Буркова А.В., Колесникова Л.Е., Зимица В.И. и др. Программа расчета кинетики образования и разложения оксидов азота при горении углеводородных топлив. Химическая физика процесса горения и взрыва. Кинетика химических реакций. Матер. IX Всес. симп. по горению и взрыву. 19 – 24.11.1989 г. Суздаль. Черногловка. ОИХФ АН СССР. С. 45 – 48.
- [15] Герасимов Г.Я., Лосев С.А., Макаров В.И. Численное моделирование кинетики образования NO и SO<sub>2</sub> в пылеугольном факеле. Там же. С. 49 – 51.
- [16] Герасимов Г.А. Моделирование процесса пиролиза угольных частиц. ИФЖ. 1999. Т 72. № 2. С. 253 – 259.
- [17] Расчеты аппаратов кипящего слоя, Справочник, Под ред. И.П. Мухленова, Б.С. Сажина, В.Ф. Фролова, Л. Химия, 1986.
- [18] Guilin Hy, K. Dam-Johansen, S. Wegel et. al. Rewiev of the direct sulphatation reaction in limestone. Progress in Energy and Combustion Science. 2006. Vol. 32, No.1. p.p. 386 – 407.
- [19] Моделирование кинетики выхода и горения летучих в пылеугольном факеле. Герасимов Г.Я., Лосев С.А., Макаров В.Н., Фаминская М.В. Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций. тез. X симпозиума по горению и взрыву. Черногловка. Сентябрь 1992 г. Черногловка. ИСМ РАН. 1992. С. 36 – 37.
- [20] Gibbs V.M., Hampartsoumian E. Limiting air pollution from atmospheric fluidized bed boilers Fluidized bed boilers. Design and applications. Ed P. Basu. Toronto. Pergamon press. 1984. pp. 131 – 154.
- [21] Badin E.J., Frazier G.C. Sorbents for fluidized combustion. Environment. Sci. Technol. 1985. №10. pp. 894 – 901.
- [22] Сердюк С.Д., Любчик Г.Н., Варламов Г.Б. Анализ экспериментально-статистических моделей эмиссии NO<sub>x</sub> в продуктах сгорания котла ТГМП-314А, работающем на природном газе. Пром. теплотехника. 2000. №1. С. 103 – 110.
- [23] Росляков П.В., Тимофеева С.А. Образование быстрых оксидов азота в пламени углеводородных топлив. Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение гетерогенных и газовых систем. Материалы IX Всесоюзного симпозиума по горению и взрыва. Суздаль. 19 – 24.11.1989. Черногловка. ОИХФ АН СССР. С. 44 – 46.