

УДК 622

Мурко Василий Иванович, профессор, д.т.н.
Карпенко Виктор Иванович, научный сотрудник

Сенчурова Юлия Анатольевна, доцент, к.т.н.

Тайлаков Олег Владимирович, профессор, д.т.н.

Хямяляйнен Вениамин Анатольевич, профессор, д.т.н.
(КузГТУ, г. Кемерово)

Murko Vasilii I., professor, doctor of engineering sciences

Karpenok Viktor I., research officer,

Senchurova Yuliya A., associate professor, candidate of engineering
sciences

Tailakov Oleg V., professor, doctor of engineering sciences

Khyamyalyainen Veniamin A., professor, doctor of engineering sciences
(KuzSTU, Kemerovo)

**ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ ПРИ
СЖИГАНИИ СУСПЕНЗИОННОГО УГОЛЬНОГО ТОПЛИВА В
КОТЛАХ РАЗЛИЧНОЙ МОЩНОСТИ**

**THE POSSIBILITY OF REDUCING HARMFUL EMISSIONS FROM THE
COMBUSTION COAL-WATER SLURRY FUEL OF IN BOILERS OF
VARIOUS CAPACITIES**

Показано, что эффективным способом сжигания высокосернистого угля является сжигание приготовленного на его основе суспензионного водоугольного топлива (ВУТ), в состав которого на стадии подготовки введен серопоглощающий агент (СПА). Разработана методика термодинамического анализа химических реакций при горении ВУТ, в том числе в присутствии СПА.

Известно, что использование ВУТ при сжигании в угольных котлах обеспечивает снижение выбросов NO_x на 30-50% [1]. Также были проведены исследования по возможности использования ВУТ для снижения оксидов серы. Одним из эффективных методов снижения содержания оксидов серы в дымовых газах, образующихся при сгорании различных видов топлив, в том числе угольного, содержащих серу, является ввод в состав топлива СПА, либо подача СПА непосредственно в зону горения [2,3]. При использовании первого варианта сероподавления в качестве угольного топлива представляется предпочтительным использовать экологически чистое суспензионное водоугольное топливо, в состав которого на стадии подготовки вводится серопоглощающий агент.

Сущность второго варианта сероподавления (за счет ввода СПА в зону горения топлива) заключается в том, что отдельные химические элементы, присутствующие в СПА, взаимодействуя с серой или серосодержащими

веществами, образующимися в процессе горения, химически взаимодействуют с образованием новых твердофазных серосодержащих веществ. При этом часть образующихся твердофазных серосодержащих веществ выпадает в шлаковую воронку котла и удаляется из котла вместе с золошлаковыми отходами, а остальная часть в виде пылевидных частиц уносится из котла с дымовыми газами и улавливается системой пылегазоочистки. Оценить эффективность действия элементов СПА на процесс связывания серы в процессе горения различных видов угольного топлива возможно с использованием методов химической термодинамики. Применительно к химическим реакциям, протекающим в зоне горения угольного топлива, можно утверждать, что при соблюдении внешних условий (давление, температура, состав вещества в системе), соответствующих состоянию равновесия, и достаточном времени такого взаимодействия, химическое реагирование находящихся в пространстве топки веществ обеспечит требуемый (расчетный) состав продуктов горения. Необходимое время пребывания реагирующих веществ при горении различных видов угольного топлива обеспечивается рациональным выбором технологии сжигания и ведением топочного процесса.

В последнее время широкое распространение получил вихревой способ сжигания угольных топлив, в том числе существенно забалластированных водой или минеральными составляющими [4,5]. Данный способ сжигания обеспечивает хорошее перемешивание топлива и воздуха, их быстрый нагрев и вследствие этого практически равномерное по топочному пространству распределение реагирующих веществ.

Известно [6], что в химической термодинамике отыскание условий, обеспечивающих приведение системы в равновесное состояние, равносильно определению параметров системы, характеризующих ее при достижении состояния равновесия. Необходимо с применением термодинамического анализа определить такой химический состав смеси и условия протекания процесса в присутствии СПА, при которых достигается равновесное состояние системы. При этом в составе веществ системы помимо обычных газообразных, образующихся при сгорании влажного угольного топлива: углекислого газа, паров воды и твердых золошлакообразующих веществ, должны присутствовать твердые вещества, содержащие серу, и отсутствовать газообразные оксиды серы. Как следствие, можно получить полное связывание серы в составе твердых веществ, улавливание и удаление которых из процесса не представляет особых технических трудностей. Результаты термодинамического анализа необходимо подтвердить результатами натурных экспериментов.

В качестве критерия [6], показывающего направление протекания химической реакции, следует принимать изохорный потенциал для процессов, протекающих при постоянном объеме и изобарный потенциал для процессов, протекающих при постоянном давлении. Полагаем, что процесс

горения в вихревой топке протекает при постоянном давлении. С учетом этого для отыскания условий, к которым стремится система, необходимо определить минимум изобарного потенциала (энергии Гиббса).

По определению изобарный потенциал Z представляет собой функцию следующего вида:

$$Z = H - T \cdot S,$$

где H и S – энтальпия и энтропия в рабочих условиях соответственно, вычисленные по формулам:

$$H = H^0 + \int C_p dT, \quad S = S^0 + \int (C_p / T) dT,$$

H^0 , S^0 – энтальпия и энтропия в стандартных условиях соответственно, C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении; T – температура.

Изобарный потенциал обладает свойством аддитивности, т.е.

$$Z = \sum Z_i,$$

где Z_i – изобарный потенциал i -го вещества (компонента) в системе.

При этом очевидно, что по причине аддитивности имеем:

$$Z_i = Z_{iyd} \cdot a_i,$$

где Z_{iyd} – удельное значение изобарного потенциала i -го вещества (в расчете на 1 моль), a_i – количество i -го вещества, моль.

Таким образом, решение задачи исследования топочного процесса сводится в физическом смысле к отысканию такого состава системы (такого набора веществ, составляющих систему) и температуры, при которых изобарный потенциал принимает минимальное значение с учетом выполнения законов сохранения вещества и энергии. Следовательно, с математической точки зрения необходимо найти минимум функции многих переменных:

$$Z = \sum a_i \cdot (H_i^0 + \int C_{pi} dT - T \cdot (S_i^0 + \int (C_{pi} / T) dT)) \quad (1)$$

при выполнении дополнительных условий (ограничений), также соответствующих законам сохранения вещества и энергии.

Как видно из уравнения (1), функция Z линейна относительно количеств веществ, но нелинейна относительно температуры. Температура является таким же членом уравнения, как и количества продуктов горения, то есть развиваемая в процессе горения температура зависит от условий в топке, а именно от качества топлива, от баланса топлива и окислителя, от подогрева (или охлаждения) топлива и дутьевого воздуха перед подачей в топку. Таким образом, если принять температуру в уравнении (1) фиксированной, то задача сводится к задаче линейного программирования, решение которой составляет суть термодинамического анализа. С учетом этого была разработана программа, позволяющая выполнить термодинамический анализ горения угольного топлива в присутствии СПА. Процессы горения, протекающие в топке, вызывают перераспределение элементов. Например,

кислород из воздуха переходит в состав углекислого газа в дымовых газах. В результате химического превращения изменяется температура системы. Однако неизменными остаются энтальпия системы (условие адиабатичности процесса) и количества элементов (закон сохранения массы); вещества превращаются одни в другие, но при этом не появляются дополнительные атомы каких-либо новых элементов. В качестве исходных данных задаются величины количеств каждого элемента в молях. Это необходимо для составления уравнений сохранения вещества. Условие сохранения энтальпии системы учитывается следующим образом. Каждый цикл расчета проводится при определенной температуре. На протяжении цикла температура считается неизменной. По завершении цикла вычисляется энтальпия системы. Если энтальпия оказалась выше, чем начальная энтальпия системы, то значение температуры уменьшают, в противном случае – увеличивают. Далее цикл расчета повторяют с измененным значением температуры. Расчет проводят до тех пор, пока модуль разности расчетного и начального значений энтальпии системы не станет меньше заданного допустимого отклонения. В этом случае результат последнего цикла принимают за расчетный состав продуктов горения, а температуру, соответствующую данному циклу, – за температуру горения. Для того чтобы при расчете достичь определенной температуры, следует изменить соответствующим образом энтальпию системы.

Результаты расчетов с использованием различных СПА показали, что:

- при использовании в качестве СПА гашеной извести ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) эффективное серопоглощение наблюдается до температуры 900°C , а при более высоких значениях температуры эффективность серопоглощения снижается, и в продуктах горения появляется SO_2 ;

- при использовании известняка (CaCO_3) эффективное серопоглощение наблюдается до температуры 1100°C , и при дальнейшем повышении температуры в газах появляется сернистый газ;

- при использовании магнезита (MgCO_3) эффективное серопоглощение наблюдается до температуры 1100°C , и при дальнейшем повышении температуры в продуктах горения также появляется сернистый газ. Следует отметить, что сульфат магния разлагается при температуре выше 1137°C , поэтому расчеты проводились для температур, не превышающих 1100°C ;

- при введении доломита (что соответствует одновременному введению магнезита и кальцита) эффективное серопоглощение наблюдается до температуры 1100°C , и при этом «расходуется» только магниевая составляющая доломита (что говорит о более высокой эффективности магнезита по сравнению с кальцитом) и наблюдается неполное поглощение сернистого газа. Возможно присутствие магния «подавляет» активность кальция, что предстоит исследовать экспериментально;

- применение образующейся шлаковой фазы (Ca_2SiO_4 и CaSiO_3) совершенно неэффективно для целей связывания серы в твёрдые

золошлаковые соединения. Вероятнее всего это связано с тем, что шлаковая фаза представляет собой не совокупность двух оксидов (CaO и SiO₂), а самостоятельные химические соединения. Так, в [7] показано, что эта фаза обладает более высоким (на 72 кДж/моль) значением энтальпии образования, чем сумма энтальпий образования составляющих её оксидов, а также более высоким значением соответствующей энтропии. Перемешанные в составе золы на молекулярном уровне оксиды кальция и кремния при условиях горения образуют шлаковую фазу, которая в качестве СПА непригодна, что и показал расчет.

Таким образом, введение техногенного продукта (гашеной извести), который требует для своего применения определенных затрат и не является природным минералом, оказалось менее эффективным, чем использование природных минеральных материалов – кальцита, магнезита, доломита.

В отношении магнезита следует отметить, что его эффективная работа до температуры 1100⁰С сопряжена с некоторым риском, поскольку при осуществлении топочных процессов колебания (изменения) значения температуры наблюдаются достаточно часто и весьма вероятно, что проведение процесса «на верхнем пределе» работоспособности СПА может время от времени приводить к появлению сернистого газа в продуктах.

Для оценки соответствия результатов расчетов и экспериментальных данных, был проведен расчет, соответствующий сжиганию топлива, приготовленного из угля шахты «Черно море» (Болгария) (таблица 1).

Таблица 1. Характеристика ВУТ

Параметр, символ	Единица измерения	Значение
Содержание твердой фазы	%	50.0
Низшая теплота сгорания	ккал/кг	2950
Углерод, C ^{daf}	%	72.0
Водород, H ₂ ^{daf}	%	6.0
Азот, N ₂ ^{daf}	%	1.5
Кислород, O ₂ ^{daf}	%	16.7
Сера, S ^{daf}	%	3.8 в т.ч. горючая (органическая и пиритная) - 2.4; негорючая (сульфатная) - 1.4.
Зола на сухое состояние топлива, A ^d	%	22.2

Серопоглощающий агент готовился из известняка (46.3 CaO ; 6.1 MgO ; $98.1 (\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3)$ – ГОСТ 17498-72). Его характеристики учтены в исходных данных для расчета. Расчеты проведены для различных значений коэффициента избытка воздуха и температуры горения.

Таким образом, существенное влияние на эффективность серопоглощения оказывает состав атмосферы в топке. При отсутствии избытка кислорода ($\alpha = 0,9$ и $\alpha = 1,0$) в продуктах горения присутствует элементарная сера S (при температуре до 1320K) или сернистый газ SO_2 (при повышенных значениях температуры). При этом «несработавшей» остается магнийсодержащая часть СПА. При избытке воздуха ($\alpha = 1,3$) во всем исследованном диапазоне температур нет ни серы, ни сернистого газа. Серопоглощающий агент работает полностью: как кальцийсодержащая часть, так и магнийсодержащая.

Сжигание ВУТ проводилось на экспериментальном стенде, схема которого представлена на рис.1.

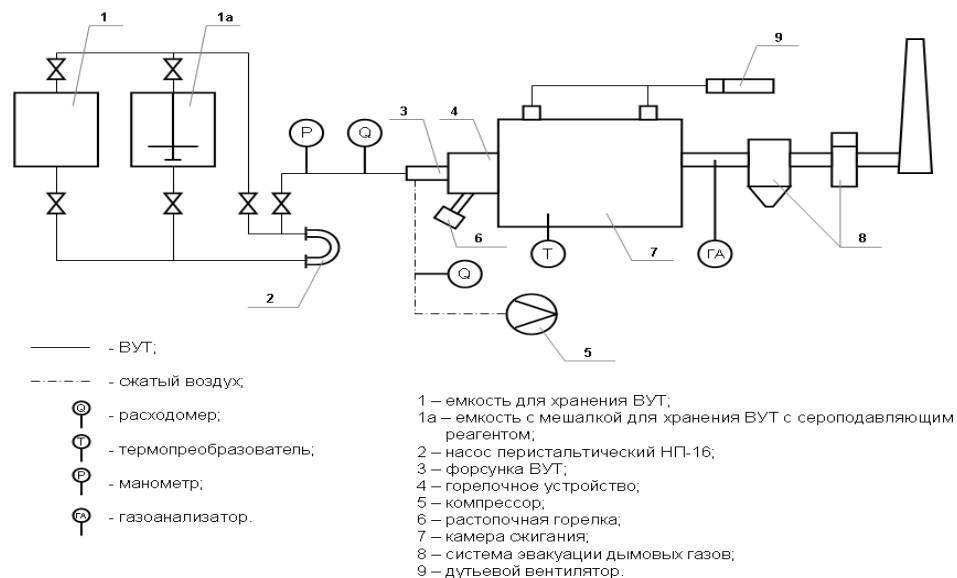


Рис. 1. Схема установки сжигания ВУТ

Для сравнения на рис. 2 представлены результаты расчетов и экспериментов при одинаковых условиях ($\alpha = 1,3$; $T = 1750\text{K}$; 1320K).

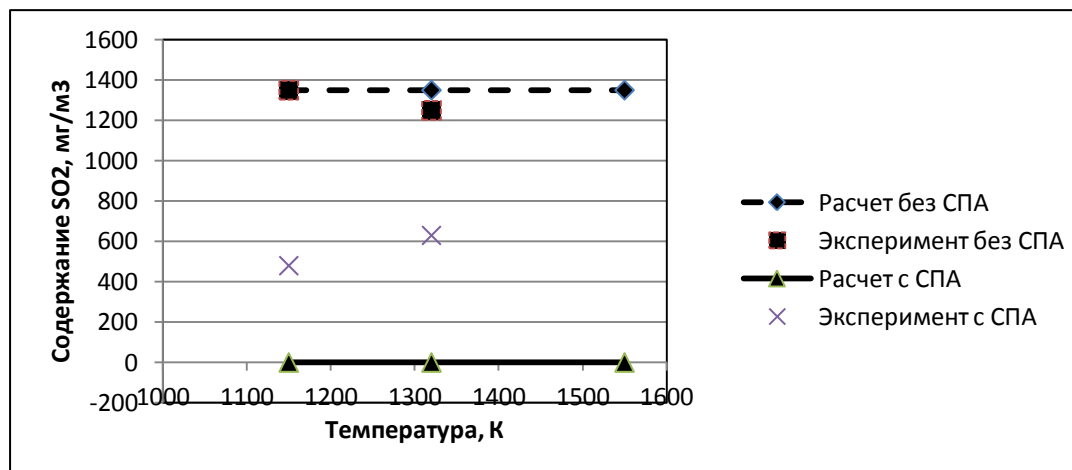


Рис.2. Сравнение результатов расчетов и эксперимента по влиянию СПА на содержание SO_2 в дымовых газах при сжигании ВУТ

Как видно из рис. 2, применение СПА приводит практически к двукратному снижению содержания сернистого газа в продуктах сгорания. Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений получено при сжигании ВУТ без СПА. Расчет с участием СПА показывает полное отсутствие SO_2 в продуктах горения, в то время как при экспериментах количество SO_2 составило соответственно 480 и 630 мг/м³ при температуре горения соответственно 1340 и 1150К. Различие результатов расчета и эксперимента объясняется тем, что при проведении экспериментов невозможно выдержать в полной мере условия физико-математической модели (в топке продукты горения находятся ограниченное время, а расчет показывает состояние, к которому стремится система). Таким образом, для эффективного практического удаления сернистых соединений из дымового потока необходимо не только правильно подобрать СПА, но и соответствующим образом организовать топочный процесс. Возможно, доработка конструктивных параметров топочного устройства или отработка режимов ведения топочного процесса позволят повысить эффективность применения СПА.

Выводы:

1. Показано, что применение технологии подготовки и вихревого сжигания ВУТ, полученного на основе высокосернистого угля, позволяет обеспечить высокую эффективность снижения выбросов оксидов серы в дымовых газах.

2. Разработана методика термодинамического анализа процессов сжигания топлив, в том числе сернистых, с целью определения эффективности действий различных СПА, подаваемых в зону горения в составе топлива.

3. По результатам исследований определены наиболее эффективные СПА в виде природных минералов: магнезита, кальцита, доломита;

4. Разработанная методика обеспечила хорошее соответствие результатов расчетов и натуральных экспериментов на демонстрационном стенде при сжигании болгарских высокосернистых углей.

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», по Соглашению №14.583.21.0004 о предоставлении субсидии от 16 июля 2014 г. Уникальный идентификатор научных исследований (проекта) RFMEFI58314X0004.

Список литературы

1. Зайденварг В.Е., Трубецкой К.Н., Мурко В.И. Нехороший И.Х. Производство и использование водоугольного топлива. – М.: Изд-во Академии горных наук, 2001. 159 С.
2. Исмагилов З.Р., Тайлаков О.В., Теряева Т.Н. и др. Разработка эффективной технологии снижения загрязненности дымовых газов тепловых электростанций угольной генерации // Уголь. 2015. №9. с.57-60.
3. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. Л.: Недра, 1988. 312 С.
4. Технологии вихревого сжигания «ТОРНАДО» /<http://sibpromenergo.ru/boiler/vih/tornado.html>
5. Мурко В.И., Джундубаев А.К., Баранова М.П., Бийбосунов А.И., Кулагин В.А. Гидротранспортные топливно-энергетические комплексы. Российско-Кыргызское научно-техническое сотрудничество в области теплоэнергетики. Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2015. 250 С.
6. Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. М., Металлургия, 1973. 256 С.
7. Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. М., Атомиздат, 1965. 461 С.