

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева**

На правах рукописи



Халид Хамед Эльшейх Эльхаг

**Снижение вредных выбросов, включая парниковые газы, при кислородном
сжигании твердого топлива в циркулирующем
кипящем слое**

05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.х.н., проф. Бухаркина Татьяна Владимировна

Научный консультант:

д.т.н. Рябов Георгий Александрович.

Москва 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ	13
1.1 Выбросы оксидов азота	13
1.1.1 Механизмы образования и подавления оксидов азота	14
1.1.2 Влияние режимных факторов	18
1.1.2.1 Ступенчатый подвод воздуха	18
1.1.2.2 Влияние температуры слоя	20
1.1.2.3 Рециркуляция дымовых газов	22
1.2 Выбросы оксидов серы	23
1.2.1 Механизмы образования и подавления оксидов серы	24
1.2.2 Влияние режимных факторов	26
1.2.2.1 Ступенчатый подвод воздуха	26
1.2.2.2 Влияние температуры	27
1.2.2.3 Влияние размера частиц и типа сорбента	30
1.3 Математическое моделирование	32
1.3.1 Моделирование условий образования и подавления NO_x	31
1.3.2 Моделирование условий образования и подавления SO₂	34
1.3.3 Постановка задачи исследований	34
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	36
2.1. Улавливание CO₂	36
2.1.1. Улавливание CO₂ перед сжиганием	37
2.1.2. Улавливание CO₂ после сжигания	37
2.1.3 Кислородное сжигание топлива	39
2.2 . Технология кипящего слоя	41

2.2.1 Выбросы NO_x при кислородном и воздушном сжигании в ЦКС.....	43
2.2.2 Выбросы SO_2 при кислородном и воздушном сжигании в ЦКС.....	44
2.3 Сжигание биомассы и совместное сжигание ее с углем	45
2.3.1 Синергетические эффекты совместного сжигания	46
2.3.2 Снижение стоимости электроэнергии	48
2.4 Технико-экономический анализ	48
2.4.1 Блок разделения воздуха	48
2.4.2 Изменение технико-экономических показателей при кислородном сжигании	49
2.4.3 Будущая экономическая перспектива.....	51
ГЛАВА 3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	55
3.1 Моделирование как перспективное решение.....	55
3.2 Различные виды программного обеспечения, ANSYS-CHEMKIN.....	58
3.3 План расчета снижения вредных выбросов (NO_x SO_x).....	58
3.4 Результаты моделирования NO_x и SO_2	
3.4.1 Расчет образования и подавления NO_x	59
3.4.2 Выбросы NO_x при раздельном сжигании угля и биомассы.....	61
3.4.3 Выбросы NO_x при совместном сжигании угля и биомассы.....	61
3.4.4 Влияние температуры слоя на выбросы NO_x	62
3.4.5 Влияние концентрации кислорода на конверсию азота.....	63
3.4.6 Подавление NO_x с помощью рециркуляции дымовых газов.....	64
3.4.7 Адекватность рециркуляционной модели.....	65
3.4.8 Подавление NO_x с помощью ступенчатого подвода кислорода.....	67
3.4.9 Влияние концентрации O_2 в первичном потоке окислителя	68
3.5. Расчет образования и подавления SO_2	69
3.5.1 Влияние золы биомассы на выбросы SO_2 при разных температурах в стационарных режимах	71
3.5.2 Выбросы SO_2 без добавления известняка в динамических режимах	72

3.5.3 Выбросы SO ₂ при добавлении известняка в динамических режимах	74
3.5.4 Влияние различных условий на концентрацию CaSO ₄ в золе	77
3.5.5 Влияние мольного отношения Ca/S и размеров частиц известняка на концентрацию SO ₂	78
3.5.6 Сравнение с экспериментальными данными.....	78
ГЛАВА 4. АНАЛИЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ	80
4.1 Общий анализ результатов моделирования.....	80
4.1.1 Механизм подавления NO_x.....	80
4.1.1.1 Эффект добавления древесной щепы.....	80
4.1.1.2 Эффект концентрации CO ₂	81
4.1.1.3 Влияние рециркуляции NO _x	82
4.1.1.4 Влияние ступенчатого подвода кислорода.....	84
4.1.1.5 Некоторые выводы по результатам исследований снижения выбросов оксидов азота	85
4.1.2 Механизм подавления SO₂.....	86
4.1.2.1 Эффект добавления древесной щепы`	86
4.1.2.2 Эффект температуры и парциального давления CO ₂	86
4.1.2.3 Влияние соотношения Ca/S и размера частиц	87
4.1.2.4 Некоторые выводы по результатам исследований снижения.....	88
выбросов окислов серы	
4.2 Ограничения условий процесса и другие предложения	89
ГЛАВА 5. ВЫВОДЫ	92
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	96
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.	
Описание условий расчета (модели) образования и улавливания окислов серы.....	105
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.	
Параметры реакций и кинетики процессов.....	111

Введение

Актуальность проблемы и степень разработанности темы исследования

Примерно треть глобальной антропогенной эмиссии диоксида углерода связана с централизованным производством энергии из органического топлива, поэтому методы снижения этой составляющей представляют большой интерес. Меры по повышению эффективности энергопроизводства и потребления, переход на сжигание газа вместо угля или мазута, разведение и восстановление лесов в краткосрочной перспективе являются основным способом снижения антропогенной эмиссии CO₂. Однако, реализации первичных мер (энергосбережение, переход на сжигание газа и т.п.) недостаточно для достижения целей Конвенции ООН об изменении климата – стабилизации атмосферной концентрации диоксида углерода на безопасном для человечества уровне (в настоящее время концентрация CO₂ в атмосфере составляет около 370 ppmv, тогда как в предшествующие 400 тыс. лет она находилась на уровне 200 – 300 ppmv).

В связи с этим в последние годы в развитых странах, а также рядом международных организаций и крупнейших корпораций, развернуты программы исследований возможностей снижения эмиссии CO₂ за счет более дорогостоящих мер, принятие которых рассчитано на средне- и долгосрочную перспективу: сжигание топлива с пониженным содержанием углерода, улавливание диоксида углерода из дымовых газов и его последующее захоронение (или утилизация), а также ряд других.

Так как сложности с улавливанием CO₂ в значительной степени связаны с его низкой концентрацией в дымовых газах, альтернативой может служить

использование кислорода вместо воздуха при сжигании топлива. Кислородное сжигание топлива позволяет получить дымовые газы с содержанием CO_2 более 90 % и небольшим количеством неконденсирующихся газов. При реализации метода необходимо обеспечить рециркуляцию части дымовых газов, вводя их в зону горения так, чтобы создать необходимые температурные условия. Установки с циркулирующим кипящим слоем (ЦКС) обладают некоторым преимуществом по сравнению с факельными при использовании кислородного сжигания. Турбулентная природа зоны слоя обеспечивает качественное смешение твердых частиц и их взаимодействие с газом. Высокая теплоемкость материалов на линии возврата и уровень охлаждения этих частиц влияет на способность установок с ЦКС поддерживать практически неизменную температуру слоя, что делает возможным оживление концентрацией кислорода. Высокая концентрация кислорода позволяет снизить рециркуляцию дымовых газов и уменьшит затраты электроэнергии на собственные нужды.

Технология сжигания твердых топлив в циркулирующем кипящем слое (ЦКС) начала свое развитие применительно к энергетическим установкам в конце 70-х годов прошлого века под влиянием ужесточающихся экологических требований. В настоящее время в мире эксплуатируется более 3000 котлов с ЦКС. В Европе наибольший прогресс с внедрением котлов с ЦКС достигнут в Польше - в 2009 году введен в эксплуатацию блок мощностью 460 МВт с котлом ЦКС на ТЭС в Ложице, обеспечивающий лучший в мире КПД для блоков с котлами с ЦКС – 43,3. Китай является самым крупным рынком котлов с ЦКС. В 2013 г в Китае пущен крупнейший в мире блок мощностью 600 МВт. Проводятся исследования условий сжигания топлив в среде кислорода с рециркуляцией CO_2 . Уже построены 2 пилотные установки с ЦКС, и факельная мощностью по 30 МВт. Несмотря на активные исследования последних лет, актуальным остается вопрос комплексного снижения всех вредных выбросов.

Известно, что при сжигании твердых топлив в ЦКС эмиссия NO_x зависит от вида топлива, температуры слоя, доли первичного воздуха, избытка воздуха на выходе из топки и мольного соотношения Ca/S . Наиболее важными факторами, определяющими концентрацию NO_x , являются температура слоя (ее увеличение приводит к росту концентрации NO_x), доля первичного воздуха (уменьшение его доли, по крайней мере до 50 %, способствует снижению выбросов NO_x), избыток воздуха на выходе из топки (его рост увеличивает концентрацию NO_x). Увеличение содержания азота в топливе должно приводить к росту NO_x , однако более сильное влияние оказывает выход летучих. Для топлив с большим выходом летучих концентрация NO_x возрастает. Увеличение доли вторичного воздуха и оптимизация условий его подвода позволяют заметно снизить выбросы оксидов азота.

Одним из основных достоинств сжигания в кипящем слое является возможность эффективного улавливания диоксида серы SO_2 путем подачи в слой известняка. Условия в топке с кипящим слоем (температура и время пребывания частиц известняка в реакционной зоне) оказываются весьма благоприятными для абсорбции диоксида серы известняком и собственными щелочными компонентами золы. Поэтому при сжигании в кипящем слое сера улавливается гораздо эффективнее, чем при впрыскивании извести в топку с пылеугольным сжиганием. Однако известно, что некоторые факторы оказывают противоположное воздействие на выбросы оксидов азота и выбросы оксидов серы. Так, увеличение доли первичного воздуха способствует увеличению выбросов оксидов азота и снижению выбросов оксидов серы, увеличение мольного соотношения Ca/S приводит к снижению концентрации оксидов серы и росту концентрации оксидов азота. Важным фактором во всех случаях являются гидродинамические особенности режимов циркулирующего слоя, определяющие полное использование сорбента.

Применительно к кислородному сжиганию имеется ряд особенностей физико-химических процессов, происходящих в газовой фазе и при взаимодействии с коксовыми частицами. Поэтому и механизмы образования и подавления вредных выбросов несколько отличаются от хорошо изученных для воздушного сжигания в котлах с ЦКС. Таких исследований пока еще не достаточно для разработки рекомендаций по оптимизации режимов кислородного сжигания в котлах с ЦКС. Учитывая изложенное, актуальным представляется проведение комплексных исследований указанных процессов.

Использование отходов производства, прежде всего различных видов биомассы, с выработкой тепла и электроэнергии является важной задачей энергосбережения. Выбросы CO_2 при сжигании биомассы не учитываются в соответствии с Киотским протоколом. При росте биомассы под воздействием фотосинтеза из атмосферы абсорбируется столько же углекислого газа, сколько позднее выбрасывается обратно при сжигании. Важным является изучение влияния свойств топлив на показатели вредных выбросов. Для крупных энергетических блоков часто используется технология совместного сжигания угля и биомассы. Пока еще не достаточно изучены процессы образования и подавления выбросов оксидов азота в условиях совместного сжигания. Пока еще крайне мало исследований такого рода применительно к кислородному сжиганию. Это направление особенно актуально, так как обеспечивает «отрицательные» выбросы CO_2 с учетом того факта, что выбросы CO_2 при сжигании биомассы не учитываются.

Цели и задачи исследования.

Целью работы является комплексное снижение вредных выбросов (двуоксида углерода, оксидов азота и серы, закиси азота) при сжигании твердых топлив в энергетических котлах с циркулирующим кипящим слоем. Основные задачи включают в себя моделирование процессов образования и подавления

вредных выбросов при сжигании топлив в среде кислорода с рециркуляцией CO_2 , расчетные исследования влияния свойств биомассы на выбросы оксидов азота, исследование влияния гидродинамических параметров на снижение выбросов оксидов серы путем подачи известняка в топку с циркулирующим кипящим слоем, обобщение результатов и разработка рекомендаций по комплексному снижению вредных выбросов.

Научная новизна. Научная новизна работы заключается в получении новых знаний в области сжигания топлив в установках с циркулирующим кипящим слоем в среде кислорода с рециркуляцией CO_2 . В частности:

- новые данные по влиянию режимных параметров на образование и подавление выбросов двуокиси и закиси азота;
- новые данные по влиянию свойств биотоплив на выбросы оксидов азота;
- новые данные по влиянию гидродинамических параметров на связывание серы путем подачи известняка или оксида кальция;
- рекомендации по минимизации выбросов оксидов азота и серы в условиях сжигания в среде кислорода с рециркуляцией CO_2 в установках с циркулирующим кипящим слоем.

Теоретическая и практическая значимость работы

В научном отношении полученные результаты являются дополнительным вкладом в формирование физических представлений об особенностях образования и снижения вредных выбросов при кислородном сжигании твердых топлив в циркулирующем кипящем слое. В прикладном отношении разработанный метод оценки вредных выбросов оксидов азота и серы, полученные экспериментальные данные и расчётные зависимости в совокупности представляют собой инструмент для проектирования топочных

устройств котлов с ЦКС при сжигании в среде кислорода с рециркуляцией CO_2 и создают основу для комплексного снижения вредных выбросов.

Методология и методы исследования

Методология работы заключается в анализе современных литературных источников и на его основе постановке проблемы, описание предмета исследования и теоретических подходов к решению проблемы, проверке теоретических предложений путем математического моделирования и верификации результатов (сравнение с результатами экспериментов), интерпретации полученных результатов и разработке практических предложений.

Автор защищает:

- Обоснование эффективности использования кислородного сжигания топлив с улавливанием CO_2 .
- Результаты расчетных исследований влияния режимных параметров на образование и подавление выбросов двуокиси и закиси азота.
- Результаты расчетных исследований влияния гидродинамических параметров на снижение выбросов оксидов серы путем подачи известняка в топку с циркулирующим кипящим слоем.
- Результаты расчетных исследований влияния свойств биомассы на выбросы вредных выбросов.
- Верификация результатов математического моделирования и разработка рекомендаций по оптимальным режимам сжигания.

Достоверность и обоснованность результатов подтверждается применением апробированных методов исследования, удовлетворительной

воспроизводимостью результатов, непротиворечивостью с современными представлениями о процессах образования и подавления выбросов оксидов азота и серы в установках с ЦКС, удовлетворительным согласованием результатов расчётов с экспериментальными данными, а также выполненной оценкой погрешностей.

Личный вклад автора заключается в:

- Анализе передовых достижений в области снижения вредных выбросов оксидов азота, закиси азота и окислов серы при сжигании твердых топлив в кипящем слое в условиях кислородного сжигания с рециркуляцией CO_2 ,
- Выявлении особенностей влияния газовых компонентов и параметров сжигания на образование и подавление вредных выбросов при сжигании топлив в среде кислорода с рециркуляцией CO_2 , включая совместное сжигание углей и биомассы.
- Выборе оптимальных методов расчета вредных выбросов и проведении математического моделирования процессов образование и подавление вредных выбросов.
- Сопоставлении результатов моделирования (верификации модели) с имеющимися экспериментальными данными и разработке рекомендаций по оптимальным режимам сжигания.

Апробация работы и публикации. Основные результаты и положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на крупных международных научных конференциях:

- 1 - III Международная научно-техническая конференция «Использование твердых топлив для эффективного и экологически чистого производства электроэнергии и тепла». Москва. 28-29 июня 2016 г.
- 2 - 4-ая Международная научно-техническая Конференция «Использование твердых топлив для эффективного и экологически чистого производства электроэнергии и тепла». Москва. 02 – 03 октября 2018 г.
- 3 - Международная научно-техническая конференция «Экология в энергетике». Москва. 30-31 октября 2019 г.

Результаты работы опубликованы в 6 статьях, в том числе рецензируемых в международных базах данных SCOPUS - 3, рекомендованных ВАК – 3.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, условных обозначений, списка литературы на 6 страницах и приложений на 7 страницах. Текст диссертации иллюстрируют 110... рисунков и 43 таблиц 11 в основной части и 2 таблиц в приложении.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей главе рассмотрены вопросы, определяющие процессы сжигания топлив в кипящем слое. Дан краткий обзор состояния и развития технологии ЦКС, приведен опыт эксплуатации таких котлов прежде всего в отношении вредных выбросов оксидов азота и серы. Приведены данные о технологии сжигания в среде кислорода с рециркуляцией CO_2 . Особое внимание уделено анализу процессов образования и подавления вредных выбросов оксидов азота и серы. На основе обзора литературных данных определена постановка задачи исследования.

1.1 Выбросы оксидов азота

Помимо улавливания CO_2 , кислородное сжигание в ЦКС может дать еще большее снижение выбросов оксидов азота. Объем продуктов сгорания при кислородном сжигании уменьшается примерно на одну треть по сравнению с таковым при воздушном сжигании, что объясняется подавлением термических

NO_x , благодаря отсутствию молекулярного азота воздуха в зоне горения. При переходе с воздушного сжигания на кислородное, низкая концентрация N_2 в топке не только тормозит образование термических и быстрых NO_x , но также и облегчают восстановление NO до N_2 по обратному механизму Зельдовича при умеренных концентрациях кислорода в смеси с CO_2 (как правило, не более 30 %) [1]. Кроме того, рециркуляция дымовых газов помогает снизить выбросы NO_x за счет ребининга, NO_x , восстановленный до цианида и промежуточных аминов посредством реакций с углеводородными радикалами, восстанавливается до N_2 [2]. Диоксид углерода подавляет образование NO как в стехиометрическом, так и в режиме с недостатком кислорода из-за уменьшения O/H радикалов в цепи, а также способствует образованию NO из азотосодержащих летучих в условиях, обогащенных топливом [3]. Оценочно, конверсия топливного азота в NO в атмосфере O_2/CO_2 ниже, чем в O_2/N_2 , что было показано в результате недавних экспериментальных исследований [4, 5].

1.1.1 Механизмы образования и подавления оксидов азота

При сжигании в ЦКС доля азота топлива, переходящая в NO_x , существенно снижается с ростом содержания азота на горючую массу (рис. 1, [6]). На рис. 2 показаны основные реакции при выходе и горении летучих и горении кокса с образованием NO , N_2O , N_2 . На ранних стадиях выхода летучих материнский азот топлива переходит в газовую фазу с образованием HCN или NH_3 , которые в дальнейшем, в зависимости от условий протекания процесса горения, окисляются до NO и N_2O или восстанавливаются до N_2 .

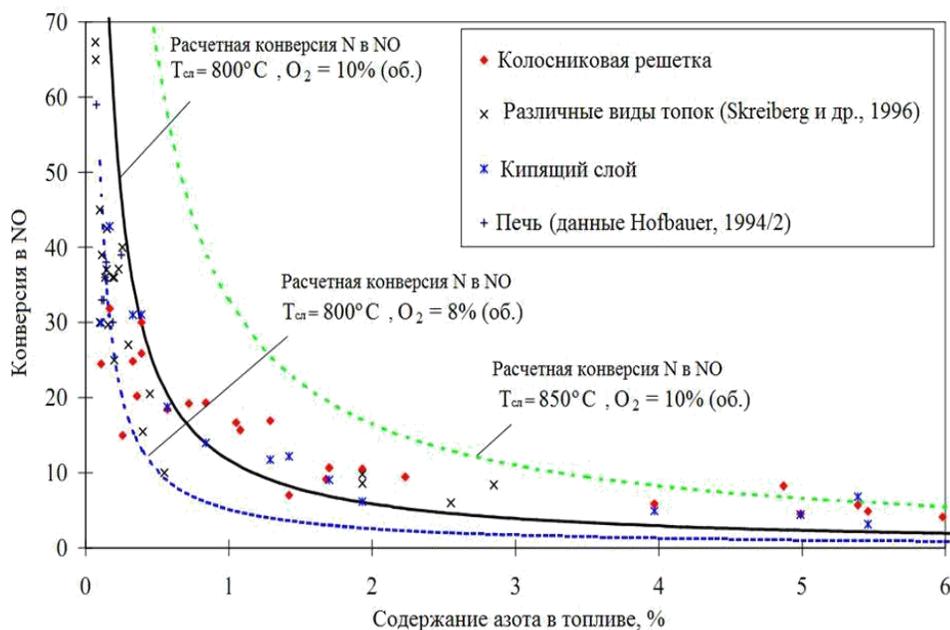


Рис. 1 - Степень конверсии азота топлива в NOx в зависимости от содержания азота на горючую массу [6]

В [7] показано, что имеется каталитическое влияние добавки известняка на выбросы оксидов азота, например, реакции 1-2. В работах по опытному сжиганию АШ также обнаружено влияние вводимого известняка, количество которого оценивалось через мольное соотношение Ca/S, на выбросы NOx при сжигании АШ в ЦКС. При увеличении мольного соотношения Ca/S от 1,5 до 4, выбросы NOx возрастают от 150 до 250 мг/нм³. Процесс довольно сложный, он может, например, происходить по схеме перехода азота летучих топлив в NH₃ и далее в присутствии CaO, кокса и CaS превращаться в NO. При этом необходимо учитывать, что до места ввода вторичного воздуха имеется недостаток кислорода.



В [8] рассмотрены вопросы образования NOx и N₂O при сжигании углей, в особенности содержащих большое количество щелочных элементов.

Эксперименты проводились на установке с тепловой мощностью 0,5 МВт при температурах 800 – 900оС, избытке воздуха 1,2 – 1,6 и различных условиях подвода вторичного воздуха. Когда температура слоя растет, содержание углерода в слое снижается за счет его более интенсивного выгорания, и восстановление NO на коксе замедляется (формула 3). Это приводит к росту концентрации NOx.



При этом концентрация NO падает, как результат сокращения на коксе и реакция с (CO). Выражения 4 – 8 показывают образование N2O, а формулы 9 – 11 восстановление N2O до N2. При высокой температуре, когда углерода меньше, в соответствии с формулами 7 и 8 образование N2O уменьшается. С другой стороны, термическая декомпозиция может происходить по выражению 9, что приводит к снижению концентрации N2O [8].

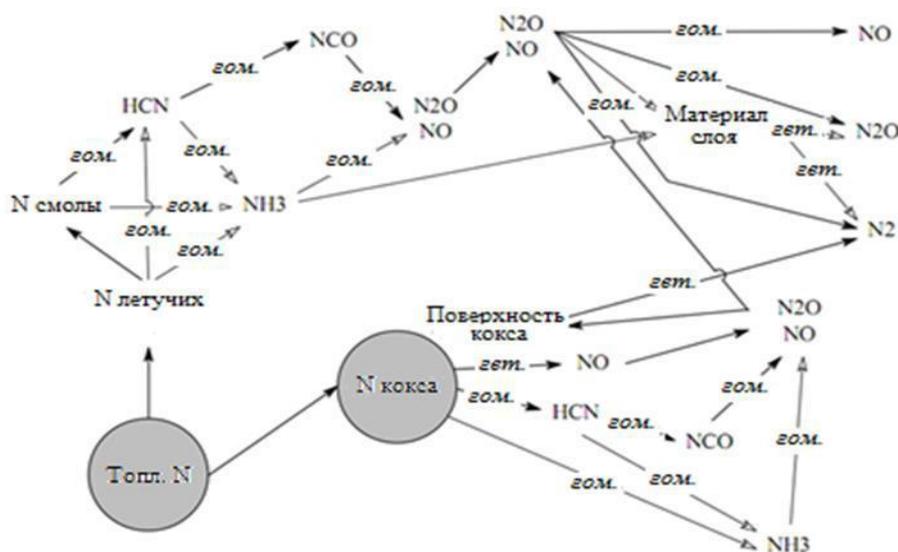


Рис. 2 - Основные реакции при выходе и горении летучих и горении кокса с образованием NO, N2O, N2





Приведенный в [8] перечень реакций достаточно полно описывает процессы образования и подавления выбросов оксидов азота при сжигании твердых топлив в кипящем слое. Вместе с тем, скорости приведенных выше реакций сильно зависят от температуры процесса, причем увеличение температуры вызывает большее увеличение скоростей обратных реакций, чем прямых. Их направление и скорость также зависят от избытка и недостатка кислорода.

В [8] рассмотрено влияние условия подвода вторичного воздуха. Оказалось, что при подводе вторичного воздуха только в нижние сопла, концентрация N_2O даже выше, чем концентрация NO . При подводе воздуха только в верхние сопла концентрация N_2O и NO примерно равны, а при подводе вторичного воздуха в верхние и нижние сопла – концентрация N_2O существенно меньше, чем NO . Эти эффекты связаны с распределением температур по высоте топki при различных условиях подвода вторичного воздуха. С ростом избытка воздуха NO_x всегда увеличивается. Однако, в исследованиях [8] отмечено снижение N_2O при увеличении избытка воздуха. Данные других исследований противоречивы: N_2O может как уменьшаться, так и увеличиваться с ростом избытка воздуха, что зависит от других факторов, таких как температуры, времени пребывания, и скоростей прогрева материала. В [8] состав исследованного угля отличался повышенным содержанием углерода. С ростом избытка воздуха скорость

выгорания кокса увеличивается, что, предположительно, в соответствии с выражениями 12 и 13 приводит к снижению концентрации N_2O .

$$NO_{\text{+кокс}} = N + N_2O \quad (12)$$

$$NO_{\text{+кокс}} = NCO + N_2O + CO \quad (13)$$

Исследованный уголь имел высокие концентрации Na_2O , CaO и MgO в золе. Известно (например, [7]), что CaO может оказывать каталитическое воздействие на образование N_2O в окислительной зоне. При этом N_2O снижается, а NO_x растет.

1.1.2 Влияние режимных факторов

1.1.2.1 Ступенчатый подвод воздуха

Рисунок 3 (данные [4]) показывает влияние условий подвода вторичного воздуха на степень конверсии материнского азота угля в NO_x и N_2O соответственно. Показано, что степень конверсии топливного азота в N_2O снижается (при увеличении конверсии азота в NO_x и наоборот). Во всем диапазоне исследований как по температуре, так и избыткам воздуха конверсия азота в NO_x находилась ниже 50 %, в то время как конверсия в N_2O ниже 10 %.

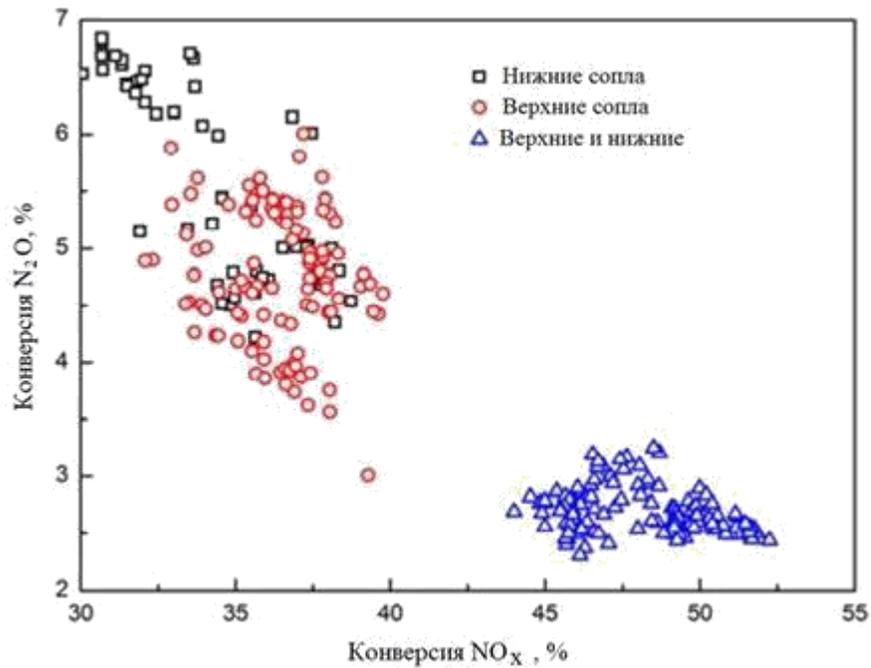


Рис. 3 - Влияние ступенчатого сжигания на степень конверсии NO_x и N_2O [6].

В результате анализа опытных данных, было предложено подавать вторичный воздух в нижние сопла и снизить температуру слоя для предотвращения образования NO_x . Если целью стоит снижение выбросов N_2O , то рекомендуется повысить температуру слоя и подавать вторичный воздух в нижние и верхние сопла. Оптимизация температуры слоя и ступенчатого сжигания должна выполняться с учетом контроля выбросов NO_x и N_2O . Влияние режимных факторов на образование NO и N_2O обобщены в таблице 1 [6].

Таблица 1 - Влияние режимных факторов на образование NO и N_2O

Увеличение параметра	Выход NO	Выход N_2O
Температура слоя	↑	↓
Выход летучих	↑ для КС, ↑ для ЦКС	↓
Содержание азота	↑	↓

Избыток воздуха	↑	↓
Ступенчатый подвод воздуха	↓	↓
Подача известняка	↑	↓
Концентрация SO ₂	↓	↓
СНКВ	↓	↓

В России подробный анализ закономерностей образования оксидов азота в топках КС и ЦКС выполнен в [9]. Показано, что доля перехода азота топлива в оксиды зависит от содержания азота в топливе, отношение констант реакций окисления азота и углерода и от выхода летучих. В [9] в соответствии с мировым опытом определено, что степень превращения азота топлива в оксиды возрастает с увеличением содержания кислорода; предложены сложные зависимости для расчета концентрации NO_x на выходе из слоя. Однако, необходимо учитывать, что по высоте топки генерация оксидов азота возрастает при горении частиц кокса, и одновременно снижается при восстановлении по реакции C+NO_x, а также при разбавлении дымовых газов за счет присосов и вторичного воздуха.

1.1.2.2 Влияние температуры слоя

При сжигании угля, а также образование летучих-N/кокс-N сильно зависят от температуры слоя. В [10] сообщается, что более высокая температура слоя привела к более высоким выбросам NO. Авторами [11] изучено влияние температуры слоя на эмиссию NO для битуминозных и антрацитовых углей в ЦКС при различных атмосферах сгорания. В результате эмиссия NO увеличивается с ростом температуры слоя, что было объяснено тремя причинами:

- угольный кокс сгорал полностью, и больше азота кокса выходит в угольной матрице в газовую фазу, без образования прекурсоров;
- активные O и OH-радикалы были получены из молекулярного O₂, и прекурсоры легче окисляются до NO;
- концентрации полукокса и СО в камере сгорания уменьшились, и реакция восстановления NO была подавлена.

На Рис. 4 - показано влияние температуры слоя на степень конверсии NO_x и N₂O.

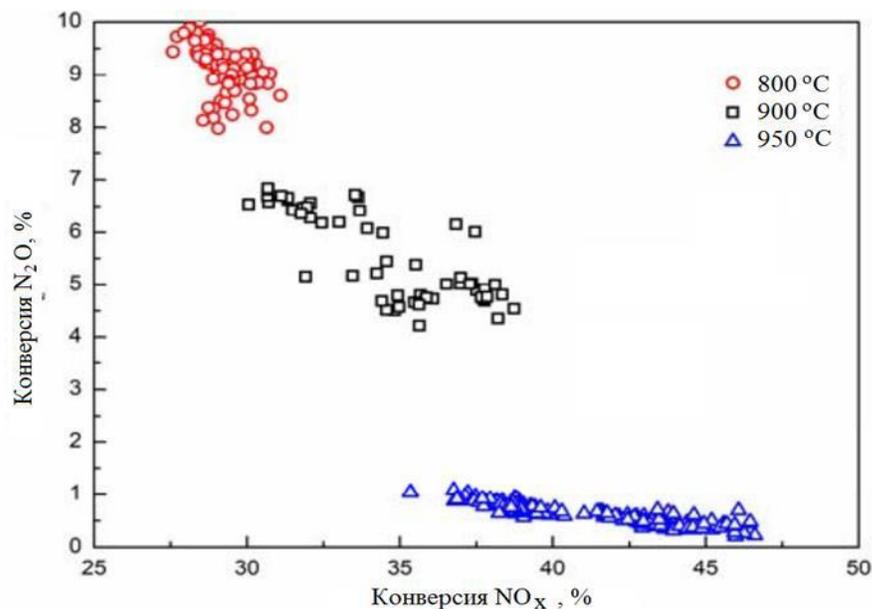


Рис. 4 - Влияние температуры слоя на степень конверсии NO_x и N₂O [6].

В работе [12] изучались выбросы NO_x при кислородном сжигании в пузырьковый кипящий слой (ПКС) битума и лигнита (бурого угля).

Обнаружено, что влияние температуры слоя на выбросы NO_x менее интенсивно и без явной тенденции. Авторы предположили, что образование топливно-NO_x в основном контролируется парциальным давлением кислорода в окружающей среде горячей частицы. Кроме того, влияние температуры не значительные, а

различия в выбросах основаны на типе угля. Однако с повышением температуры эмиссия NO_x увеличивается.

1.1.2.3 Рециркуляция дымовых газов

Рециркуляция дымовых газов является эффективным методом подавления вредных выбросов оксидов азота. При подаче дымовых газов в зону горения образование NO_x снижается за счет снижения температуры факела и общего избытка кислорода, или за счет увеличения концентрации CO_2 , так как замедляется процесс сгорания и снижается температура [13]. Влияние рециркуляции или отношения (O_2/CO_2) на образование NO_x и N_2O в условиях кипящего слоя изучалось несколькими авторами [14-16]. На рисунках 5а и 5б приведены данные [10] по изменению выбросов оксидов азота и закиси азота по высоте установки. Оказалось, что NO_x при сжигании в воздушной среде достигает максимума на высоте примерно 0,2 м и затем снижается на выходе из установки (рис. 5а). При кислородном сжигании пик концентрации NO_x смещается вверх, а концентрации оксидов азота в этой точке более чем в два раза ниже, чем при воздушном сжигании. На выходе из установки концентрации для режимов воздушного и кислородного сжигания примерно одинаковы. Концентрации закиси азота при воздушном сжигании постоянно растут (почти линейно на начальном участке высоты установки) и затем стабилизируются (рис. 5б). При кислородном сжигании концентрация N_2O выше, чем при воздушном на большей части высоты установки, однако, на выходе они становятся одинаковыми.

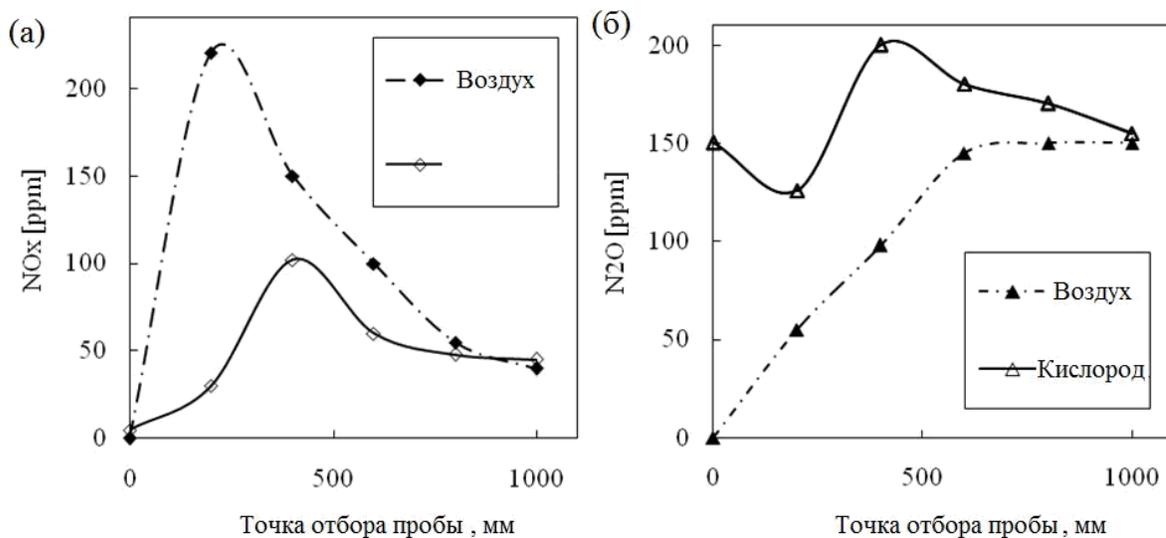


Рисунок 5 – Влияние вида окислителя в зоне горения на образование NOx (а) и N₂O (б) по данным [10]

В [17] показано, что благодаря рециркуляции доли образования NOx и N₂O из топливного азота при кислородном сжигании значительно ниже, чем при сжигании в среде воздуха.

Образование NOx увеличивается при увеличении избытка кислорода. В работах [18, 19] выполнено исследование влияния избытка кислорода при кислородном сжигании топлива в установке с кипящим слоем мощностью 90 кВт. В [20] также наблюдали аналогичную тенденцию в своих экспериментах при кислородном сжигании в установке с ЦКС мощностью 0,1 МВт (т). Эти результаты показывают, что увеличение избытка кислорода приводит к увеличению образования NO, вне зависимости от типа угля.

1.2. Выбросы оксидов серы

Обзор современного состояния и развития технологии сжигания топлив в среде кислорода с рециркуляцией CO₂ представлен в [21]. Основные принципы сжигания угля в среде кислорода с рециркуляцией углекислого газа с использованием котлов с ЦКС показаны в ряде работ [22, 23]. Установки с

циркулирующим кипящим слоем (ЦКС) обладают некоторым преимуществом по сравнению с факельными при использовании кислородного сжигания. Высокая концентрация кислорода позволяет снизить рециркуляцию дымовых газов. Выгода высокой допустимой концентрации кислорода может быть определена через сравнение необходимого расхода газов рециркуляции при различных концентрациях кислорода. По данным [24] верхним пределом концентрации кислорода для котлов с ЦКС является 70 %, что в 4,33 раза ниже по сравнению с пылеугольным котлом.

1.2.1 Механизмы образования и подавления оксидов серы

Одним из основных преимуществ сжигания в кипящем слое является возможность эффективного удаления двуокиси серы SO_2 путем подачи в слой известняка. Условия в топке (температура и время пребывания частиц извести) благоприятны для процесса абсорбции двуокиси серы известняком. Поэтому в кипящем слое сера улавливается гораздо эффективнее, чем при впрыскивании извести в традиционных пылеугольных котлах. Условия в топке котла ЦКС благоприятны также для весьма эффективной «самоабсорбции» SO_2 щелочными компонентами золы. Например, при сжигании Канско-Ачинских углей и Эстонских сланцев подачи известняка не требуется. Основные реакции представлены ниже:



Описанный выше процесс называют «непрямым» механизмом связывания оксидов серы ввиду наличия промежуточной реакции кальцинации. Реакция кальцинации идет с поглощением тепла, а окисления – с выделением тепла. В тепловом балансе котла необходимо учитывать потери тепла от реакций с

известняком. Они рассчитываются по теплотам эндотермических и экзотермических реакций. После преобразований зависимость можно выразить в виде:

$$q_{\text{изв}} = \frac{1314 \cdot S_p \cdot k_{\text{стех}}}{Q_p}, \quad (17)$$

где S_p – содержание серы в топливе, %; $k_{\text{стех}}$ – стехиометрическое соотношение Ca/S, Q_p – располагаемое тепло на 1 кг топлива, кДж/кг.

Детальный анализ и представление механизма связывания серы известняком представлен в [25]. Показано, что сульфат кальция в форме расплава образует корку на поверхности оксида кальция и резко замедляет дальнейшее прохождение реакции. Поэтому обеспечить использование CaO более чем на 40 % вряд ли возможно. Оптимальная температура для десульфуризации находится вблизи 850 °С. Увеличение мольного отношения Ca/S более 2,5 мало влияет на дальнейшее снижение выбросов оксидов серы.

Эффективность улавливания серы в установках с кипящим слоем может быть различной. Наиболее важным для ее эффективного улавливания являются следующие факторы:

- содержание серы в топливе. Обычно, чем выше содержание серы, тем выше доля улавливаемого SO₂;
- качество известняка и распределение частиц по размерам. Реакционная способность известняка может варьироваться в очень широких пределах;
- температура в слое и в надслоевом пространстве. Оптимальная температура слоя составляет 840÷880 °С. Эффективность абсорбции снижается как при понижении, так и при повышении температуры;

- подача воздуха в топку и распределение топлива. На эффективность улавливания серы может влиять ступенчатое сжигание топлива;
- рециркуляция золы и извести.

В целом можно говорить о возможности снижения выбросов SO_2 в ЦКС как минимум на 90 % при использовании обычного промышленного известняка и умеренном (около 2) соотношении Ca/S . Вместе с тем в [26] отмечается, что обеспечить низкий уровень выбросов SO_2 , например, ниже 100 мг/МДж (260 мг/м³), при одновременном поддержании низких концентраций NO_x довольно сложно.

На первом в России котле с ЦКС блока мощностью 330 МВт Новочеркасской ГРЭС были проведены опыты с подачей известняка. Удалось добиться снижения выбросов оксидов серы с 2500 до 400 мг/м³ и менее [27]. Расчеты показывают, что достигнута эффективность связывания серы на уровне 88 %. Несмотря на достижение требуемых значений выбросов оксидов серы эффективность связывания серы не велика. По-видимому, это объясняется повышенными по отношению к оптимальной (870 °С) температурами в топке. При снижении температуры (нагрузка блока около 200 МВт) удавалось обеспечить эффективность связывания серы до 95 %.

1.2.2 Влияние режимных факторов

1.2.2.1 Ступенчатый подвод воздуха

В [19] рассмотрены вопросы ступенчатого подвода воздуха при сжигании различных углей в установке с кипящим слоем в условиях кислородного и воздушного сжигания. Отмечено, что увеличение SO_x в условиях кислородного сжигания может происходить из-за восстановительной

атмосферы в слое, которая увеличивает образование H_2S . При этом протекают и реакции окисления H_2S :



Однако, экспериментальные результаты при повышении процентного содержания кислорода с 28 до 45% приводит к увеличению эффективности десульфурации для различных углей, несмотря на различный механизм улавливания. Среднее значение повышения эффективности составляет около 12%.

1.2.2.2 Влияние температуры

Как указывалось в разделе 1, при непрямом механизме связывания оксидов серы происходит промежуточная реакция кальцинации. Однако при протекании этой фазы известняк в действительности непрерывно находится в динамическом равновесии с продуктами реакции, и для того, чтобы это равновесие было смещено в сторону CaO и CO_2 парциальное давление двуокиси углерода в атмосфере реакции не должно превышать некоторого эффективного значения:

$$P_e = 1,2 \cdot 10^7 \exp(-E / RT), \text{ бар}, \quad (18),$$

где $E = 159$ кДж/моль, T – температура процесса, $^{\circ}K$.

Это означает, что для каждой концентрации CO_2 в потоке существует температура, ниже которой кальцинация известняка просто невозможна (рисунок 6).

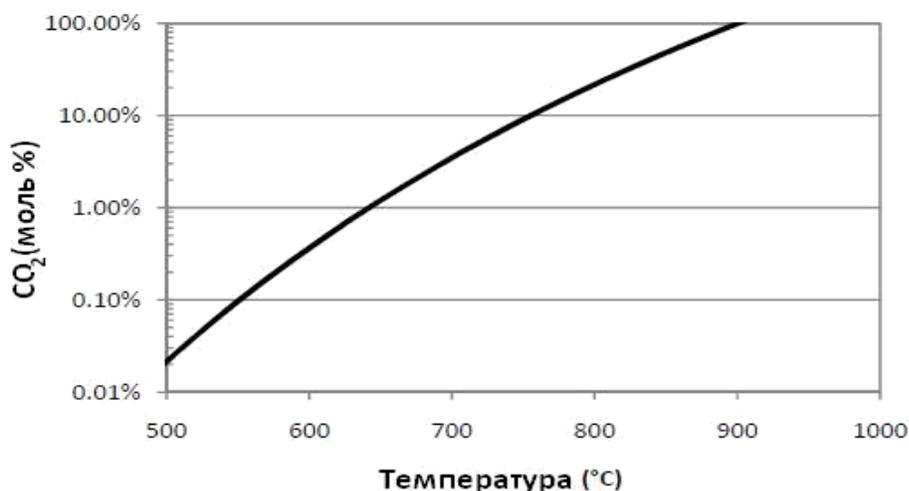


Рисунок 6 - Эффективная концентрация CO₂ в потоке

Из (18) следует, что для случая кислородного сжигания, то есть при концентрации CO₂ в продуктах сгорания 80-90%, непрямой механизм связывания оксидов серы до температуры процесса ~900 °C не идет. В этом случае реализуется так называемый прямой механизм характерный также для установок с кипящим слоем под давлением:



Литературные данные по изучению данного механизма связывания крайне противоречивы, и полной определенности в отдельных этапах его протекания пока нет. В [28] указывается, что прямой механизм за счет менее форсированного выхода CO₂ обеспечивает большую пористость образующегося поверхностного слоя CaSO₄ даже при больших степенях конверсии сорбента. Схожие результаты получены в [29]. Но в опытах [30] наблюдалась более высокая степень конверсии сорбента при непрямом механизме.

В работе [31] рассматриваются процессы эмиссии и связывания оксидов серы при кислородном сжигания в котлах с ЦКС. Приводятся экспериментальные данные о влиянии на эти процессы температуры в топке, а также состава окислителя от характерного для сжигания в воздушной среде

(20%O₂/80%N₂), до кислородных режимов в среде O₂/CO₂ с концентрациями кислорода в диапазоне 10÷80 %. Анализируются оба механизма подавления оксидов серы как за счет внутренних сорбционных свойств золы топлива, так и за счет дополнительной подачи известняка. В последнем случае также исследуется влияние размера частиц сорбента и мольного отношения Ca/S.

Установлено, что при температуре процесса 850 °С в условиях традиционного сжигания 20%O₂/80%N₂ реализуется не прямой механизм подавления эмиссии оксидов серы, а температура 850 °С является оптимальной для связывания серы в котлах с ЦКС. При замене традиционного окислителя смесью газов 20%O₂/80%CO₂ при той же температуре в системе реализуется прямой механизм связывания, характеризующийся большей скоростью лишь на начальном этапе процесса и приводящий к большей общей эмиссии оксидов серы. С увеличением температуры до 950 °С наблюдается не прямой механизм реагирования сорбента с сернистым ангидридом в обеих средах. При этом интегральная эмиссия SO₂ ниже в среде 20%O₂/80%CO₂ ввиду значительной концентрации CO₂, препятствующей кальцинации сорбента с последующей закупоркой пор. Увеличение температуры в системе свыше 950 °С равно как и увеличение концентрации кислорода в среде O₂/CO₂ свыше 20 % (рисунок 7).

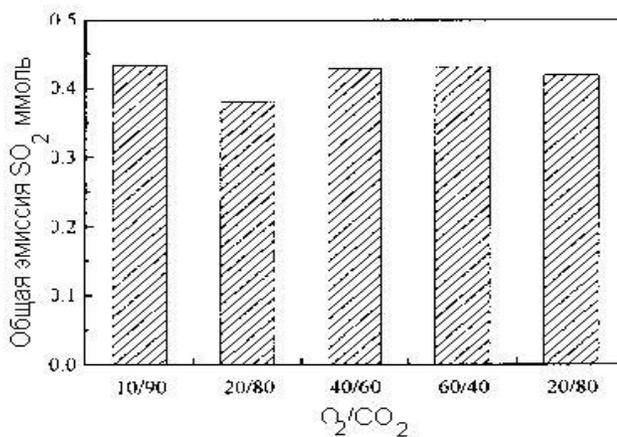


Рисунок 7 - Зависимость общей эмиссии SO_x от состава окислителя при 950 °С

Таким образом, при переходе к кислородному сжиганию оптимальная температура для связывания SO_2 увеличивается с $850\text{ }^\circ\text{C}$ до $950\text{ }^\circ\text{C}$.

1.2.2.3 Влияние размера частиц и типа сорбента

В работе [31] также отмечается, что прямой механизм связывания актуален при значительном времени протекания процесса так, как в этом случае образующийся на поверхности частицы сорбента слой продуктов реакции имеет лучшую структуру пор, чем в случае непрямого механизма, характеризующегося быстрой их закупоркой. Приведенные выводы справедливы как при связывании серы минеральной частью топлива, так и при подаче сорбента. Установлено также, что при подаче сорбента снижение размера частиц и увеличение мольного отношения повышает эффективность связывания (рисунок 8). Однако, экспериментальные результаты при сжигании бурого угля показывали лучшую эффективность при кислородном сжигании, чем при воздушном.

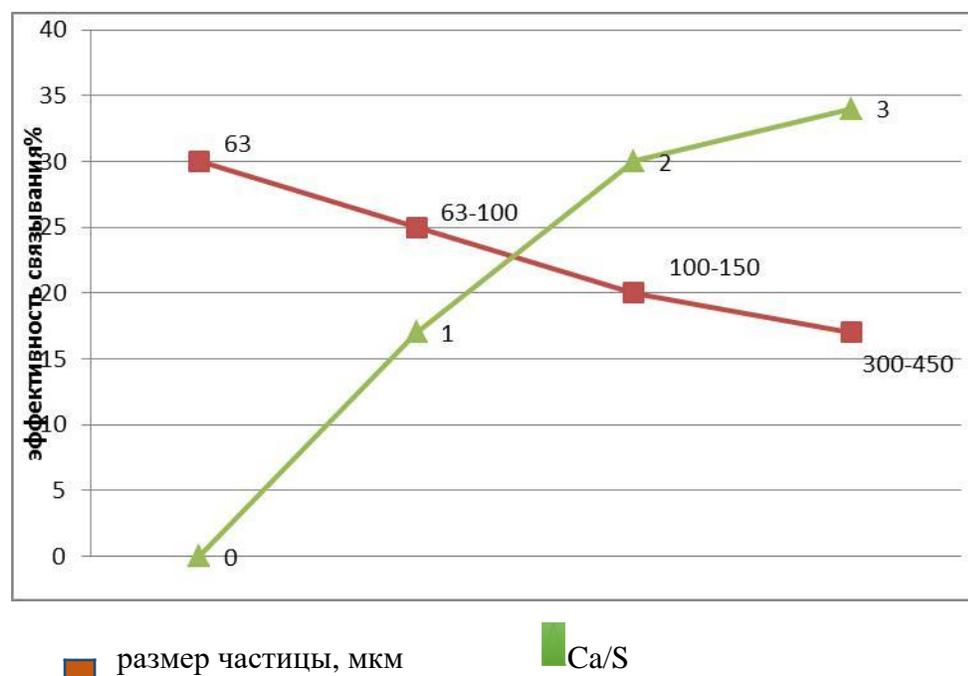


Рисунок 8 - Влияние размера частиц сорбента и мольного отношения на эффективность улавливания SO_x .

Ряд исследований посвящен сравнительному изучению различных сорбентов применительно к условиям кислородного сжигания. В [32] даны результаты исследования двух типов известняков и доломита в условиях кислородного сжигания антрацита на лабораторной установке мощностью 3 кВт. Содержания CaCO_3 в известняках находилось в диапазоне 92,7 – 97,1 %, MgCO_3 – 1,0 – 0,2 %, тогда как в доломите соответствующие концентрации составляли 52,5 и 40,5 %. Оказалось, что эффективность связывания серы доломитом несколько выше, чем известняком, а оптимальная температура процесса равна 900-925 °С (рис. 9).

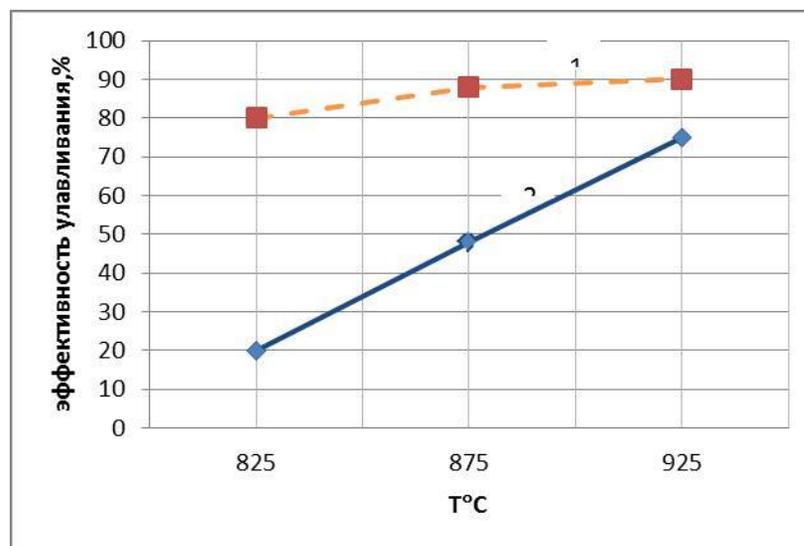


Рис. 9 - Влияние температуры на эффективность улавливание серы с использованием различных сорбентов по данным [32]. (отношение $\text{O}_2 / \text{CO}_2=35/65$, размер частиц сорбентов 0,3-0,5мм)

1 – $\text{Ca/S}=2$, 2- $\text{Ca/S}=3$

В [33] предложен новый сорбент CaO/bio , более стойкий к истиранию, и обеспечивающий более высокую конверсию SO_x . Конверсия кальция и скорость реакции выше, чем для чистой извести, суспензия биомассы предотвращает агломерацию частиц извести, уменьшает размер частиц сорбента и улучшает структуру пор.

1.3 Математическое моделирование

Математическое моделирование различных сложных процессов, связанных с образованием и подавлением вредных выбросов в последнее время является общепризнанным методом, позволяющим с относительно низкими затратами прогнозировать эти процессы при сжигании разных топлив. Однако, применительно к новым направлениям сжигания различных видов биомассы и совместного сжигания угля и биомассы эти методы еще недостаточно развиты.

1.3.1 Моделирование условий образования и подавления NO_x

Для моделирования различных установок и устройств для сжигания топлив (например энергетический котел с ЦКС ОР-140) программный комплекс ANSYS-CHEMKIN (специально разработан для больших приложений моделирования сложных механизмов химических взаимодействий www.chem.leeds.ac.uk/combustion/combustion, www.reactiondesign.com) обладает рядом преимуществ, таких как умеренная трудоемкость и стоимость, высокая точность моделирования механизмов сжигания, анализа выбросов для ископаемого топлива и биомассы [33]. С использованием этого программного комплекса в [34] выполнено численное моделирование для условий сжигания биомассы. Для сравнения с результатами расчета был выполнен термогравиметрический анализ древесной биомассы. Рассматривалось влияние температуры, давления и времени пребывания. Показано, что скорость изменения концентрации NO_x и CO меняется с увеличением температуры (рис. 10). Так, рост концентрации NO_x существенно увеличивается после температуры 1200 К, причем концентрация CO при этом практически достигает нулевого значения. Эти исследования были продолжены в условиях совместного сжигания биомассы с природным газом.

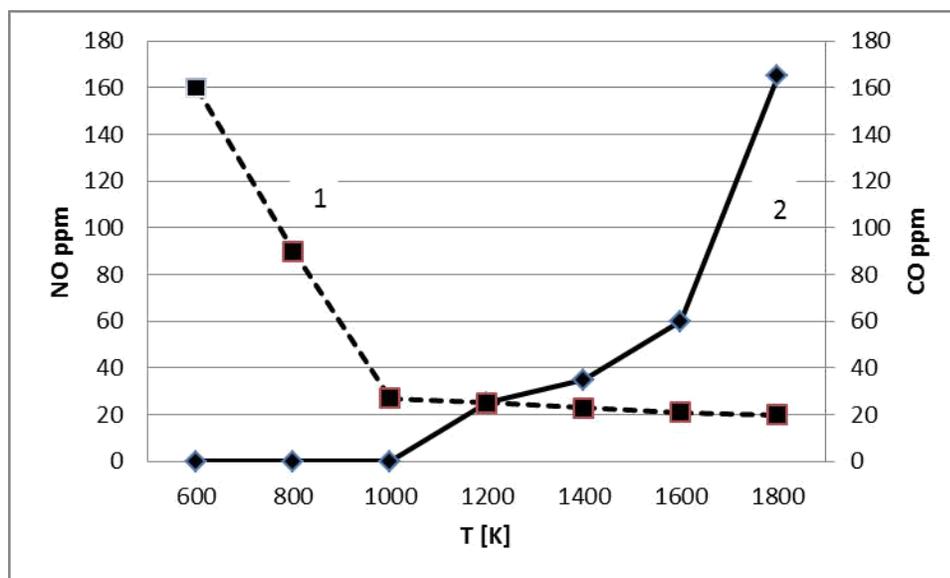


Рис. 10. Зависимость концентраций NOx (2) и CO (1) от температуры при сжигании древесной биомассы при атмосферном давлении [34]

В [36] также использовался этот пакет программ при моделировании условий сжигания биомассы с применением оптимизированного механизма,

разработанного для моделирования сжигания природного газа, включая образование NOx и рециркуляцию газов (GRI-Mech3.0). Был упрощен учет механизмов реакции, так как показано, что для образования NOx достаточно использовать 15-ступенчатый механизм реакции переноса летучих-N в NOx, 12-ступенчатый механизм реакции переноса кокс - N в NOx. Для разложения NOx в дополнение к механизму реакции было учтено восстановление NOx, N₂O углеводородами и коксом. Результаты расчета NOx по высоте реактора совпадают с экспериментальными данными (ошибка менее 10%, табл. 2).

Таблица 2 - Сравнение результатов экспериментов и математического моделирования [36]

Точка	Высота м	моделирование NOx, ppm	экспериментальные NOx, ppm
1	0.720	1212.48	1153
2	0.873	1541.41	1424
3	1.041	648.18	640
4	1.169	460.64	449
5	1.262	338.07	312

1.3.2 Моделирование условий образования и подавления SO₂

С использованием того же программного комплекса в [34] выполнено численное моделирование для условий сжигания биомассы. Для сравнения с результатами расчета был выполнен термогравиметрический анализ древесной биомассы. Рассматривалось влияние температуры, давления и времени пребывания. В результате показано, что скорость изменения концентрации SO₂ меняется с увеличением температуры (рис.11).

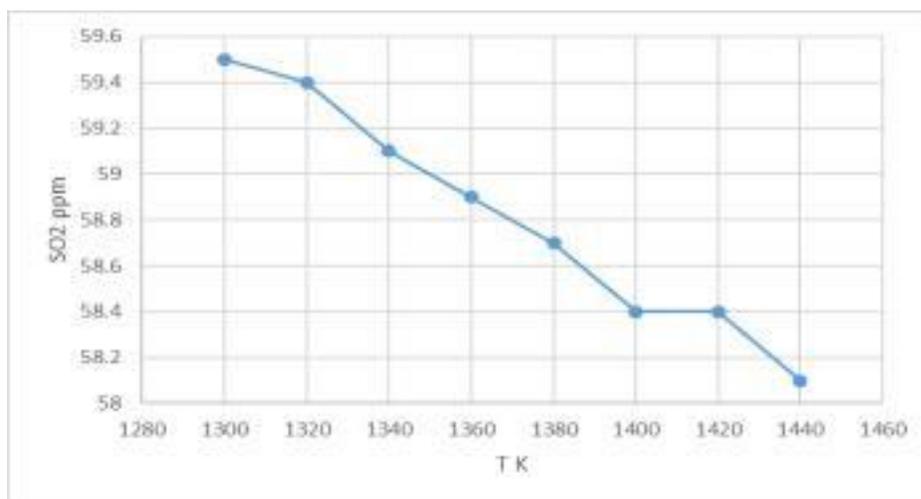


Рис. 11 – Изменение концентрации SO₂ в зависимости от температуры сжигания [35]

В [36] приведены данные по составу биомассы, детальная компьютерная модель и механизм химических реакций. Исследование показало, что использование биомассы существенно способствует снижению выбросов загрязняющих веществ. В таблице 3 приведено сравнение результатов экспериментов и математического моделирования.

Таблица 3 - Сравнение результатов экспериментов и математического моделирования [22]

	Топливо	экспериментальные SO ₂ , млн ⁻¹	моделирование SO ₂ , млн ⁻¹
1	древесные отходы	19	15
2	солома	39	37
3	сено	40	38

1.3.3 Постановка задачи исследований

Исходя из анализа передовых достижений в области снижения вредных выбросов оксидов азота, закиси азота и окислов серы при сжигании твердых топлив в кипящем слое в условиях кислородного сжигания с рециркуляцией CO_2 , определены задачи исследования:

- Моделирование процессов образования и подавления вредных выбросов при сжигании топлив в среде кислорода с рециркуляцией CO_2
- Проведение расчетных исследований влияния свойств биомассы на выбросы оксидов азота
- Проведение исследований влияния гидродинамических параметров на снижение выбросов оксидов серы путем подачи известняка в топку с циркулирующим кипящим слоем
- Обобщение результатов и разработка рекомендаций по комплексному снижению вредных выбросов.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В главе 2 рассмотрены методические подходы к выбору наилучших условий переработки твердых топлив с минимальными вредными выбросами, включая парниковые газы. Показано, что использование технологии кипящего слоя в условиях сжигания в среде кислорода с рециркуляцией CO_2 может быть одной из оптимальных. Значительный эффект при этом может дать совместное сжигание ископаемых топлив с биомассой. Рассмотрены также вопросы сравнения технико-экономических показателей кислородного сжигания с другими технологиями.

2.1 Улавливание CO_2

Одним из наиболее важных элементов, вызывающих глобальное потепление, является углекислый газ, который выделяется при сжигании органических топлив. При этом значительная доля этих выбросов приходится на электрические станции при сжигании угля, жидкого топлива и природного газа. Максимальное выделение CO_2 на единицу мощности приходится на ТЭС, бурый (лигнит) и каменные угли (рис. 12).

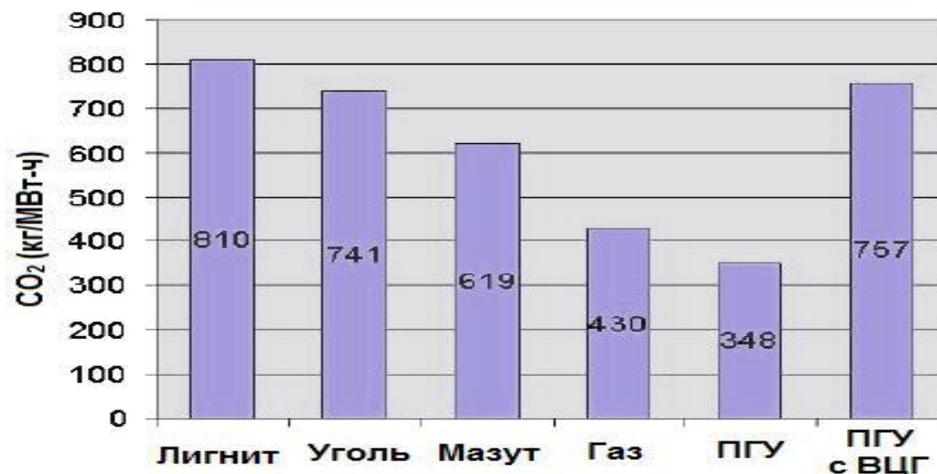


Рис. 12 – Удельные выбросы CO_2 для различных топлив при паросиловом цикле, ПГУ на газа и ПГУ с внутрицикловой газификацией [37]

Существуют различные технологии для улавливания CO_2 на электростанции, работающей на ископаемом топливе, такие как предварительная очистка, очистка газов после сжигания, сжигание в среде кислорода и сжигание в химических циклах.

2.1.1 Улавливание CO_2 перед сжиганием

Улавливание CO_2 перед сжиганием относится к улавливанию из потока синтез-газа до того, как происходит сжигание и выработка электроэнергии [36, 38]. Это характерно для электростанций с внутрицикловой газификацией (IGCC). На электростанциях с IGCC основное топливо (уголь, природный газ, сырая нефть) (нефть и т. д.) сначала газифицируют, чтобы получить синтез-газ, состоящий в основном из окиси углерода (CO) и водорода (H_2). Упрощенная структурная схема показана рисунке 13.

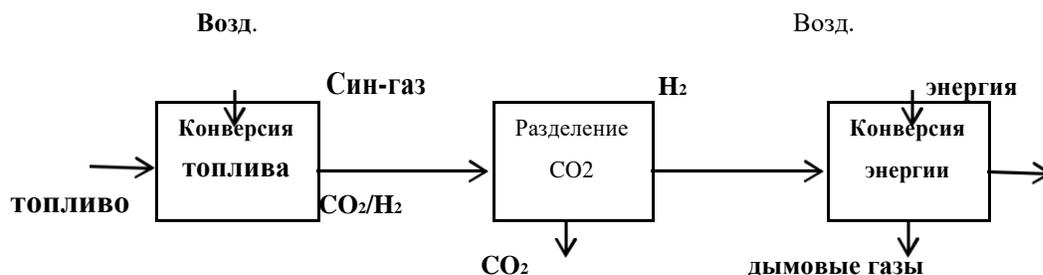


Рис. 13 - Упрощенная структурная схема для улавливания перед сжиганием

2.1.2 Улавливание CO_2 после сжигания

На рисунке 14 показана блок-схема электростанции с очисткой дымовых газов от CO_2 . В настоящее время все действующие промышленные установки для улавливания диоксида углерода из дымовых газов ТЭС используют химическую абсорбцию CO_2 при промывке дымовых газов раствором моноэтаноламина (МЭА) [36, 37, 39]. Этот абсорбент используется уже свыше 60 лет для извлечения из природного газа кислых компонентов – CO_2 и H_2S .

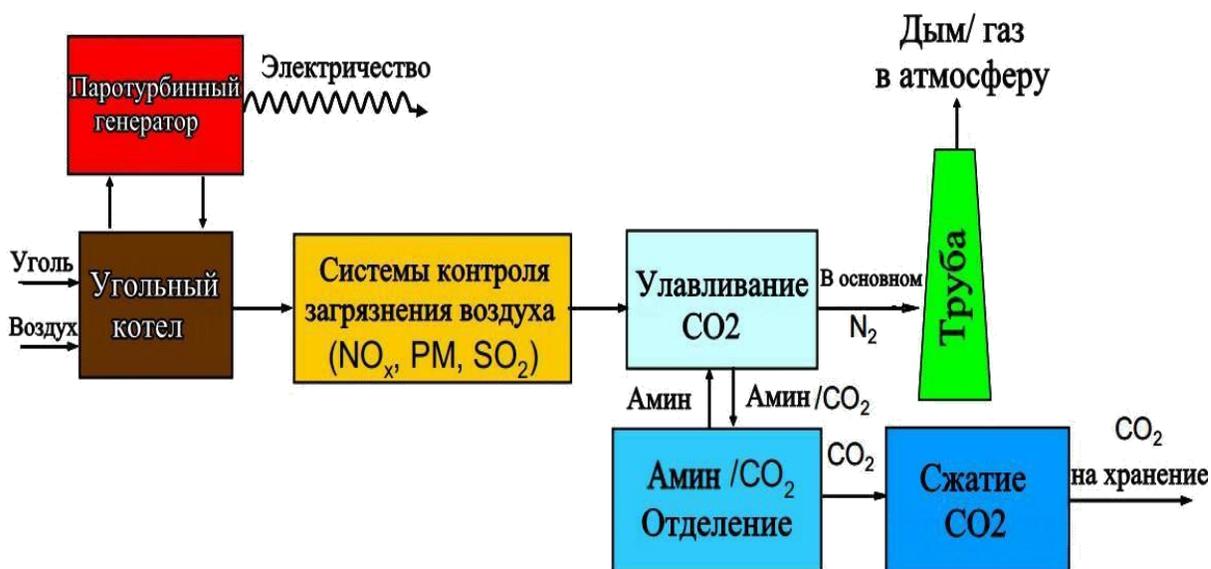


Рис. 14 - Упрощенная блок-схема улавливания после сгорания [40]

Поглотительная способность абсорбента невелика (согласно стехиометрии, для поглощения одного моля CO_2 требуется два моля абсорбента), следствием чего являются большие габариты установок и повышенные затраты энергии на регенерацию абсорбента. Процесс улавливания CO_2 из дымовых газов при промывке их раствором МЭА характеризуются высокой энергоемкостью. Так, на регенерацию абсорбентов на основе растворов МЭА требуется 3-4 ГДж/ tCO_2 [38,41]. Данные для оценки снижения эффективности ТЭС (нетто) за счет улавливания углекислоты приведены в табл. 4 [36].

Таблица 4 - Уменьшение полезной мощности блока за счет улавливания CO_2 из дымовых газов, %

Сжигаемое топливо	В настоящее время	В перспективе (15-20 лет)
Уголь	27-37	15
Газ	15-24	10-11
Улучшенные угольные технологии	13-17	9

Более низкие значения энергетических затрат для газовых ТЭС объясняются относительно меньшим содержанием углерода в газовом топливе. Пока еще не удалось добиться перспективных показателей, приведенных в последнем столбце таблицы 4 [39].

2.1.3 Кислородное сжигание топлива

Технология сжигание топлива в среде кислорода (кислородное сжигание) активно развивается на основе многочисленных фундаментальных и практических исследований. Поскольку для поддержания надлежащих режимных параметров необходим балластный компонент, то используют частичную рециркуляцию дымовых газов (рис. 15). Она имеет ряд преимуществ по сравнению с другими технологиями [42, 43].

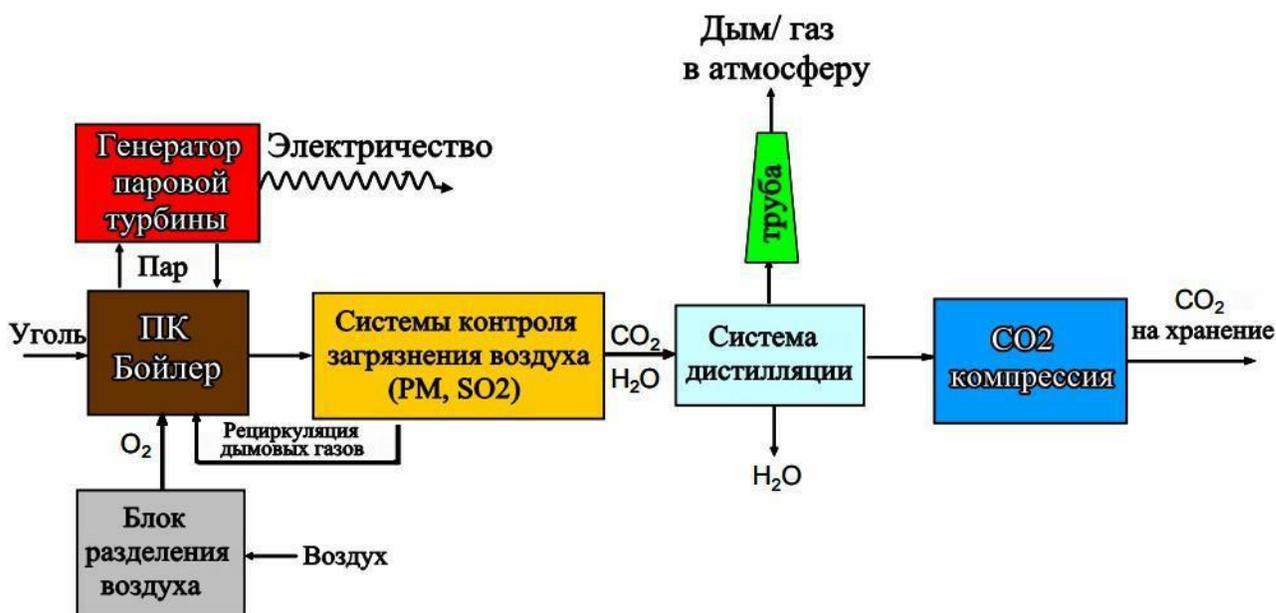


Рис. 15 -Упрощенная структурная схема кислородного сжигания топлива [40]

Кислородное сжигание топлив позволяет получить дымовые газы с содержанием CO_2 более 90 % и небольшим количеством неконденсирующихся газов. При реализации метода необходимо обеспечить рециркуляцию части

дымовых газов, вводя их в зону горения так, чтобы создать необходимые температурные условия. Конкретный способ реализации технологии сжигания топлива в смеси O_2/CO_2 зависит от того, в какой схеме сжигания намечено использовать эту технологию. Сжигание в обычном котле требует незначительных модификаций поверхностей нагрева в связи с изменением состава и скоростей газов по тракту котла, а также изменения конструкции горелок и установки мощных дымососов рециркуляции. Замена воздуха кислородом в схемах ПГУ на природном газе приводит к изменению свойств рабочего тела и, вследствие этого, к необходимости изменений конструкции компрессора, газовой турбины, камеры сгорания, системы охлаждения турбины и системы возврата тепла. Поэтому технология сжигания топлива в среде O_2/CO_2 на обычных ТЭС может применяться как при модернизации действующих блоков, так и при сооружении новых; для схем ПГУ ее применение может быть организовано только для нового, специально разработанного оборудования.

Кислородной сжигание также приобретает все большее значение в сокращении выбросов NO_x и SO_2 [44, 45]. Выбросы NO_x при этом составляют менее одной трети от сгорания в воздухе.

Кислородной сжигание в кипящем слое имеет следующие дополнительные преимущества [46, 47]: топливная гибкость, работоспособность при высокой концентрации кислорода, сокращение площади, занимаемой установкой до 50%, значительное снижение количества рециркуляции дымовых газов и уваливания SO_2 . Однако процесс отделения кислорода от воздуха для получения чистого потока кислорода является энергоемким и требует более высоких эксплуатационных затрат. Этот вопрос будет рассмотрен в экономическом разделе следующего этапа.

2.2 Технология кипящего слоя

В последнее время сжигание в кипящем слое (ЦКС) также становится все более важным в качестве потенциальной технологии, предлагающей как топливную гибкость, так и возможность сжигания или совместного сжигания биомассы с улавливанием CO_2 [48]. Установки с ЦКС обладают преимуществом по сравнению с факельными при использовании кислородного сжигания (рис. 16).

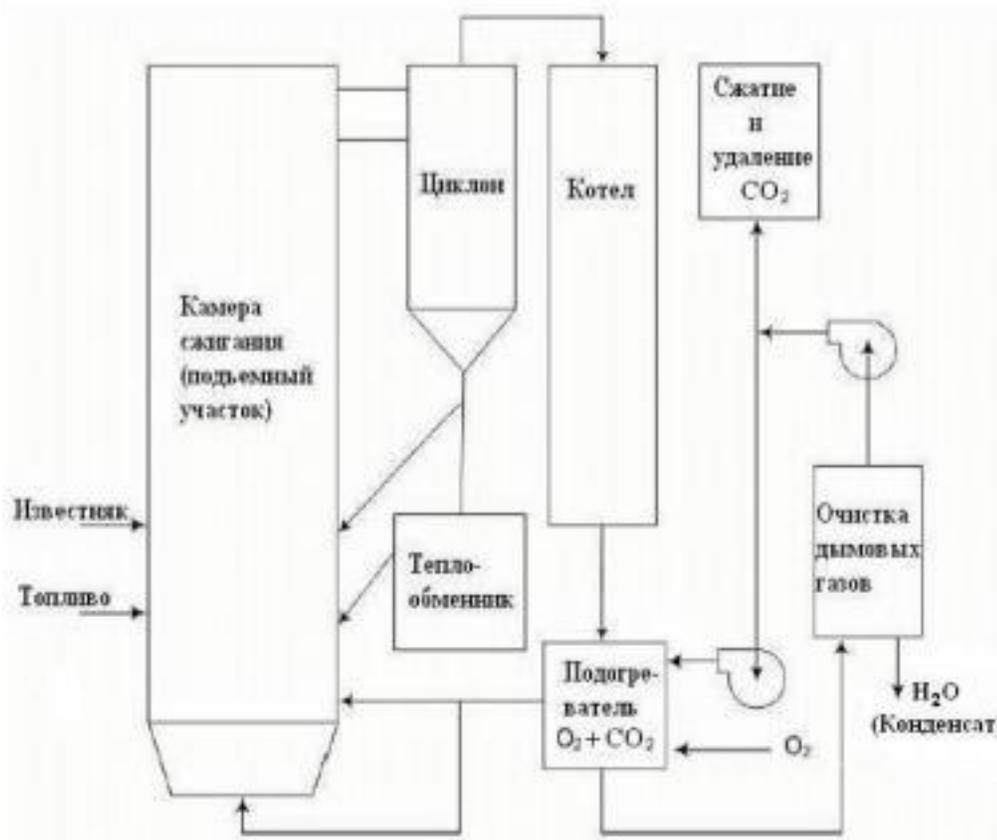


Рис. 16 - Схема котла с ЦКС при сжигании в среде кислорода с рециркуляцией CO_2

Рециркуляция твердой фазы обуславливает способность установок с ЦКС поддерживать неизменную температуру слоя, что делает возможным повышение концентрации кислорода до 70 %. Более реалистичным считается содержание кислорода около 30% [48]. Помимо возможности улавливания CO_2 , увеличивается КПД котла, снижаются его габариты и уменьшается объем

дымовых газов. Применение этого метода сдерживается, однако, высокими затратами на получение кислорода.

В последнее время за рубежом проводятся исследования на крупных пилотных установках [49] и разрабатываются варианты применения для новых установок [50], а также гибких систем с возможностью сжигания, как в традиционных условиях, так и в среде, обогащенной кислородом. В [48] рассмотрены вопросы применения схемы «Flexi-Burn CFB», разрабатываемой компанией «Сумитомо-Фостер-Уиллер», на примере пилотной установки тепловой мощностью 30 МВт в Испании. Результаты этих экспериментов должны были подтвердить проект котла на суперкритические параметры пара для блока 330 МВт проекта «Компостелла», который является демонстрацией коммерческой эффективности технологии сжигания в среде кислорода с рециркуляцией CO_2 в котлах с ЦКС. Он является одним из шести наиболее важных проектов ЕС по снижению выбросов парниковых газов.

ОАО «ВТИ» выполнил ряд расчетных исследований сжигания в среде кислорода с рециркуляцией CO_2 для пылеугольных котлов и котлов с ЦКС. В [51] дана оценка возможности и целесообразности перевода котла Пп-1000-25-585 с ЦКС на кислородное сжигание в предположении о неизменности конструкции поверхностей нагрева, тепловой мощности и параметров назначения котла. Установлено, что в такой постановке возможно обеспечить работу котла с концентрациями кислорода в окислителе (кислород + газы рециркуляции) в диапазоне 15÷32 % об., а в качестве оптимальных предложены значения 24÷32 % об.

2.2.1 Выбросы NO_x при кислородном и воздушном сжигании твердых топлив в ЦКС

Возьмем несколько примеров для сравнения образования и подавления выбросов NO_x при сжигании твердого топлива в кислороде и в воздухе в котле с циркулирующим кипящим слоем. Результат испытаний [49, 50] показали, что конверсия азота топлива часто была примерно вдвое меньше, чем в испытаниях на воздухе, при этом содержание азота в топливе снижалось до 1,5-3,5%. В [51] исследовано влияние рабочих параметров на образование NO с использованием небольшой установки с ЦКС мощностью 50 кВт при сжигании в среде кислорода без рециркуляции дымовых газов. Обнаружено, что генерация NO в среде с 21% O_2 и 79% CO_2 было ниже, чем в случае с воздухом. В [52] изучены выбросы NO_x на экспериментальной исследовательской пилотной установке с ЦКС мощностью 1 МВт при воздушном и кислородном сжигании. Режимы с кислородным сжиганием показывают пониженную генерацию оксидов азота (рис. 17).

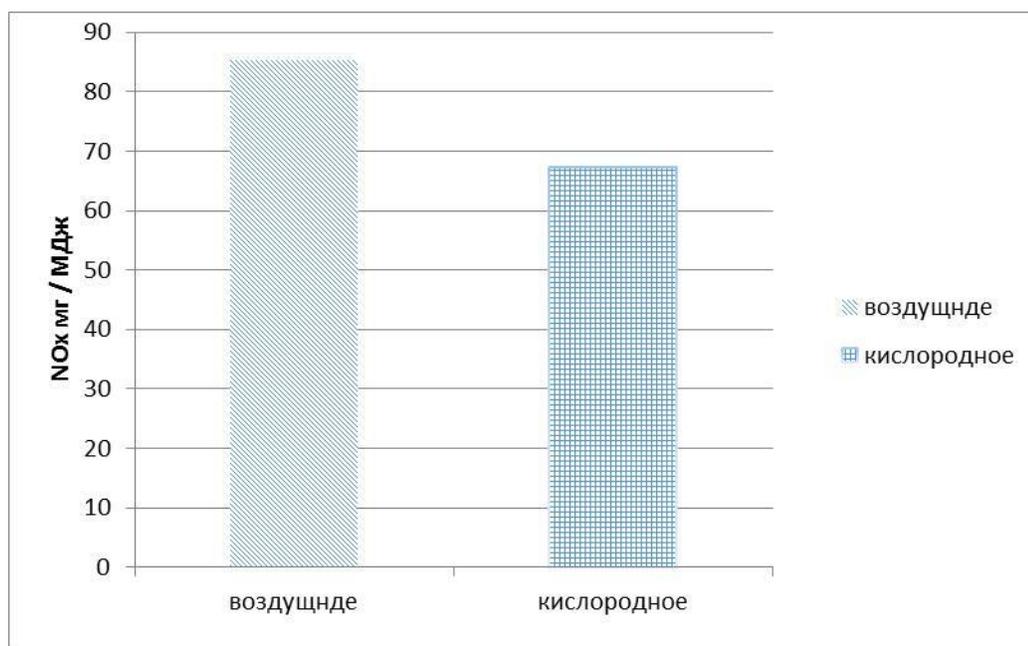


Рис. 17 - Выбросы NO_x при воздушном и кислородном сжигании в ЦКС (мг/МДж) [52]

2.2.2 Выбросы SO₂ при кислородном и воздушном сжигании в ЦКС

ЦКС можно рассматривать как технологию с низким уровнем выбросов SO₂, благодаря использованию известняка для улавливания SO₂ непосредственно в топке. Ключевое различие между воздушным и кислородным сжиганием заключается в том, что, если ЦКС не работает при температуре выше примерно 870 °С, равновесие CaO/CaCO₃ указывает на то, что реакция диоксида серы будет происходить непосредственно с CaCO₃ (так называемое прямое сульфатированное), а не с CaO, полученным в результате быстрого обжига известняка, из-за гораздо более высокого парциального давления CO₂ в системе [53]. При этом реализуется так называемый прямой механизм (формула 19). В [54] эксперименты проводились при подаче известняка с мольным отношением Ca/S в интервале от 2,1 до 2,6. Оказалось, что эффективность улавливания серы заметно выше при кислородном сжигании по сравнению с воздушным (рис. 18).

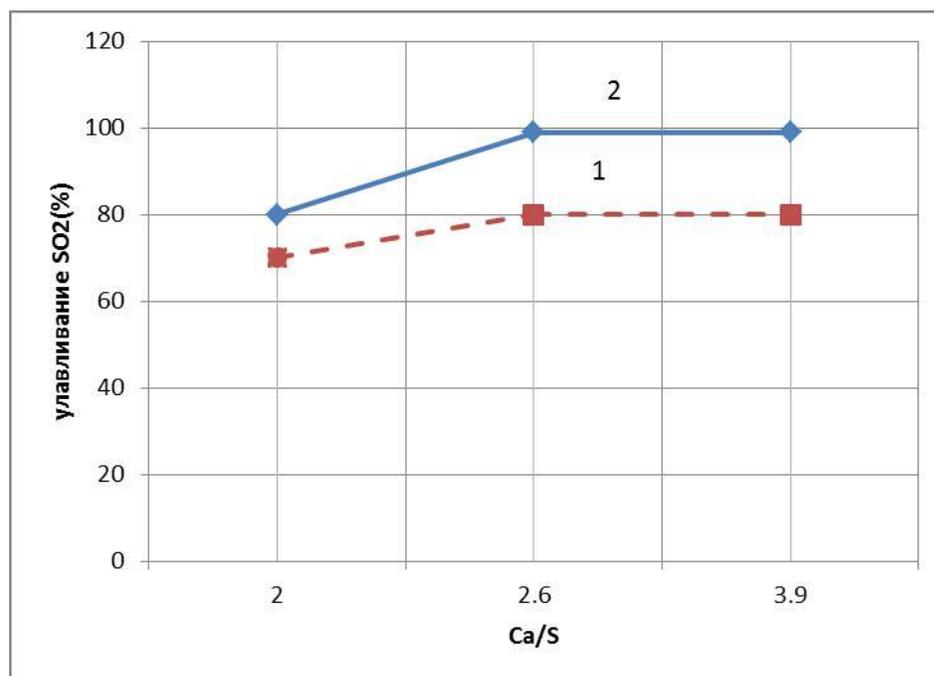


Рис. 18 - Эффективность улавливания серы в зависимости от мольного отношения Ca/S при кислородном (1) и воздушном (2) сжигании[54]

2.3 Сжигание биомассы и совместное сжигание с углем

Биомасса является перспективным возобновляемым источником CO₂-нейтрального топлива. Совместное сжигание или смешивание биомассы с углем может быть экономически эффективным и экологичный метод минимизации существующего загрязнения проблемы [55]. Гидроэнергетика остается крупнейшим возобновляемым источником, удовлетворяя 16% мирового спроса на электроэнергию к 2023 году, за ней следуют ветер (6%), солнечная фотоэлектрическая энергия (4%) и биоэнергетика (3%) [56].

Наиболее перспективным методом вовлечения больших объемов биомассы в энергетический баланс является совместное сжигание биомассы с ископаемыми топливами, прежде всего углем и торфом. Как показано в [56, 57], технология совместного сжигания биомассы и ископаемых твердых топлив обладает рядом преимуществ:

- является относительно просто реализуемой и малозатратной;
- может быть в сжатые сроки интегрирована в инфраструктуру существующих объектов;
- позволяет сжигать значительные объемы биомассы;
- позволяет получить существенный энергосберегающий и экологический эффект;
- позволяет с высокой эффективностью использовать энергетический потенциал биомассы для производства главным образом электрической энергии при этом добиться наименьших эксплуатационных затрат по сравнению с другими ВИЭ;
- на угольных ТЭС и в котельных возможно получить синергетические эффекты, связанные со снижением выбросов парниковых газов, NO_x, SO₂, летучей золы и уменьшением выхода золошлаковых отходов.

На рисунке 19 четко видно снижение концентрации оксидов азота при увеличении добавки различных видов биомассы

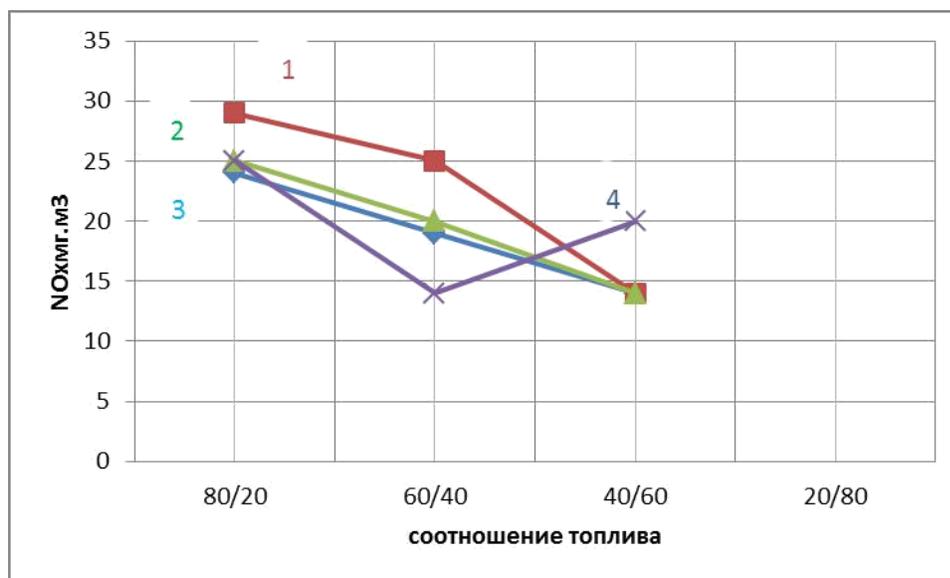


Рис. 19 – Зависимость концентрации NOx от соотношения угля к биомассе [55, 57].

1-уголь: Жмых 2- уголь: сахарный тростник 3-уголь: дерево 4-уголь: скорлупа кокосового ореха

Наиболее приспособленными для совместного сжигания ископаемых топлив и биомассы являются котлы с кипящим и циркулирующим кипящим слоем. Совместное сжигание биомассы и угля успешно применяется в более чем 150 установках по всему миру, с использованием большого разнообразия комбинаций топлив и типов котлов.

2.3.1 Синергетические эффекты совместного сжигания

При совместном сжигании угля и биомассы возникают как чисто балансовые эффекты (в биомассе мало серы и золы, как правило меньше и азота), поэтому даже простое смешивание может привести к снижению выбросов загрязняющих веществ, особенно пыли и оксидов серы. При этом могут проявляться как положительные, так и отрицательные синергетические эффекты (рис. 20).

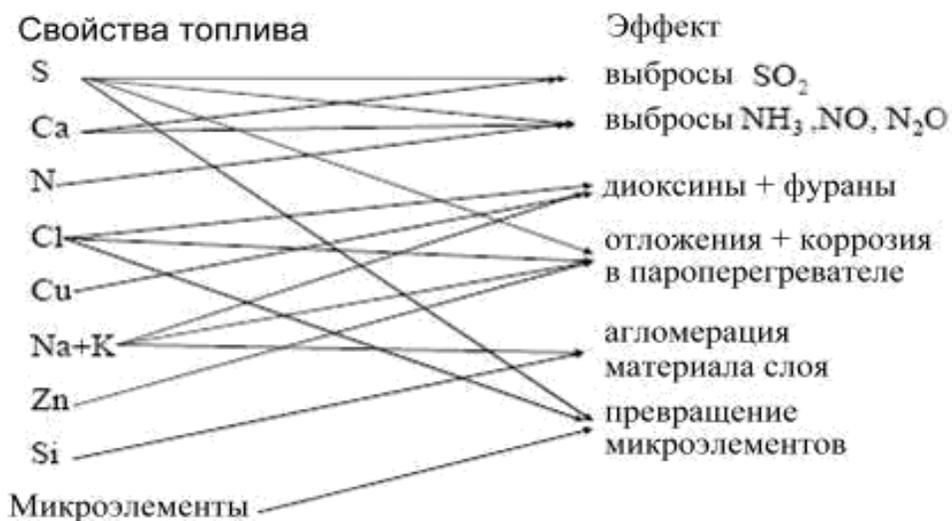


Рис. 20 – Синергетические эффекты при совместном сжигании, данные [58, 59],

Особенностью сжигания смесей топлив является то, что биотоплива имеют более высокий выход летучих. В результате время выгорания топлива снижается. С другой стороны, это накладывает дополнительные требования к организации выгорания летучих, прежде всего – хорошее смешение с вторичным воздухом. Топка с ЦКС – это химический реактор, в котором при совместном сжигании происходят изменения компонентов топлив в их тесном контакте друг с другом.

Как правило, в биомассе содержится меньше топливного азота, чем в угле. Зола также меньше, но наличие ряда элементов в золе биомассы может давать каталитические эффекты [60 - 62], которые уменьшают выбросы оксидов серы и азота в процессе горения. В дополнение зола биомассы также проявляет сильную каталитическую активность в отношении окисления прокурсоров выхлопных газов, таких как HCN, CO и CH₄. Селективность HCN для образования NO выше, чем у N₂O [63, 64]. в дополнение к роли золы биомассы в качестве катализатора, содержание NH₃ также снижает выбросы NO_x[65].

2.3.2 Снижение стоимости электроэнергии

Технология совместного сжигания в ЦКС может приводить к снижению топливных затрат. Это следствие топливной гибкости котлов с ЦКС. В [66, 67] сравниваются технико-экономические показатели угольных блоков мощностью 600 МВт на супер критические параметры пара с пылеугольным котлом и котлом с ЦКС. Наибольшая выгода достигается за счет сжигания дешевого топлива (индонезийский уголь по цене 50 \$/тонну при низшей теплоте сгорания рабочей массы 4500 ккал/кг), вместо высококачественного угля по стоимости 70 \$/тонну. Тем самым экономия составляет 15 млн. долларов в год, а чистый дисконтированный доход (ЧДД) 226 млн. долларов (за 30 лет эксплуатации). Имеются и другие примеры, касающиеся совместного сжигания биомассы и угля, причем экономическая выгода достигается в основном за счет реализации различных преференций на «зеленую» энергию, так как при сжигании биомассы выбросы CO₂ (углеродно нейтральное топливо) не учитываются.

Для условий России при относительно низких ценах на энергоресурсы использование специального древесного топлива для производства тепла и энергии пока не находит широкого применения. На фоне низких цен (относительно мировых) на природный газ применение биомассы в качестве топлива пока актуально главным образом для лесопромышленных и деревообрабатывающих предприятий, располагающих древесным топливом в виде отходов переработки, а также сельскохозяйственными предприятиями [61].

2.4 Технико-экономический анализ

2.4.1 Блок разделения воздуха

При большой производительности, которая обычно требуется в энергетике, кислород производится с помощью криогенной сепарации. Это хорошо известная промышленная технология с потенциалом для удовлетворения

больших объемов в экономическом плане. Обычно достигается степень чистоты $O_2(95-99\%)$ [68].

Исследования показали, что только криогенная дистилляция экономична для больших объемов кислорода необходим для производства электроэнергии на электростанциях, работающих на ископаемом топливе [69, 70]. Компрессор повышает давление воздуха до величины порядка 5 бар (в зависимости от требуемой концентрации кислорода на выходе), после чего воздух охлаждается до температуры – 180 °С. В двойной колонне с интегрированными нагревателем и конденсатором производится дистилляция. Затраты энергии составляют 250÷270 кВт·ч на тонну O_2 (меньшее значение при концентрации кислорода на выходе из установки 93 %, большее – при концентрации 99,7 %). Уменьшение концентрации на выходе до 95 % (оставшиеся 5 % – главным образом, аргон) позволяет несколько снизить энергетические затраты.

Так как такая конструкция достаточно хорошо отработана, нельзя ожидать существенного повышения эффективности процесса в ходе дальнейшего совершенствования аппарата, хотя еще остаются некоторые возможности за счет улучшения его гидравлической схемы и оптимизации процессов теплообмена. Самый мощный криогенный воздушный сепаратор, находящийся в настоящее время в эксплуатации, производит более 5000 т кислорода в сутки, что достаточно для обеспечения работы пылеугольного блока 300 МВт_э. Для мощной угольной ТЭС необходимо несколько таких сепараторов.

2.4.2 Изменение технико-экономических показателей при кислородном сжигании

Технико-экономический анализ улавливания CO_2 и затрат на электроэнергию при кислородной сжигании топлива интенсивно проводился в

течение последних десяти лет. Ниже даны 2 примера такого анализа с обсуждением их результатов.

Пример 1

Авторы выполнили технико-экономические исследования с использованием метода расчета (IECM) МЭКМ и Программы Аспен плюс [71]. Их результаты для блока мощностью 237 МВт на угле приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Основные результаты расчетов [71]

тип процесса	стоимость электричества
без улавливания CO ₂	66,8 \$/МВт·ч
С улавливанием CO ₂	123.7 \$/МВт·ч

стоимость предотвращенного выброса CO₂ составляет около 104 \$ / т CO₂ ♦

♦ уловленный CO₂ можно закачивать на нефтяные месторождения, для электростанции мощностью 237 МВт

Поскольку блоки захвата (блок разделения воздуха и блок очистки и сжатия CO₂) являются дорогостоящими и энергоемкими, стоимость электроэнергии при улавливании CO₂ на ТЭС резко возрастает. Несколько компенсировать стоимость улавливания CO₂ можно закачивать его в нефтяные месторождения для повышения нефтеотдачи (EOR). Было показано, что при высоких ценах на нефть (\$ 64 / баррель или выше), выручка (EOR) может полностью компенсировать стоимость улавливания и хранения CO₂. Такой подход также предложен и в результате российских исследований, выполненных ОАО «ВТИ» совместно с университетом нефти и газа им. Губкина.

Пример 2

В таблице 6 приведены результаты расчетов трех угольных ТЭС мощностью по 500 МВт с прямоточными котлами ЦКС на суперкритические параметры пара.

Таблица 6 – Результаты технико-экономических оценок [72].

тип сжигания	Стоимость улавливания CO ₂ , \$/т	цена электроэнергии, \$ / МВтч	КПД выработки электроэнергии %	Отпуск Электроэнергии, МВт	Стоимость оборудования, М\$
1. воздушное без улавливания CO ₂	-	45	46	500	900
2. воздушное с улавливанием CO ₂	25.2	64	36	400	1090
3. кислородное с улавливанием CO ₂	19.9	59	39	430	1100

В случае 2 при воздушном сжигании с улавливанием CO₂ последнее осуществляется за счет промывки дымовых газов растворами MEA. Для всех случаев характерно сильное снижение выработки электроэнергии и КПД при увеличении капитальных затрат. Вместе с тем, кислородное сжигание дает заметно меньшее значение удельной стоимости улавливания по сравнению с улавливанием CO₂ из дымовых газов. При близких капитальных затратах разница в КПД выработки электроэнергии между этими технологиями составляет 3 % в пользу технологии кислородного сжигания.

2.4.3 Будущая экономическая перспектива

Компанией «Сумитомо-Фостер-Уилер» ведется разработка концептуальной установки «двойного сжигания», которая позволяет электростанции функционировать как с системой сепарации и удаления CO₂, так и без нее. Некоторые результаты этой разработки приведены в [73, 74] и на русском языке проанализированы в [75]. Производительность станции при этом, соответственно, будет ниже или выше. Пуск подобных установок осуществляется путем использования атмосферного воздуха, байпасированного

через систему сепарации и удаления CO_2 . Такой подход также удобен при возникновении внештатных ситуаций в системе в целом или каком-либо отдельном ее элементе, а также реализации гибкого графика работы установки. Система при этом автоматически переключается на атмосферный воздух без необходимости останова и последующего ее запуска.

Для расчетного изучения вариантов работы котла, приспособленного к режиму кислородного сжигания, компанией «Сумитомо-Фостер-Уилер» использовалась программа для расчетов и проектирования котла с ЦКС.

Основные требования к котлу следующие:

- топка остается неизменной, но внутренние поверхности нагрева могут быть изменены;
- массовый поток газов и избыток кислорода должны быть на том же уровне, что и при сжигании в воздухе;
- необходимо высокое качество кислорода (около 95 % чистого O_2 , в качестве остатка допустим азот). Эффект от чистоты кислорода невелик при проектировании установки, однако при оптимизации процессов она очень важна;
- присосы воздуха в котел должны быть сведены к минимуму (уплотнение газового тракта, замена вспомогательного воздуха сухим CO_2 , работа под небольшим избыточным давлением), поскольку они снижают работоспособность системы в целом.
- система очистки уходящих газов такая же, как и в варианте воздушного сжигания.

На рисунке 21 изображена схема котельной установки с кислородным сжиганием и удалением CO_2 , которая использовалась при расчетном изучении процесса.

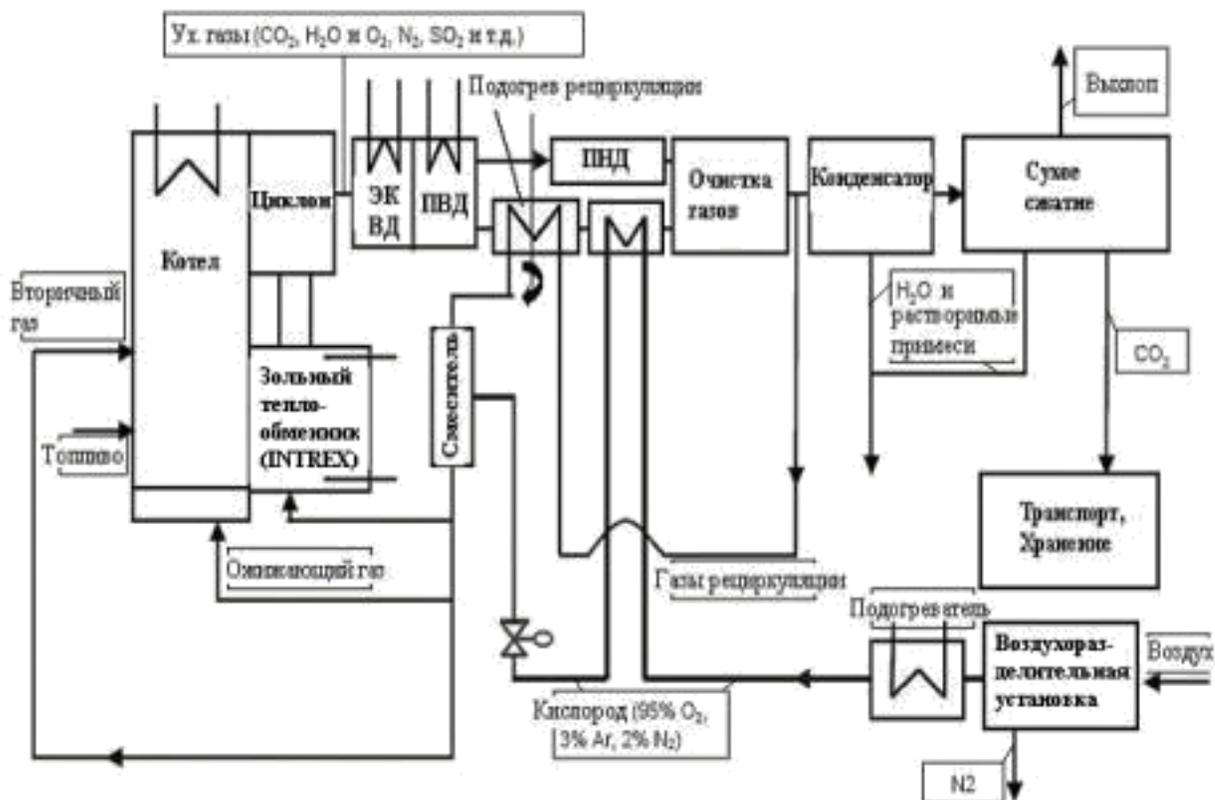


Рис. 21 – Схема элементов котельной установки с кислородным сжиганием для сравнительных расчетных оценок [73]

Были рассчитаны следующие варианты работы котла:

- основной вариант: воздушное сжигание;
- вариант 1: кислородное сжигание с уменьшенными топочными поверхностями нагрева;
- вариант 2: кислородное сжигание с модифицированными поверхностями нагрева;
- вариант 3: как вариант 2, только с уменьшенной степенью рециркуляции уходящих газов (то есть более высокие концентрации O_2 в окислителе и более низкие скорости при той же паропроизводительности).

В таблице 7 приведены основные результаты этих расчетов при 100 % нагрузке. Температура в котле варьировалась при различных вариантах

сжигания. Частично это происходило по причине различия в функционировании систем связывания серы по сравнению с вариантом воздушного сжигания.

Таблица 7 – Основные результаты расчетных исследований

№ пп	Наименование показателя	Разм.	-	Вар. 1	Вар. 2	Вар. 3
1	Тип окислителя	-	Воздух	O ₂ + ух. газы	O ₂ + ух. газы	O ₂ + ух. газы
2	Концентрация O ₂ в окислителе	%	20,96	23,9	23,9	29,6
3	Тепловая мощность по пару	МВт	965	1022	1018	1003
4	Тепловая мощность по топливу	МВт	1020	1069	1068	1044
5	Температура на выходе из топки	°C	864	900	867	899
6	Массовый поток уходящих газов	кг/с	457	461	459	364
7	Утилизация уходящих газов (хранение)	кг/с	457	132	131	130
8	Содержание O ₂ в уходящих газах	%	3,6	3,7	3,7	3,7
9	Содержание CO ₂ в уходящих газах	%	14,9	90,3	90,3	90,3
10	Температура уходящих газов	°C	123	166	166	153
11	КПД котла	%	92,7	95,3	95,0	95,7

Содержание O₂ в окислителе в вариантах 1 и 2 лишь немного выше чем при воздушном сжигании. В варианте 3 более высокое содержание кислорода вызвано низким уровнем рециркуляции газов, для 3 варианта также характерна более высокая адиабатическая температура горения. Профили температуры по высоте топки не сильно различаются для всех режимов работы. Более высокая плотность при постоянным массовом расходе приводит к снижению скорости ожигания. Содержание CO₂ в «сухих» уходящих газах возрастает приблизительно до 90 %, остальное – в основном N₂ (+Ar) и избыточный кислород.

Ряд возможностей совершенствования технологии кислородного сжигания топлив в ЦКС рассмотрен в [21]. Считается, что можно добиться снижения удельных затрат до уровня 20 евро за тонну CO₂ и абсолютных потерь в КПД блока нетто на уровне менее 7 %.

ГЛАВА 3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

3.1 Моделирование как перспективное решение.

Математическая модель в химической технологии является описанием физической/химической реальности на математическом языке и метод выбора типа и степени их сложности. В основном она состоит из: а) модельная формулировка, б) упрощения, с) верификация.

а) Модельная формулировка, и ее стратегия

Как и в случае стратегии, принятой во время математического моделирования, разработка программы моделирования следует выполнить несколько основных шагов, таких как:

1. Выберите язык программирования.
2. Напишите блок-схему для стратегии программы, обычно называемой программой Диаграмма.
3. Начните писать программу.
4. Протестируйте программу

Выбор языка, на котором будет написана программа, должен учитывать следующие аспекты:

- Насколько программист знаком с различными доступными языками обычно занятыми в инженерных и научных программах?
- Достаточно ли универсален язык и доступен ли он для большинства основных кадров?

- Является ли язык совместимым с используемым вспомогательным математическим

Как правило, программы моделирования должны использовать процедуры для решения систем линейных и нелинейных уравнений, системы обыкновенных или дифференциальных уравнений в частных производных, сходимость процедуры и т. д. Есть несколько доступных коммерческих вычислительных библиотеки, установленные в большинстве мейнфреймов и доступные в версиях для ПК. Эти библиотеки написаны на таких языках, как FORTRAN, PASCAL и C. Чтобы избежать несовместимости или необходимости перевода компиляторы, удобно использовать тот же язык, что и используемый коммерческим математическим пакетом. Разработка диаграммы программы для этапа программирования эквивалентна разработке диаграммы модели на этапе моделирования и состоит из блок-схемы, где показаны последовательные и повторяющиеся шаги программы, что очень полезно во время фактического написания программы.

Например, рассмотрим диаграмму программы для случая настоящего случая. Первым шагом любой программы моделирования является считывание данных. В нашем случае данные связаны с физическими зависимостями и значениями, такими как массовый расход, температура, состав (приблизительный и конечный анализ), плотность, пористость, теплотворная способность и размер частиц. Моделирование идет для условий кипящего и циркулирующего кипящего слоя. На рис. 22 дана упрощенная блок-схема моделирования.

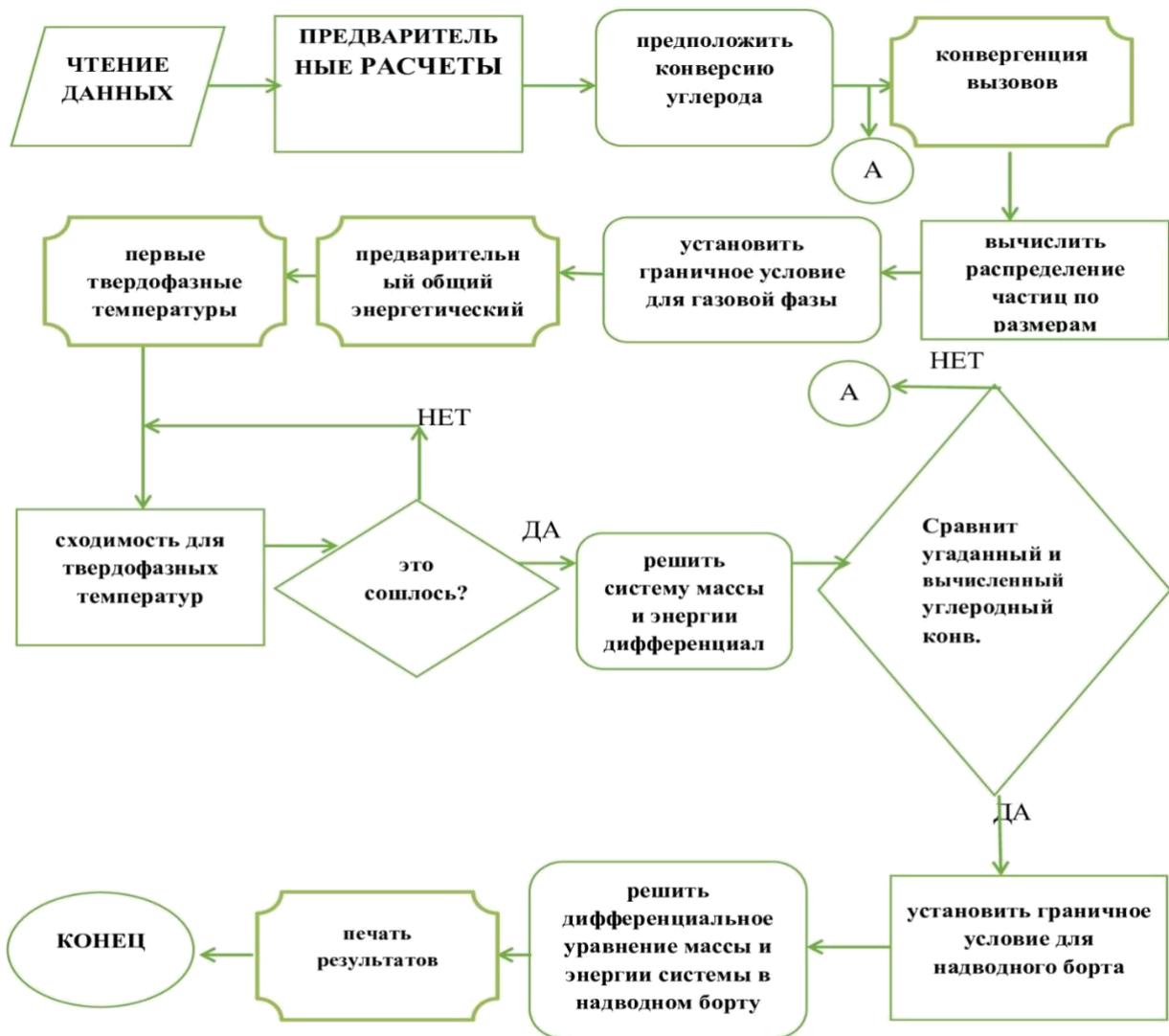


Рис. 22 - Упрощенная блок-схема, показывающая стратегию моделирования

3.2 Различные виды программного обеспечения, ANSYS- CHEMKIN

Проведение натурных испытаний крайне затратно, поэтому моделирование с помощью специализированных программных модулей имеет большие перспективы. В частности, может быть использован ANSYS Chemkin-Pro – специализированный программный модуль для моделирования сложных химических реакций в газовой фазе и на поверхности. Как отмечается в [34] широкий спектр точных, быстрых и надёжных моделей кинетических механизмов Chemkin-Pro делают его незаменимым инструментом при проведении анализа и исследовании влияния ключевых параметров конструкции на производительность, выбросы загрязняющих веществ и затухание пламени при использовании обширных и точных моделей топлива. Модели, используемые в Chemkin-Pro, проходили валидацию в течение нескольких десятков лет и характеризуются высокой цитируемостью в авторитетных журналах.

3.3 План расчета снижения вредных выбросов (NO_x , SO_x).

Численное моделирование химического состава дымовых газов проводился по программе CHEMKIN-PRO. Для расчета используется модель изучения процессов горения, происходящих в так называемом «идеально перемешанном» реакторе (PSR).

Исходными данными служат характеристики топлив в сочетаниях биомассы и угля: 3 различных биомассы - рисовая шелуха (РШ), древесная щепа (ДЩ), древесная мука (ДМ) и каменный уголь. Характеристики топлив даны в таблице 8.

Таблица 8 – Характеристики образцов топлив для расчета вредных выбросов при совместном сжигании

образцы	углерод С, %	водород Н, %	кислород О, %	азот N, %	сера S, %	связанный углерод FC, %	летучие eV, %	зола A, %	влажность M, %	низшая теплота сгорания МДж/кг
битуминозный уголь	67.42	4.14	7.98	1.04	2.72	48.3	35	9.9	6.8	26.66
рисовая шелуха РШ	36.85	6.03	35.42	1.12	0.09	17.56	61.95	10/59	9.9	14.96
древесная щепа ДЩ	46.99	5.75	39.86	0.39	0.11	17.59	75.51	3.34	3.56	17.086
сухая древесная мука ДМ	50.10	6.09	38.36	0.75	0.18	28.33	67.15	4.52	N/A	19.297

3.4 Результаты моделирования NO_x и SO₂

3.4.1 Расчет образования и подавления NO_x

Предложена модель для определения эмиссии оксидов азота (NO_x, N₂O) применительно к совместному сжиганию биомассы и угля в кипящем слое. Все параметры модели определены в условиях совместного сжигания частиц кокса и летучих веществ при различных долях каменных углей и биомассы, включая древесную, сельскохозяйственную биомассу и промышленные отходы. Модель предусматривает ограничение концентрации кислорода на определённой стадии, кинетические реакции рассматриваются в общем виде (в глобальном формате).

Оба механизма снижения выбросов оксидов азота: (ступенчатое сжигание и реакции с коксом) из потока газ-частицы рассмотрены для реактора с идеальным перемешиванием.

Расчётные значения эмиссии закиси азота (N_2O) снижаются с ростом температуры по высоте топки, что согласуется с экспериментальными данными. Изучены изменения расчётных значений снижения выбросов NO_x в результате гетерогенной реакции и влияния общего избытка кислорода (O_2/CO_2), температуры, времени пребывания частиц в слое. Показано, что обновлённая программа Chemkin Pro (рис. 23) позволяет достаточно точно с экономией времени получать достоверные данные для оценок выбросов оксидов азота при сжигании топлив в кипящем слое.

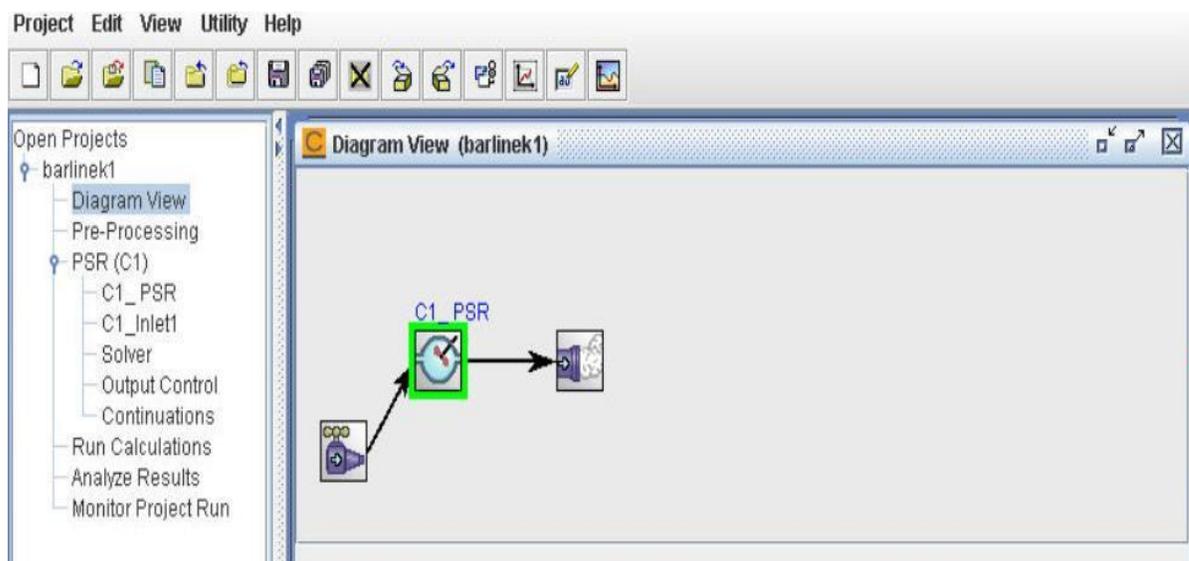


Рис 23 – Пример видеокadra ввода программы Chemkin Pro

3.4.2 Выбросы NO_x при раздельном сжигании угля и биомассы

Расчётные значения эмиссии закиси азота (N₂O) снижаются с ростом температуры по высоте топки, что согласуется с экспериментальными данными. Изучены изменения расчётных значений снижения выбросов NO_x в результате гетерогенной реакции и влияния на процесс общего избытка кислорода (O₂/CO₂), температуры, концентрации кислорода, времени пребывания частиц топлива в слое. В таблицу 9 приведены результаты расчётов и экспериментов в условиях индивидуального сжигания угля и трёх видов биомассы при воздушном и кислородном сжигании, Результаты моделирования хорошо совпадают с опытными данными, однако дают несколько большие значения – на 3–10 %.

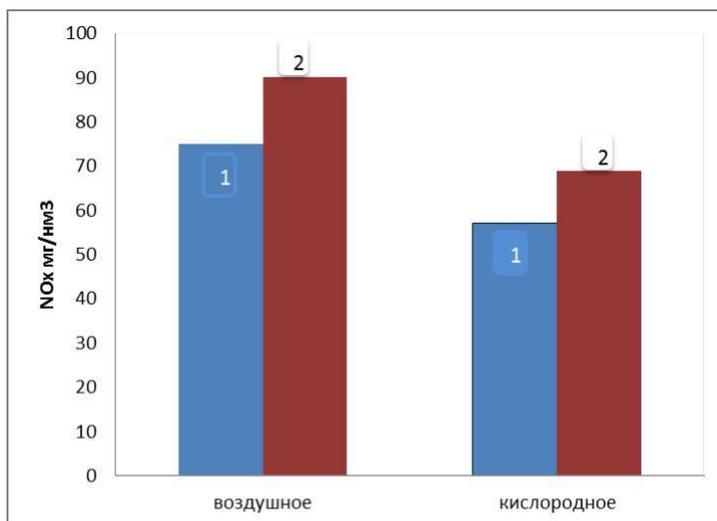
Таблица 9 – Сопоставление результатов расчета с экспериментом при воздушном и кислородном сжигании различных образцов биомассы и угля

Тип сжигания топлива	Выбросы NO _x , мг/м ³							
	БУ		ДЩ		ДМ		РШ	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
Воздушное	70	77	135	142	162	171	190	196
Кислородное	55	62	100	115	150	155	160	165

3.4.3 Выбросы NO_x при совместном сжигании угля и биомассы

Химический механизм в условиях совместного сжигания угля и биомасс был разработан итальянской группой (CRECK Modeling). На рисунке 24 представлены данные по сравнению расчетных и экспериментальных данных по концентрации оксидов азота при совместном сжигании каменного угля и щепы в соотношении 80 к 20 %. При этом данные относятся к условиям одинакового содержания кислорода при воздушном и кислородном сжигании 21 % и температуре 850 °С. При кислородном сжигании выбросы оксидов азота

снижаются, расчетные данные дают значения выбросов несколько большие, чем экспериментальные.

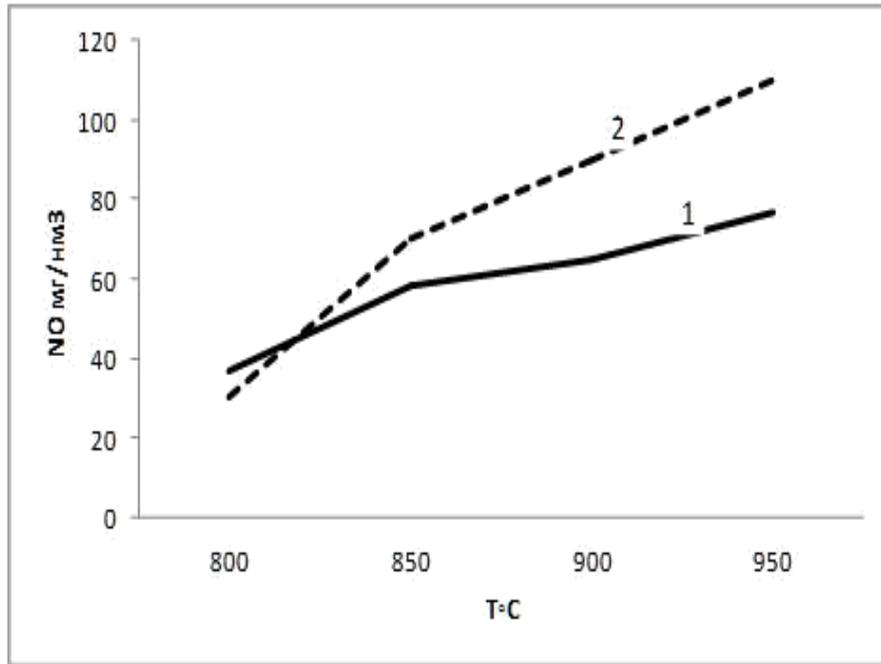


1 – эксперимент, 2 - расчет

Рис. 24 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных по концентрации оксидов азота при совместном сжигании: каменный уголь 80%, древесная щепа 20%

3.4.4 Влияние температуры слоя на выбросы NO_x

На рисунке 25 представлены данные по влиянию температуры слоя при совместной сжигании с той же пропорции угля к щепе (80/20%) при температурах слоя от 800 до 950°C. Выбросы оксидов азота увеличиваются с ростом температуры, причем расчетные данные также выше экспериментальных.

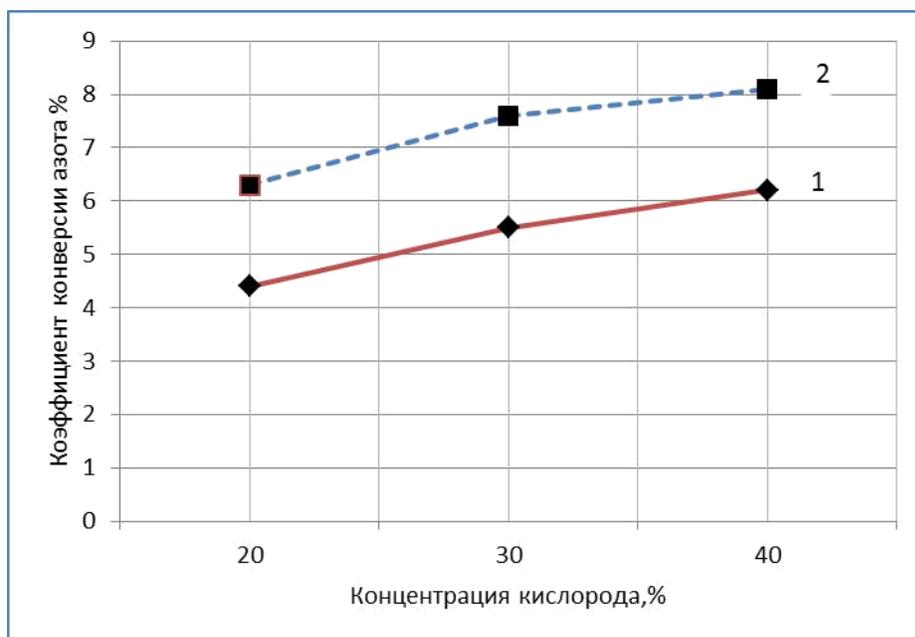


1 – эксперимент, 2 - расчет

Рис. 25 – Влияние температуры на концентрацию оксидов азота при совместном сжигании

3.4.5 Влияние концентрации кислорода на конверсию азота

На рисунке 26 даны результаты расчетов и экспериментов по степени конверсии азота топлива при совместном сжигания при различных концентрациях кислорода. Расчет и эксперимент выполнены для условий совместного сжигания каменного угля 80% и древесной щепы 20%. Выбросы оксидов азота увеличиваются с ростом концентрации кислорода с 21% до 40%, увеличение конверсии азота в топливе примерно на 1,5% и до 2% раченое можно наблюдать.причем расчетные данные также выше экспериментальных.

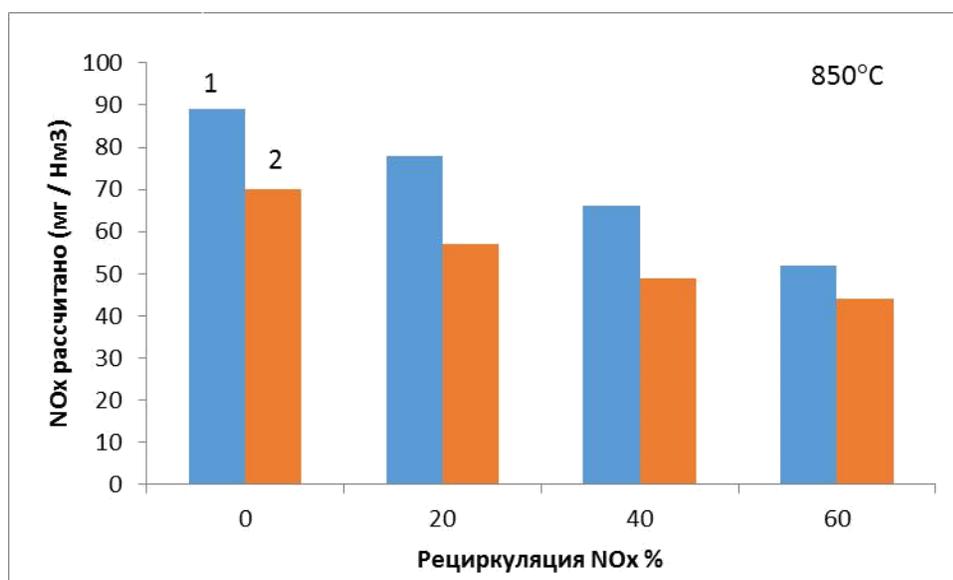


1 – эксперимент, 2 - расчет

Рис. 26 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных по степени конверсии азота топлива при совместном сжигании при различных концентрациях кислорода

3.4.6 Подавление NO_x с помощью рециркуляции дымовых газов

Расчеты выполнены для доли рециркуляции дымовых газов 60% с поэтапной подачей газов в нижнюю часть реактора с ЦКС. При этом рассматривались условия совместного сжигания битумного угля (80 %) и древесной щепы (20%). Расчетные и экспериментальные данные получены в условиях одинакового содержания кислорода в воздушном и кислородном сжигании равном 21 % и температуре 850 °С. В кислородном сжигании выбросы оксидов азота снижаются приблизительно на 37 %. Введенный NO восстанавливается, в основном, до N_2 (менее 5% введенного NO преобразуется в N_2O). Расчетные данные дают значения выбросов несколько большие, чем экспериментальные (рис. 27).

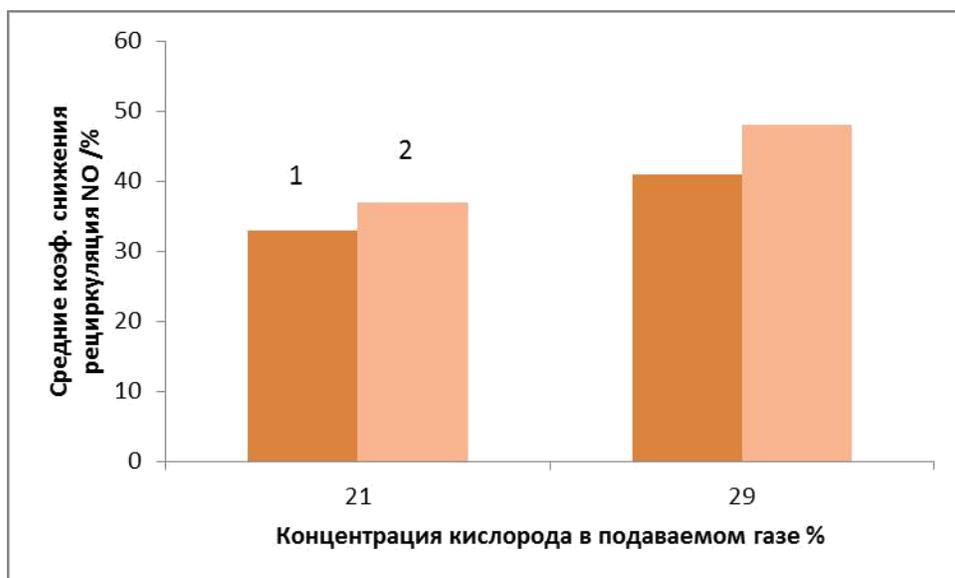


1-воздушный сжигание, 2- кислородное сжигание

Рис. 27 – Сравнение результатов рециркуляции NO_x в воздушном и кислородном сжигания от 0% до 60%

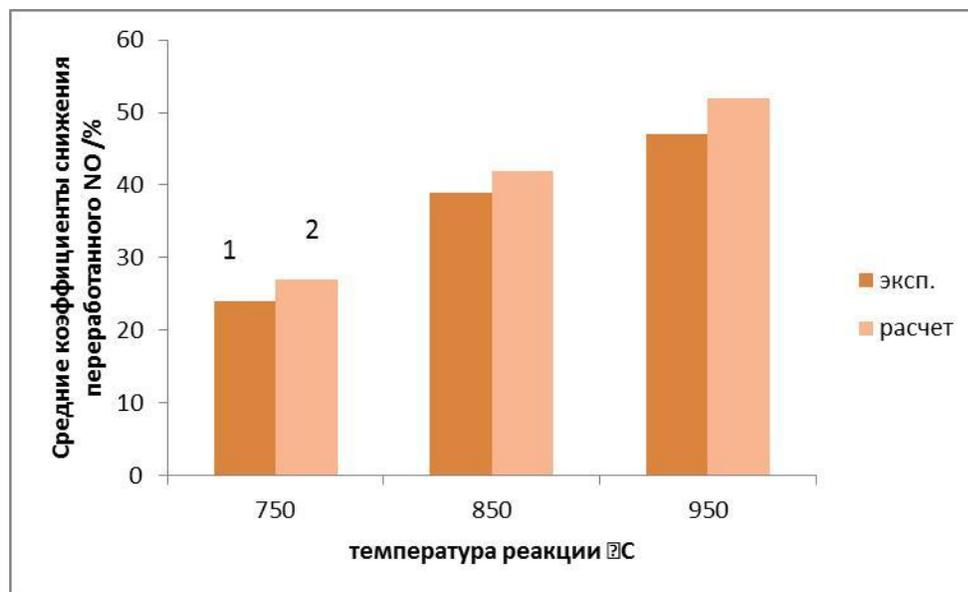
3.4.7 Адекватность рециркуляционной модели

Расчетные данные сравнивались с экспериментальными в условиях, при которых, в системе с кипящим слоем происходит восстановление NO на двух типах полукокса. При исследовании влияния рабочих параметров видно, что сохраняется та же тенденция – с увеличением концентрации O₂% коэффициент подавления NO_x увеличивается. На рис. 28 показаны средние скорости восстановления рециркуляции NO_x в зависимости от концентрации кислорода в подаваемом газе, а на рис. 29 – Средние степени восстановления рециркуляции NO при различной температуре. Можно видеть, что присутствие кислорода значительно способствует уменьшению рециркуляции NO_x, что соответствует тем же результатам, полученным при более высокой температуре.



1 – эксперимент, 2 - расчет

Рис. 28 – Средние степени восстановления переработанного NO с различной концентрацией кислорода (данные [76])

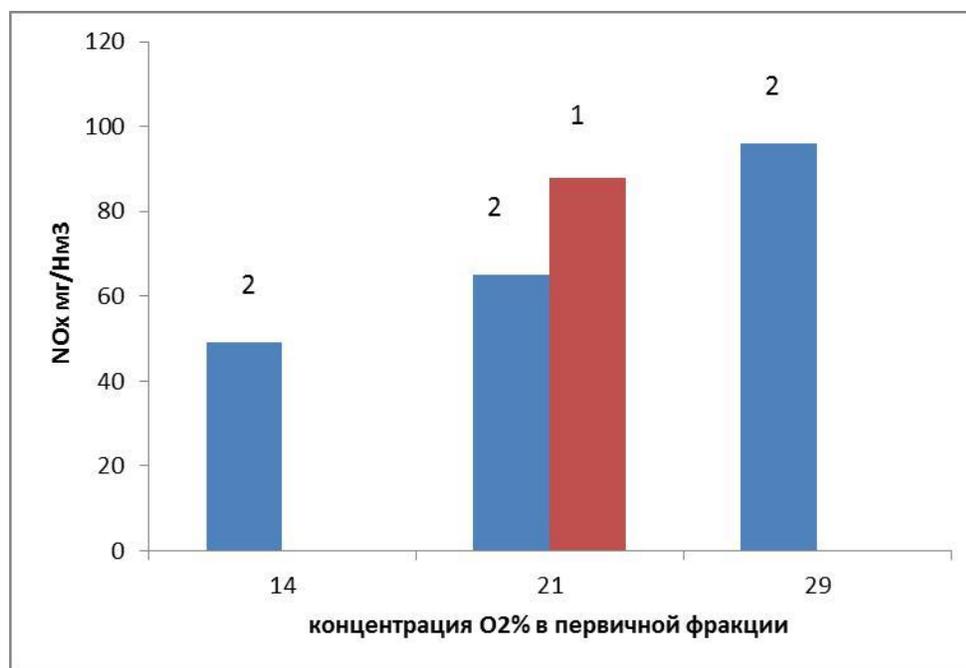


1 – эксперимент, 2 - расчет

Рис. 29 – Средние степени восстановления NO при рециркуляции с различной температурой (данные [76])

3.4.8 Подавление NO_x с помощью ступенчатого подвода кислорода

Расчеты были проведены для ступенчатого подвода кислорода с уменьшением концентрации кислорода в плотном слое реактора от 21% до 14% при отношении топливо / окислитель около 0,7. В результате концентрация NO_x снижалась с 65 мг/нм³ до 52 мг/нм³. Следует отметить, что при сжигании в воздушной среде ступенчатый подвод кислорода невозможен. При расчете с учетом одинаковых условий совместного сжигания битуминозного (каменного) угля (80%) и щепы (20%) принималась средняя температура 850°C. При этих же условиях с изменением концентрации кислорода в первичной потоке оживающего агента для режима кислородного сжигания сравнение с воздушным показано на рис. 30.



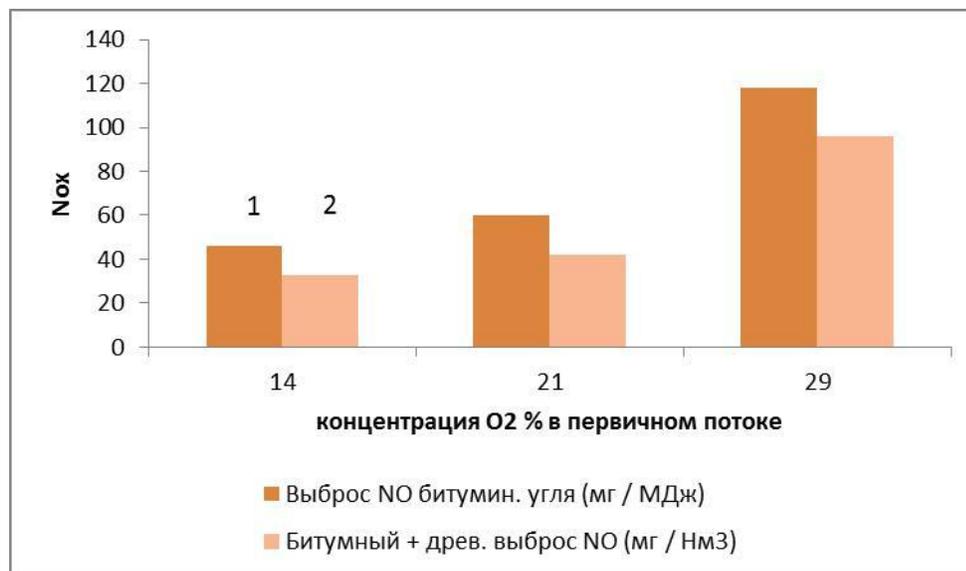
❖ концентрация O₂ в первичном потоке не изменяется для воздушной сжигания

1-воздушный сжигание, 2- кислородное сжигание

Рис. 30 - Влияние ступенчатого подвода кислорода на эмиссию NO_x при изменении подводе окислителя в слой с концентрацией кислорода 14%

3.4.9 Влияние концентрации O₂ в первичном потоке окислителя

Такая же тенденция в экспериментах была обнаружена и на установке ЦКС мощностью 50 кВт, предназначенной для изучения влияния рабочих параметров на эмиссию NO в атмосфере O₂/CO₂ для различных типов угля [11]. Когда концентрация O₂ в первичном потоке составляет 14%, выброс NO составляет около 42 мг/МДж для битуминозного угля. Наши расчеты по выбросам NO_x при совместном сжигании при различных концентрациях кислорода, равных 14%, 21% и 29% в условиях сохранения отношения топливо/окислитель (соотношение около 0,7) хорошо соответствуют экспериментальным данным (рис. 31).



1 – эксперимент, 2 - расчет

Рис. 31 - Влияние концентрации кислорода в первичном дутье на эмиссию NO_x

[11]

3.5 Расчет образования и подавления SO₂

Выполнено моделирование улавливания SO₂ при совместном сжигании угля (80%) и биомассы (20%) при кислородном и воздушном сжигании в условиях различной температуры и концентрации кислорода. Определены оптимальные размеры частиц известняка и влияние мольного отношения Ca/S, а также выполнено сравнение результатов моделирования и экспериментальных данных. Расчеты выполнялись для мощности установки 10 кВт, состав топлив приведен в таблице 10. В таблице 11 приведены условия моделирования.

Табл. 10 – Основные показатели топлив при моделировании улавливания SO₂

образцы	углерод С, %	водород. Н, %	кисло О, %	азот N, %	сера S, %	Связан н ый углеро д С, %	летучи еV, %	зола А, %	влажно М, %	низшая теплота сгорани я МДж/кг
битуминоз ный уголь	67.42	4.14	7.98	1.04	2.72	48.3	35	9.9	6.8	26.66
древесная щепа ДЩ	46.99	5.75	39.86	0.39	0.11	17.59	75.51	3.34	3.56	17.086

Табл. 11 Условия моделирования SO₂

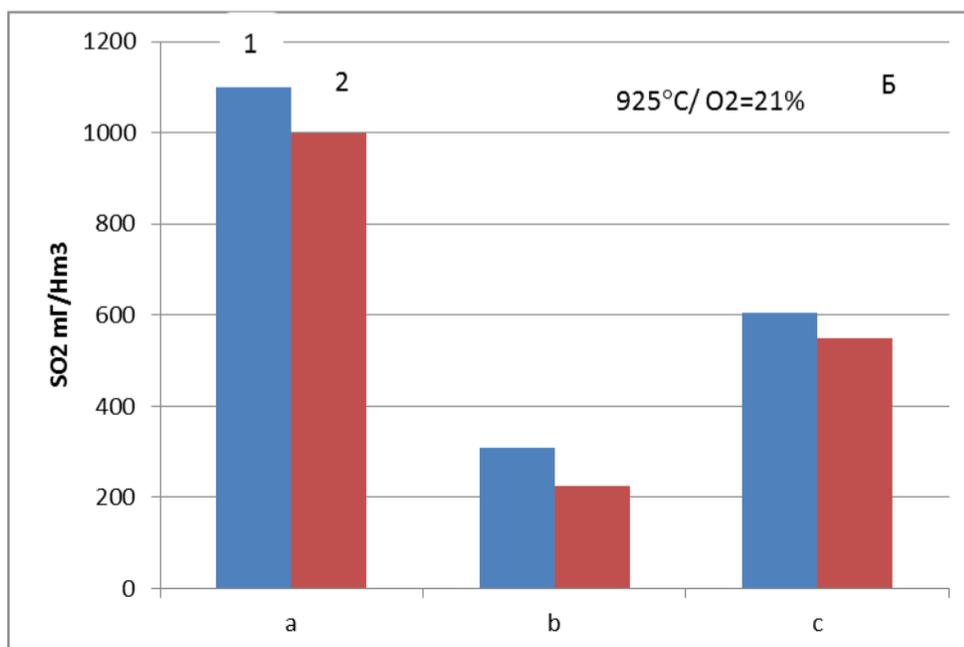
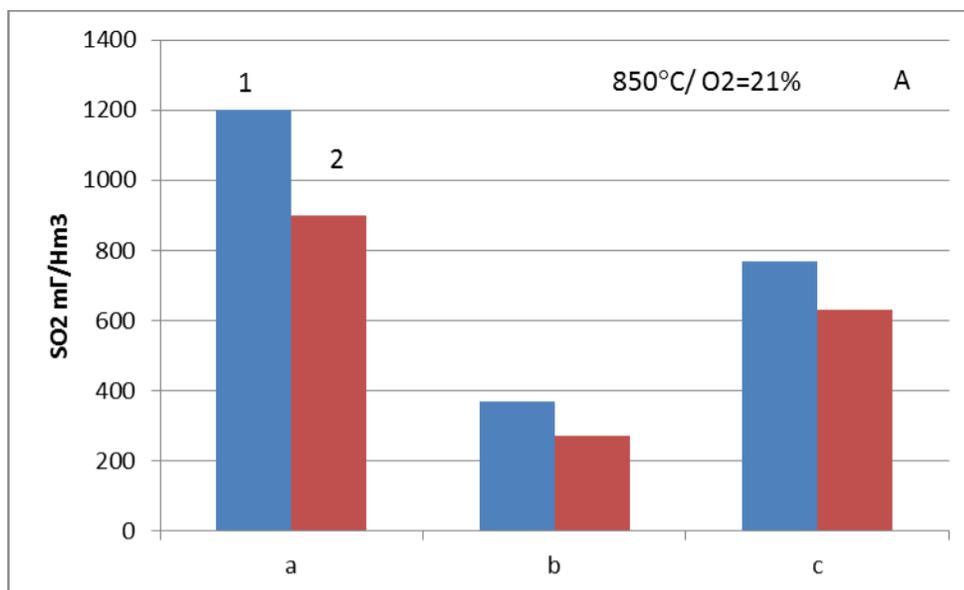
	Единица		Единица
мощность	[кВт]	10	Состав (угля+ боимасс)
Размеры топки			содержание серы (расход)
Диаметр	[мм]	5600	г/с
Высота	[мм]	2300	Зола (расход)
Размеры циклона	[мм]	475	г/с
			Размер частицы
			распределение топлива
			n=2
			сорбент
			мм

Продолжение таблицы 11

Рабочие параметры			0.2
температура	[°C]	850-925	Do [m ² /c]
Скорость в топке	[M/c]	3.0	1.35 10 ⁻⁵
Перепад давления	[Па]	1200	e (μm)
Содержание кислорода на входе	[Об%]	21	29
Избыток O₂	[Об%]	2	Do [m ² /c]
Отношение Ca/S	[мол/мол]	2.7	1.5 10 ⁻⁸
Общий расход частиц	Кг/ч	600	

3.5.1 Влияние золы биомассы на выбросы SO₂ при разных температурах в стационарных режимах

Расчет выбросов SO₂ был выполнен при сжигании угля и биомассы при стационарных режимах в реакторе с ЦКС. На рисунке 32 приведены концентрации окислов серы при сжигании угля и биомассы как отдельно, так и при совместном сжигании. Результаты показывают, что выбросы SO₂ при сжигании угля выше, чем при сжигании биомассы, самые низкие выбросы относятся к сжиганию биомассы, как при кислородном, так и при воздушном сжигании в одних и тех же условиях при различной температуре от 850°C до 925°C. Совместное сжигание существенно снижает выбросы окислов серы.



, 1- кислородное сжигание 2-воздушное сжигание

Рисунок 32 - Влияние золы биомассы на выбросы SO₂ при температуре 850 и 925 °С (А),(Б)

а) битуминозный уголь, б) древесная щепа с) смесь

3.5.2 Выбросы SO₂ без добавления известняка в динамических режимах

Расчет образования SO₂ при сжигании угля и биомассы в различных атмосферах был выполнен по разработанной одномерной модели. На рис. 33 и 34 показаны результаты расчета для двух температур при сжигании в среде с содержанием кислорода 21 и 29 %. Рост температуры и содержания кислорода приводит к увеличению концентрации SO₂.

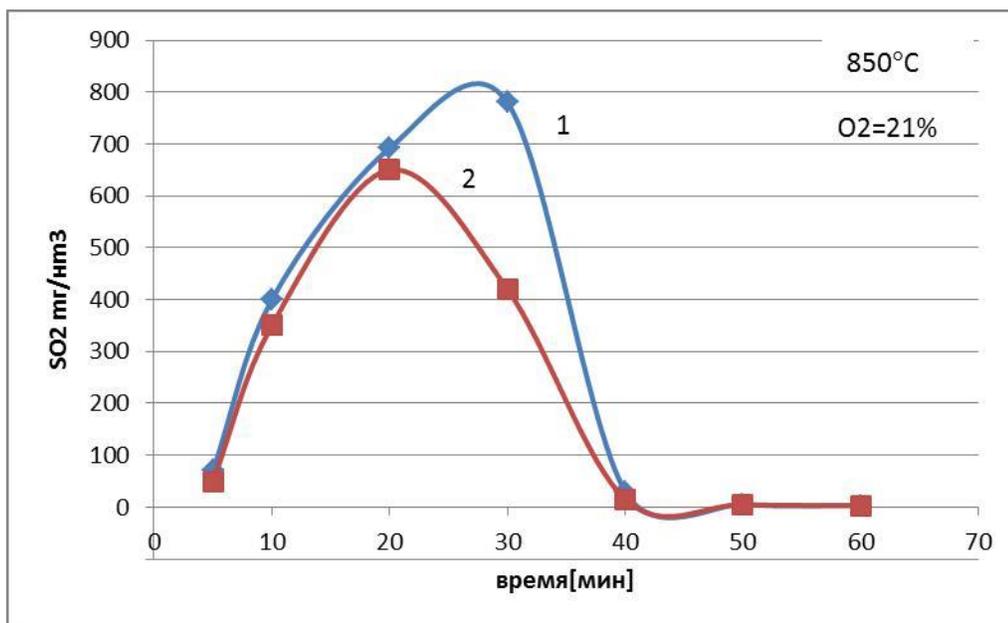


Рисунок 33 - Изменение концентрации SO₂ во времени при температуре 850°C
1- кислородное сжигание 2-воздушное сжигание

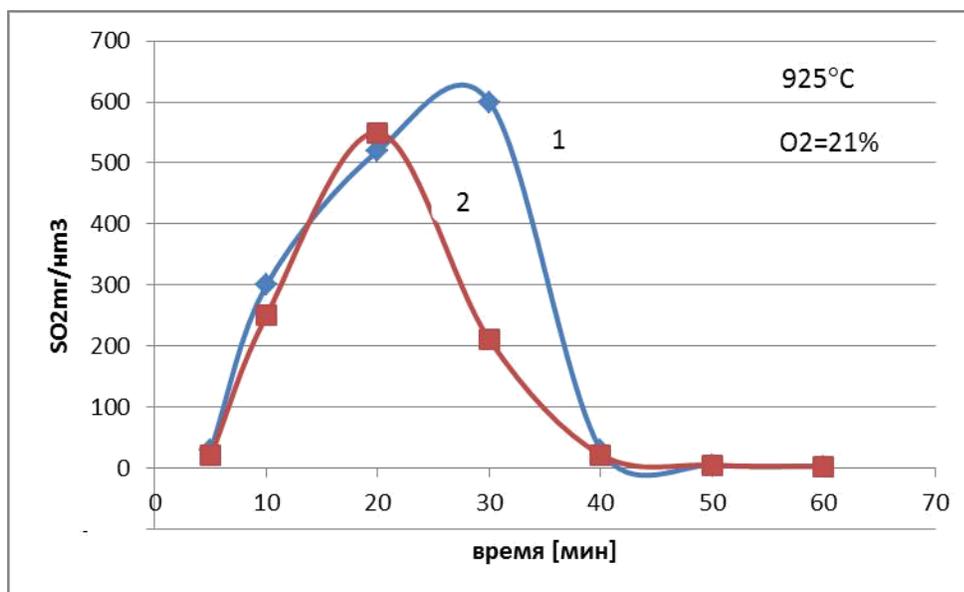


Рисунок 34 - Изменение концентрации SO₂ во времени при температуре 850°C
1- кислородное сжигание 2-воздушное сжигание

3.5.3 Выбросы SO₂ при добавлении известняка в динамических режимах

Добавление известняка (с расходом около 0.40 г /с при мольном отношении Ca/S 2.7) значительно снижает концентрацию SO₂ при различных условиях. Так, выбросы SO₂ достигают почти 680 мг/м³ при воздушном сжигании (содержание кислорода 21%) и 820 мг/м³ при кислородном сжигании в условиях без подвода известняка (рис. 35). При тех же условиях добавление известняка ограничивает пиковую концентрацию SO₂ примерно до 300 мг/м³ и 400 мг/м³ соответственно. Известно, что связывание серы может быть менее эффективным при кислородном сжигании по сравнению с воздушным. Однако, увеличение температуры (рис. 36) повышает эффективность связывания при кислородном сжигании. При той же концентрации кислорода 21%, SO₂ снижается до 300 мг/м³ в случае кислородного сжигания и до 250 мг/м³ при воздушном.

На рис. 37 приведены результаты расчетов в условиях повышенной температуры слоя и концентрации кислорода 29 %. В таком режиме концентрация SO₂ уменьшается до 220 мг/м³. В этом случае подавление

выбросов окислов серы осуществляется как по прямому, так и по непрямому механизму, что будет отдельно рассмотрено в главе 4.

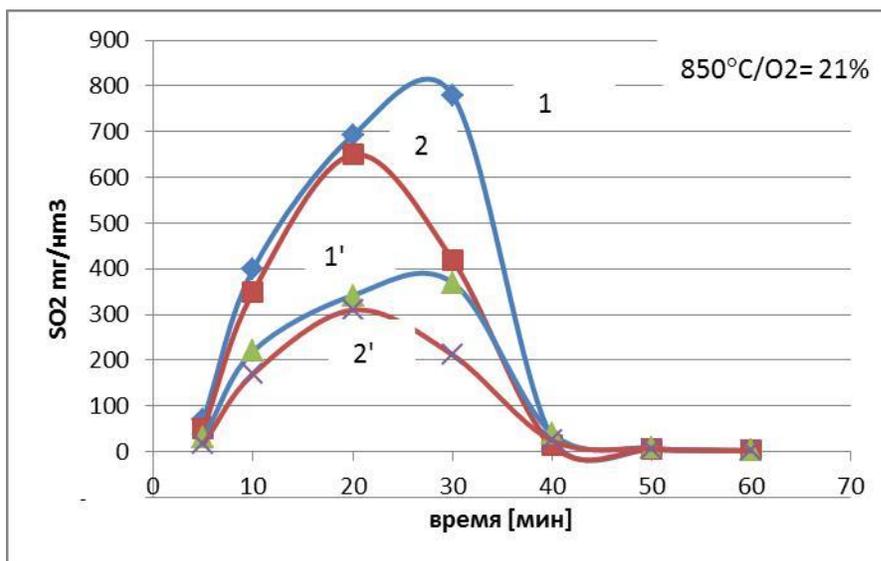


Рисунок 35 - Изменение концентрации SO₂ во времени при температуре 850°C без подачи и с подачей известняка

- 1- кислородное сжигание 2-воздушное сжигание, добавление известняка
 1'- кислородное сжигание, добавлении известняка 2'-воздушное сжигание, добавление известняка

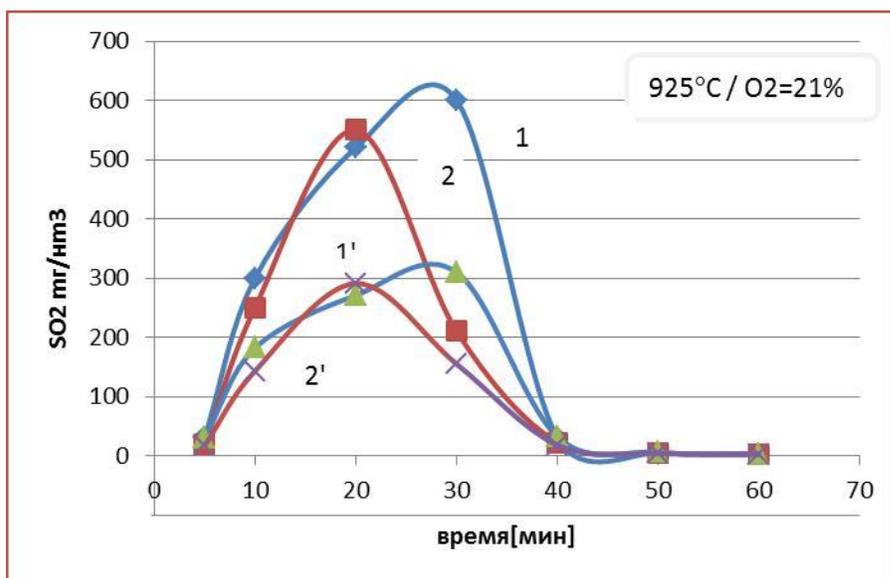


Рисунок 36 - Изменение концентрации SO₂ во времени при температуре 925°C без подачи и с подачей известняка

- 1- кислородное сжигание 2-воздушное сжигание, добавление известняка
 1'- кислородное сжигание, добавлении известняка 2'-воздушное сжигание, добавление известняка

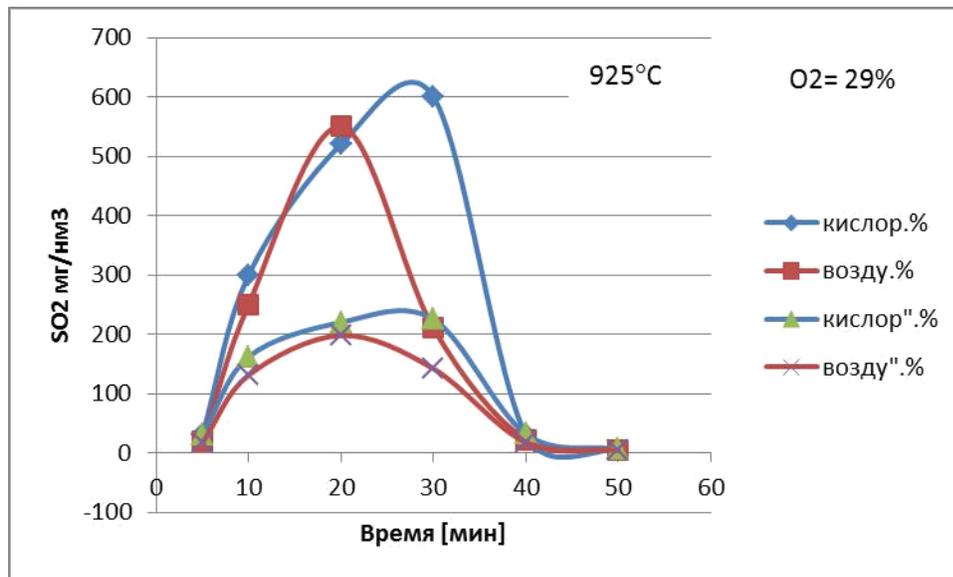


Рисунок 37 - Изменение концентрации SO₂ во времени при температуре 925°C и содержании кислорода 29 % и после добавлении известняка

3.5.4 Влияния различных условий на концентрацию CaSO₄ в золе

Модель реакций с известняком развивает положения [77] и включает в себя описание переноса массы и энергии внутри частицы, основанном на методе контрольного объема. Модель описывает переходное поведение частицы, в том числе пространственное и временное изменения как физических свойств частицы (плотность, пористость, теплопроводность и теплоемкость) и параметры процесса (температура, концентрация газа, эффективный коэффициент диффузии, и степень конверсии). Рассматриваются пять видов газа SO₂, O₂, CO₂, N₂ и H₂O, и три твердых вещества - CaO, CaCO₃ и CaSO₄. В данном исследовании учитывается прокаливание, карбонизация, сульфатирование, и прямое сульфатирование.

Параметры для модели взяты из отдельных исследований реакций известняка из литературных данных [78]. На рис. 38 приведено изменение доли

образовавшегося CaSO_4 во времени при различных условиях. Рост концентрации кислорода приводит к увеличению CaSO_4 . Данные при содержании кислорода 21% для воздушного и кислородного сжигания близки друг к другу.

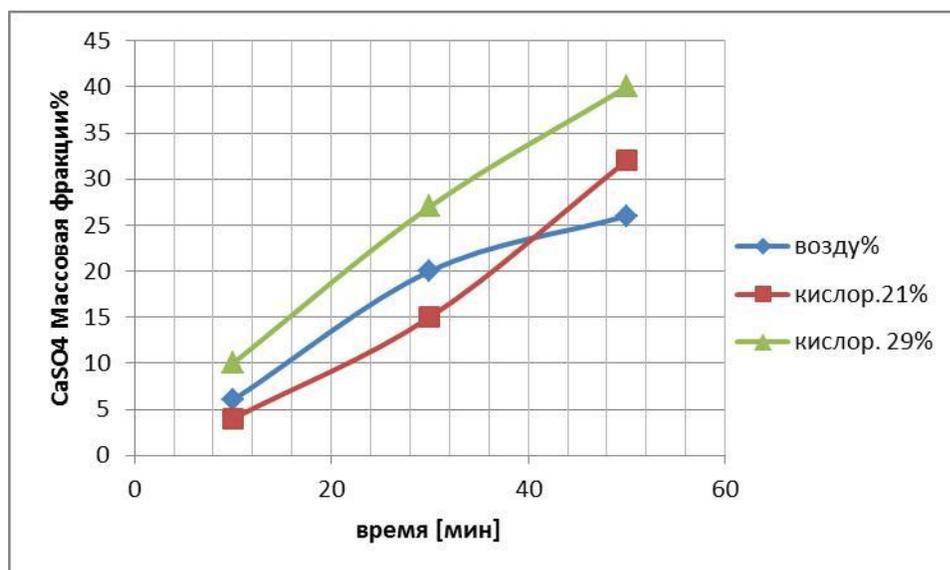


Рисунок 38 - Изменение доли образовавшегося CaSO_4 во времени при различных условиях

3.5.5 Влияние мольного отношения Ca/S и размеров частиц известняка на концентрацию SO_2

Мольное отношение Ca/S является определяющим параметром в процессе улавливания серы, поскольку оно напрямую связано с количеством известняка, подаваемого в камеру сгорания. На рисунке 39 представлены данные по эффективности улавливания SO_2 при разных молярных отношениях Ca/S для частиц известняка различных размеров. Увеличение отношения Ca/S приводит к росту эффективности улавливания серы, однако рост эффективности сильно замедляется при отношении Ca/S больше 2.

Еще одна важная величина, которую следует учитывать при работе реактора ЦКС, - это размер подаваемых частиц, который влияет на гидродинамику реактора с ЦКС. Необходимо использовать надлежащий размер

частиц, чтобы избежать излишнего уноса частиц и получить адекватную скорость циркуляции твердых частиц в системе. Поэтому было проведено подробное исследование с различным размером частиц в диапазоне от 0,2 до 0,6 мм. Исходя из рисунка 39 следует, что чем меньше размер частиц, тем выше эффективность улавливания серы. Это связано с большей относительной поверхностью частиц, что приводит к более высокой степени сульфатирования.

С другой стороны, слишком мелкие частицы могут не улавливаться в циклоне и уносятся из топки. Поэтому важным является оптимизация размеров частиц известняка для достижения максимальной эффективности улавливания серы с минимальным использованием известняка. Следует иметь в виду, что максимальное время пребывания относится к частицам с размерами 0,2 - 0,3 мм и составляет 4 и более часов.

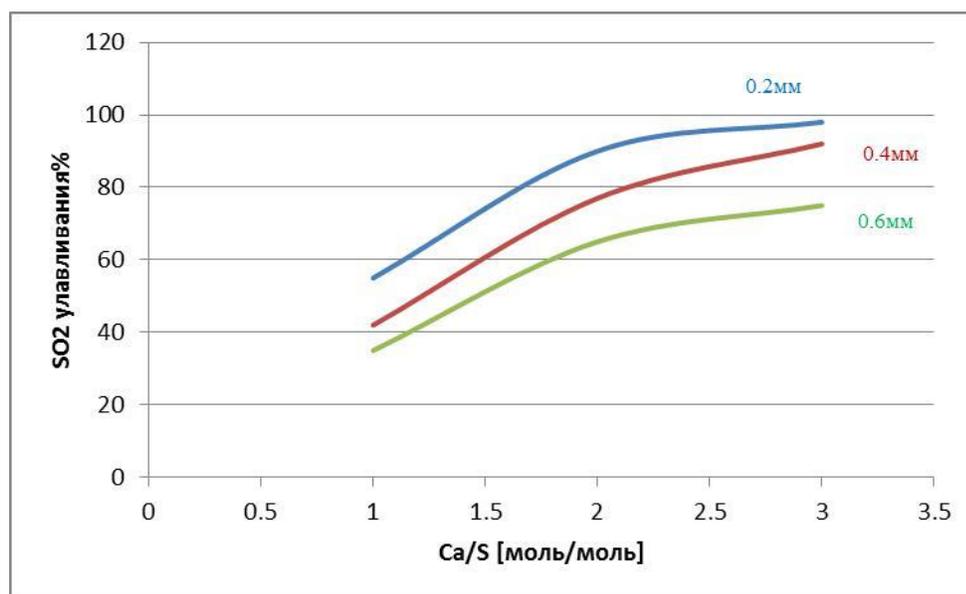
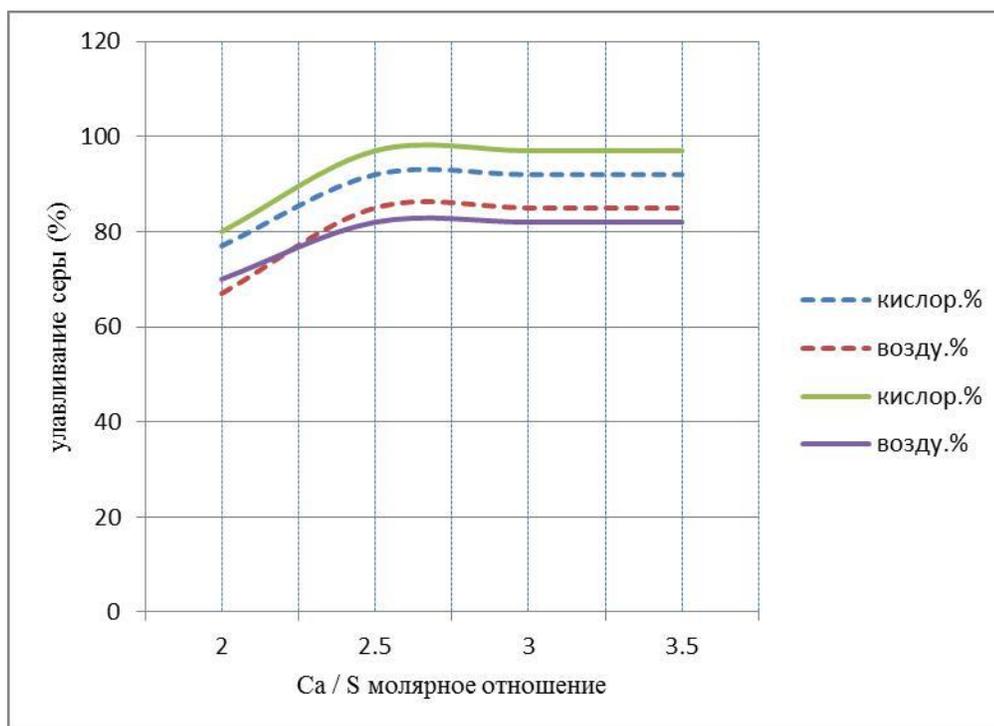


Рисунок 39 - Эффективность улавливания SO₂ при разных молярных отношениях Ca/S для частиц известняка различных размеров

3.5.6 Сравнение с экспериментальными данными

Указанные выше тенденции отмечены и на промышленном котле мощностью 30 МВт при сжигании антрацита в воздушной атмосфере и при

кислородном сжигании (рис. 40). Оптимальная температура для улавливания серы с молярным отношением Ca/S 2,5 составляет около 880-925 ° С в условиях кислородного сжигания и при совместном сжигания угля из биомассы с этим типом сорбента. Расчетные и экспериментальные данные близки друг к другу



..... расчетный ————— экспериментальный

Рисунок 40 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных по влиянию мольного отношения Ca/S на эффективность улавливания серы при сжигании антрацита в воздушной атмосфере и при кислородном сжигании

ГЛАВА 4. АНАЛИЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ

4.1 Общий анализ результатов и проверка адекватности

Образование и подавление выбросов NO_x и SO_2 при кислородном сжигании в котле с ЦКС зависит от многих факторов, которые подробно описаны в обзоре литературы, в этой главе дается анализ и оценка результатов. Оценено влияние таких факторов, как добавка биомассы, рециркуляция дымовых газов, температура, концентрация кислорода, ступенчатый подвод кислорода, парциальное давления CO_2 , добавка известняка, содержание ряда элементов в золе и размер частиц известняка.

4.1.1 Механизм подавления NO_x

4.1.1.1 Эффект добавления древесной щепы

Для моделирования совместного сжигания биомассы и угля было выбрано соотношение 80% угля и 20% биомассы. Это соотношение близко к оптимальному с точки зрения сокращения выбросов оксида азота. Увеличение доли биомассы до 50% приводит к увеличению выбросов оксида азота из-за азота, содержащегося в летучих веществах биомассы, здесь простое объяснение роли биомассы в снижении NO_x . Сравнивая результаты моделирования образования и подавления оксидов азота (например, табл. 9, рис.24) можно заключить, что:

- подтверждается гипотеза о существовании интерактивной реакции.

Добавление угля в биомассу приводит к более высокой концентрации CO из-за более медленного выгорания. Кокс и CO, как восстановитель, восстанавливают NO посредством гетерогенной реакции полукокса / NO / CO [63].

- Присутствие ряда элементов в золе биомассы может вызвать каталитические эффекты, которые уменьшают выбросы серы и оксидов азота. Помимо роли золы биомассы в качестве катализатора, содержание NH₃ также снижает выбросы NO_x.

4.1.1.2 Эффект концентрации CO₂

При кислородном сжигании рециркуляция CO₂ может изменять механизм пиролиза и газификация твердого топлива при высоких температурах следующим образом:

А) механизм пиролиза

Сравнивая разницу между результатами кислородного сжигания и воздушного сжигания можно увидеть, что эффект подавления генерации оксидов азота до N₂ углекислым газом, на конверсию азота в топливе сильнее при более высоком отношении H/N. Это подтверждает предположение, что CO₂ предотвращает образование H-радикала при контакте с N-участками в угольной матрице.

Б) механизм газификация

При кислородном сжигании газификация с использованием углекислого газа производит больше CO. Повышенная концентрации CO в зоне богатой топливом реакции на поверхности частиц топлива может более эффективно уменьшить NO_x [11,79].

4.1.1.3 Влияние рециркуляции NO_x

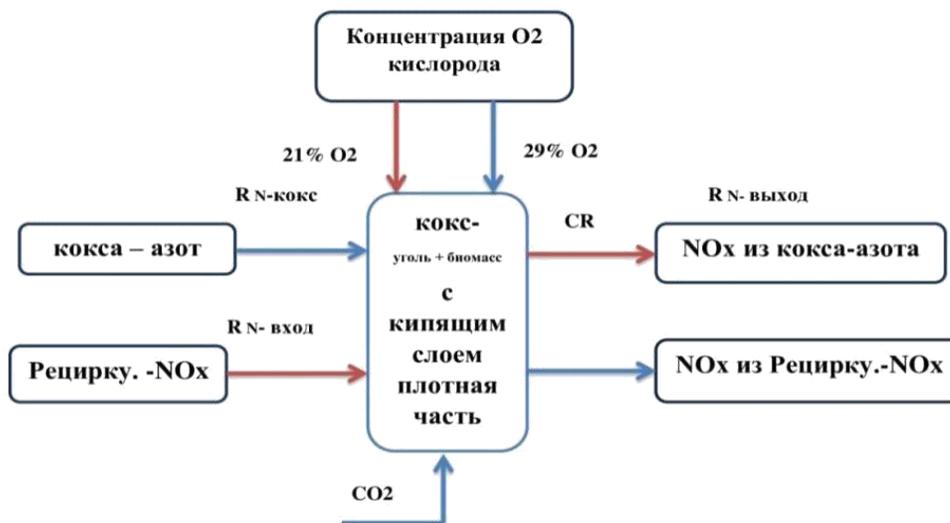
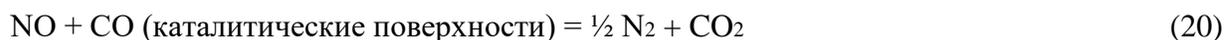


Рис. 41 Конверсия азота при сжигании в угля и биомассы в ЦКС

При рециркуляция дымовых газов существует два режима, приводящие к снижению выбросов NO:

А) Гомогенное восстановление

Гомогенное и гетерогенное восстановление [2]. При гомогенном восстановлении восстанавливающие агенты в основном CO (R1), который генерируется при неполном сжигании летучих веществ и газификация углерода CO₂ [80].



Б) Гетерогенное восстановление

При подаче кислорода в реактор, доминирующей реакцией является сжигание полукокса, который может снизить энергию активации NO_x циркулирующих в

дымовых газах по сравнению с углем [63]. В результате коэффициент восстановления NOx циркулирующих в дымовых газах выше, чем что в состоянии без сгорания полукокса. С увеличением концентрация кислорода, сжигание полукокса усиливается. реакция между углеродом и кислородом обычно протекает более быстро, способствуя образованию поверхностных комплексов C(O), которые может напрямую реагировать с NO, как показано в реакция (21 и 22). Следовательно коэффициент восстановления NOx циркулирующих в дымовых газах повышается при увеличении содержания кислорода Концентрация в плотном часть реактора.



Проведенный кинетический анализ показывает, что энергия активации реакции восстановления NOx при кислородном сжигании намного ниже, чем воздушной сжигание.

Гетерогенная реакция NO с полукоксом в камере сгорания с ЦКС является типичной газотвердофазной реакцией, которая сильно зависит от реакционной способности полукокса [81]. Обычно считается, что полукокс с высокой удельно поверхностью имеет большую реакционную способность при взаимодействии с NO [82]. К тому же, параметры реакции, включая температуру, время пребывания газа и частиц, а также атмосферу с недостатком кислорода (пиролиз) также могут влиять на реакционную способность полукокса и снижение выбросов NO [83, 84].

С) Влияние других параметров

Эффект повышения температуры и концентрации кислорода в нижней части реактора ускоряет процесс снижения содержания NO в рециркулируемых дымовых газах. Предметом данного исследования явились особенности вышеупомянутого процесса, а также общая оценка и сравнение результатов

расчета с экспериментальными показателями и данными, приведенными в литературе. Влияние на процесс типа кокса (кокс биомассы, как в нашем случае), его реакционная способность, распределение частиц по размерам также играют важную роль, но здесь подробно не рассматриваются.

4.1.1.4 Влияние ступенчатого подвода кислорода

Когда концентрация O_2 в первичном потоке низкая, летучие вещества потребляют много кислорода, а конверсия кокс-N снижается. В то же время неполное окисление углерода вместе с газификацией приводит к образованию большого количества полукокса и CO, что усиливает реакцию восстановления NO/полукокса. Ниже приведен механизм восстановления NOx при ступенчатом подводе кислорода в первичном потоке:



Также NO уменьшается за счет реакции с CO следующим образом:



При кислородном сжигании с высокой концентрацией кислорода и поддержании стехиометрического соотношения кислород / топливо на низком уровне для уменьшения NO и увеличения потока CO_2 (дымовых газов) в качестве первичный окислитель для обеспечения хорошего псевдооживления. Другими словами, будет сохранена первичная зона в плотном слое с низкой общей концентрацией кислорода, в то время как в надслоевом пространстве концентрация кислорода увеличивается.

4.1.1.5 Некоторые выводы по результатам исследований снижения выбросов оксидов азота

Расчетным путем исследовано влияние температуры, концентрация кислорода, рециркуляции дымовых газов, ступенчатого подвода кислорода, типа угля и доли биомассы. Выполнено сравнение результатов с расчетом воздушном сжигании и лабораторными данными по кислородному сжиганию. Некоторые сложные факторы не учитывались в расчетах, такие как реакционная способность кокса, разрушение в нем пор, время газового восстановления, поверхностная скорость.

Полученные расчетные результаты эмиссии NOx в большинстве случаев превышают экспериментальные значения, что может быть связано с использованием различных вводных программных файлов или используемых для расчета формулах, например, в более сложных зависимостях от значения экспоненциальной составляющей температуры.

Снижение NOx за счет циркуляции дымовых газов при воздушном сжигании немного выше, чем при кислородном сжигании. Причиной является более высокая температура в нижней части реактора (в слое) при воздушном режиме сжигания.

Влияние рециркуляции дымовых газов при кислородном сжигании с подачей рециркуляции в виде CO₂ после отделения влаги (сухая рециркуляция) заметно снижает выбросы NOx. Полученные результаты хорошо соответствуют литературным данным. Влажная рециркуляция CO₂ (до отвода влаги из потока дымовых газов при кислородном сжигании) еще недостаточно изучена.

Погрешности в расчете эмиссии NOx с использованием программы ANSYS CHEMKIN-pro объясняются ее чувствительностью к погрешности вводимых данных. Погрешности могут возникнуть также из-за дисбаланса содержания кислорода и летучих биомассы.

4.1.2 Механизм подавления SO₂

Образование и подавление выбросов SO₂ при кислородном сжигании в котле с кипящим слоем зависит от многих факторов, которые подробно описаны в обзоре литературы, в этой главе дается анализ и оценка результатов моделирования и различных воздействий процесса, таких, как добавление биомассы, температура, концентрация кислорода, парциальное давления CO₂, содержание элементов золы, которые могут играть роль сорбентов, добавка известняка, размер частиц.

4.1.2.1 Эффект добавления древесной щепы

Добавление 20% биомассы к битуминозному углю в качестве оптимального количества (связано с выбросами NO_x) снижает количество серы примерно на 16% в общем объеме топлива, в результате, выбросы окислов серы уже снижаются только за счет разбавления дымовых газов. Влияние добавки биомассы различно при сжигании битуминозных (каменных) углей и лигнитов (бурых углей). Это связано с различными температурными режимами сжигания. Когда битуминозный уголь начинает гореть, процесс сжигания биомассы уже подходит к концу. Следовательно, образованный SO₂ отчасти может быть немедленно связан элементами золы биомассы.

Присутствие ряда элементов в золе биомассы может вызвать каталитические эффекты, которые уменьшают выбросы окислов серы в том числе и при в кислородном сжигании. Помимо роли золы биомассы и угля в качестве катализатора, содержание CaO и оксиды металлов также снижает выбросы SO₂ до 35% при температуре 850 °C. Подавление SO₂ резко увеличивается при 925°C для более высокого парциального давления CO₂.

4.1.2.2 Эффект температуры и парциального давления CO₂

В соответствии с равновесным давлением CO₂ над известняком в зависимости от температуры, как предполагает Бейкер [85], реакция

сульфатирования известняка может протекать по двум различным путям в условиях кислородного сжигания в ЦСК. Как показано в рисунке 42, при воздушном сжигании и низком парциальном давлении CO_2 может происходить только не прямое сульфатирование, тогда как при кислородном сжигании и относительно низких температурах происходит прямое сульфатирование, а при высоких температурах (900°C и более) также и не прямое сульфатирование. Это увеличивает эффективность улавливания серы при высоких температурах в среде кислорода с рециркуляцией CO_2 по сравнению с воздушным сжиганием.

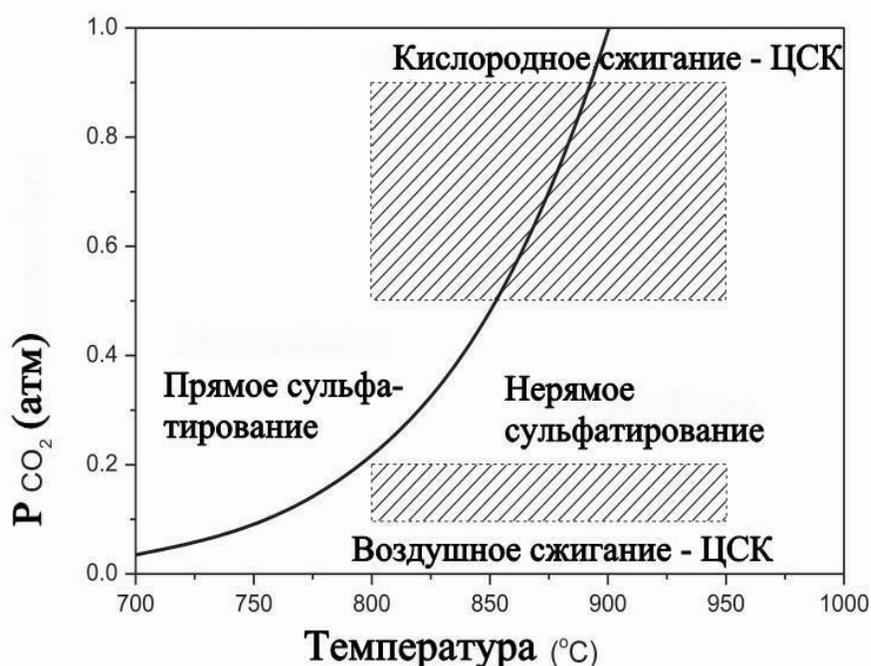


Рис. 42 - Кривая термодинамического равновесия сульфатирования

4.1.2.3 Влияние отношения Ca/S и размера частиц

Крупные частицы золы и известняка могут находиться по большей части в слое и иметь довольно большое время пребывания (до вывода их из топки с дренажом или уноса за счет истирания). Наиболее важны частицы, которые улавливаются в циклоне и возвращаются в топку, Их время пребывания в реакционной зоне может исчисляться часами. Однако, оптимальный диапазон

размеров частиц является довольно узким – 0,1 – 0,25 мм. Считается, что более высокая скорость псевдооживления, скорее всего, означает более низкую степень десульфурации.

Эффективность связывания серы растет с увеличением отношения Ca/S, но при этом отношении более 2,5 рост эффективности почти прекращается. При этом эффективность этого метода зависит от температуры, для условий воздушного сжигания оптимальный диапазон температур составляет около 850 °С, но при кислородном сжигании он смещается в область более высоких температур 925-950 °С.

Рециркуляция золы и известняка заметно повышает эффективность связывания серы. Важным фактором во всех случаях являются гидродинамические особенности режимов циркулирующего слоя, определяющие полное использование сорбента.

4.1.2.4 Некоторые выводы по результатам исследований снижения выбросов окислов серы

Литература по улавливанию серы в атмосфере O₂/CO₂ ограничена, особенно для совместного сжигания угля и биомассы в ЦКС.

Механизмы улавливания серы при воздушном и кислородном сжигании различаются. При воздушном сжигании углей эффективность сульфатирования обычно снижается из-за закупорки пор сорбента. Прямое сульфатирование может привести к более высокой степени улавливания серы по сравнению с процессом кальцинирования-сульфатирования. Результаты исследований противоречивы, в [86] обнаружили, что косвенное сульфатирование дает лучшую конверсию по сравнению с прямым сульфатированием и предположили, что диапазон температур 925–950°С будет оптимальным, Эти результаты полностью подтверждаются нашими расчетами, которые дают оптимальное

улавливание SO_2 при 925°C при более высокой концентрации кислорода (29% об).

CaSO_4 является предпочтительным конечным продуктом реакций и является термодинамически стабильным, хотя его стабильность уменьшается с ростом температуры [2]. Процесс сульфатации обычно рассматривается как продолжающийся до значительной блокировки внешних пор, приводящие к образованию непроницаемой оболочки, которая оставляет значительное количество непрореагировавшего CaO .

Расчет стационарных режим был сделан в CHEMKIN-PRO для выбросов SO_2 при совместном сжигании угля и биомассы в реакторе ЦСК. Расчет нестационарных режим образования SO_2 при совместном сжигании в различных атмосферах был выполнен по разработанной одномерной модели. Результаты расчетов подавление SO_2 в модели сульфатирования отдельных частиц известняка с программами MATLAB вполне совпадают с данными термогравиметрического анализа (TGA).

Оптимальная температура для улавливания серы при кислородном сжигании в ЦКС составляет около $925\text{--}950^\circ\text{C}$. Скорость реакции сульфатирования возрастает с ростом времени пребывания частиц, уменьшением размеров частиц сорбента при достаточной кратности их циркуляции.

4.2 Ограничения условий процесса и другие предложения

Важной проблемой при совместном сжигании угля и биомассы является загрязнение поверхностей нагрева котла по причине высокого содержания соединений кальция натрия и калия в золе биомассы Зольные отложения

уменьшают теплопередачу и могут также привести к серьезным коррозии под отложениями при высоких температурах, в основном для поверхностей нагрева пароперегревателей. По сравнению с отложениями при сжигании угля, отложения при сжигании биомассы более прочные и трудные для очистки.

Максимальный размер частиц определенных видов биомассы для подачи в пылеугольный котел пока еще не достаточно ясен, как и оптимальная система размола биомассы, что требует дополнительных исследований. Эта проблема представляет собой сочетание характеристик сгорания и экономических аспектов, что также требует исследований.

При сжигании биомассы необходимо обеспечить хорошую ее раздачу по сечению топки и смешение ее с воздухом. Для котлов с ЦКС особенно важно смешение основного потока с вторичным воздухом. Некоторые виды биомассы имеют теплотворную способность в несколько раз ниже, чем уголь, что заметно увеличивает расход топлива. Увеличение расхода топлива может привести к отрыву пламени, тем самым создавая проблему стабильности пламени и увеличивая выбросы оксидов азота.

Необходимо провести фундаментальные исследования горения, особенно для предварительно смешанного угля и биомассы. Сжигание топливных смесей на основе биомассы нуждается в изучении.

С экономической точки зрения совместное сжигание выгодно, если рядом с электростанцией достаточно источников недорогой биомассы.

Влияние структуры полукокса (распределение по размерам и структура пора) в совместном сжигании топлива важно для оценки возможного снижения выбросов оксидов азота.

Использование биомассы и особенно отходов лесного и сельского хозяйств с получением электроэнергии и тепла безусловно имеет хорошие перспективы. Благодаря использованию технологии совместного сжигания могут снижаться вредные выбросы, а также учитываемые выбросы парниковых газов. Однако необходимо учитывать и отрицательные эффекты совместного сжигания (риск агломерации слоя, загрязнения и коррозия поверхностей нагрева).

Кислородное сжигание может играть важную роль в подавлении всех видов выбросов, особенно улавливания CO_2 . Концепция двойного сжигания, которая позволяет электростанции функционировать как с системой сепарации и удаления CO_2 , так и без нее, представляется наиболее актуальной. Сочетание этой концепции и совместно сжигания угля и биомассы дает дополнительные синергетические эффекты и представляется очень перспективной.

ВЫВОДЫ

1 На основе анализа передовых достижений в области снижения вредных выбросов оксидов азота, закиси азота и окислов серы при сжигании твердых топлив в кипящем слое обоснована эффективность использования кислородного сжигания топлив с улавливанием CO_2

2 Выявлены особенности влияния газовых компонентов и параметров сжигания на образование и подавление вредных выбросов при сжигании топлив в среде кислорода с рециркуляцией CO_2 , включая совместное сжигание углей и биомассы.

3 Выполнен выбор оптимальных методов расчета и математического моделирования процессов образование и подавление вредных выбросов. Численное моделирование химического состава дымовых газов проводился по программе CHEMKIN-PRO. Для расчета используется модель изучения процессов горения, происходящих в так называемом «идеально перемешанном» реакторе (PSR).

4 Расчетным путем исследовано влияние температуры, концентрация кислорода, рециркуляции дымовых газов, ступенчатого подвода кислорода, типа угля и доли биомассы на выбросы оксидов азота. Результаты расчетных исследований влияния режимных параметров на образование и подавление выбросов двуокиси и закиси азота, включая расчетные исследования совместного сжигания биомассы и угля показали, что:

- снижение NO_x за счет циркуляции дымовых газов при воздушном сжигании немного выше, чем при кислородном сжигании. Причиной является более высокая температура в нижней части реактора (в слое) при воздушном режиме сжигания;

- влияние рециркуляции дымовых газов при кислородном сжигании с подачей рециркуляции в виде CO_2 после отделения влаги (сухая рециркуляция) заметно снижает выбросы NO_x . Полученные результаты хорошо соответствуют литературным данным. Влажная рециркуляция CO_2 (до отвода влаги из потока дымовых газов при кислородном сжигании) еще недостаточно изучена;
- совместное сжигание биомассы (древесной щепы) с углем дает меньше выбросов NO_x , чем раздельное, что подтверждает наличие синергетического эффекта;
- увеличение доли биомассы с 20 % до 50% приводит к увеличению выбросов оксида азота из-за азота, содержащегося в летучих веществах биомассы;
- комбинация элементов, присутствующих в биомассе с кислородным сжиганием приводит к снижению NO_x по сравнению с воздушным сжиганием.

5 Разработана модель сжигания одиночных частиц топлив и сульфатирования частиц известняка. Расчет стационарных режим был сделан в CHEMKIN-PRO для выбросов SO_2 при совместном сжигании угля и биомассы в реакторе ЦСК. Расчет нестационарных режим образования SO_2 при совместном сжигании в различных атмосферах был выполнен по разработанной одномерной модели.

6 Результаты расчетных исследований влияния различных параметров на снижение выбросов оксидов серы, включая подачу известняка в топку с циркулирующим кипящим слоем показали, что:

- эффективность связывания серы растет с увеличением отношения Ca/S, но при этом отношении более 2,5 рост эффективности почти прекращается;
- рециркуляция золы и известняка заметно повышает эффективность связывания серы. Важным фактором во всех случаях являются гидродинамические особенности режимов циркулирующего слоя, определяющие полное использование сорбента;
- механизмы улавливания серы при воздушном и кислородном сжигании различаются. При воздушном сжигании углей эффективность сульфатирования обычно снижается из-за закупорки пор сорбента. Прямое сульфатирование может привести к более высокой степени улавливания серы по сравнению с процессом кальцинирования-сульфатирования;
- косвенное сульфатирование дает лучшую конверсию по сравнению с прямым сульфатированием. Диапазон температур 925–950°C является оптимальным, что полностью подтверждается нашими расчетами, которые дают оптимальное улавливание SO₂ при 925 °C при более высокой концентрации кислорода (29% об).

7 Выполнено сравнение результатов с расчетом при воздушном сжигании и лабораторными данными по кислородному сжиганию. Полученные расчетные результаты эмиссии NO_x в большинстве случаев превышают экспериментальные значения, что может быть связано с использованием различных вводных программных файлов или используемых для расчета формулах, например, в более сложных зависимостях от значения экспоненциальной составляющей температуры. Результаты расчетов подавление SO₂ в модели сульфатирования отдельных частиц известняка с программами MATLAB вполне совпадают с данными термо-гравиметрического анализа (TGA).

8 По результатам исследования даны рекомендации по оптимальным режимам сжигания с минимальными выбросами и дальнейшему развитию технологий кислородного сжигания в особенности для совместного сжигания угля и биомассы:

- соотношение 80% угля и 20% биомассы является близким к оптимальному в части выбросов оксидов азота;
- оптимальная температура для улавливания серы при кислородном сжигании в ЦКС составляет около 925–950 °С;
- скорость реакции сульфатирования возрастает с ростом времени пребывания частиц, уменьшением размеров частиц сорбента при достаточной кратности их циркуляции.
- использование биомассы и особенно отходов лесного и сельского хозяйств с получением электроэнергии и тепла безусловно имеет хорошие перспективы. Благодаря использованию технологии совместного сжигания могут снижаться вредные выбросы, а также учитываемые выбросы парниковых газов. Однако необходимо учитывать и отрицательные эффекты совместного сжигания (риск агломерации слоя, загрязнения и коррозия поверхностей нагрева).
- кислородное сжигание может играть важную роль в подавлении всех видов выбросов, особенно улавливания CO₂. Концепция двойного сжигания, которая позволяет электростанции функционировать как с системой сепарации и удаления CO₂, так и без нее, представляется наиболее актуальной. Сочетание этой концепции и совместно сжигания угля и биомассы дает дополнительные синергетические эффекты и представляется очень перспективной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nemitallah, M.A., et al., Oxy-fuel combustion technology: current status, applications, and trends. *International Journal of Energy Research*, 2017. 41(12): p. 1670-1708.
2. Okazaki, K. and T. Ando, NO_x reduction mechanism in coal combustion with recycled CO₂. *Energy*, 1997. 22(2-3): p. 207-215.
3. Mendiara, T. and P. Glarborg, Reburn chemistry in oxy-fuel combustion of methane. *Energy & Fuels*, 2009. 23(7): p. 3565-3572.
4. López, D. and J. Calo, The NO⁻ carbon reaction: the influence of potassium and CO on reactivity and populations of oxygen surface complexes. *Energy & fuels*, 2007. 21(4): p. 1872-1877.
5. Sun, S., et al., Experimental study of influence of temperature on fuel-N conversion and recycle NO reduction in oxyfuel combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011. 33(2): p. 1731-1738.
6. Winter, F. Formation and reduction of pollutants in CFBC: from heavy metals, particulates, alkali, NO_x, N₂O, SO_x, HCl. in *Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion*. 2009. Springer.
7. Hansen, P., et al., Catalytic reduction of NO and N₂O on limestone during sulfur capture under fluidized bed combustion conditions. *Chemical engineering science*, 1992. 47(9-11): p. 2419-2424.
8. Yi Cai¹, L.C., L. Xu NO_x and N₂O Emissions of Burning Coal with High Alkali Content in a Circulating Fluidized Bed of the 22nd Int. Conf. on FBC, June , 2015 - Finland, 2014. 125(22/2015): p. 496 - 503.
9. Мунц, В., Закономерности горения топлив и образования оксидов азота в топках кипящего и циркуляционного кипящего слоя, 1999, Автореф. дис.... д-ра техн. наук Екатеринбург.
10. Glarborg, P., et al., Interactions of CO, NO_x and H₂O under post-flame conditions. *Combustion Science and Technology*, 1995. 110(1): p. 461-485.
11. Duan, L., et al., Effects of operation parameters on NO emission in an oxy-fired CFB combustor. *Fuel Processing Technology*, 2011. 92(3): p. 379-384.

12. Lupiáñez, C., et al., Experimental study of SO₂ and NO_x emissions in fluidized bed oxy-fuel combustion. *Fuel processing technology*, 2013. 106: p. 587-594.
13. Zailani, R., H. Liu, and B.M. Gibbs. Carbon-capture and storage benefits: NO_x reduction in O₂/CO₂ pulverized fuel combustion. in 2011 IEEE Conference on Clean Energy and Technology (CET). 2011. IEEE.
14. Duan, L., et al., Coal combustion characteristics on an oxy-fuel circulating fluidized bed combustor with warm flue gas recycle. *Fuel*, 2014. 127: p. 47-51.
15. de las Obras-Loscertales, M., et al., Effects of temperature and flue gas recycle on the SO₂ and NO_x emissions in an oxy-fuel fluidized bed combustor. *Energy Procedia*, 2013. 37: p. 1275-1282.
16. Qian, F., et al., Effect of Flue Gas Recirculation (FGR) on NO_x Emission in a Pilot-Scale Vortexing Fluidized-Bed Combustor. *Energy & Fuels*, 2011. 25(12): p. 5639-5646.
17. Hosoda, H., et al., NO_x and N₂O emission in bubbling fluidized-bed coal combustion with oxygen and recycled flue gas: Macroscopic characteristics of their formation and reduction. *Energy & fuels*, 1998. 12(1): p. 102-108.
18. Lupiáñez, C., L.I. Díez, and L.M. Romeo, NO emissions from anthracite oxy-firing in a fluidized-bed combustor: effect of the temperature, limestone, and O₂. *Energy & Fuels*, 2013. 27(12): p. 7619-7627.
19. Lupiáñez, C., L.I. Díez, and L.M. Romeo, Influence of gas-staging on pollutant emissions from fluidized bed oxy-firing. *Chemical Engineering Journal*, 2014. 256: p. 380-389.
20. Tan, L., et al., Effects of oxygen staging and excess oxygen on O₂/CO₂ combustion with a high oxygen concentration in a circulating fluidized bed. *Energy & Fuels*, 2014. 28(3): p. 2069-2075.

21. Czakiert, T., J. Zuwała, and J. Lasek. Oxy-fuel combustion: The state of the art. in Proceedings of 12th International Conference on Fluidized Bed Technology, Kraków (Poland). 2017.
22. Hughes, R., et al. Oxy-Fuel Combustion of Coal in a Circulating Fluidized Bed Combustor. in Proceedings of the 19th International Conference on FBC, Vienna, Austria. 2006.
23. Рябов, Г., et al., Применение технологии ЦКС для крупных энергетических блоков и улавливания CO₂. Электрические станции, 2010(2): p. 2-11.
24. Jukkola, G., et al. An Alstom vision of future CFB technology based power plant concepts. in 18th International Conference on Fluidized Bed Combustion. 2005. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection.
25. Anthony, E. and D. Granatstein, Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems. Progress in energy and Combustion Science, 2001. 27(2): p. 215-236.
26. Leckner, B., Optimization of emissions from fluidized bed boilers. International journal of energy research, 1992. 16(5): p. 351-363.
27. Antonenko, E. Startup the first 330 MWCFB unit in Russia at Novochoerkasskay TPP. in Proc. 12th Int. Conf. on CFB, Krakow, Poland. 2017.
28. Liu, H., et al., Sulfation behavior of limestone under high CO₂ concentration in O₂/CO₂ coal combustion. Fuel, 2000. 79(8): p. 945-953.
29. Hajaligol, M.R., J.P. Longwell, and A.F. Sarofim, Analysis and modeling of the direct sulfation of calcium carbonate. Industrial & engineering chemistry research, 1988. 27(12): p. 2203-2210.
30. Garcia-Labiano, F., E. Hampartsoumian, and A. Williams, Determination of sulfur release and its kinetics in rapid pyrolysis of coal. Fuel, 1995. 74(7): p. 1072-1079.

31. Luning Turn. Hanping Chen, Z.C., Wei Yang. Haiping Yang, Xiannua Wang, . Behaviors of SO₂ Emission and Removal during Coal Combustion in Oxy-fuel CFB Condition. , , in State key laboratory of coal combustion2010. p. 620-629.
32. De Las Obras-Loscertales, M., et al., Sulfur retention in an oxy-fuel bubbling fluidized bed combustor: Effect of coal rank, type of sorbent and O₂/CO₂ ratio. *Fuel*, 2014. 137: p. 384-392.
33. Li, Y., H. Qi, and J. Wang, SO₂ capture and attrition characteristics of a CaO/bio-based sorbent. *Fuel*, 2012. 93: p. 258-263.
34. Magdziarz, A., M. Wilk, and M. Zajemska, Modelling of pollutants concentrations from the biomass combustion process. *Chemical and Process Engineering*, 2011. 32(4): p. 423-433.
35. Zajemska, M., et al. The impact of co-firing sunflower husk pellets with coal in a boiler on the chemical composition of flue gas. in *E3S Web of Conferences*. 2017. EDP Sciences.
36. M Zajemska, D.M., H Radomiak, A Poskart, Formation of pollutants in the process of co-combustion of different biomass grades. *Pol.J.Eniron*, 2014. (23)(4.2014): p. p1445-1448.
37. Clarke, D., et al., CO₂ Capture and Storage: A VGB Report on the State of the Art. VGB PowerTech eV: Essen, Germany, 2004: p. 112.
38. Herzog, H., E. Drake, and E. Adams, CO₂ capture, reuse, and storage technologies for mitigating global climate change. A white paper, 1997: p. 1-70.
39. White, C.M., et al., Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations—coalbeds and deep saline aquifers. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2003. 53(6): p. 645-715.

40. Folger, P. Carbon capture: a technology assessment. 2013. LIBRARY OF CONGRESS WASHINGTON DC CONGRESSIONAL RESEARCH SERVICE.
41. Anwar, M., et al., CO₂ capture and storage: a way forward for sustainable environment. *Journal of environmental management*, 2018. 226: p. 131-144.
42. Buhre, B.J., et al., Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. *Progress in energy and combustion science*, 2005. 31(4): p. 283-307.
43. Scheffknecht, G., et al., Oxy-fuel coal combustion—A review of the current state-of-the-art. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011. 5: p. S16-S35.
44. Normann, F., et al., Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009. 35(5): p. 385-397.
45. Jia, L., Y. Tan, and E. Anthony, Emissions of SO₂ and NO_x during Oxy– Fuel CFB Combustion Tests in a Mini-Circulating Fluidized Bed Combustion Reactor. *Energy & Fuels*, 2009. 24(2): p. 910-915.
46. Gómez-Barea, A. and B. Leckner, Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010. 36(4): p. 444-509.
47. Basu, P., Operation and Maintenance Issues, in *Circulating Fluidized Bed Boilers*. 2015, Springer. p. 305-336.
48. Boot-Handford, M.E., et al., Carbon capture and storage update. *Energy & Environmental Science*, 2014. 7(1): p. 130-189.
49. Jia, L., et al., Experimental study of oxy-fuel combustion and sulfur capture in a mini-CFBC. *Energy & Fuels*, 2007. 21(6): p. 3160-3164.
50. Jia, L., et al., A direct carbon fuel cell with (molten carbonate)/(doped ceria) composite electrolyte. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(17): p. 5581-5586.

51. Duan, L., et al., NO_x precursors evolution during coal heating process in CO₂ atmosphere. *Fuel*, 2011. 90(4): p. 1668-1673.
52. Li, H., et al., Experimental results for oxy-fuel combustion with high oxygen concentration in a 1MWth pilot-scale circulating fluidized bed. *Energy Procedia*, 2014. 63: p. 362-371.
53. Wang, C., et al., The effect of water on the sulphation of limestone. *Fuel*, 2010. 89(9): p. 2628-2632.
54. Tan, Y., et al., Experiences and results on a 0.8 MWth oxy-fuel operation pilot-scale circulating fluidized bed. *Applied Energy*, 2012. 92: p. 343-347.
55. Narayanan, K. and E. Natarajan, Experimental studies on cofiring of coal and biomass blends in India. *Renewable Energy*, 2007. 32(15): p. 2548-2558.
56. EPA, United state Environmental Protection Agency. EPA 4561F99-006R, 2018(<https://www.iea.org/renewables2018/>).
57. El Sheikh, K., et al., Advances in reduction of NO_x and N₂O₁ emission formation in an oxy-fired fluidized bed boiler. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019. 27(2): p. 426-443.
58. Рябов, Г., Д. Литун, and И. Долгушин, Использование технологии кипящего слоя для нужд распределенной энергетики, сборник докладов международной конференции «9-ый семинар ВУЗов по теплофизике и энергетике», Казань, Россия, 21-24 октября. СЕКЦИЯ 2 ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА: РАЗВИТИЕ ПАРОГАЗОВОЙ И УГОЛЬНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ, ВОЗОБНОВЛЯЕМАЯ ЭНЕРГЕТИКА, ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ, ЭКОЛОГИЯ, 2015: p. 134.
59. Рябов, Г., et al., Перспективы и проблемы использования биомассы и отходов для производства тепла и электроэнергии. *Теплоэнергетика*, 2006(7): p. 61-66.

60. Nanou, P., et al., Intrinsic reactivity of biomass-derived char under steam gasification conditions-potential of wood ash as catalyst. *Chemical engineering journal*, 2013. 217: p. 289-299.
61. Timpe, R., R. Kulas, and W. Hauserman, Catalytic effect on the gasification of a bituminous Argonne premium coal sample using wood ash or taconite as additive. *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*, 1991. 36(3): p. 892-897.
62. Rodríguez, N., et al., Comparison of experimental results from three dual fluidized bed test facilities capturing CO₂ with CaO. *Energy Procedia*, 2011. 4: p. 393-401.
63. Löffler, G., V.J. Wargadalam, and F. Winter, Catalytic effect of biomass ash on CO, CH₄ and HCN oxidation under fluidised bed combustor conditions. *Fuel*, 2002. 81(6): p. 711-717.
64. Makarytchev, S. Catalyzed NO_x formation under fluidized-bed combustion conditions. in *Fuel and Energy Abstracts*. 1996.
65. Sami, M., K. Annamalai, and M. Wooldridge, Co-firing of coal and biomass fuel blends. *Progress in energy and combustion science*, 2001. 27(2): p. 171-214.
66. Nuortimo, K., T. Jäntti, and A. Khryashcheva, Развитие технологии ЦКС для создания мощных энергоблоков. *Электрические станции*, 2018(6): p. 29-35.
67. ALSTOM, P., Greenhouse Gas Emissions Control by Oxygen Firing in CFB Boilers. Phase I: A Preliminary Systems Evaluation. Final Report, 2003.
68. Wall, T., R. Stanger, and S. Santos, Demonstrations of coal-fired oxy-fuel technology for carbon capture and storage and issues with commercial deployment. *International journal of greenhouse gas control*, 2011. 5: p. S5-S15.
69. Spigarelli, B.P. and S.K. Kawatra, Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. *Journal of CO₂ Utilization*, 2013. 1: p. 69-87.

70. Супранов, В., Г. Рябов, and Д. Мельников, Исследование возможности и целесообразности работы котла Пп-1000-25-585 с циркулирующим кипящим слоем в режиме кислородного сжигания топлива. Теплоэнергетика, 2011(7): p. 56-64.
71. Khorshidi, Z., et al., Economic feasibility of CO₂ capture from oxy-fuel power plants considering enhanced oil recovery revenues. Energy Procedia, 2011. 4: p. 1886-1892.
72. Vu, T.T., et al., Techno-economic analysis of ultra-supercritical power plants using air-and oxy-combustion circulating fluidized bed with and without CO₂ capture. Energy, 2020. 194: p. 116855.
73. Hotta, A., et al. CFB technology provides solutions to combat climate change. in 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds. 2008.
74. Varonen, M., et al. Results of Oxyfuel Combustion Tests in a 4 MWth CFB Pilot Boiler. in Proceedings of the 21st International Conference on Fluidized Beds, Naples, Italy. 2012.
75. Рябов, Г., et al., Сжигание топлив в среде кислорода с рециркуляцией CO₂. Энергохозяйство за рубежом, 2009(1): p. 17-24.
76. Xu, M., et al., Reduction of recycled NO over char during oxy-fuel fluidized bed combustion: Effects of operating parameters. Applied Energy, 2017. 199: p. 310-322.
77. Takkinen, S., J. Saastamoinen, and T. Hyppänen, Heat and mass transfer in calcination of limestone particles. AIChE journal, 2012. 58(8): p. 2563-2572.
78. Takkinen, S., et al., Experimental and modeling study of sulfur capture by limestone in selected conditions of air-fired and oxy-fuel circulating fluidized-bed boilers. Energy & fuels, 2011. 25(7): p. 2968-2979.

79. Watanabe, H., J.-i. Yamamoto, and K. Okazaki, NO_x formation and reduction mechanisms in staged O₂/CO₂ combustion. *Combustion and flame*, 2011. 158(7): p. 1255-1263.
80. Bu, C., et al., Effect of CO₂ on oxy-fuel combustion of coal-char particles in a fluidized bed: Modeling and comparison with the conventional mode of combustion. *Applied Energy*, 2016. 177: p. 247-259.
81. Liu, Y., et al., Study on the surface active reactivity of coal char conversion in O₂/CO₂ and O₂/N₂ atmospheres. *Fuel*, 2016. 181: p. 1244-1256.
82. Gil, M., et al., Oxy-fuel combustion kinetics and morphology of coal chars obtained in N₂ and CO₂ atmospheres in an entrained flow reactor. *Applied Energy*, 2012. 91(1): p. 67-74.
83. Xu, J., et al., Effects of steam and CO₂ on the characteristics of chars during devolatilization in oxy-steam combustion process. *Applied Energy*, 2016. 182: p. 20-28.
84. Glarborg, P., A. Jensen, and J.E. Johnsson, Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems. *Progress in energy and combustion science*, 2003. 29(2): p. 89-113.
85. Baker, E., 87. The calcium oxide–carbon dioxide system in the pressure range 1—300 atmospheres. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1962: p. 464-470.
86. Rahiala, S., K. Myöhänen, and T. Hyppänen, Modeling the behavior of limestone particles in oxy-fuel CFB processes. *Fuel*, 2014. 127: p. 141-150.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

Описание условий расчета (модели) образования и улавливания окислов серы

Эмпирическая модель SO₂

Разработана модель сжигания одиночных частиц топлив и сульфатирования частиц известняка.

механизм косвенного сульфатирования при токоло 850°C



механизм прямого сульфатирования при t более 900°C и CO₂ = 90%



Модель сжигания одиночных частиц угля

Математическая модель основана на уравнении энергии и несколько массовых уравнений. Уравнение энергии дает профиль температуры во времени и пространстве. Массовые уравнения дают результаты по концентрации веществ во времени и пространстве. Уравнения массы в сочетании с уравнением энергии и уравнением Аррениуса при определенных константах скорости реакций от температуры дают замкнутую систему (рис. Рис. П.1.1)



Рис. П.1.1 – Схема математического моделирования

Уравнение энергии:

$$C_p \partial (\rho_s T) / \partial T = 1 / r^2 \partial / \partial r (r^2 \lambda_{\text{эфф},s} \partial T / \partial r) + \sum \Delta H_i r'$$

Два граничных условия (центр частицы и поверхность)

Тепловой поток = нулю в центре частицы.

$$\partial T / \partial r = 0$$

$$, r=0$$

поверхности частицы

связано с излучением и внешней тепловой конвекцией, которая позволяет обмен тепловой энергии между частицей и внешней окружающей обстановкой.

$$\lambda_{\text{эфф},s} \partial T / \partial r, r=R = \varepsilon_r h (T_s - T_b) + \partial (T_s^4 - T_w^4)$$

h - Коэффициент конвективного теплообмена между частицей и газом определяется как:

$$h = \text{Nu} \cdot \lambda_f / d$$

Уравнения сохранения массы для различных газов:

$$\varepsilon_s \partial C_j / \partial t = 1 / r^2 \partial / \partial r (r^2 D_{\text{эфф},j} \partial C_j / \partial r) + \sum v_{ij}$$

$$r_j' \partial C_j / \partial r = 0, r=0$$

$$D_{\text{эфф},j} \partial C_j / \partial r = k (C_{j,s} - C_{j,b})$$

$$r=R$$

А коэффициент массообмена между одной частицей и объемным газом дается следующим выражением

$$K_j = sh \cdot D_j / d$$

Модель для частиц известняка

Модель связывает уравнение переноса газа (SO_2) с твердым телом и уравнение кинетики реагента (CaO), с учетом изменения толщины слоя образовавшегося продукта (CaSO_4). Считается, что массовый транспорт SO_2 находится в стационарном состоянии. Другим важным предположением было то, что концентрация SO_2 на поверхности частиц была равной концентрации в объеме потока газа.

При разработке модели были сделаны и другие предположения и допущения:

- частица известняка полностью превращается в CaO для механизма косвенного сульфатирования или альтернативно, частицы известняка не могут быть превращены в CaO по реакции обжига по механизму прямого сульфатирования;
- реакционная система твердая частица - газ является изотермической;
- реакция сульфатирования необратима;
- слой продукта сформирован как CaSO₄;
- частица сферическая и неизменна во время реакции;
- влияние концентрации O₂ незначительно;
- коэффициент диффузии внутри слоя продукта является однородным.

Основные уравнения модели для частиц известняка

Нестационарное уравнение сохранения массы отображается как следующее

выражение (в слое продукта):

$$\frac{\partial C_{\text{SO}_2}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{\text{eff,SO}_2} \frac{\partial C_{\text{SO}_2}}{\partial r} \right).$$

Одно граничное условие:

на поверхности частицы

$$\frac{\partial C_{\text{SO}_2}}{\partial r} = K_s C_{\text{SO}_2}$$

$$r = r_f$$

на плоской поверхности твердого тела

$$D_{\text{eff,SO}_2} \frac{\partial C_{\text{SO}_2}}{\partial r} = h(C_{\text{SO}_2,s} - C_{\text{SO}_2,b}), \quad r = R.$$

Общий массовый баланс для твердых реагентов (CaO, CaCO₃)

$$dr_f / dt = -M/\rho K_s C_{\text{SO}_2,f}^a$$

Предполагается, что эффективный коэффициент диффузии изменяется в зависимости от конверсии согласно модели случайных пор для реакций жидкость-твердое вещество.

Соответственно, диффузионные и транспортные эффекты:

$$\tau = 1/\varepsilon, \tau_0 = 1/\varepsilon_0. D_e = D_{e_0} \frac{\varepsilon\tau_0}{\varepsilon_0\tau}$$

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 - (z-1) \frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0}, D_e = D_{e_0} \left[1 - (z-1) \frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0} X \right]^2$$

Размер частиц и максимальная конверсия SO2

$$R_s = \frac{(F_{0, \text{топливо}} \cdot X_{s, \text{топливо}} / M_s) - QC_s}{(F_{0, \text{топливо}} \cdot X_{s, \text{топливо}} / M_s)} \cdot 100, \% \quad X_{s, \text{max}} = \frac{\varepsilon_0}{1 - \varepsilon_0} (1 - z), z = \text{CaSO}_4 / \text{CaO}$$

Расчет параметров для каждого случая

	Основная формула	случай
1	Calcination (mol/m3 s)	
	$S = 2 \cdot (2E_6 \cdot T + 0.002808) \cdot (P_{eq} \cdot \text{PCO}_2) \cdot (Y_{\text{CaCO}_3} \cdot 0.037)$	возд
	$S = 2 \cdot (2E_6 \cdot T + 0.002808) \cdot (P_{eq} \cdot \text{PCO}_2) \cdot (Y_{\text{CaCO}_3} \cdot 0.078)$	Кисло-1
	$S = 2 \cdot (2E_6 \cdot T + 0.002808) \cdot (P_{eq} \cdot \text{PCO}_2) \cdot (Y_{\text{CaCO}_3} \cdot 0.078)$	Кисло-2
2	Carbonation (mol/m3 s)	
	$S = 7E_6 \cdot \exp(49000/(RT)) \cdot (\text{PCO}_2 \cdot P_{eq})$	Кисло-1
	$S = 7E_6 \cdot \exp(49000/(RT)) \cdot (\text{PCO}_2 \cdot P_{eq})$	Кисло-2

3	Sulfation (mol/m ³ s)	
	$S = 31.2 \cdot x_{SO_2} \cdot Y_{CaO}$	возду
	$S = 45 \cdot x_{SO_2} \cdot Y_{CaO}$	кисло-1
4	Direct sulfation (mol/m ³ s)	
	$S = 37 \cdot x_{SO_2} \cdot Y_{CaCO_3}$	кисло-2
5	Diffusion (m ² /s)	
	$Y_{CaSO_4} < 0.2 \text{ Deff} = 1E_{-7} Y_{CaSO_4 P0.2}$	возду
	$\text{Deff} j 1E_{-14} \cdot Y_{10} CaSO_4$	возду
	$\text{Deff} j 4:5E_{-8} \cdot \epsilon_{2g}$	кисло-1
	$\text{Deff} j 1:2E_{-9} \cdot Y_{2} CaSO_4$	кисло-2

Параметры диффузии и реактивности для карбонизации

	Источник реакции (моль / (м ³ с))	
	$S = k (P_{CO_2} - P_{eq})$	
	$k = 7E_{-06} \exp(49000/(RT))$ (mol/(m ³ s Pa))	
	Коэффициент диффузии (м ² / с)	

	1123 K	1073 K
	$\text{CaCO}_3 < 0.25$	$\text{CaCO}_3 < 0.35$
	$\text{Def} = 1\text{E}_7$	$\text{Deff} = 1\text{E}_7$
	$0.25 < \text{CaCO}_3 < 0.7$	$0.35 < \text{CaCO}_3 < 0.8$
	$\text{Deff} = 2\text{E}_7 \cdot 10\text{Y}^{-2} \cdot \text{CaCO}_3$	$\text{Deff} = 4\text{E}_7 \cdot 10\text{Y}^{-2} \cdot \text{CaCO}_3$
	$\text{CaCO}_3 > 0.7$	$\text{CaCO}_3 > 0.8$
	$\text{Deff} = 1\text{E}_11$	$\text{Deff} = 1\text{E}_11$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

Параметры реакции и кинетики процессов

Реакция	A	B	E
$C+O_2 = CO+O$	2.000E+13	0.00 0	0
$C+OH = CO+H$	5.000E+13	0.00	0
$HCO+OH = H_2O+CO$	1.000E+14	0.00	0
$HCO+M = H+CO+M$	2.500E+14	0.00	16802
$HCO+H = CO+H_2$	1.190E+13	0.25	0
$HCO+O = CO+OH$	3.000E+13	0.00	0
$HCO+O = CO_2+H$	3.000E+13	0.00	0
$HCO+O_2 = HO_2+CO$	3.300E+13	-0.40	0
$CO+O+M = CO_2+M$	6.170E+14	0.00	3000
$CO+OH = CO_2+H$	1.510E+07	1.30	-758
$CO+O_2 = CO_2+O$	1.600E+13	0.00	41000
$HO_2+CO = CO_2+OH$	5.800E+13	0.00	22934
$H_2+O_2 = 2OH$	1.700E+13	0.00	47780
$OH+H_2 = H_2O+H$	1.170E+09	1.30	3626
$O+OH = O_2+H$	4.000E+14	-0.50	0
$O+H_2 = OH+H$	5.060E+04	2.67	6290
$H+O_2+M = HO_2+M$	3.61E+17	-0.72	0
$OH+HO_2 = H_2O+O_2$	7.500E+12	0.00	0

$H+HO_2 = 2OH$	1.400E+14	0.00	1073
$O+HO_2 = O_2+OH$	1.400E+13	0.00	1073
$2OH = O+H_2O$	6.000E+08	1.30	0
$2H+M = H_2+M$	1.000E+18	-1.00	0
$2H+H_2 = 2H_2$	9.200E+16	-0.60	0
$2H+H_2O = H_2+H_2O$	6.000E+19	-1.25	0
$2H+CO_2 = H_2+CO_2$	5.490E+20	-2.00	0
$H+OH+M = H_2O+M$	1.600E+22	-2.00	0
$H+O+M = OH+M$	6.200E+16	-0.60	0
$2O+M = O_2+M$	1.890E+13	0.00	-1788
$CH+N_2 = HCN+N$	3.000E+11	0.00	13600
$CN+N = C+N_2$	1.040E+15	-0.50	0
$C+NO = CN+O$	6.600E+13	0.00	0
$CH+NO = HCN+O$	1.100E+14	0.00	0
$HCNO+H = HCN+OH$	1.000E+14	0.00	12000
$CH+N = CN+H$	1.300E+13	0.00	0
$CO_2+N = NO+CO$	1.900E+11	0.00	3400
$HCN+OH = CN+H_2O$	1.450E+13	0.00	10929
$OH+HCN = HOCN+H$	5.850E+04	2.40	12500
$OH+HCN = HNCO+H$	1.980E-03	4.00	1000

OH+HCN = NH ₂ +CO	7.830E-04	4.00	4000
HOCN+H = HNCO + H	1.000E+13	0.00	0
HCN+O = NCO+H	1.380E+04	2.64	4980
HCN+O = NH+CO	3.450E+03	2.64	4980
HCN+O = CN+OH	2.700E+09	1.58	26600
CN+H ₂ = HCN+H	2.950E+05	2.45	2237
CN+O = CO+N	1.800E+13	0.00	0
CN+O ₂ = NCO+O	5.600E+12	0.00	0
CN+OH = NCO+H	6.000E+13	0.00	0
CN+NO ₂ = NCO+NO	3.000E+13	0.00	0
SH+HO ₂ = HSO+OH	1.000E+12	0.0000	0.00

$S+O_2 = SO+O$	5.200E+06	S1.8100	-603.93
$2SH = S_2+H_2$	1.000E+12	0.0000	0.00
$SH+S = S_2+H$	3.000E+13	0.0000	0.00
$S_2+O = SO+S$	1.000E+13	0.0000	0.00
$HS_2+H = S_2+H_2$	1.200E+07	2.1000	352.29
$HS_2+O = S_2+OH$	7.500E+07	1.7500	1459.49
$HS_2+OH = S_2+H_2O$	2.700E+12	0.0000	0.00
$HS_2+S = S_2+SH$	2.000E+13	0.0000	3724.21
$H_2S_2+H = HS_2+H_2$	1.200E+07	2.1000	352.29
$H_2S_2+O = HS_2+OH$	7.500E+07	1.7500	1459.49
$H_2S_2+OH = HS_2+H_2O$	2.700E+12	0.0000	0.00
$H_2S_2+S = HS_2+SH$	2.000E+13	0.0000	3724.21
$SO_3+O = SO_2+O_2$	2.000E+12	0.0000	10065.43
$SO_3+SO = 2SO_2$	1.000E+12	10.0000	5032.71
$SO_2+OH = SO_3+H$	4.900E+02	2.6900	12003.02
$SO_2+CO = SO+CO_2$	2.700E+12	0.0000	24308.00
$SO + OH = SO_2+H$	1.077E+17	1.35	0.0
$SO + O_2 = SO_2+O$	7.600E+03	2.3700	1494.72
$2SO = SO_2+S$	2.000E+12	0.0000	2013.09
$HSO+H = HSOH$	2.500E+20	3.1400	463.01
$HSO+H = SH+OH$	4.900E+19	1.8600	785.10

HSO+H = S+H2O	1.600E+09	1.3700	-171.11
HSO+H = H2SO	1.800E+17	-2.4700	25.16
CN+N2O = NCO+N2	1.000E+13	0.00	0
HO2+NO = NO2+OH	2.110E+12	0.00	-479
NO2+H = NO+OH	3.500E+14	0.00	1500
NO2+O = NO+O2	1.000E+13	0.00	600
NO2+M = NO+O+M	1.100E+16	0.00	66000
NCO+H = NH+CO	5.000E+13	0.00	0
NCO+O = NO+CO	2.000E+13	0.00	0
NCO+N = N2+CO	2.000E+13	0.00	0
NCO+OH = NO+CO+H	1.000E+13	0.00	0
NCO+M = N+CO+M	3.100E+16	-0.50	48000
NCO+NO = N2O+CO	1.000E+13	0.00	-390
NCO+H2 = HNCO+H	8.580E+12	0.00	9000
HNCO+H = NH2+CO	2.000E+13	0.00	3000
NH+O2 = HNO+O	1.000E+13	0.00	12000
NH+O2 = NO+OH	7.600E+10	0.00	1530
NH+NO = N2O+H	2.400E+15	-0.80	0
N2O+OH = N2+HO2	2.000E+12	0.00	10000
N2O+H = N2+OH	7.600E+13	0.00	15200
N2O+M = N2+O+M	1.600E+14	0.00	51600
N2O+O = N2+O2	1.000E+14 0	0.00	28200
N2O+O = 2NO	1.000E+14	0.00	28200

NH+OH = HNO+H	2.000E+13	0.00	0
NH+OH = N+H ₂ O	5.000E+11	0.50	2000
NH+N = N ₂ +H	3.000E+13	0.00	0
NH+H = N+H ₂	1.000E+14	0.00	0
NH ₂ +O = HNO+H	6.630E+14	-0.50	0
NH ₂ +O = NH+OH	6.750E+12	0.00	0
NH ₂ +OH = NH+H ₂ O	4.000E+06	2.00	1000
NH ₂ +H = NH+H ₂	6.920E+13	0.00	3650
NH ₂ +NO = N ₂ +H ₂ O	6.200E+15	-1.25	0
NH ₃ +OH = NH ₂ +H ₂ O	2.040E+06	2.04	566
NH ₃ +H = NH ₂ +H ₂	6.360E+05	2.39	10171
NH ₃ +O = NH ₂ +OH	2.100E+13	0.00	9000
HNO+M = H+NO+M	1.500E+16	0.00	48680
HNO+OH = NO+H ₂ O	3.600E+13	0.00	0
HNO+H = H ₂ +NO	5.000E+12	0.00	0
HNO+NH ₂ = NH ₃ +NO	2.000E+13	0.0	1000
N+NO = N ₂ +O	3.270E+12	0.30	0
N+O ₂ = NO+O	6.400E+09	1.00	6280
N+OH = NO+H	3.800E+13	0.00	0
H ₂ S+H = SH+H ₂	1.200E+07	2.1000	352.29
H ₂ S+O = SH+OH	7.500E+07	1.7500	1459.49

$\text{H}_2\text{S} + \text{OH} = \text{SH} + \text{H}_2\text{O}$	2.700E+12	0.0000	0.00
$\text{H}_2\text{S} + \text{S} = 2\text{SH}$	8.300E+13	0.0000	3724.21
$\text{H}_2\text{S} + \text{S} = \text{HS}_2 + \text{H}$	2.000E+13	0.0000	3724.21
$\text{S} + \text{H}_2 = \text{SH} + \text{H}$	1.400E+14	0.0000	9713.14
$\text{SH} + \text{O} = \text{H} + \text{SO}$	1.000E+14	0.0000	0.00
$\text{SH} + \text{OH} = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	1.000E+13	0.0000	0.00
$\text{SN} + \text{NO}_2 = \text{S} + \text{NO} + \text{NO}$	4.068E15	-0.9805	0
$\text{N} + \text{SN} = \text{N}_2 + \text{S}$	6.3E11	0.5	0
$\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{NO} + \text{SO}_3$	4.25E-19	8.9	3797
$\text{SO} + \text{NO}_2 = \text{SO}_2 + \text{NO}$	8.432E+12	0.00	0.00
$\text{SN} + \text{O} = \text{SO} + \text{N}$	6.31E+11	0.50	4030
$\text{S} + \text{NH} = \text{SH} + \text{N}$	S 1.0E+13	0.00	0.00
$\text{NH} + \text{SO} = \text{NO} + \text{SH}$	3.012E13	0.0	0
$\text{SN} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{SO}$	1.0E+14	0.00	0.00
$\text{SN} + \text{O}_2 = \text{SO} + \text{NO}$	3.0E8	0.0	0
$\text{N} + \text{SH} = \text{SN} + \text{H}$	N 6.31E+11	0.50	4030
$\text{S} + \text{OH} = \text{SH} + \text{O}$	6.3E11	0.5	4030
$\text{C} + \text{H}_2\text{S} = \text{CH} + \text{SH}$	1.2E14	0.0	4450
$\text{O} + \text{COS} = \text{CO} + \text{SO}$	1.93E13	0.0	2329
$\text{O} + \text{CS} = \text{CO} + \text{S}$	1.626E+14	0.00	759.94
$\text{SH} + \text{O}_2 = \text{SO} + \text{OH}$	1.0E12	0.0	5032

CH+SO = CO+SH	1.0E13	0.00	0.00
SO ₃ +S = SO+SO ₂	5.120E+11	0.00	0.00
SH+NO = SN+OH	1.0E+13	0.00	8901
S+NO = SN+O	1.0E12	0.5	17500
SH+NH = SN+H ₂	1.0E+14	0.00	0.00
N+SO = NO+S	6.31E+11	0.50	1010
C+SO ₂ = CO+SO	4.156E+13	0.00	0.00
HSO+H = H ₂ S+O	1.100E+0.6	5234.02	5234.02
HSO+H = SO+H ₂	1.000E+13	0.000	0.00
HSO+O = SO ₂ +H	4.500E+14	-0.4000	0.00
HSO+O = O +HSO	4.800E+13	1.0200	2687.47
HSO+O = OH+SO	1.400E+13	0.1500	150.98
HSO+OH = HOSHO	5.200E+28	-5.4400	1995.37
HSO+OH = SO+H ₂ O	1.700E+09	1.0300	236.54
HSO+O ₂ = SO ₂ +OH	1.000E+12	0.0000	5032.71