



УДК 628.4

Барышева О.Б. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: obbars@mail.ru

Хабибуллин Ю.Х. – кандидат технических наук, доцент

E-mail: a0an@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Исследование процессов сжигания твердых бытовых отходов численными методами

Аннотация

В работе исследуется физико-математическая модель сгорания твердых бытовых отходов (ТБО) и образования диоксинов и их предвестников. Модель основана на базе химической термодинамики и формальной химической кинетики. Исследования процессов горения проводятся с учетом кинетики химических реакций. Работа позволяет оптимизировать режимные параметры установки по термической утилизации ТБО для минимизации выхода токсических веществ.

Ключевые слова: диоксины, хлорбензол, хлорфенол, кинетика, равновесие, неравновесие, моделирование, пиролиз, ТБО.

Для исследования процессов утилизации ТБО была принята схема (рис. 1). ТБО загружаются на колосниковую решетку, предварительно нагрет на ней. Здесь происходит физическое выпаривание воды и органики. При плохом смешении горючего с воздухом, вблизи решетки, существуют области, обедненные кислородом, где при относительно низких температурах происходит пиролиз, который приводит к дальнейшему образованию воды и более низкомолекулярных органических соединений. Часть из них выносятся в газовую фазу, а другие – могут оставаться в конденсированном состоянии и продолжать термически разлагаться. Как только органические соединения контактируют с кислородом при достаточно высоких температурах, начинается процесс горения, который продолжается до тех пор, пока весь имеющийся в наличии кислород не израсходуется (при избытке горючего) или не израсходуется органика (при недостатке горючего). Время пребывания газообразных веществ в системе существенно меньше, чем твердых веществ, остающихся на решетке. Твердые или жидкие малые частицы, находящиеся на решетке, могут либо сгорать, либо в результате дальнейших пиролизических реакций превращаются во все более ненасыщенные структуры, образуя в конечном итоге углерод. Для увеличения полноты сгорания в камеру сгорания вводят избыточное количество кислорода, но это приводит к увеличению выхода диоксина. Т.е. ненасыщенные высокоароматические органические соединения покидают зону горения и адсорбируются на поверхности частиц дыма при сравнительно низких температурах. В окислительной среде, содержащей соляную кислоту, происходит каталитическое окисление органических соединений на поверхности и одновременно хлорирование в присутствии медьсодержащих соединений. Образующиеся хлорированные фенолы могут конденсироваться с образованием молекул диоксинов.

Естественно, описанные выше процессы образования диоксинов являются упрощенными.

Измерение концентраций различных продуктов сгорания по тракту установки для сжигания ТБО указывает на образование все более хлорированных веществ, при взятии проб в направлении от выхода из камеры сгорания к выходной трубе. Большинство диоксинов образуется последовательно с процессом сжигания или в теплообменниках, а также установках очистки и контроля. Роль самой камеры сгорания состоит в поставке молекул – предвестников образования диоксинов. Определяя условия для минимизации процессов образования этих предвестников, можно ограничить тем самым и эмиссию диоксинов.

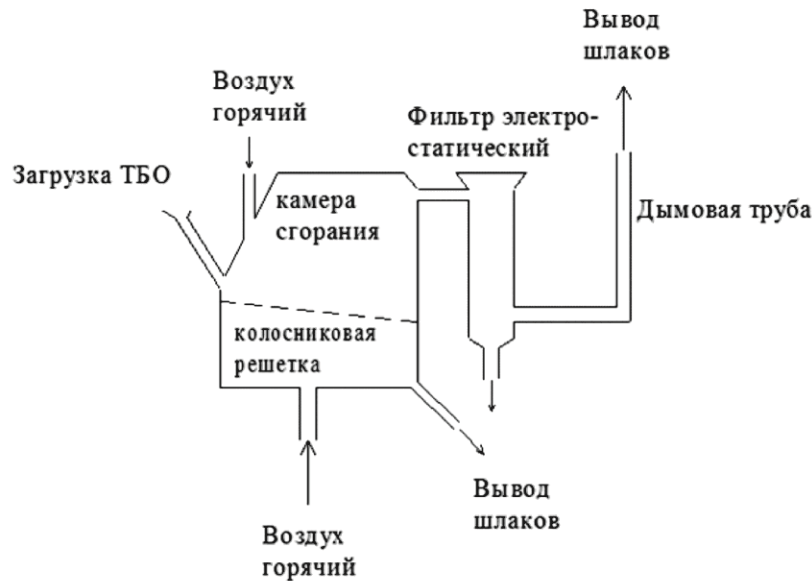
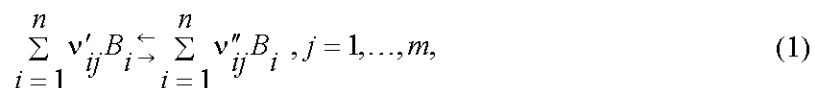


Рис. 1. Принципиальная схема утилизации ТБО

Для определения режимных параметров, обеспечивающих минимальный выход диоксинов, необходимо надежное прогнозирование состава и свойств продуктов термической переработки ТБО.

Для большинства установок, в которых процессы протекают при высокой температуре, свойственны различного рода неравновесные эффекты: неравновесное изменение состава продуктов сгорания, нагрева или разложения. Подобные процессы описываются в рамках формальной химической кинетики и заключаются в определении состава рабочего тела по заданному механизму и константам скоростей реакций. Принимается, что все превращения в газовой фазе – элементарны, то есть протекают в одну стадию. Любые химические взаимодействия могут быть представлены совокупностью этих элементарных стадий [1].

Наиболее вероятны химические реакции трех типов: моно-, би- и тримолекулярные. В общем виде уравнение химической реакции представляется в следующем виде:



где B_i ($i = 1, \dots, n$) – компонент (реагирующая система состоит из n – компонентов, между которыми протекают m обратимых химических реакций, то есть протекающих как в прямом, так и в обратном направлении); ν'_{ij}, ν''_{ij} – стехиометрические коэффициенты j -й реакции.

Основным законом формальной химической кинетики является закон действующих масс, согласно которому скорость изменения содержания i -го компонента по прямому направлению j -й реакции есть соотношение:

$$W_{ij}^+ = \left(\nu''_{ij} - \nu'_{ij} \right) k_j^+ \prod_{k=1}^n C_k^{\nu'_{kj}}. \quad (2)$$

Аналогично для обратного направления:

$$W_{ij}^- = \left(\nu'_{ij} - \nu''_{ij} \right) k_j^- \prod_{k=1}^n C_k^{\nu''_{kj}}, \quad (3)$$

где k_j^+, k_j^- – константы скорости j -й реакции в прямом и обратном направлении, C – концентрации компонентов.

В формальной химической кинетике константы скоростей как прямых, так и обратных химических реакций обычно принято представлять в аррениусовой форме, так для прямого направления:

$$k_j^+ = A_j^+ T^{n_j^+} \exp \left[-E_j^+ / (R_0 T) \right], \quad (4)$$

где A_j^+, n_j^+, E_j^+ – коэффициенты характеризующие прямое направление j -й реакции: предэкспоненциальный множитель, температурный коэффициент и энергию активации. В зависимости (4) размерность A_j^+ определяется порядком реакции, n_j^+ – безразмерная величина, E_j^+ имеет размерность обычно [кал/моль]. В этом случае $R_0 = 1,987$ кал/(моль · К). Коэффициенты A_j^+, n_j^+, E_j^+ – определяются эмпирически.

Константы скорости прямого и обратного направления реакций связаны через константы равновесия последних:

$$K_{pj} = k_j^+ / k_j^-. \quad (5)$$

В формальной химической кинетике предусматривается принцип независимости протекания элементарных химических реакций в реагирующей смеси. То есть общая скорость изменения любого компонента в смеси равна алгебраической сумме скоростей его изменения в результате протекания всех элементарных реакций, идущих при постоянном объеме:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = W_i = \sum_{j=1}^m W_{ij}^+ + \sum_{j=1}^m W_{ij}^-, \quad (6)$$

где $i = 1, \dots, n$, $j = 1, \dots, m$, n – число индивидуальных веществ; m – количество химических реакций.

Химическая реакция характеризуется порядком, который равен сумме показателей степеней при всех концентрациях, стоящих в правой части кинетического уравнения. Размерность константы скорости определяется порядком реакции. Методы решения уравнений химической кинетики описаны в литературе [2].

В качестве исходных данных была задана: исходная смесь, температура, давление, начальный шаг интегрирования, время процесса.

Для исследуемого модельного состава принимался кинетический механизм, описанный в источнике [1, 2].

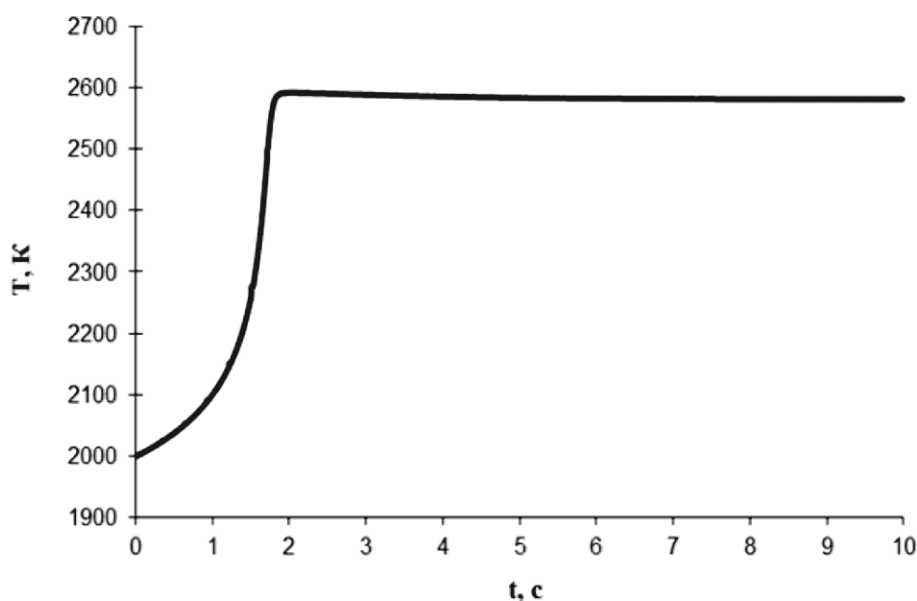


Рис. 2. Зависимость температуры от времени

На рис. 2 представлено изменение температуры в зависимости от времени при горении ТБО в воздухе, обогащенном кислородом до 40 % по объему (теплотворная способность ТБО 3000 ккал/кг). График демонстрирует выход температуры на стационарный режим, соответствующий температуре смеси, полученной в результате термодинамического расчета.

При расчете неравновесного горения ТБО с участием предвестников образования хлорсодержащих углеводородов в качестве начального приближения использовался состав [1]. В качестве исходного принимался состав, полученный в результате термодинамического расчета [2]. Для указанного набора индивидуальных веществ был выбран химический механизм [1].

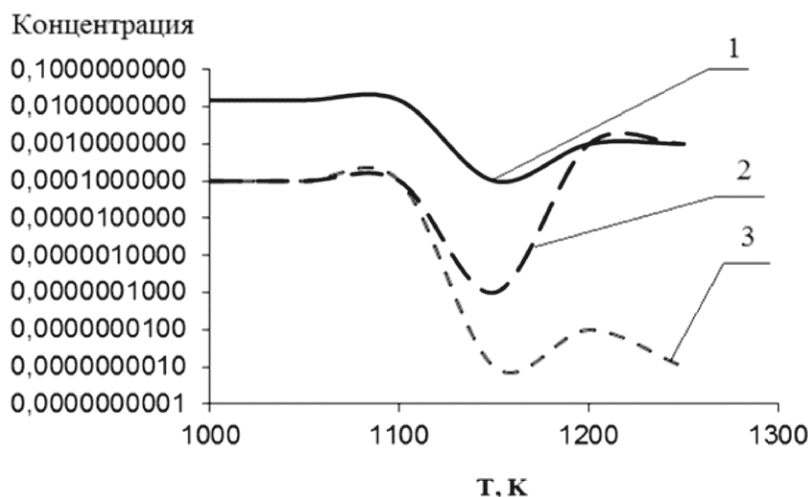


Рис. 3. Зависимость концентрации от температуры при разложении ТБО:
1 – CH_4 , 2 – C_6H_5Cl , 3 – C_2Cl_4 .

Выбор данного механизма и индивидуальных веществ определялся имеющимися сведениями в литературе по константам скоростей газофазных реакций. На рис. 3 приведены изменения концентраций отдельных веществ, свойственных продуктам разложения ТБО. Из рис. 3 видно, что разложение представленных на графике веществ практически осуществляется в очень узком температурном интервале.

С целью определения условий минимизации эмиссии диоксинов необходимо расширить кинетический механизм химических реакций путем включения большего количества промежуточных веществ, тогда можно получить еще более точные данные.

Список литературы

1. Крюков В.Г., Наумов В.И., Демин А.В., Абдуллин А.Л., Тринос Т.В. Горение и течение в агрегатах энергоустановок: моделирование, энергетика, экология. – М.: «Янус-К», 1997. – 306 с.
2. Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Черенков А.С. Основы теории физико-химических процессов в тепловых двигателях и энергетических установках. – М.: Химия, 2000. – 520 с.

Barysheva O.B. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: obbars@mail.ru

Khabibullin Iu.Kh. – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: a0an@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya str., 1

Research of processes of burning of solid municipal waste by numerical methods

Resume

When developing effective methods of processing of **solid municipal waste (SMW)** the great value has forecasting of structure of products of processing of SMW and properties of high-temperature processes. It is connected, in particular, by that the plants using thermal methods of neutralization of solid industrial and household waste, can be sources of emissions of extremely toxic substances, in particular, polychlorinated Dibenzo-p-dioxine (PCDD) and polychlorinated Dibenzofurane (PCDF). Formation of these substances decides as availability of dioxine directly in the thermal reactor, and as a result of reactions of organic carbon on molecular chlorine, hydrochloric acid or on the chlorine which is a part of organic compounds. In low-temperature zones of a path of combustion gases ($T=550\dots700$ K) in the presence of catalysts in the form of metal surfaces of a path, surfaces of particles of flying ashes additional synthesis of dioxine is possible.

Measurement of concentration of various products of combustion on an installation path for burning of **solid municipal waste** indicates formation of more and more chlorinated substances, when sampling in the direction from an exit from the combustion chamber to an output pipe. From here it is possible to draw a conclusion that the majority of dioxine is formed consistently with process of burning or in heat exchangers, and also cleaning and control installations. The role of the combustion chamber consists in delivery of molecules – harbingers of formation of dioxine. Defining conditions for minimization of processes of formation of these harbingers, it is possible to limit to that and emission of dioxine.

As such harbingers aromatic hydrocarbons, benzene chlorides and chlorophenols can be.

Keywords: solid municipal waste, thermal utilization, toxic gaseous substances, dioxine.

References

1. Kriukov V.G., Naumov V.I., Demin A.V., Abdullin A.L., Trynos T.V. Burn and a current in units of power installations: modeling, power, ecology. – M: «Janus-K», 1997. – 306 p.
2. Alemasov V.E., Dregalin A.F., Cherenkov A.S. Physical and chemical processes theory of heat engines and energy units. – M.: Chem., 2000. – 520 p.