



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

Численное моделирование параметров топочных установок с учетом кинетики химических реакций

Аннотация

Основной целью работы является вычислительный эксперимент для прогнозирования образования и разложения хлорсодержащих углеводородов, являющихся предвестниками дибензодиоксинов в тепловых энергетических установках, предназначенных для утилизации твердых бытовых отходов, прогнозирование концентраций полученных соединений, диапазона температур и давлений, характерных для максимальных концентраций рассматриваемых соединений.

В представлены модели процессов образования предвестников диоксинов, основанные на концепции химической термодинамики и формальной химической кинетики. Показаны отдельные результаты расчетов по разработанным моделям и алгоритмам.

Ключевые слова: полихлорированные диоксины, предвестники, кинетика, равновесие, неравновесие, моделирование, галогены.

Сжигание твердых бытовых и промышленных отходов может приводить к образованию на частицах дыма суперэтоксикантов – полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов [1, 2]. Так изомер 2, 3, 7, 8-тетрахлордибензо-*p*-диоксин является одним из наиболее токсических веществ известных человеку [3, 4, 5]. Образование таких веществ определяется как наличием диоксинов непосредственно в термическом реакторе в результате реакций органического углерода с Cl_2 , HCl или с хлором, входящим в состав органических соединений, так и в теплообменниках и установках очистки дымовых газов. В низкотемпературных зонах тракта дымовых газов ($T=550...700$ К) в присутствии катализаторов в виде металлических поверхностей тракта, поверхностей частиц летучей зоны возможен дополнительный синтез диоксинов.

Для определения режимных параметров, обеспечивающих минимальный выход диоксинов необходимо, в частности, надежное прогнозирование состава и свойств продуктов термической переработки твердых бытовых отходов (ТБО). Решение поставленной задачи требует привлечения передовых методов и новейших достижений многих наук: химической кинетики и термодинамики, газовой динамики и теплообмена, кинетики фазовых превращений, молекулярно-кинетической теории газов и жидкостей [6, 7]. Это связано с тем, что реальный процесс сжигания ТБО представляет собой сложный процесс, осуществляющийся в широком диапазоне температур, времен пребывания в реакции и включает в себя большое количество различных веществ. Наряду с окислительными реакциями протекают и пиролизические. Для описания эволюции во времени различных веществ необходимо надежное определение начальных условий, что часто сделать невозможно. Проблема осложняется еще и тем, что в настоящее время отсутствует полное количественное описание образования и распада диоксинов. Опубликованные экспериментальные результаты часто имеют значительный разброс в концентрации диоксинов. Возможно, это связано с тем, что образование диоксинов является лишь незначительной побочной реакцией в общем процессе распада органических веществ. В связи с этим, на основе имеющихся экспериментальных данных затруднительно надежно представить механизм химических реакций, константы скоростей этих реакций.

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. Отсюда можно

сделать вывод, что 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.

В предыдущих исследованиях было показано, что термодинамических барьеров для распада диоксинов, фуранов, бифенилов при температурах, характерных для установок по сжиганию ТБО не существует. При достаточном времени пребывания в химическом реакторе (камере сгорания) и избытке кислорода всегда можно разложить диоксины и любые другие органические соединения. В связи с этим равновесный термодинамический расчет не обнаруживает образование диоксинов. Это указывает на влияние кинетических факторов.

В данной работе представлены модели процессов образования предвестников диоксинов, основанные на концепции химической термодинамики и формальной химической кинетики. Представлены также отдельные результаты расчетов по разработанным моделям и алгоритмам.

Основной целью поставленной задачи является вычислительный эксперимент для прогнозирования образования и разложения хлорсодержащих углеводородов, являющихся предвестниками дибензодиоксинов в тепловых энергетических установках, предназначенных для утилизации ТБО, прогнозирование концентраций полученных соединений, диапазона температур и давлений, характерных для максимальных концентраций рассматриваемых соединений.

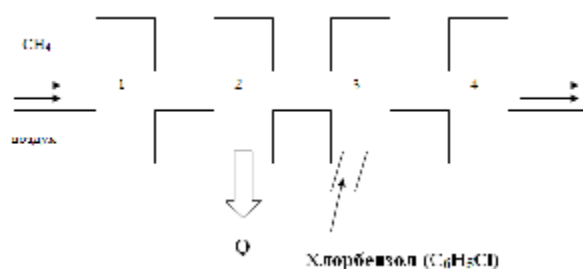


Рис. 1. Первый вычислительный эксперимент: 1, 2, 3, 4 – проточные реакторы

В данном эксперименте прогнозировался процесс разложения C_6H_5Cl (хлорбензол).

Рассматривается система проточных нестационарных реакторов идеального смешения. В первый реактор подводится CH_4 (метан с массовым расходом $\dot{m}=0,1$ кг/с) плюс воздух (с массовым расходом $\dot{m}=1,72$ кг/с), при коэффициенте избытка окислителя $\alpha=1$. Давление в реакторе 1 физ. атм. Для процесса горения принят набор индивидуальных веществ и соответствующий химический механизм, включающий 164 реакции.

По массовым расходам CH_4 +воздух и времени пребывания смеси в реакторе рассчитывается $\tau_{np} = V\rho/\dot{m} = 5 \dots 10$ м/сек, что соответствует объему реактора $V=0,05 \dots 0,11$ м³. Принимаем величину $V=0,07$ м³.

В результате интегрирования системы уравнений химической кинетики в данном реакторе устанавливается химически равновесный состав.

Во втором проточном реакторе снижаем температуру смеси за счет отвода теплоты Q для того чтобы получить диапазон температур характерных для процессов деструктивных преобразований C_6H_5Cl .

Таблица

Q, кДж/с	T, К
3380	1006,3
3190	1101,8
2990	1204,2
2770	1300,4
2500	1404,9

В третий проточный реактор подается хлорбензол C_6H_5Cl с разными массовыми расходами:

$$g_1=0,0001 \text{ (0,01 \%)},$$

$$g_2=0,001 \text{ (0,1 \%)},$$

$$g_3=0,01 \text{ (1 \%)},$$

$$g_4=0,1 \text{ (10 \%)}$$

от общего количества смеси.

Для данного реактора принимается состав из 54 индивидуальных веществ и соответствующий механизм реакции.

В четвертом реакторе, для рассмотрения процесса разложения C_6H_5Cl , рассматривается компонентный состав и механизм химических реакций, включающий 197 реакций.

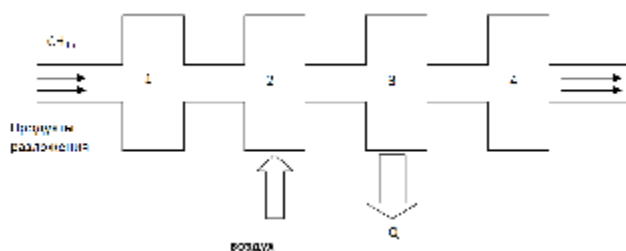


Рис. 2. Второй вычислительный эксперимент: 1, 2, 3, 4 – проточные реакторы

Вторая серия экспериментов, заключалась в подводе к группе проточных реакторов смеси продуктов сгорания CH_4 +воздух при $\alpha=1$ и продуктов разложения, содержащих дибензодиоксины (C_6H_5Cl , $C_{25}Cl_4$ и т.д.).

В данном случае модельный состав продуктов разложения принимался типичным для модельных топлив, содержащих продукты разложения ТБО.

Для всей группы проточных химических реакторов использовался состав индивидуальных веществ и механизм 207 химических реакций [8].

Знание механизмов образования диоксинов позволяет выработать ряд подходов, направленных на совершенствование современных методов сжигания ТБО с целью уменьшения выхода диоксинов.

Некоторые результаты расчетов показаны на рис. 3, 4. Выборка сделана для крайних значений массовых расходов хлорбензола C_6H_5Cl от общего количества смеси, т.е. для g_1 и g_4 .

Результаты проведенных вычислительных исследований по первой модели, представлены на рис. 3, 4.

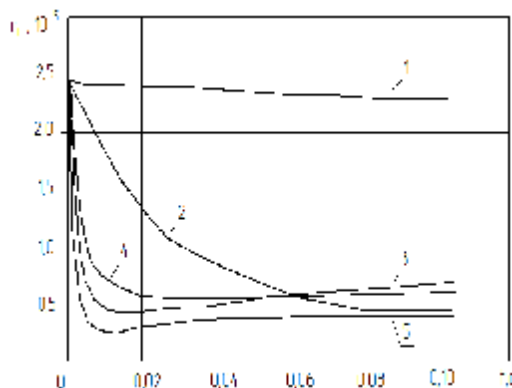


Рис. 3. Изменение концентрации (мольной доли) C_6H_5Cl при массовой доле g_1 от состава смеси и различных начальных температурах:
1 – при 1012,5 К; 2 – при 1117 К; 3 – при 1229,1 К; 4 – при 1323,1 К; 5 – при 1427,4 К

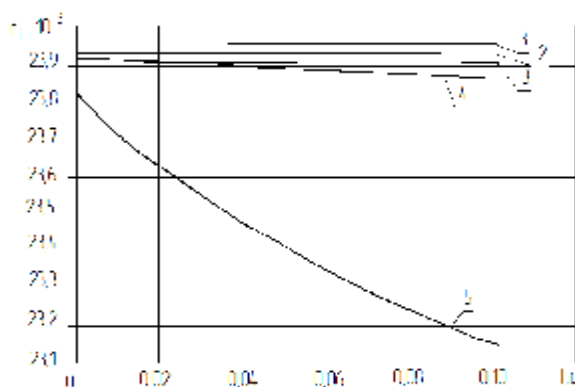


Рис. 4. Изменение концентрации (мольной доли) C_6H_5Cl при массовой доле g_4 от состава смеси и различных начальных температурах:
1 – при 939,5 К; 2 – при 1022,4 К; 3 – при 1122,1 К; 4 – при 1209,7 К; 5 – при 1308,7 К

При малых значениях массовой доли хлорбензола и температурах ~ 1000 К происходит незначительное снижение концентрации C_6H_5Cl , а при $T > 1100$ К резкое падение в начальный момент концентрации хлорбензола, а затем стабилизация и даже незначительный последующий рост при $T > 1200$ К (рис. 3). Когда начальная температура равна 1117 К концентрация вещества резко снижается. При массовой доле хлорбензола $g = 0,1$ его состав вначале незначительно падает при $T \leq (1000 \dots 1200)$, а затем стабилизируется. При $T \geq 1300$ К вначале концентрация C_6H_5Cl резко падает, а затем монотонно уменьшается по времени (рис. 4).

При массовой доле хлорбензола $g = 0,0001$ концентрация C_6H_5Cl при температурах $T \leq 1100$ К растет, а при $T \geq 1200$ К в начальный момент растет, а затем при $t > 0,01$ с падает.

Результаты второго вычислительного эксперимента показывают изменения мольных концентраций хлорсодержащих соединений в зависимости от температуры и массовой доли продуктов разложения твердых бытовых отходов. Полученные результаты соответствуют физическим представлениям преобразования ТБО и принятому в расчете газофазному механизму химических реакций.

Прежде всего, целесообразно проводить совершенствование самой организации процесса горения, ведущее к наиболее полному сгоранию и, следовательно, уменьшению концентраций органических молекул и сажистых частиц, выбрасываемых в систему очистки и отходящие газы. Без наличия органических веществ при температурах $500 \dots 800$ К диоксины не смогут образовываться.

Другим фактором, влияющим на увеличенный выход, диоксинов является наличие конденсированных (зольных) частиц определенного состава. Уменьшение их выхода будет способствовать снижению эмиссии диоксинов.

Осуществлять технологический процесс, основанный на термохимическом методе преобразования сложных химических веществ и их смесей при высоких температурах ($\sim 2500 \dots 3000$ К) с последующим резким снижением температуры до значений $T < 450$ К, вызывающим «замораживание» высокотемпературных продуктов реакций. В высокотемпературной зоне диоксины не образуются. В низкотемпературной зоне образование вторичных диоксинов затруднено из-за низких скоростей химических реакций. Резкое снижение температуры может быть осуществлено либо расширением продуктов сгорания в соплах до скоростей, приближающихся к звуковым, либо введением в высокотемпературные продукты реакций воды или солевых растворов.

Альтернативным методом является добавление присадок к отходящим газам, которые ингибируют поверхностные реакции, ответственные за образование диоксинов. В качестве таких присадок можно использовать триметиламин, окись кальция и соединения серы, поскольку эти соединения или продукты их распада препятствуют превращению пентахлорфенола в диоксин. В частности, перспективным может быть введение диоксида серы SO_2 .

Существенное снижение выхода диоксинов можно получить в результате предварительной газификации ТБО и последующей очистки получаемого газа. Далее газ может сжигаться в различных топочных установках, а конденсированные вещества, образующиеся в процессе газификации ТБО вывозятся на захоронение или используются во вторичном производстве (производстве вяжущих средств).

На основе анализа имеющихся данных по механизмам скоростей химических реакций превращений хлорсодержащих соединений сформированы возможные кинетические модели процессов в топочных устройствах, позволяющие качественно описывать динамику разложения предвестников диоксинов, входящих в состав продуктов разложения ТБО.

На основе анализа литературных источников определены наиболее вероятные значения констант равновесия образования полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов.

Проведенные расчеты в предположении термодинамического равновесия показали, что в равновесных условиях диоксины и родственные им соединения не образуются. Присутствие диоксинов в продуктах сгорания ТБО является прямым указанием на неидеальность процесса сгорания, которую сложно устранить в реальных топочных устройствах.

Результаты расчетных исследований показали, что процесс образования и разложения предвестников диоксинов в продуктах сгорания ТБО является неравновесным.

Список библиографических ссылок

1. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание органических отходов. – М.: Химия, 1990. – 214 с.
2. 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.
3. Бобович Б.Б., Девяткин В.В. Переработка отходов производства и потребления. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – С. 224-225.
4. Мягков М.И., Алексеев Г.В. Твердые бытовые отходы города. – М.: Стройиздат, 1978. – 168 с.
5. Бакиров Э.Г., Захаров В.М. Образование и выгорание сажи при сжигании углеводородных топлив. – М.: Машиностроение, 1989. – 128 с.
6. Мухачев Г.А., Щукин В.К. Термодинамика и теплопередача. – М.: Химия, 1991. – 480 с.
7. Алемасов В.Е., Дрегаллин А.Ф., Черенков А.С. Основы теории физико-химических процессов в тепловых двигателях и энергетических установках. – М.: Химия, 2000. – 520 с.
8. Иевлев В.М. Численное моделирование турбулентных течений. – М.: Наука, 1990. – 215 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 st., 1

Numerical simulation of combustion parameters settings based on the kinetics of chemical reactions

Resume

This work presents the numerical research aimed at solving the problem of determining the parameters of the combustion of municipal solid waste, taking into account the formation of polychlorinated dioxins precursors. The basic information about the accepted method for determining is non-equilibrium composition of the combustion products of chlorine-containing chemical fuels.

A significant decrease in the yield of dioxins can be obtained by pre-gasification of municipal solid waste and subsequent purification of the product gas. The gas can be burned in various combustion plants, and condensed substances produced during gasification of municipal solid waste exported for disposal or use in secondary production (binders).

Based on analysis of the literature on the works and rates of chemical reactions, reactions of chlorine compounds a kinetic model for the formation of dioxin precursors.

Earlier calculations assuming chemical equilibrium showed that the formation of dioxins is non-equilibrium. The results of kinetic studies on emissions of dioxin precursors showed the variation of various components of the combustion of municipal solid waste time for different temperature levels.

Keywords: polychlorinated dioxins, precursors, kinetics, equilibrium, none equilibrium, modeling, halogens.

Reference list

1. Bernadiner M.N., Shurygin A.P. Fire recycling and disposal of organic waste. – M.: Chemistry, 1990. – 214 p.
2. 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.
3. Bobovich B.B., Devyatkin V.V. Processing of wastes of production and consumption. – M.: Intermet Engineering, 2000. – P. 224-225.
4. Mukhachev G.A., Shchukin V.K. Thermodynamics and heat transfer. – M.: Chemistry, 1991. – 480 p.
5. Bakirov A.G., Zakharov V.M. Education and burnout soot combustion of hydrocarbon fuels. – M.: Mashinostroenie, 1989. – 128 p.
6. Myagkov M.I., Alekseev G.V. Solid household waste in the city. – M.: Stroyizdat, 1978. – 168 p.
7. 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.
8. Ievlev V.M. Numerical modeling of turbulent flows. – M.: Nauka, 1990. – 215 p.