

УДК 541.12

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПЫЛЕУГОЛЬНОМ ФАКЕЛЕ

Г.Я. Герасимов, П.В. Росляков

(Институт механики МГУ, МЭИ)

Рассмотрен наиболее полный механизм эмиссии полициклических ароматических углеводородов в пылеугольном факеле, включающий как кинетику выхода летучих из частиц угля с образованием горючей газовой смеси, так и кинетику газофазных химических реакций. Результаты проведенных расчетов сравниваются с имеющимися экспериментальными данными.

Характерной особенностью кинетических процессов на начальном участке пылеугольного факела, где происходят выход и горение летучих компонентов, является образование токсичных микропримесей, к числу которых относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Многие ПАУ обладают высокой канцерогенной и мутагенной активностью, вызывают фотохимические смоги в городах.

Первой химической стадией преобразования угля в различных высокотемпературных процессах является процесс термической деструкции (пиролиза) его органической массы с выходом летучих компонентов. Современные модели пиролиза рассматривают органическую массу угля как ансамбль из конденсированных ароматических, гидроароматических и гетероциклических структур (кластеров), содержащих в виде заместителей различные функциональные группы. При быстром нагреве частиц угля происходит разрыв связей, прикрепляющих функциональ-

ные группы к кольцевым кластерам, с образованием летучих газовых компонентов (CO , CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 , HCN , H_2S , алифатические углеводороды). Считается, что выход функциональных групп происходит независимо друг от друга, а кинетика выхода не зависит от сорта угля [1]. Одновременно с выходом легких газовых компонентов идет расщепление мостиковой структуры угля с выходом крупных молекулярных фрагментов (смолы).

Кинетика выхода функциональных групп из частицы в газовую фазу описывается системой дифференциальных уравнений [2]:

$$\begin{aligned} dY_i/dt &= -G_i(t), \quad Y_i(0) = Y_{i0}, \\ G_i(t) &= Y_{i0} \int_0^{\infty} A_i \exp\{-E/T(t) - A_i \int_0^{\infty} \exp[-E/T_p(t)] dt\} f_i(E) dE, \\ f_i(E) &= [\sigma_i(2\pi)^{1/2}]^{-1} \exp[-(E - E_i)^2 / 2\sigma_i^2], \end{aligned} \quad (1)$$

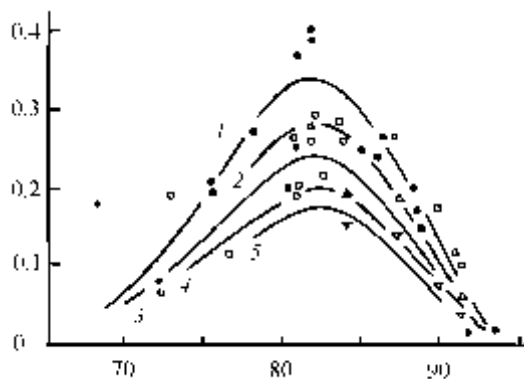


Рис. 1. Зависимость максимального выхода смолы от степени метаморфизма угля при высокоскоростном пиролизе. Давление в окружающей среде $p_a = 10^5$ МПа (1, ●), 0,01 (2, p), 0,1 (3, o), 1 (4, D), 10 (5, C)

где Y_i — концентрация i -й функциональной группы (кг/кг исходной органической массы угля); Y_{i0} — начальное значение Y_i ; A_i , E_i и σ_i — кинетические параметры, T_p — температура угольной частицы. Кинетические параметры выхода различных функциональных групп из органической массы угля приведены в табл. 1.

При определении исходных концентраций Y_{i0} предполагается, что весь кислород в органической массе угля находится в группах COOH , CO и OH . В качестве основного параметра, определяющего степень метаморфизма угля, принято содержание углерода C^{daf} в сухой беззольной массе угля (daf). Распределение кислорода по группам для различных марок углей в зависимости от C^{daf} проведено на основе экспериментальных данных [3] и может

Т а б л и ц а 1

Кинетические параметры выхода функциональных групп из угля при скоростном пиролизе

Функциональная группа	Весовой коэффициент	$\lg(A_i, \text{с}^{-1})$	$E_i, \text{К}$	$\sigma_i, \text{К}$	Литература
CO ₂	1.0	13.22	27200	6300	[2]
CO	0.3	11.22	26000	2500	[1, 2]
	0.7	13.00	36100	6000	
H ₂ O	1.0	14.32	30000	1500	[1]
CH _x	1.0	13.22	30000	2400	[2]
H	1.0	13.22	37300	4300	[2]
HCN	0.3	12.23	30000	1500	[1]
	0.7	14.00	47500	4700	
Смола	1.0	13.65	26400	1500	[1]

быть аппроксимировано следующими зависимостями (daf %):

$$O^{\text{daf}} = (38.0 \cdot z^2 + 132.0)^{1/2} - 10.0$$

$$z = -0.2 \cdot C^{\text{daf}} + 19.0, \quad 65 \leq C^{\text{daf}} \leq 95$$

$$O^{\text{COOH}} = O^{\text{daf}} - 3.75 \cdot z + 0.5, \quad z \geq 2.1744$$

$$0, \quad z < 2.1744$$

$$O^{\text{CO}} = 1.53 \cdot z + 0.79, \quad z \geq 2.1744$$

$$0.5379 \cdot O^{\text{daf}}, \quad z < 2.1744$$

$$O^{\text{OH}} = 2.22 \cdot z - 1.29, \quad z \geq 2.1744$$

$$0.4621 \cdot O^{\text{daf}}, \quad z < 2.1744$$

В процессе пиролиза угля ароматический водород H^{ar} выходит в газовую фазу в виде H₂, а алифатический водород H^{al} – в виде CH_x. Данные по составу функциональных групп для различных углей [1] показывают, что содержание H^{ar} в угле практически не зависит от сорта угля и в среднем равно 1.5 daf %. Содержание алифатического водорода может быть вычислено по формуле

$$H^{\text{al}} = H^{\text{daf}} - H^{\text{ar}} - 0.125 \cdot O^{\text{OH}} - 0.0714 \cdot N^{\text{daf}} - 0.0625 \cdot S^{\text{daf}}$$

При этом предполагается, что выход азота топлива в газовую фазу происходит в виде HCN, а органической серы – в виде H₂S. Распределение максимального выхода алифатических углеводородов по компонентам может быть проведено на основании данных [2].

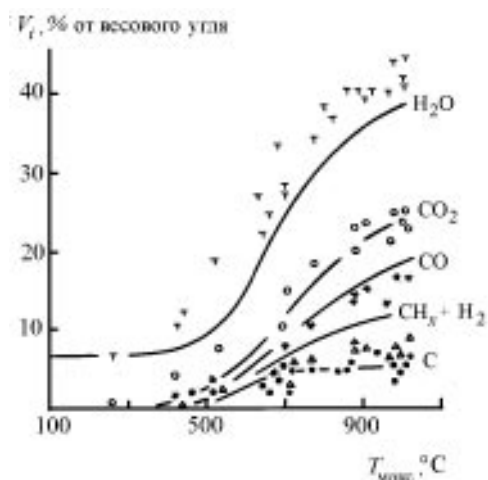


Рис. 2. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по выходу летучих компонентов в зависимости от максимальной температуры нагрева для лигнита штата Монтана. Давление в окружающей среде p_a = 0.1 МПа

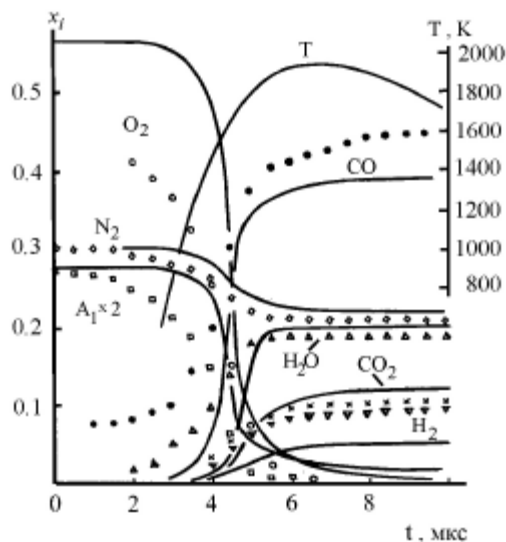


Рис. 3. Зависимость от времени мольных долей x_i и температуры T при горении бензола. Коэффициент избытка топлива Φ = 1.8. Точки – экспериментальные данные [14]

Важным параметром процесса является максимальный выход смолы T_{ar} . Аппроксимация многочисленных экспериментальных данных, проведенная в настоящей работе, дает следующую зависимость T_{ar} от типа угля и давления в окружающей среде p_a :

$$T_{ar} = 0.106 \cdot z^2 \cdot \exp(-0.16 \cdot z^2) \cdot [1 - 0.357 \cdot \arctg(0.5 \cdot \lg p_a)], \quad (2)$$

где T_{ar} измеряется в массовых долях (daf), p_a – в атм. На рис. 1 результаты расчета по формуле (2) сравниваются с экспериментальными данными, приведенными в [4].

Смола состоит из минимально нарушенных фрагментов исходного угля. Поэтому можно считать, что соотношение функциональных групп в смоле примерно такое же, как в исходном угле [1]. В этом случае Y_{i0} (массовые доли, daf) определяются зависимостями:

CO_2	$Y_0 = 0.01375 \cdot (1 - T_{ar}) \cdot O^{COOH}$
CO	$Y_0 = 0.01750 \cdot (1 - T_{ar}) \cdot O^{CO}$
H_2O	$Y_0 = 0.01125 \cdot (1 - T_{ar}) \cdot O^{OH}$
CH_x	$Y_0 = 0.01000 \cdot (1 - T_{ar}) \cdot H^{al} \cdot (1 + 12/x)$
H_2	$Y_0 = 0.01000 \cdot (1 - T_{ar}) \cdot H^{ar}$
HCN	$Y_0 = 0.01930 \cdot (1 - T_{ar}) \cdot N^{daf}$
Смола	$Y_0 = T_{ar}$

По приведенным выше формулам проведен расчет кинетики выхода летучих применительно к условиям сжигания пылевидного топлива в камерах сгорания. В качестве примера выбран лигнит штата Монтана с влажностью $W = 6.8$, зольностью $A = 9.9$ и элементным составом: $C^{daf} = 71.2$, $H^{daf} = 4.6$, $O^{daf} = 21.8$, $N^{daf} = 1.1$, $S^{daf} = 1.3$. На рис. 2 результаты расчета сравниваются с экспериментальными данными [5] (частицы угля нагревали со скоростью 10^4 К/с до температуры T_{max} и затем охлаждали со скоростью 200 К/с).

Образование ПАУ при горении углеводородных топлив (в данном случае продуктов термической деструкции органической массы угля) представляет собой сложный многостадийный процесс. Важнейшим промежуточным продуктом горения углеводородного топлива с точки зрения кинетики образования ПАУ является ацетилен. Кинетический механизм образования ПАУ можно представить тремя группами реакций: а) реакции, описывающие горение исходного углеводородного топлива с образованием ацетилена; б) реакции, описывающие формирование более крупных молекул и радикалов и, в конечном счете, малых ароматических молекул; в) реакции, описывающие дальнейший рост ароматических колец. Кинетическая схема первой группы реакций построена с использованием данных [6].

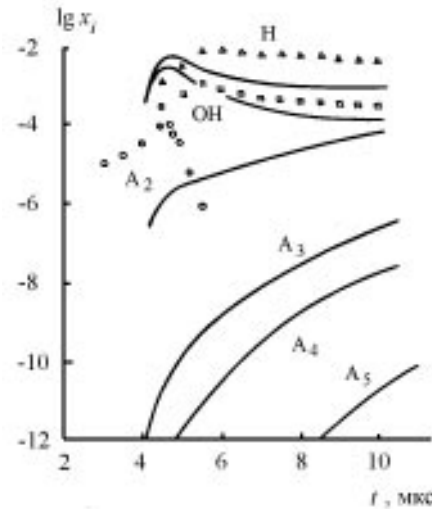


Рис. 4. Зависимость от времени мольных долей x_i атомов Н, радикалов ОН и ПАУ (A_2 - нафталин, A_3 - фенантрен, A_4 - пирен, A_5 - бенз(а)пирен) при горении бензола. Точки – экспериментальные данные [14]

Т а б л и ц а 2

Кинетическая схема образования ПАУ

Реакция	lg A	E, ккал/моль	Литература
$C_2H_3 + C_2H_2 = C_4H_4 + H$	13.20	25.06	[8]
$C_4H_4 + H = n-C_4H_3 + H_2$	13.90	14.50	[8]
$n-C_4H_3 + C_2H_2 = C_6H_5$	11.85	–	[8]
$C_2H_3 + C_2H_2 = n-C_4H_5$	13.00	8.00	[8]
$n-C_4H_5 + C_2H_2 = C_6H_5 + H$	11.51	3.70	[8]
$C_6H_5 \rightarrow A_1 \cdot$	10.00	–	[8]
$A_1 \cdot + O_2 = 2 CO + H + 2 C_2H_2$	12.00	2.00	[9]
$A_i + H = A_i \cdot + H_2$	14.40	16.00	[10, 7]
$A_i + OH = A_i \cdot + H_2O$	13.16	4.49	[10, 7]
$A_i \cdot + C_2H_2 = A_i C_2H + H$	11.51	1.35	[10, 8]
$A_i C_2H + H = A_i C_2H \cdot + H_2$	14.40	16.00	[10, 7]
$A_i C_2H + OH = A_i C_2H \cdot + H_2O$	13.16	4.49	[10, 7]
$A_i C_2H \cdot + C_2H_2 \rightarrow A_{i+1} \cdot$	11.51	1.35	[10, 8]
$A_i = A_i \cdot + H$	16.76	116.04	[10, 8]
$A_i C_2H = A_i C_2H \cdot + H$	16.76	116.04	[10, 8]
$A_{i+1} = A_{i+1} \cdot + H$	16.76	116.04	[10, 8]
$A_i C_2H + O_2 \rightarrow A_i \cdot + 2 CO$	12.00	2.01	[11, 10]
$A_{i+1} \cdot + O_2 \rightarrow A_{i+1} C_2H \cdot + 2 CO + H_2$	12.00	2.01	[11, 10]

Примечание. Константа скорости $k = A \cdot \exp(-E/RT)$ в единицах $(\text{см}^3/\text{моль})^{n-1} \text{с}^{-1}$, где n – порядок реакции.

Формирование первого ароматического кольца связано в основном с образованием радикала C_6H_5 и его последующей циклизацией в фенил. Дальнейший рост ПАУ связан с взаимодействием фенила и молекул ацетиленов и может быть описан последовательностью реакций полимеризационного типа [7]. Кинетическая схема образования ПАУ приведена в табл. 2, где A_i обозначает ароматическую молекулу, содержащую i ароматических колец; A_i^- – ароматический радикал, образующийся при отрыве атома H от молекулы A_i ; $A_iC_2H^-$ – ароматический радикал, образующийся при присоединении C_2H_2 к A_i^- .

При рассмотрении химических превращений в газовой фазе предполагается, что размеры угольных частиц достаточно малы (менее 100 мкм). В этом случае, как показывают экспериментальные данные [12], горение летучих можно рассматривать в кинетическом режиме. Система уравнений, описывающих кинетику газофазных химических реакций, имеет вид

$$\begin{aligned} dy_i/dt &= m^{-1} \left(G_i - y_i \sum_j G_j \right) (1 - A^c)(1 - W^a) + R_i \\ dm/dt &= \sum_j G_j (1 - A^c)(1 - W^a) \end{aligned}$$

Здесь y_i – массовая доля i -го газового компонента; m – масса газа (на единицу массы исходного топлива); A^c – содержание золы в сухой массе топлива; W^a – содержание влаги в аналитической массе топлива; R_i – член, описывающий кинетику химических реакций в газовой фазе.

При моделировании кинетики горения летучих большую роль играет правильное описание превращений высокомолекулярных соединений, входящих в состав смолы.

В простейшем случае для моделирования распада и горения компонентов смолы можно ограничиться бензолом, что подтверждается экспериментальными данными по составу жидких продуктов скоростного пиролиза некоторых бурых углей и сланцев [13]. В связи с этим был проведен расчет кинетики образования ПАУ при горении бензола в условиях избытка топлива (коэффициент избытка топлива $\Phi = 1.8$). На рис. 3, 4 результаты расчета сравниваются с экспериментальными данными [14] по изменению основных и ароматических компонентов A_i газовой смеси (в данном случае под A_2, A_3, A_4 и A_5 понимается, соответственно, нафталин, фенантрен, пирен и бенз(а)пирен). Видно, что построенная кинетическая модель достаточно хорошо описывает поведение основных компонентов газа (рис. 3). С другой стороны, расчетная зависимость от времени концентрации нафталина на начальной стадии горения на два порядка ниже экспериментальной. В процессе дальнейших химических превращений расчетная концентрация A_2 продолжает монотонно расти, в то время как экспериментальная кривая проходит через максимум и резко падает вниз.

Из рис. 4 видно, что концентрация наиболее токсичного ароматического соединения – бенз(а)пирена, образующегося при горении летучих, достаточно мала. В связи с этим большое содержание бенз(а)пирена в продуктах сгорания угольной пыли, наблюдаемое в реальных энергетических установках [15], может быть объяснено тем, что основное количество бенз(а)пирена выходит в газовую фазу как составная часть смолы. Анализ химического состава смолы, проведенный в [16], показывает, что содержание бенз(а)пирена в составе смолы может достигать 10 мг/г смолы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solomon P.H., Hamblen D.G. / Chemistry of Coal Conversion. N.Y., 1985. P. 121.
2. Agarwal P.K., Agnew J.B., Ravindran N., Weimann R. // Fuel. 1987. **66**. P. 1097.
3. Attar A., Hendrickson G.G. / Coal Structure. N.Y., 1982. P. 131.
4. Ko G.H., Peters W.A., Howard J.B. // Fuel. 1987. **66**. P. 1118.
5. Suuberg E.M., Peters W.A. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1978. **17**. P. 37.
6. Peters N. / Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems. Berlin, 1993. P. 3.
7. Frenclach M., Wang H. / Soot Formation in Combustion. Mechanisms and Models. Berlin, 1994. P. 165.
8. Harris S.J., Weiner A.M., Blint R.J. // Combust. and Flame. 1988. **72**. P. 91.
9. Kern R.D., Wu C.H., Skinner V.S. et al. / 20th Symp. (Int.) on Combustion. Pittsburgh, 1984. P. 789.
10. Vaughn C.B., Howard J.B., Longwell J.P. // Combust. and Flame. 1991. **87**. P. 278.
11. Hsu D.S.Y., Lin C.Y., Lin M.C. / 20 Symp. (Int.) on Combustion. Pittsburgh, 1984. P. 623.
12. Бабий В.И., Куваев Ю.Ф. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. М., 1986.
13. Кашицкий В.Г. // ХТТ. 1986. № 4. С. 70.
14. Bittner J.D., Howard J.B., Palmer H.B. / Soot in Combustion Systems and Its Toxic Properties. N.Y., 1983. P. 95.
15. Цирульников Л.М., Конохов В.Г., Димант И.Н., Владимиров Э.Н. // Теплоэнергетика. 1976. № 9. С. 32.
16. Nishioka M., Lee M.L. / Polynuclear Aromatic Compounds. W., 1988. P. 235.

Поступила в редакцию 03.04.97