

УДК 621.18-5

ВИКОРИСТАННЯ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ БІОМАСИ В ЯКОСТІ ПАЛИВА ДОПАЛЕННЯ ДЛЯ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ АЗОТУ: ТЕСТУВАННЯ МЕХАНІЗМУ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

Кобзар С.Г., канд. техн. наук, Халатов А.А. академік НАН України

Інститут технічної теплофізики НАН України, вул. Марії Канніст, 2а, Київ, 03057, Україна

<https://doi.org/10.31472/tpe.2.2020.10>

Результати тестових розрахунків показали, що процес відновлення оксидів азоту продуктами піролізу біомаси можливо розрахувати за допомогою спрощеного механізму хімічної кінетики процесу *Reburning* шляхом заміни вуглеводнів однією речовиною (з близьким співвідношенням вуглець/водень як у реальній суміші піролізних газів), за умови збереження масової частки вуглеводнів в паливі допалення, що подається на відновлення оксидів азоту незмінною.

Результаты тестовых расчетов показали, что процесс восстановления оксидов азота продуктами пиролиза биомассы, возможно, рассчитать с помощью упрощенного механизма химической кинетики процесса *Reburning*, путем замены углеводородов одним веществом (с близким соотношением углерод/водород как в реальной смеси пиролизных газов), при условии сохранения массовой доли углеводородов в топливе дожига, что подается на восстановление оксидов азота неизменной.

The results of the test calculations showed that the process of the nitrogen oxides reduction by the biomass pyrolysis products can be calculated by a simplified mechanism of the chemical kinetics of the *Reburning* process by replacing hydrocarbons with one substance (with a close carbon/hydrogen ratio as in the real pyrolysis gas mixture), provided that the mass fraction of carbon is preserved, fed to the reduction of nitrogen oxides unchanged.

Бібл. 14, табл.2, рис.4.

Ключові слова: біомаса, піролізні гази, спалювання вугілля, оксиди азоту, відновлення оксидів азоту.

E – енергія активації;
 k – кінетична енергія турбулентності;
 K – середня швидкість реакції;
 R – універсальна газова стала;
 T – температура;

$[Y_i]$ – масова концентрація компоненти;
 ε – дисипація енергії турбулентності;
 ρ – густина

Нижні індекси

min – максимальний.

Зниження викидів шкідливих речовин від ТЕС є однією з актуальних задач сьогодення. Одним з можливих шляхів зниження викидів оксидів азоту від пилувугільного котла ТПП 312 є використання технології *Reburning* з продуктами піролізу біомаси в якості палива допалення. Як приклад може бути взято котел ТПП 312 енергоблоку №4 ДТЕК Ладизинська ТЕС зі змонтованою системою спалювання вугілля за технологією *Reburning*, яка розрахована на використання природного газу в якості палива допалення та не використовується на теперішній час через ліміти на використання природного газу. Використання біомаси в якості палива допалення в технології *Reburning* можливо двома способами. Перший спосіб полягає в подачі твердої біомаси в додаткові пальники котла, які знаходяться на початку зони відновлення. Дослідження проведені з використанням в якості палива допалення стебел кукурудзи та рисової лузги [1] показали, що

при застосуванні біопалива в якості палива допалення, порівняно з пилувугільним, дозволяє отримати більший відсоток зниження оксидів азоту та зменшити хімічний недопал. Кращі результати досягаються, якщо надлишок повітря на початку зони відновлення становить 0,8 – 0,9. Слід зазначити, що в реальних котлах, застосування в якості палива допалення твердої біомаси потребує додаткового контролю температурного режиму біля поверхонь нагріву, які розташовані вище за ходом димових газів від вмісту введення палива допалення. Це пов'язано зі зменшенням температури плавлення золи біомасових палив. В зв'язку з цим при застосуванні технології *Reburning* на діючих пилувугільних котлах доцільно використовувати в якості палива допалення продукти піролізу біомаси.

Як показали дослідження [2] в діапазоні температур 1100 – 1400 К, використання піролізних газів в якості палива допалення для технології *Reburning*, дозволяє

отримати зниження оксидів азоту до 50% при надлишку повітря на початку зони відновлення 0,85 – 0,9. Даний діапазон надлишку повітря підтверджений результатами робіт [3, 4], оптимальний час перебування піролізних газів до початку зони відновлення залежить від складу піролізних газів та складає 0,8 – 1,2 с.

Для оцінки перспектив використання технології *Reburning* з піролізними газами в якості палива допалення необхідно розробити механізм хімічної кінетики та провести верифікацію програмного комплексу для розрахунку процесів відновлення оксидів азоту. Для проведення розрахунків ефективності методу триступеневого спалювання вугілля в котлі ТПП 312 з використанням в якості палива допалення продуктів піролізу біомаси доцільно залучати методи комп'ютерного моделювання. Особливості моделі горіння вугілля програмного комплексу наведені [5–6].

Для проведення верифікації до розгляду були взяті данні роботи [7] в якій результати були отримані на експериментальній установці [8] (рис. 1). Склад димових газів на початку зони відновлення був наступним (масова концентрація): CO_2 - 14%; O_2 - 2%; CO - 497 ppm; NO - 1000 ppm.

Склад піролізних газів, що подавалися для відновлення оксидів азоту наведено в Таблиці 1. Виходячи зі складу продуктів піролізу (Таблиця 1), блок газо-

фазних реакцій необхідно доповнити реакціями горіння водню, метану, етану та ацетилену. Було вирішено використовувати тристадійний механізм горіння, який в загальному вигляді може бути записаний наступним чином:



До модулю розрахунку було додано наступні початкові реакції горіння вуглеводнів:

Таблиця 1. Склад піролізних газів

| Речовина | Масова частка, мг/г |
|----------------------------|---------------------|
| Водень (H_2) | 3,37 |
| Вуглекислий газ (CO_2) | 278,21 |
| Монооксид вуглецю (CO) | 41,22 |
| Метан (CH_4) | 8,79 |
| Етан (C_2H_6) | 1,46 |
| Ацетилен (C_2H_2) | 5,59 |

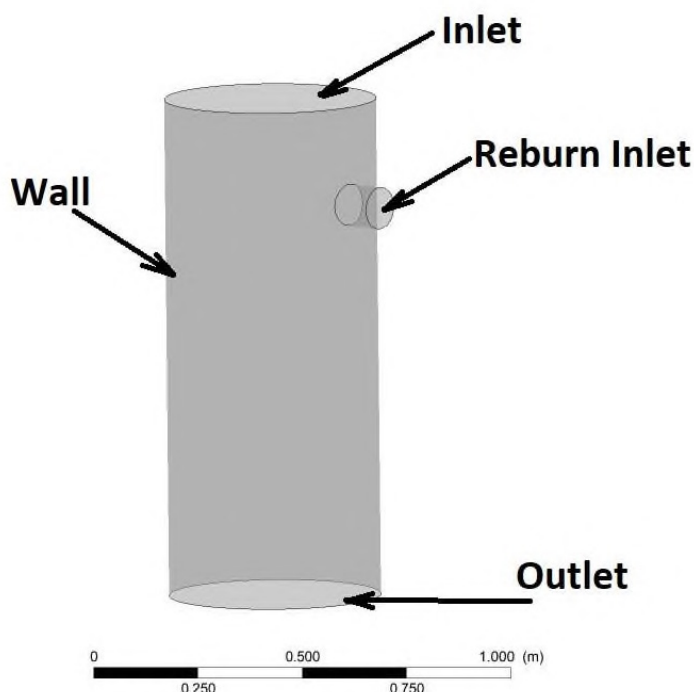


Рис. 1. Комп'ютерна модель дослідної ділянки [8].



Слід відзначити, що в даному дослідженні для ацетилену був використаний згідно з рекомендаціями [9] двостадійний механізм горіння, тобто використовувалася первинна реакція (6) та вторинна (2).

Для розрахунку процесу горіння була застосована гібридна схема. Середня швидкість хімічної реакції компоненти визначалася як мінімальне значення швидкості реакції визначене за моделлю дисипації вихорів та законом Ареніуса:

$$K = -\min(K_{EDC}, K_{Ar}), \quad (7)$$

де

$$K_{Ar} = AT^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [Fuel]^c [Oxid]^d [Product]^e \quad (8)$$

швидкість реакції за законом Ареніуса, значення коефіцієнтів в (8) були взяті в [9].

Швидкість реакцію за модель дисипації вихорів Магнусена [10], визначалася за формулою:

$$K_{EDC} = A_{EDC} \frac{\varepsilon}{k} \rho \cdot \min\left\{[Fuel], \frac{[Oxid]}{s}\right\}, \quad (9)$$

$$B_{EDC} \frac{1}{1+s} [Product]\}$$

де [Fuel], [Oxid], [Product] – масові концентрація палива, окислювачу та продукту реакції, s – стехіометричне відношення реакції паливо/окислювач; A_{EDC} та B_{EDC} – константи моделі.

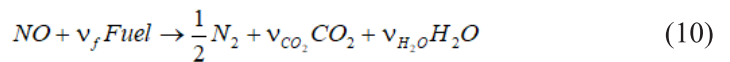
Для розрахунку емісії оксидів азоту в атмосферу при спалюванні вугілля використовувалися стандартні моделі утворення оксидів азоту, а саме: термічний; prompt та паливний. Для виявлення ефекту відновлення оксидів азоту при застосуванні технології допалення додатково використовується механізм *Reburning*.

Спираючись на результати робіт [11 – 13] були зроблені допущення:

- Тільки гомогенні газофазні реакції призводять до зниження оксидів азоту. Вплив гетерогенних реакцій незначний;

- Кінетика відновлення оксидів азоту за механізмом *Reburning* визначається реакціями системи вуглеводні – NO.

Виходячи з цих допущень відновлення оксидів азоту за механізмом *Reburning* буде проходити за наступною реакцією



Швидкість реакції залежить від виду палива. Для суміші піролізних газів (Табл. 1) для визначення швидкості реакції відновлення оксидів азоту були введені до розгляду наступні співвідношення:

$$K_1 = 2,72 \cdot 10^6 \frac{16}{\rho} [NO][CH_4] \exp\left(-\frac{9460}{T}\right) \quad (11)$$

$$K_2 = 2,72 \cdot 10^6 \frac{30}{\rho} [NO][C_2H_6] \exp\left(-\frac{9460}{T}\right) \quad (12)$$

$$K_3 = 2,72 \cdot 10^6 \frac{26}{\rho} [NO][C_2H_2] \exp\left(-\frac{9460}{T}\right) \quad (13)$$

Сумарна швидкість відновлення оксидів азоту продуктами піролізу визначалась за формулою:

$$K_{reburn} = K_1 + K_2 + K_3 \quad (14)$$

Пакет прикладних програм *Ansys CFX* був доповнений необхідними реакціями.

Для виконання CFD-моделювання було використано неструктуровану комбіновану розрахункову сітку, яка була побудована за допомогою сіткового генератора *ANSYS CFX Mesh*. Вона представляє собою комбінацію тетраедральних елементів в середині розрахункової області, з призматичними елементами в областях згущення розрахункової сітки біля твердих стінок. Були проведені попередні дослідження щодо впливу на якість сітки способу задання згущення біля твердих стінок. В результаті проведеного аналізу було виявлено, що найбільш оптимальним способом задання згущення є метод завдання відстані першого шару від стінки, в даному дослідженні ця відстань становила 1 мм. Розрахункова сітка складалась з 560 тис. елементів.

Як показали результати розрахунків, основна зміна концентрації вуглеводнів проходить по краям зони контакту струменя піролізних газів з продуктами горіння вугілля (рис.2). Зміна концентрацій продуктів піролізу йде за рахунок витрати їх на відновлення оксидів азоту та окислення їх киснем згідно реакцій (2) – (6).

Результати розрахунку температурного поля показали що реакція окислення продуктів піролізу біомаси йде по границі контакту з киснем. В наслідок чого спостерігається підвищення температури (рис. 3). В області зниженої концентрації кисню проходить активне відновлення оксидів азоту за механізмом *Reburning* (рис.4).

Результати верифікації програмного комплексу показали, що запропонований механізм хімічної кінетики дає змогу розраховувати концентрацію оксидів азоту з похибкою 17,8%

Параметричне дослідження показало, що CO , CO_2 , H_2 дуже слабо впливають на відновлення оксидів азоту. Основний вклад в відновлення оксидів азоту вносять вуглеводні. В зв'язку з цим піролізні гази з більшим відношенням C/H будуть створювати більше фрагментів

CH_x , що в результаті призведе до більшого зниження NO_x . Даний висновок підтверджується результатами роботи [13 – 14], в якій стверджується, що вміст CO , CO_2 , H_2 в паливі допалення позитивно впливає на відновлення оксидів азоту тільки при високих (> 2000 C) температурах. В зв'язку з цим для забезпечення більшого ефекту при відновленні оксидів азоту за технологією *Reburning* слід обирати режими роботи піролізера при яких отримані піролізні гази мають високий склад вуглеводнів.

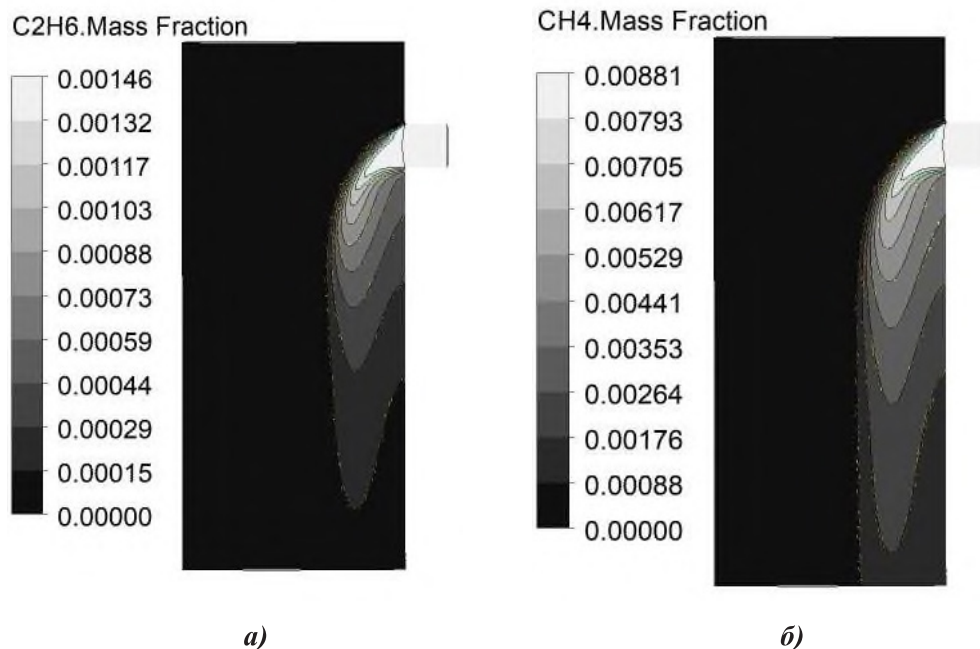


Рис. 2. Зміна концентрації вуглеводнів: а) етан; б) метан.

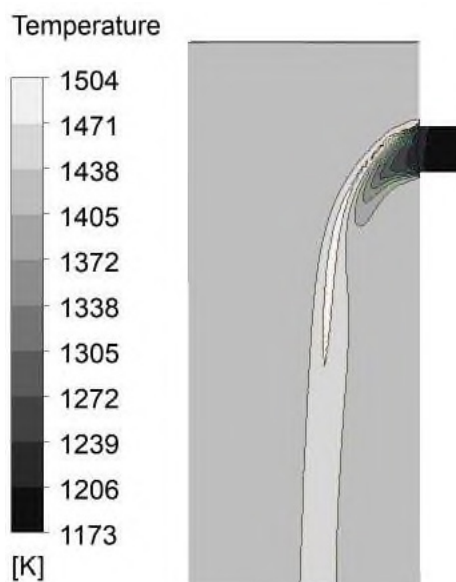


Рис. 3. Температурне поле.

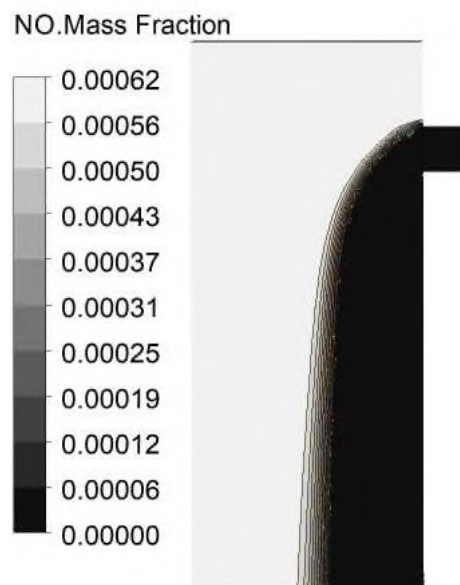
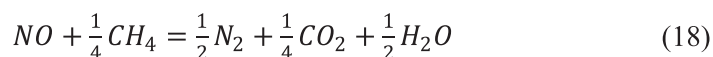


Рис. 4. Концентрація оксиду азоту.

Для зменшення витрат машинного часу, була зроблена спроба спростити та перевірити спрощений механізм відновлення оксидів азоту продуктами піролізу біомаси. Ідея полягала в заміні усіх вуглеводнів одним, зберігаючи масову частку вуглеводнів в паливі допалення, що подається на відновлення оксидів азоту незмінною. Аналізуючи співвідношення вуглець-водень, було вирішено представити всі вуглеводні одною речовиною – метаном. Були зроблені зміни у модулі розрахунку горіння газофазних реакцій, був залишений тільки тристадійний механізм горіння метану (реакції (2) – (4)) та в модулі утворення оксиду азоту для врахування механізму *Reburning* була залишена реакція (11)



Відповідно до робочих параметрів експерименту (Таблиця 1) були розраховані масові концентрації складових піролізних газів на зрізі патрубку через який подавалися піролізні гази – *Reburn inlet* на рис. 1. Склад піролізних газів для тестування спрощеного механізму на вході в сопло допалення надані в таблиці 2.

Таблиця 2. Склад піролізних газів для тестування спрощеного механізму

| Склад продуктів піролізу | Концентрація, кг/кг |
|--------------------------|---------------------|
| CH_4 | 0,01984 |
| CO | 0,4122 |
| CO_2 | 0,27821 |
| H_2 | 0,00337 |
| N_2 | 0,28638 |

Обробка результатів розрахунку з використанням спрощеного механізму відновлення оксидів азоту за технологією *Reburning* показав граничну похибку у 17%.

Отримані результати дають змогу зробити висновок про можливість розраховувати процес відновлення оксидів азоту продуктами піролізу біомаси за допомогою спрощеного механізму шляхом заміни вуглеводнів однією речовиною, за умови збереження масової частки вуглеводнів в паливі допалення, що подається на відновлення оксидів азоту незмінною. В якості механізму горіння вибраного вуглеводня доцільно використовувати тристадійний механізм горіння.

Висновки

1. Для забезпечення високої ефективності зниження оксидів азоту при застосуванні технології *Reburning* з використанням в якості палива допалення продуктів піролізу біомаси, надлишок повітря на початку зони відновлення

повинен бути 0,85 – 0,9. Оптимальний час перебування піролізних газів до початку зони відновлення залежить від складу піролізних газів та складає 0,8 – 1,2 с.

2. Визначені механізми хімічної кінетики процесу *Reburning* при використанні піролізних газів. Показано, що CO , CO_2 , H_2 дуже слабо впливають на відновлення оксидів азоту в умовах характерних для спалювання вугілля і основний вклад в відновлення оксидів азоту вносять вуглеводні.

3. Результати тестових розрахунків показали, що процес відновлення оксидів азоту продуктами піролізу біомаси можливо розрахувати за допомогою спрощеного механізму шляхом заміни вуглеводнів однією речовиною (з близьким співвідношенням вуглець/водень як у реальній суміші піролізних газів), за умови збереження масової частки вуглеводнів в паливі допалення, що подається на відновлення оксидів азоту незмінною. Даний підхід дозволяє значно скоротити витрати машинного часу та розраховувати ефективність зниження оксидів азоту за технологією *Reburning* з точністю 17%.

*Робота виконана в межах наукової роботи Н.Е.4.4 «Підвищення екологічності котла ТПП 312 шляхом застосування технології *Reburning* при використанні традиційних та відновлюваних джерел енергії» цільової програми НАН України «Інтелектуальна екологічно безпечна енергетика з традиційними та відновлюваними джерелами енергії».*

ЛІТЕРАТУРА

1. Luan J., Sun R., et al. Experimental Studies on Reburning of biomasses for reducing NOx in drop tube furnace// *Energy&Fuels*. – 2009. – vol. 23. – pp. 1412 – 1421.
2. Dagaut P., Lecomte F. Experiments and kinetic modeling study of NO-reburning by gases from biomass pyrolysis in JSR// *Energy & Fuels*. – 2003. – 17. – pp. 608 – 613.
3. Vilas E., et al. Experimental and modeling study of biomass reburning// *Energy & Fuels*. – 2004. – 18. – pp. 1442 – 1450.
4. Do H., Bunman Yu., Gao Sh., Xu G. Reduction of NO by biomass pyrolysis in an experimental drop-tube//*Energy & Fuels*. – 2017. – 31. – pp. 4499 – 4506.
5. Кобзар С.Г., Халатов А.А. Визначення ефективності зниження викидів оксидів азоту системою ступеневого спалювання вугілля котла ТПП–312 блоку №6 ДТЕК Ладжинська ТЕС // Вісник НТУУ ХПІ. Серія: Енергетичні та теплотехнічні процеси й устаткування.– 2014. – №13(1056). – С.85–91.
6. Кобзар С.Г., Халатов А.А. Кінетична модель утворення сірководню в топках котлів ТЕС при спалюванні вугілля, що містить сірку //Промышленная теплотехника. – 2014. – Т.36 – №.3. – С.5–19
7. Pisupati, S. V., Bhalla S.. Numerical modeling of NOx reduction using pyrolysis products from biomass-based materials// *Biomass and bioenergy*. – 2008, vol. 32. – pp. 146 – 154.
8. Nodelman, I. G., Pisupati, S. V., Miller, S. F., & Scaroni, A. W.. Partitioning behavior of trace elements during pilot-scale combustion of pulverized coal and coal–water slurry fuel// *Journal of Hazardous Materials*. – 2000. – vol.74(1-2). – pp. 47–59.
9. Bartok, W., and Sarofim, A. F. (Eds.), Fossil Fuel Combustion—A Source Book, John Wiley & Sons, New York, 1991.
10. Magnussen, B.F., and Hjertager, B.W. On the structure of turbulence and a generalised eddy dissipation concept for chemical reaction in turbulent flow//19th AIAA Aerospace Meeting, 1981, St. Louis, USA.
11. Kilpinen P, Glarborg P, Hupa M. Reburning chemistry: a kinetic modeling study// *Industrial and Engineering Chemical Research*.– 1992.–31(6).– pp.1477–1490.
12. Glarborg P, Alzueta MU, Dam-Johansen K, Miller JA. Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor//*Combustion and Flame*.– 1998.–115(1-2).– pp.1–27.
13. Prada L, Miller JA. Reburning using several hydrocarbon fuels: a kinetic modeling study// *Combustion Science and Technology*.– 1998.– 132.– pp. 225–250.
14. Glarborg P, Kristensen P. G. et al. Nitric Oxide Reduction by Non-hydrocarbon Fuels. Implications for Reburning with Gasification Gases// *Energy @ Fuels*. – 2000, vol 14, No. 4. – pp. 828 – 838.

APPLICATION OF THE BIOMASS PYROLYSIS PRODUCTS AS A REBURNING FUEL FOR NITROGEN OXIDES REDUCTION: TESTING THE CHEMICAL KINETICS MECHANISM

Kobzar S.G., Khalatov A.A.

Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Science of Ukraine, Maria Kapnist str., 2a, Kyiv, 03057, Ukraine

<https://doi.org/10.31472/tpe.2.2020.10>

The mechanisms of chemical kinetics of the Reburning process using pyrolysis gases as a reburn fuel are determined. It has been shown that CO, CO₂, H₂ have very little effect on the reduction of the nitrogen oxides under conditions characteristic for the coal combustion, and hydrocarbons play the major contribution to the reduction of the nitrogen oxides. The results of the test calculations showed that the process of the nitrogen oxides reduction by the biomass pyrolysis products can be calculated by a simplified mechanism of the chemical kinetics of the Reburning process by replacing hydrocarbons with one substance (with a close carbon/hydrogen ratio as in the real pyrolysis gas mixture), provided that the mass fraction of carbon is preserved, fed to the reduction of nitrogen oxides unchanged. This approach significantly reduces machine time and calculates the nitrogen oxides reducing efficiency by Reburning technology with an accuracy of 17%.

References 14, figures 4, tables 2.

Keywords: biomass, pyrolysis gas, coal combustion, nitrogen oxides, nitrogen oxides reduction.

1. Luan J., Sun R., et al. Experimental Studies on Reburning of biomasses for reducing NO_x in drop tube furnace// *Energy&Fuels*. 2009. vol. 23. P. 1412 – 1421.

2. Dagaut P., Lecomte F. Experiments and kinetic modeling study of NO-reburning by gases from biomass pyrolysis in JSR// *Energy & Fuels*. 2003. 17. P. 608 – 613.

3. Vilas E., et al. Experimental and modeling study of biomass reburning// *Energy & Fuels*. 2004. 18. P. 1442 – 1450.

4. Do H., Bunman Yu., Gao Sh., Xu G. Reduction of NO by biomass pyrolysis in an experimental drop-tube//*Energy & Fuels*. 2017. 31. P. 4499 – 4506.

5. Kobzar SG, Khalatov AA. Determination of the efficiency of reducing emissions of nitrogen oxides by a system of step-by-step combustion of a boiler of coal TPP-312 of block # 6 of DTEK Ladyzhinsk TPP // *Bulletin of NTUU KhPI. Series: Power and heat engineering processes and equipment*. 2014 # 13 (1056). P.85-91 (Ukr.)

6. Kobzar S.G., Khalatov A.A. Kinetic model of hydrogen sulphide formation in boilers furnaces of the thermal power plants in combusting sulfur-containing coal, *Promyshlennaya teplotekhnika [Industrial Heat Engineering]*. 2014. V. 36. №.3. P.5–19 (Ukr.)

7. Pisupati, S. V., Bhalla S.. Numerical modeling of NO_x reduction using pyrolysis products from biomass-based materials// *Biomass and bioenergy*. 2008, vol.32. – P. 146 – 154.

8. Nodelman, I. G., Pisupati, S. V., Miller, S. F., & Scaroni, A. W.. Partitioning behavior of trace elements during pilot-scale combustion of pulverized coal and coal–water slurry fuel// *Journal of Hazardous Materials*. 2000. vol.74(1-2). P. 47–59.

9. Bartok, W., and Sarofim, A. F. (Eds.), *Fossil Fuel Combustion—A Source Book*, John Wiley & Sons, New York, 1991.

10. Magnussen, B.F., and Hjertager, B.W. On the structure of turbulence and a generalised eddy dissipation concept for chemical reaction in turbulent flow, 19th AIAA Aerospace Meeting, 1981, St. Louis, USA.

11. Kilpinen P, Glarborg P, Hupa M. Reburning chemistry: a kinetic modeling study// *Industrial and Engineering Chemical Research*, 1992. 31(6). P. 1477–1490.

12. Glarborg P, Alzueta MU, Dam-Johansen K, Miller JA. Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor// *Combustion and Flame*, 1998. 115(1-2). P.1–27.

13. Prada L, Miller JA. Reburning using several hydrocarbon fuels: a kinetic modeling study//*Combustion Science and Technology*, 1998. 132. P. 225–50.

14. Glarborg P, Kristensen P. G. et al. Nitric Oxide Reduction by Non-hydrocarbon Fuels. Implications for Reburning with Gasification Gases// *Energy @ Fuels*. 2000. vol 14. No. 4. P. 828 – 838.

Отримано 20.03.2020

Received 20.03.2020