

Е.В. Самуйлов¹, Н.М. Корценштейн¹, Л.Н. Лебедева², Л.С.Покровская¹, М.В. Фаминская¹

ОАО «Энергетический институт им. Г.М. Кржижановского», Москва, Россия (1)

Институт горючих ископаемых, Москва, Россия (2)

ФАЗОВЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МИКРОПРИМЕСИ БЕРИЛЛИЯ ПРИ СЖИГАНИИ ПОДМОСКОВНОГО УГЛЯ

АННОТАЦИЯ

Угли содержат макрокомпоненты, а также токсичные или полезные микропримеси. Для оценки вредного воздействия и возможности полезного использования микропримесей, а также для создания методов их улавливания необходимы сведения о преобразованиях микропримесей в процессе сжигания углей или при других способах их термической переработки. Рассматривается проблема фазовых и химических превращения микропримеси Ве, содержащегося в Подмосковном угле, при сжигании его на тепловых электростанциях. Фазовые и химические превращения моделируются методами химической термодинамики гетерогенных систем. При расчетах составов продуктов сжигания угля учтены преобразования компонент минеральной составляющей угля при взаимодействии их с Ве. Рассмотрены два варианта возможного преобразования Ве: 1) в исходном угле Ве в основном содержится в минеральной составляющей угля; 2) в исходном угле Ве в основном содержится в органической массе угля

1. ВВЕДЕНИЕ

При моделировании фазовых и химических превращений микропримеси Ве при сжигании Подмосковного угля использован термодинамический подход. Для этого разработана новая версия компьютерной программы химической термодинамики [1], основанная на использовании программы ТЕТРАН [2]. Новая версия программы обладает более надежной сходимостью и предназначена для расчетов составов многокомпонентных и многофазных химически реагирующих закрытых систем. Предусмотрена возможность расчета свойств закрытых систем, включающих одновременно до 25 видов атомов с учетом электронов, в которых может образовываться одновременно до 15 различных фаз, как в виде растворов, так и в виде чистых веществ. Число образующихся веществ может достигать нескольких сотен. Предполагается идеальность газовой фазы и идеальность конденсированных растворов. Учитывается собственный объем конденсированных фаз. Рассмотрен вопрос о возможности задания при расчетах в качестве двух свободных интенсивных параметров температуры и давления. С этой целью используется общая теория безразличных состояний. Получено общее условие образования безразличных состояний в химически реагирующих гетерогенных системах. В качестве характерного примера рассмотрена система из кон-

денсированного $Al_2O_3^*$ и реагирующих продуктов испарения конденсата. Рассмотрены также системы, получающимися при разбавлении ее реагирующими и нейтральной компонентами O_2 , Ar , Al^* . На основании полученных результатов предложены некоторые общие рекомендации по методам расчета составов сложных систем в случае возникновения безразличных состояний.

В принципе, прогнозирование фазовых и химических превращений микропримесей при известных макропараметрах потока продуктов сгорания в топках возможно на основе моделирования кинетики химических и фазовых превращений в продуктах сжигания. Однако важные результаты могут быть получены с помощью термодинамических исследований. Термодинамический подход для исследования фазовых и химических превращений позволяет получить предельные характеристики процессов и выявить тенденции преобразования веществ с изменением температуры и является необходимым этапом исследований процессов в таких сложных системах, как продукты сжигания углей, включающих сотни различных конденсированных и газовых веществ. В термодинамических исследованиях, представленных ниже, некоторым образом учитывается кинетика фазовых и химических превращений. Уголь в топку поступает в виде пыли. При размоле органическая и минеральная части в основном разделяются и поэтому при поступлении в топку такой смеси вероятность взаимодействия веществ, содержащихся в минеральной и органической массах, снижается. В связи с этим расчеты составов продуктов сгорания были выполнены для двух предельных случаев. В одном из них предполагалось, что Ве взаимодействует с компонентами минеральной массы или входит в ее состав; в другом предполагалось, что Ве содержится в основном в органической массе угля и не взаимодействует с компонентами минеральной массы, то есть процессы взаимодействия Ве с минеральной массой заморожены. При этом составы продуктов, включающих Ве, при высоких температурах существенно различаются.

2. О БЕЗРАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЯХ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Согласно общей теории безразличных состояний [3] два состояния некоторой системы, характеризую

щиеся величинами $T, p, g_i^\alpha, m^\alpha$ (состояние A) и $T', p', g_i^{\alpha'}, m^{\alpha'}$ (состояние B), будут безразличными, если выполняются условия $g_i^\alpha = g_i^{\alpha'}$ для всех i, α , и при этом хотя бы одна из разностей масс не равна нулю $\Delta m^\alpha = m^\alpha - m^{\alpha'} \neq 0$. Для конкретного примера системы из $Al_2O_3^*$ и реагирующих продуктов испарения конденсата (сокращенно система — $Al_2O_3^*$) и системы из $Al_2O_3^* + O_2$ получены следующие результаты. Рассматривается область температур, превышающих 1500 К. Расчеты состава газовой фазы над $Al_2O_3^*$ показали, что в состав в заметном количестве входят следующие компоненты: $O, Al, O_2, AlO, Al_2O_3, Al_2O_3^*$. Фаза Al^* не образуется. Для представленного выше набора компонент число линейно независимых компонент k равно двум. Число линейно независимых реакций равно $q = n - k$, где n — полное число компонент ($Al_2O_3^*$ и Al_2O_3 считаются одной компонентой). Поэтому в рассматриваемом случае число линейно независимых реакций равно трем. Выбирая в качестве линейно независимых компонент атомы O и Al , эти три линейно независимые реакции запишем в виде:

- 1) $2 Al + 3 O = Al_2O_3$; 2) $2 O = O_2$;
- 3) $Al + O = AlO$.

На основании общей теории безразличных состояний для рассматриваемых систем, где имеют место три линейно независимых реакции получена система линейных уравнений относительно Δm^α в каждой фазе (или приращений чисел молей в каждой фазе), при переходе системы из состояния A в состояние B при условии, что массовые доли компонент g_i^α в одинаковых фазах в двух упомянутых состояниях равны $g_i^\alpha = g_i^{\alpha'}$. Показано, что для системы $Al_2O_3^*$ и системы $Al_2O_3^* + O_2$ ненулевые решения системы линейных уравнений для Δm^α получаются при условии $g^* = g_O$, где $g^* = -\frac{2M_O g_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{M_O g_{AlO}}{2M_{AlO}} + \frac{3M_O g_{Al}}{2M_{Al}}$ одинаковым для двух систем. Конкретные расчеты показали, что для системы $Al_2O_3^*$ в некоторой области температур условие соблюдается $g^* = g_O$, безразличные состояния образуются. Поскольку число степеней свободы w по Гиббсу определяется как разность числа интенсивных переменных, описывающих систему, и числа условий связи этих переменных, то в связи с упомянутым дополнительным условием связи для системы $Al_2O_3^*$ число степеней свободы ее снижается до $w=1$. То есть

для такой системы задание двух интенсивных параметров T и p недопустимо. Возможны расчеты свойств, например, для двух свободных параметров T и V . На рис.1 даны некоторые результаты расчетов для системы $Al_2O_3^*$

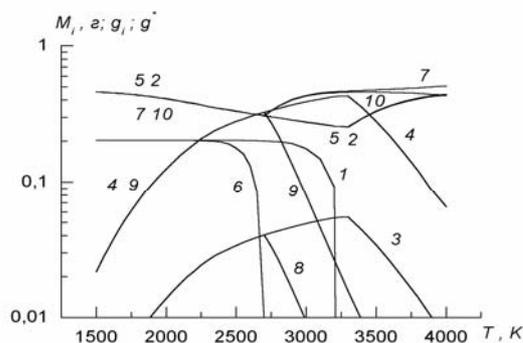


Рис. 1. Массовые доли компонентов в газовой фазе g_i , значения g^* , массы конденсированной фазы M_i : M_A, M_B . Система $Al_2O_3^*$ и продукты испарения (число молей Al — 0,004, O — 0,006). Для кривых 1, 2, 3, 4, 5 полный объем равен 0.1 м^3 (система A), для кривых 6, 7, 8, 9, 10 — 10 м^3 (система B). Обозначения: 1, 6 — $m^{Al_2O_3^*}$; 2, 7 — g_{O_2} ; 3, 8 — g_{AlO} ; 4, 9 — g_{AlO} ; 5, 10 — g^*

Упомянутыми выше состояниями A и B системы $Al_2O_3^*$ здесь являются системы, имеющие объем соответственно $0,1$ и 10 м^3 . Как видно из рис.1, до температуры $\sim 2700 \text{ К}$ имеем $g^* = g_O$. То есть до указанной температуры безразличные состояния образуются. Кривые для массовых долей g_O, g_{O_2}, g_{AlO} до 2700 К сливаются, а и выше этой температуры расщепляются; разности масс до 2700 К $\Delta m^{Al_2O_3^*} \neq 0$ (при температурах ниже 2200 кривые 6, 1 сливаются из-за масштаба рисунка).

Для системы $Al_2O_3^* + O_2$ имеем $g^* \neq g_O$, то есть безразличные состояния не возникают. Для нее число степеней по Гиббсу не изменяется ($w=2$). Расчет свойств может проводиться при задании T и p . Показано также, что при разбавлении системы из $Al_2O_3^*$ другими неконденсирующимися в рассматриваемой области температур веществами безразличные состояния не образуются. Для системы $Al_2O_3^* + Al^*$ число линейных уравнений меньше числа неизвестных. Безразличные состояния возникают, но без специального дополнительного условия, и, поэтому, w остается неизменным ($w=1$).

Обобщая полученные результаты можно сказать, что для продуктов термической переработки углей в качестве независимых переменных могут быть выбраны T и p .

3. ФАЗОВЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ В ПРОДУКТАХ СГОРАНИЯ

Состав Подмосковного угля принят по данным Рязанской ГРЭС и приводится в нижеследующей таблице, где все величины даны в % по массе. Состав золы - в % по массе в 1 кг. золы.

W ^δ	A ^p	S ^p	C ^p	H ^p	N ^p	O ^p
29.5	35.5	1.2	22.7	1.82	0.38	8.845
SiO ₂	Al ₂ O ₃	F ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O TiO ₂
53.1	31.5	9.8	3.2	0.8	0.8	по 0.2

Помимо этого были учтены микропримеси Cl и Be. По данным измерений на ГРЭС концентрация Be 3 г/т.угля, Cl - 300 г/т.угля. В продуктах сжигания всего при расчетах было учтено 127 различных веществ в том числе 37 конденсированных веществ. Учитывались следующие содержащие Be вещества: Be, Be*, BeO, BeO*, BeH, BeOH, BeCl, BeCl₂*

BeS, BeS*, BeSO₄*, BeCO₃*, Be₃N₂, BeSO₃*

BeAl₂O₄*, Be₂O₄Si*. В расчетах учитывались 8 конденсированных фаз, из которых 4 представляли собой чистые фазы и 4 – идеальные конденсированные растворы. Исходная информация по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ взята из [4], частного сообщения [5] и других источников.

При расчетах термодинамических свойств и составов при учете Cl и Be наличие хлора учитывалось в связи с возможностью образования таких веществ, как BeCl₂*, BeCl, которые в принципе могли повлиять на общую картину преобразования Be в рабочем тракте Рязанской ГРЭС. Одновременно учитывались многие соединения Cl с макрокомпонентами – газовыми и конденсированными, без учета которых образование BeCl₂*, BeCl, могло оказаться недостоверным.

Важными обстоятельствами образования каждого из перечисленных выше веществ, включающих Be, являются первоначальное распределение его по двум основным составляющим угольной массы – органической и минеральной. Известно, что при размоле углей эти две составляющие разделяются. Это свойство не абсолютно – возможны вкрапления минеральной массы в органическую массу. При поступлении в топку такой смеси вероятность взаимодействия веществ, содержащихся в минеральной и органической массах снижается. На данной стадии исследований не преследовалась цель точного учета этого фактора. Однако термодинамический подход в некоторой степени позволяет учесть это обстоятельство. Согласно [6] связь малых элементов с органической или минеральной частью угля обычно оценивается коэффициентом $F = C_{\text{орг}}/C_{\text{мин}}$, показывающим

соотношение содержания малых элементов в легкой, плотностью <1.4 C_{ид}, и тяжелой, плотностью >1.6 C_{ид}, фракциях угля. Для большинства углей России расположение элементов в этом ряду имеет последовательность:

Ge > W > Ga > Be > I > Nb > Mo > Sc > Y > La > ...

С повышением стадий метаморфизма угля для большинства элементов значения F уменьшаются. Соотношение между органической и минеральной формами нахождения элементов сдвигается в сторону минеральной части. Преимущественно с органической частью связаны элементы Ge, Be, W.

Поэтому при расчетах составов продуктов сгорания были рассмотрены два предельных варианта: 1) бериллий в исходном угле содержится в минеральной массе; 2) бериллий в исходном угле содержится только в органической массе. С помощью термодинамического подхода первый вариант реализуется при учете всех упомянутых веществ, в которые входит Be и в том числе BeAl₂O₄*, Be₂O₄Si*. Второй вариант реализуется путем исключения из рассмотрения всех золовых компонент, содержащих Be. Результаты расчетов представлены на рис. 2.

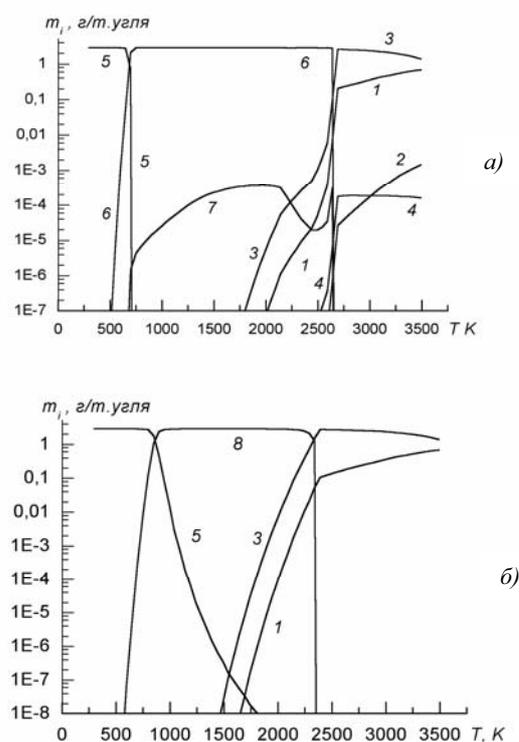


Рис. 2. Масса бериллия m_i , содержащаяся в различных компонентах i продуктов сгорания Подмосковного угля в воздухе при коэффициенте избытка окислителя, равном 1.25, в зависимости от температуры при учете (а) и без учета (б) взаимодействия бериллия с золообразующими компонентами: 1 — m_{BeO} ; 2 — m_{BeH} ; 3 — m_{BeOH} ; 4 — m_{BeCl} ; 5 — $m_{\text{BeSO}_4^*}$; 6 — $m_{\text{BeAl}_2\text{O}_4^*}$; 7 — $m_{\text{Be}_2\text{O}_4\text{Si}^*}$; $\sum_i m_i = 3\text{г/т. угля}$

Расчет по первому варианту представляет собой расчет при полном термодинамическом равновесии в системе продуктов сгорания. Второй вариант представляет собой расчет при частичном термодинамическом равновесии. На рисунках не приведены концентрации макрокомпонент не включающих Ве. Сравнивая рисунки с перечнем компонент, включающих Ве, представленном выше, можно отметить следующее. В системе в случае полного термодинамического равновесия (вариант 1) не образуются или образуются в очень малых количествах следующие вещества: BeS^* , BeS , BeCl^* , BeCO_3^* , Be_3N_2 , BeSO_4^* .

В случае частичного равновесия (вариант 2) не образуются или образуются в очень малых количествах следующие вещества Be, Be^* , BeH , BeCl , BeCl_2^* , BeS , BeS^* , BeCO_3^* , Be_3N_2 . Таким образом, можно сказать, что при полном термодинамическом равновесии (случай 1) Ве главным образом входит в золотые компоненты – в основном в $\text{BeAl}_2\text{O}_4^*$ и в меньшей степени в $\text{Be}_2\text{O}_4\text{Si}^*$. В случае частичного термодинамического равновесия, то есть, если Ве сосредоточен в органической массе топлива, то он образует в продуктах сгорания «чистую» конденсированную фазу в виде BeO^* . При этом в процессе конденсации газообразного ВеО возможно образование мелкодисперсного аэрозоля.

Другой интересный результат расчетов – образование BeSO_4^* при низких температурах, начиная от 800 К и ниже. Однако возможно, что реально роль этого процесса невелика и определяется скоростью взаимодействия BeO^* или $\text{BeAl}_2\text{O}_4^*$ с SO_2 или SO_3 и диффузионных процессов в твердой частице BeO^* или $\text{BeAl}_2\text{O}_4^*$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование фазовых и химических превращений веществ, содержащих Ве, в продуктах сгорания Подмосковных углей в зависимости от температуры, проведенное методами химической термодинамики показало, что в предположении полного термодинамического равновесия при высоких температурах, превышающих 750К, в основном образуется $\text{BeAl}_2\text{O}_4^*$. Если Ве входит в органическую массу угля, что имеет место для Подмосковного угля, при температурах выше 750 К вероятно образование конденсированного мелкодисперс-

ного BeO^* . При температурах ниже указанной весь Ве входит в состав BeSO_4^* для обоих рассмотренных случаев. Возможно, однако, что вследствие малых скоростей диффузионных процессов вещество BeSO_4^* при температурах ниже 750 К образовываться не будет.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 05-08-01512.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- p — давление, Н/м²;
 T — температура, К;
 V — объем, м³;
 g_i^α — массовая доля компонента i в фазе α ;
 $i = 1, 2, \dots, n$; $\alpha = 1, 2, \dots, r$;
 m^α — масса фазы α , кг;
 M_i — молекулярная масса компонента i , кг/моль;
 m_i — масса Ве в компоненте i , г/т угля или 10⁻⁶кг/кг угля;
 w — число степеней свободы системы по Гиббсу;
 W^P — массовая доля влаги в угле в рабочем состоянии в % по массе;
 A^P — массовая доля золы в угле в рабочем состоянии в % по массе;
 X^P — массовая доля компонента X в угле в рабочем состоянии в % по массе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корценштейн Н.М., Самуйлов Е.В. Взаимодействие процессов объемной конденсации и термической эмиссии электронов в многокомпонентной реагирующей системе // Энергетика. Изв. РАН. 2005. № 3. С.169-185.
2. Герасимов Г.Я., Жегульская Н.А., Рождественский И.Б., Самуйлов Е.В., Шевелева Н.А. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания и конверсии органических топлив // Математическое моделирование. 1998. Т. 10. № 8. С. 3—16.
3. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, Сиб. отд—ние, 1966. 510 с.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/ Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Отв. ред. В.П. Глушко. М.: Наука. 1978—1982. Т. 1—4.
5. Иорш В.С. Частное сообщение. 2006.
6. Клер В.Р., Ненахова В.Ф. Парагенетические свойства полезных ископаемых. М.: Наука, 1981. 173 с.