

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
Кафедра механики многофазных систем

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ
Заведующий кафедрой,
канд. физ.-мат. наук
 П.Ю. Михайлов
25 июня 2018 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«СПОСОБЫ ОГРАНИЧЕНИЯ ВЫБРОСОВ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В
АТМОСФЕРУ ПРИ СЖИГАНИИ ТОПЛИВА В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ
УСТАНОВКАХ»

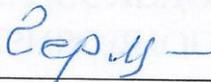
16.04.01 Техническая физика
Магистерская программа «Теплофизика
в нефтегазовых и строительных технологиях»

Выполнил работу
студент 2 курса
очной формы обучения



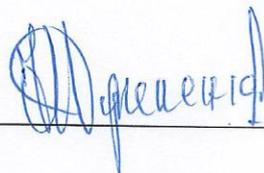
Мелехов Михаил Николаевич

Научный руководитель
канд. техн. наук



Германова Татьяна Витальевна

Рецензент
профессор
ФГБОУ ВО «Тюменский
индустриальный университет»,
канд. физ.-мат. наук, доцент



Куриленко Николай Ильич

г. Тюмень, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОБОСНОВАНИЕ НЕОБХОДИМОСТИ УТИЛИЗАЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА	7
1.1. Характеристика атмосферы	7
1.2. Последствия антропогенного влияния человека на климат	10
1.3. К вопросу сокращения выбросов углекислого газа в РФ	14
1.4. Оценка использования налога на выбросы CO ₂ в РФ	16
Выводы по главе 1	24
2. ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫБРОСОВ И МЕТОДЫ ИХ ПОНИЖЕНИЯ	25
2.1. Оценка выбросов углекислого газа	25
2.2. Физико-химические основы горения	26
2.2.1 Анализ этапов физико-химических процессов горения	26
2.2.2 Математические основы теории горения	30
2.3. Сравнение методов снижения выбросов вредных веществ	33
2.4. Способы улавливания диоксида углерода	36
Выводы по главе 2	43
3. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ ВЫБРОСА КОТЛОАГРЕГАТА	44
3.1. Методика для расчета выбросов оксидов азота	44
3.2. Расчет парниковых газов от энергетической деятельности предприятий (сжигание топлива)	46
Выводы по главе 3	51
4. РАСЧЕТНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫБРОСОВ ПРИ СЖИГАНИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ТОПКАХ КОТЛОВ	51
4.1. Методика расчета выбросов NO _x	51
4.2. Расчет концентрации оксидов азота в дымовых газах	52
Выводы по главе 4	58
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	59
СПИСОК ИСТОЧНИКОВ	60

АННОТАЦИЯ

Проблеме уменьшения выбросов парниковых газов мировое сообщество уделяет большое внимание. В современных условиях диоксид углерода, поступающий в атмосферу, является одним из факторов парникового эффекта, который приводит к глобальному потеплению. В связи с влиянием CO_2 на парниковый эффект актуальной является проблема его утилизации и использования. На сегодняшний день мировое содружество разрабатывает эффективные современные способы утилизации CO_2 : его улавливание в ходе технологического процесса и дальнейшее долгосрочное захоронение или использование. В настоящее время это одно из ведущих направлений исследований в энергетике и промышленности западных стран. Теплоэнергетические установки являются объектами с повышенным выбросом углекислого газа, поэтому тема остается открытой для новых исследований и предложений.

В первых главах данной работы представлен литературный обзор по свойствам атмосферы, физико-химическим основам горения, методам сокращения выбросов вредных веществ и углекислого газа, рассмотрены существующие методы снижения выбросов вредных веществ и улавливания диоксида углерода.

В заключительных главах автором выполнен выбор методики и оценка расчетно-аналитическим методом параметров выброса котлоагрегата в окружающую среду, проведено обобщение полученных данных и рекомендована к использованию схема улавливания углекислого газа.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования определяется тем обстоятельством, что в современных условиях мировое сообщество уделяет большое внимание проблеме уменьшения выбросов парниковых газов. Диоксид углерода (CO_2) – прочное химическое соединение. Его природное содержание в атмосферном воздухе составляет 0,03-0,04 % по объему, а в природных газах может колебаться от долей процента до около 100 %. Естественным источником CO_2 являются природные процессы: перегнивание органики, вулканизм, химические процессы в морской воде, месторождения газов. К искусственным источникам CO_2 относятся дымовые газы тепловых электростанций, выбросы технологических установок нефтеперерабатывающих и газоперерабатывающих заводов, выхлопные газы компрессорных станций магистральных газопроводов и тому подобное. Основные потенциальные ресурсы CO_2 (около 88 %) находятся в продуктах сгорания ТЭЦ и ТЭС. Диоксид углерода, поступающий в атмосферу, является одним из факторов парникового эффекта, который приводит к глобальному потеплению. Потепление будет сопровождаться повышением уровня Мирового океана. Таким образом, эмиссия углекислого газа может вызвать неконтролируемые последствия изменения климата и в целом всей окружающей среды.

Ежегодно тепловые электростанции, автомобили, химические предприятия и другие источники загрязнения выбрасывают в атмосферу Земли около 22 млрд. т углекислого газа и других парниковых газов. В связи с влиянием CO_2 на парниковый эффект очень актуальной является проблема его утилизации и использования.

На сегодняшний день мировое содружество разрабатывает эффективные современные способы утилизации CO_2 . Так, рядом стран используется секвистрация углекислого газа (carbon capture and storage, CCS), т.е. его улавливание в ходе

технологического процесса и дальнейшее долгосрочное захоронение или использование. В настоящее время это одно из ведущих направлений исследований в энергетике и промышленности западных стран. В России углекислый газ, который является побочным продуктом сгорания ископаемого топлива и ряда других технологических процессов, считается бесполезным.

Одной из наиболее успешных мер по повышению привлекательности проектов секвестрации CO₂ является углеродный налог, который относится к налогам, вводимым для корректировки воздействия отрицательных внешних эффектов. На сегодняшний день налог в разных своих формах применяется в 15 странах мира. В ближайшие годы такой налог будет вводиться в России.

Теплоэнергетические установки являются объектами с повышенным выбросом углекислого газа, поэтому тема остается открытой для новых исследований и предложений.

Объект исследования – промышленный котлоагрегат, осуществляющий выбросы в атмосферу.

Предмет исследования – процесс формирования углекислого газа с целью выбора способа улавливания углекислого газа как варианта уменьшения негативного влияния на окружающую среду.

Целью диссертации является выбор способа улавливания углекислого газа от теплоэнергетических установок.

В соответствии с поставленной целью планируется решение следующих задач:

- рассмотрение характеристик атмосферы;
- описание процесса горения топлива в котле и анализ способов улавливания CO₂;
- выбор методики расчета выбросов от промышленного котлоагрегата;
- расчет параметров дымовых газов для рекомендации способа улавливания углекислого газа.

Научная новизна работы:

1. С помощью расчетно-теоретических исследований выявлены характеристики и концентрации компонентов дымовых газов без внедрения внутритопочных мероприятий.

2. Показана важность улавливания углекислого газа из дымовых газов котлоагрегатов.

3. Предложена концепция механизма улавливания CO_2 от теплоэнергетических агрегатов для конкретной территории.

Личный вклад заключается в самостоятельном анализе литературных данных, в проведении расчетно-теоретических исследований и обобщении результатов.

Магистерская диссертация на тему: «Способы ограничения углекислого газа в атмосферу при сжигании топлива в теплоэнергетических установках» состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы.

1. ОБОСНОВАНИЕ НЕОБХОДИМОСТИ УТИЛИЗАЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

1.1. Характеристика атмосферы

Под атмосферой понимают газовую оболочку, окружающую небесное тело и удерживаемую вокруг него силами гравитационного притяжения. Атмосфера Земли представляет многокомпонентную смесь газов – воздух.

Состав и физико-химические свойства воздуха достаточно хорошо изучены. Основные теплофизические свойства компонентов воздуха представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Теплофизические свойства компонентов воздуха

Компонент	Обозначение	Молекулярная (атомарная) масса, кг/кмоль	Плотность при давлении 0,1 МПа и температуре 20 °С, кг/м ³	Нормальная температура кипения, °С	Объемная доля в воздухе, %
Гелий	He	4,0	0,1663	-269	0,000524
Водород	H ₂	2,02	0,0837	-252,8	0,00005
Неон	Ne	20,18	0,829	-246,1	0,0018
Азот	N ₂	28,01	1,165	-195,8	78,09
Аргон	Ar	39,05	1,662	-185,9	0,93
Кислород	O ₂	32,00	1,331	-183	20,95
Криптон	Kr	83,80	3,493	-153,4	0,000114
Ксенон	Xe	131,30	5,497	-108,2	0,000009
Водяной пар	H ₂ O	18,04	0,017(при 0,0023 МПа)	100	0,1...5
Углекислый газ	CO ₂	44	1,977	-78,45	0,03...0,04

Исходя из представленных данных объемная доля в воздухе основных компонентов составляет, %: азот – 78,09; кислород – 20,95; водяной пар – 0,1...5; углекислый газ – 0,03...0,04. Природный состав атмосферного воздуха оказывает непосредственное влияние на жизнедеятельность человека в приземном слое атмосферы, где плотность воздуха наибольшая. Удельный вес атмосферы земли составляет около 11 т/м^2 . По мере удаления от земной поверхности под воздействием Солнца компонентный состав воздуха меняется. Это связано, прежде всего, с тем, что молекулярный кислород под действием излучения преобразуется в атомарный. Кислород в виде атомов преобладает в высших слоях атмосферы. Также по мере удаления от земной поверхности расщепляется концентрация газов с минимальной плотностью – водорода и гелия.

Сила притяжения между молекулами газов, пренебрежимо мала, по сравнению с твердыми телами, поэтому газы способны неограниченно расширяться в отсутствие сдерживающих факторов. У поверхности Земли атмосферу удерживают силы гравитационного притяжения, причем газы сжимаются под действием собственного веса, образуя наиболее плотный слой у поверхности. Как следствие, образуется градиент давлений по высоте. Температура по мере удаления от поверхности изменяется неравномерно. В приземных слоях атмосферы температура равномерно понижается. Под действием ультрафиолетового излучения Солнца образуется газ озон, состоящий из трех молекул кислорода (O_3), который, как и двухатомный кислород, поглощает ультрафиолет, вследствие чего озоновый слой начинает нагреваться. Данный процесс продолжается и после прохождения озонового слоя за счет поглощения излучения с наименьшей длиной волны ультрафиолетовой и рентгеновской части спектра. Когда данный процесс прекращается, температура газа по мере удаления от поверхности вновь начинает падать. В дальнейшем под действием излучения молекулы газа теряют электрон и приобретают положительный заряд. Наличие свободных электронов и ионов способствуют тому, что слой начинает обладать электрической проводимостью.

Наглядно изменение температуры газа в слоях атмосферы представлено на рисунке 1.1.

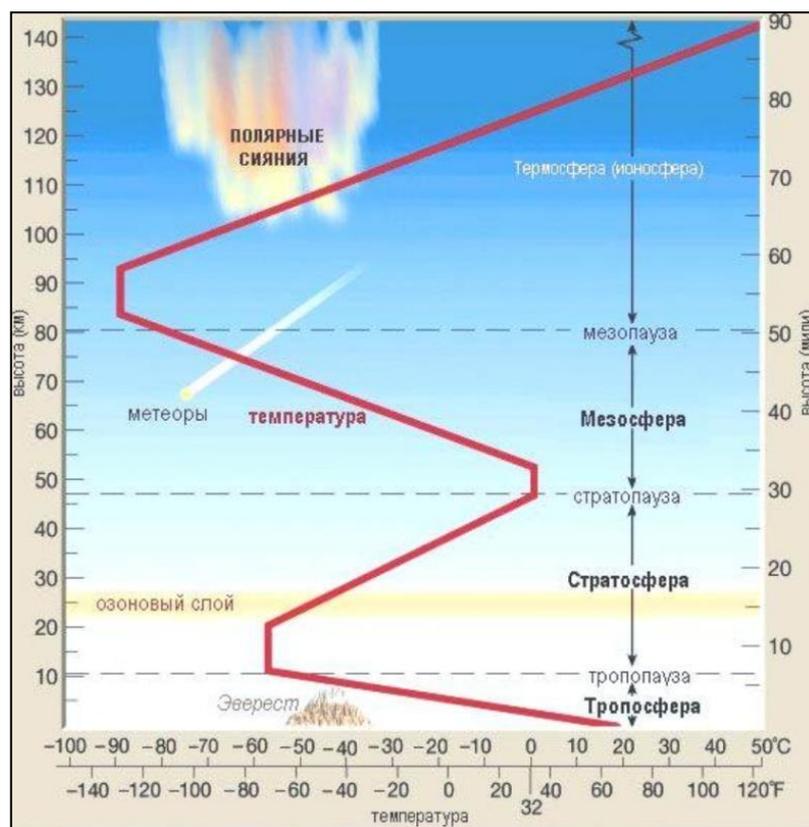


Рисунок 1.1 – Изменение температуры в вертикальном разрезе атмосферы

В зависимости от процессов, происходящих в слое атмосферы, выделяют следующие слои по мере движения от поверхности земли: тропосфера, стратосфера, мезосфера, термосфера и экзосфера. Характеристики слоев атмосферы представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2

Характеристики слоев атмосферы

Слой	Высота, км	Температура, °С	Особенности
Тропосфера	0-12	+20...-55	Содержит около 90 % водяного пара. Составляет около 80 % от общей массы атмосферы. Понижение температуры составляет 0,65 °С / 100 м. Наличие облаков.

Стратосфера	12-50	-55...0	Составляет около 20 % от общей массы атмосферы. Повышение температуры при удалении от поверхности земли. Наличие перламутровых облаков. Наличие озонового слоя. Является верхней границей жизни биосферы.
Мезосфера	50-90	0...-90	Составляет около 0,3 % от общей массы атмосферы. Понижение температуры составляет 0,3 °C / 100 м.
Термосфера	90-500	-90...+1200	Составляет около 0,05 % от общей массы атмосферы. Ионизация воздуха (полярное сияние).
Экзосфера	500-2500	+1200...+2500	Составляет около 10^{-7} % от общей массы атмосферы. Очень разреженный слой с малой плотностью частиц. Наличие радиационных поясов.

Основная функция атмосферы, помимо обеспечения живых организмов кислородом, заключается в поглощении солнечного излучения. Часть энергии солнца поглощается газами и рассеивается в атмосфере. Молекулы углекислого газа и водяных паров, пропуская излучение видимого спектра на поверхность земли, поглощают излучение инфракрасного спектра, в результате чего в приземных слоях атмосферы происходит накопление тепловой энергии, что приводит к изменению климата на планете – потеплению.

1.2. Последствия антропогенного влияния человека на климат

Влияние человеческой деятельности на концентрацию CO_2 в атмосфере выражается в следующих процессах:

- сжигание любого вида органического топлива в любой сфере деятельности (топливно-энергетический комплекс, автомобильная промышленность и т.д.);
- производственные процессы, не связанные с производством энергии

(химическое производство, использование в производстве минерального сырья); – изменения в землепользовании.

Процесс фотосинтеза сопровождается поглощением из атмосферы углерода. Приблизительно такое же количество углекислого газа поступает в атмосферу из природных источников. Также углекислый газ выделяется в процессе дыхания живых организмов, в процессе разложения органических соединений. Часть углерода откладывается в грунтах. Таким образом, наблюдается баланс между поступлением углекислого газа в атмосферу и удалением из атмосферы. Эта часть углерода называется движимой.

Движимая часть углерода пренебрежимо мала по сравнению с углеродом, накопленным в осадочных породах земной поверхности. Антропогенное влияние на содержание CO_2 в атмосфере приводит к выведению системы из состояния равновесия.

Любой организм принимает участие в углеродном цикле, т.к. углерод является частью органических соединений. Углеродный цикл схематично представлен на рисунке 1.2.

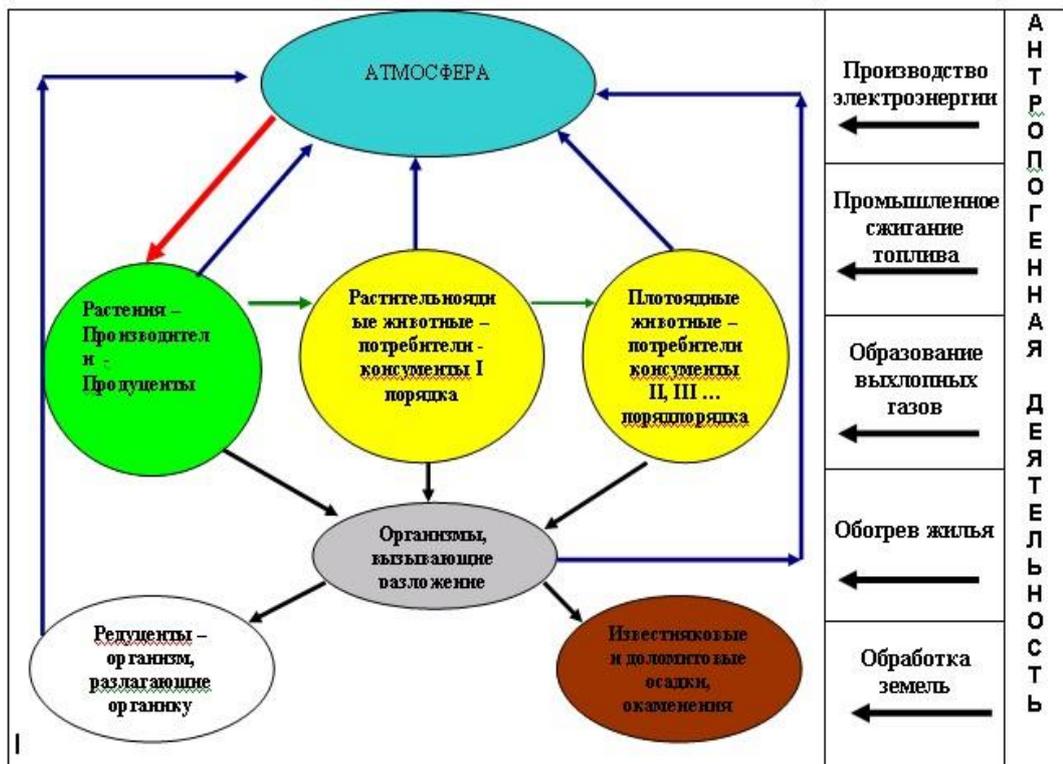


Рисунок 1.2 – Углеродный цикл

Структура антропогенных выбросов парниковых газов в Российской Федерации приведена на рисунке 1.3.

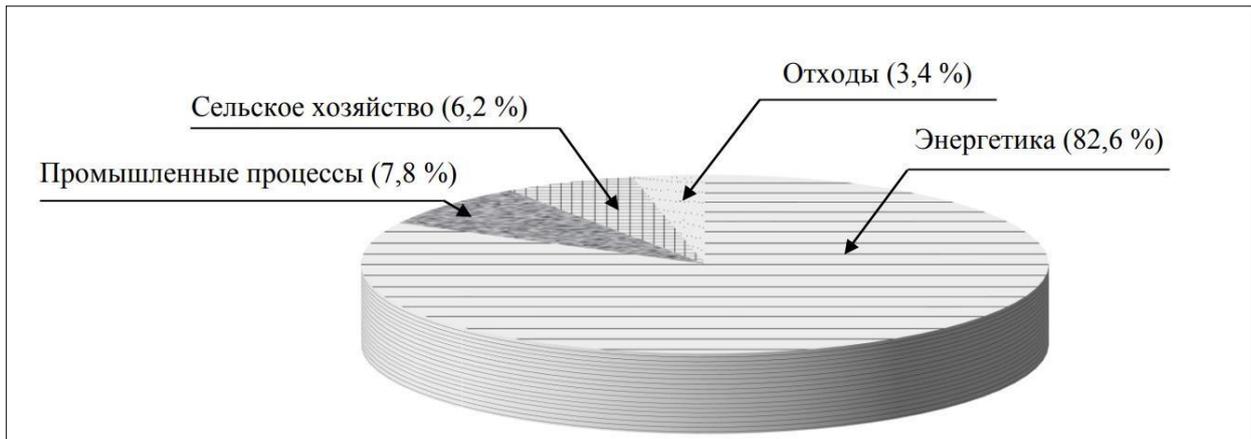


Рисунок 1.3 – Структура антропогенных выбросов парниковых газов в Российской Федерации [1]

Согласно исследованиям, проведенным Всемирной метеорологической организацией Организации Объединенных Наций, выбросы парниковых газов, в частности водяного пара и углекислого газа, приводят к неизбежному необратимому изменению климата на планете. Водяной пар и углекислый газ оказывают наибольшее влияние на тепловой баланс, кроме них, к газам, имеющим «парниковый эффект», относят метан, озон, фторохлорные углеводы, оксиды азота.

Молекулы углекислого газа и водяных паров, пропуская излучение видимого спектра на поверхность земли, поглощают излучение инфракрасного спектра, в результате чего в приземных слоях атмосферы происходит накопление тепловой энергии, называемое «парниковым эффектом».

Количественно парниковый эффект оценил С.А. Аррениус, сделавший в 1996 г прогноз увеличения среднегодовой температуры на 5-6 °С при увеличении содержания углекислого газа в атмосфере в два раза. В настоящее время повышение среднегодовой температуры по данным исследований колеблется от 1,5 до 4,5 °С.

На рисунке 1.4 приведена динамика изменения температуры Земли с 1880 по 2015 год.

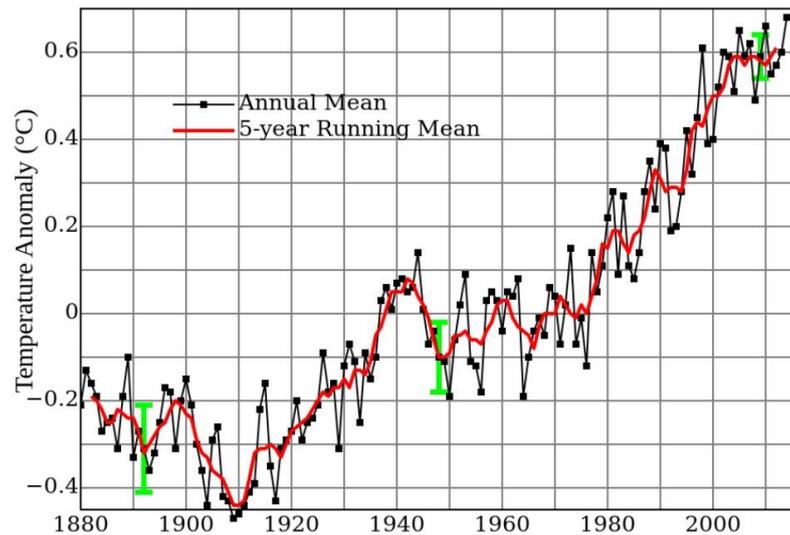


Рисунок 1.4 – Динамика изменения температуры Земли с 1880 по 2015 гг (вертикальная ось – температурная аномалия, °С, черная линия – среднегодовые значения, красная линия – скользящая средняя за пять лет) [2]

Считается, что глобальное потепление, связанное с накоплением парниковых газов в атмосфере, приведет к следующим последствиям:

- увеличение содержания CO_2 отразится на росте и развитии растений;
- изменения климата повлекут за собой природные катаклизмы;
- повышение температуры приведет к усилению таяния ледников, повышения уровня вод, подтопления определенных территорий.

В связи с данными влияния деятельности человека на климат планеты в 1997 г в Японии был подписан Киотский протокол, обязывающий 38 стран снизить эмиссию газов, приводящих к парниковому эффекту, не менее чем на 5%.

Мировой объем валовых выбросов углекислого газа составляет 150-200 млрд. т в год, что превышает поступления из природных источников более чем в сто раз. Лидерами по выбросам являются США и Китай.

Каждая страна самостоятельно устанавливает плановое сокращение выбросов в зависимости от количества выбросов, экономической ситуации и прочих факторов. Например, страны Европейского союза взяли обязательство сократить выбросы на 8 %, в Японии выбросы должны сократиться на 6 %. Россия также имеет огромный

потенциал сокращения выбросов парниковых газов, ее доля выбросов от мирового составляет 17 %.

В этой связи разрабатываются методы связывания и удаления CO_2 из атмосферы, которые преобладают над поиском решений по сокращению выбросов. Данный процесс, как было показано во введении, носит название «секвестирования» CO_2 в атмосфере.

1.3. К вопросу сокращения выбросов углекислого газа в РФ

По данным Голландского агентства по экологической оценке [3], валовой мировой выброс углекислого газа в 2013 году составил 35,3 млрд. т, а лидирующие позиции принадлежат таким странам, как Китай, США, ЕС, Индия и Россия.

Динамика выбросов лидирующих стран за 2003-2013 гг представлена на рисунке 1.5.

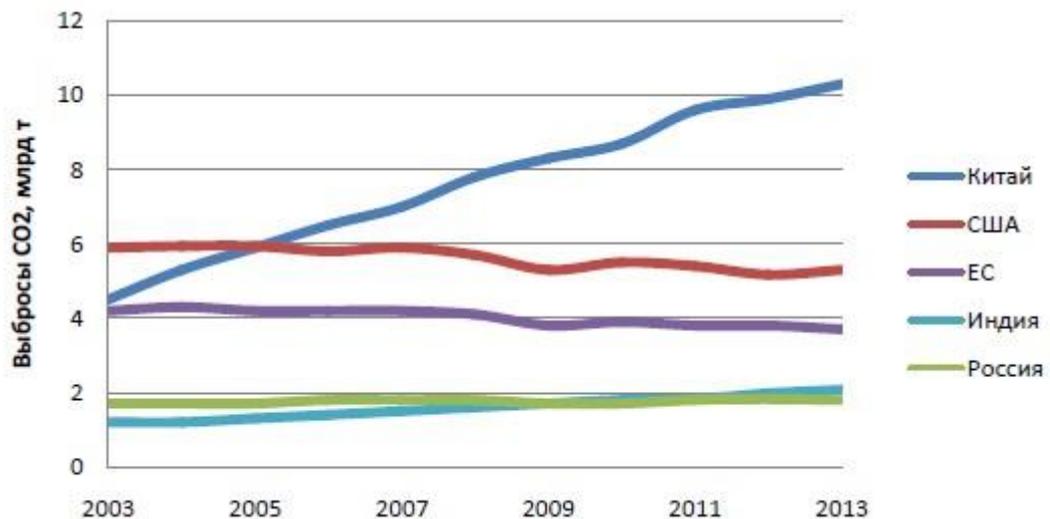


Рисунок 1.5 – Динамика выбросов лидирующих стран за 2003-2013 гг

Как было сказано ранее, Россия имеет огромный потенциал привлечения инвестиций в энергосберегающие проекты по сокращению и улавливанию выбросов углекислого газа. Наибольшие резервы в этом плане имеются в

Уральской федеральном округе, где сосредоточены энергоемкие предприятия всех отраслей промышленности, выбросы углекислого газа максимальны. Лидером по выбросам углекислого газа выступает Свердловская область, далее Тюменская и Челябинская области. Потенциал сокращения выбросов в Уральском федеральном округе приведен на рисунке 1.6.

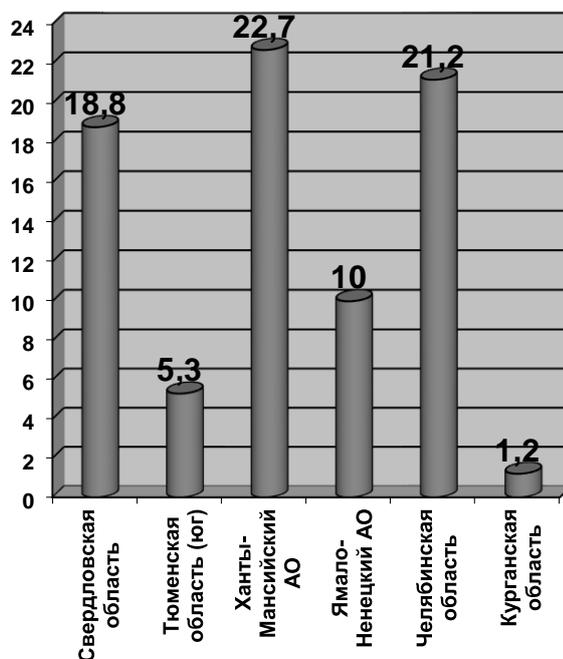


Рисунок 1.6 – Возможное сокращение выбросов CO₂ на территории Уральского федерального округа в млн. тонн [4]

На сегодняшний день, улавливание CO₂ может осуществляться от пяти типов:

- источников – электростанций, ТЭЦ, цементных заводов, нефте - и газоперерабатывающих;
- заводов и предприятий черной металлургии.

При этом если снижение выбросов углеводородов в атмосферу всегда экономически целесообразно, то снижение эмиссии диоксида углерода влечет за собой огромные капитальные затраты. Стоит отметить, что снижение эмиссии газов, дающих парниковый эффект, даже на 5 % является технически сложной и не всегда экономически оправданной задачей. Кроме того, оценить действительный эффект от снижения выбросов возможно только в долгосрочной перспективе.

Поэтому кроме разработки технологий по улавливанию диоксида углерода усилия мирового сообщества должны быть направлены на увеличение энергоэффективности производства, снижение удельной энергоемкости производства, а также снижение удельного расхода топлива на единицу продукции. Так, в качестве современного решения является ввод мощностей на базе парогазовых установок с газификацией угля. По сравнению с угольными электростанциями, такие установки выбрасывают в два раза меньше диоксида углерода и вредных веществ на единицу производимой энергии.

1.4. Оценка использования налога на выбросы CO₂ в РФ

Одной из наиболее успешных политических мер по повышению привлекательности проектов секвестрации CO₂ является углеродный налог (или налог на выбросы CO₂), существующий в таких странах, как Дания, Норвегия, Швейцария, округ Британская Колумбия (Канада), Австралия и пр.

Налог на CO₂ относится к налогам, вводимым для корректировки воздействия отрицательных внешних эффектов, которые поднимают предельные частные затраты до уровня общественных. Существует две различные методики, в соответствии с которыми рассчитывается сумма налога: в зависимости от объемов выбросов CO₂ и в зависимости от содержания углерода в сжигаемом топливе и целей его использования. В первом случае налог принято называть налогом на выбросы, во втором – углеродным налогом, однако их основная разница заключается именно в способе расчета, а не в экономическом смысле, поэтому далее по тексту оба этих налога будут именоваться термином «налог на выбросы CO₂».

Суть государственного механизма регулирования заключается в том, что налог на CO₂ обязывает компании выплачивать штраф за каждую единицу вредных выбросов от сжигаемого топлива. При этом государство сделает промышленные выбросы CO₂ настолько дорогими, чтобы предприятиям было выгоднее улавливать и

секвестрировать CO₂, чем платить налоги/штрафы за выбросы на текущем уровне. Кроме того, предполагают включение дополнительных платежей в себестоимость, что приведет к росту цен на тепло- и электроэнергию.

На сегодняшний день налог в разных своих формах применяется в 15 странах. В таблице 1.3 представлен обзор существующих в различных странах налогов на CO₂, их ставок и особенностей их расчета.

Таблица 1.3

Действующие налоги на CO₂ по состоянию на декабрь 2014 г [5]

№ п/п	Страна/регион	Год введения налога	Ставка налога	Примечания
1	Британская Колумбия	2008	30 канадских долларов за тонну CO ₂ эквивалента	Налог применим к операциям покупки и использования углеводородного топлива на территории провинции. Не оказывает влияния на доходы населения, т.к. все средства, поступающие в виде налога на CO ₂ , возмещаются налогоплательщикам за счет соответствующего сокращения остальных налоговых выплат.
2	Коста Рика	1997	3,5% от рыночной цены на углеводородное топливо	В 1997 г Коста Рика ввела налог на выбросы CO ₂ , составляющий 3,5 % от рыночной цены на углеводороды. Полученные доходы направляются в экологический фонд, который используется для того, чтобы стимулировать инвестиции в устойчивое развитие промышленности и охрану лесов.

3	Дания	1992	31 USD/ тонну CO ₂ эквивалента	Налог на CO ₂ в Дании покрывает практически все потребление углеводородного топлива
				(природного газа, нефти и угля) за исключением тех секторов, которые участвуют в системе торговли квотами (EU ETS), энергоемких производств, экспорта продукции, нефте- и газопереработки и транспортного сектора. Сырье, используемое для производства электроэнергии, также не является предметом налогообложения, но вместо этого к нему применим налог на производство электроэнергии.
4	Финляндия	1990	35 €/ тонну CO ₂ эквивалента	Изначально в Финляндии налог исчислялся только исходя из содержания углерода в сжигаемом топливе, но со временем он был модифицирован и теперь представляет собой комбинацию налога на CO ₂ и энергетического налога. Покрывает производство тепла и электроэнергии, а также транспортный сектор.

5	Франция	2014	27 €/ тонну CO ₂ эквивалента	В декабре 2013 г. французский парламент одобрил проект о введении налога на потребление углеродосодержащей продукции в отраслях, не задействованных в EU ETS. Налог был введен в апреле 2014 г на использование природного газа, тяжелой нефти и угля, ставки составят 14,5 €/ тонну CO ₂ в 2015 г и 22 €/ тонну в 2016 г. Начиная с 2015 г предполагается обложение налогом бензина и печного
---	---------	------	--	---

				бытового топлива (ПБТ).
6	Исландия	2010	10 USD/ тонну CO ₂ эквивалента	Все импортеры жидкого топлива (сжиженного природного газа, бензина, авиа- и дизельного топлива, ПБТ) обязаны выплачивать налог на CO ₂ вне зависимости от того, идут ли импортируемые углеродоемкие товары на продажу или приобретаются для личного потребления. Налог выплачивается в казну, ставка составляет 75 % от цены CO ₂ на углеродном рынке.

7	Ирландия	2010	20 €/ тонну CO ₂ - эквивалента	Налог покрывает отрасли экономики, не входящие в EU ETS, кроме сельского хозяйства. К видам топлива, облагаемым налогом, относятся: бензин, мазут, автомобильное дизельное топливо, керосин, сжиженный нефтяной газ, ПБТ, природный газ, уголь и торф, а также авиатопливо.
8	Япония	2012	2 USD/ тонну CO ₂ - эквивалента	Налог на борьбу с глобальным потеплением в Японии покрывает всякое использование традиционного топлива, такого как нефть, природный газ и уголь, и рассчитывается исходя из соответствующих выбросов CO ₂ . Налоговая ставка установлена таким образом, чтобы, вне зависимости от используемого топлива, за каждую тонну выбросов налогоплательщик платил 2 USD.

9	Мексика	2012	10-15 мексиканских долларов/тонну CO ₂ эквивалента в зависимости от типа топлива	<p>В Мексике налогом на CO₂ облагается продажа и импорт углеродного топлива. Он представляет собой не налог на полную углеродную составляющую топлива, а скорее налог на дополнительные выбросы CO₂, которые будут иметь место при использовании конкретного топлива по сравнению со сжиганием природного газа. Использование природного газа налогом не облагается. Налоговая ставка имеет верхней границей 3 % от рыночной цены топлива.</p> <p>Компании - налогоплательщики имеют права выплачивать налог либо денежными средствами, либо кредитам по проектам МЧР, реализуемым в Мексике.</p>
10	Норвегия	1991	4-69 USD/ тонну CO ₂ - эквивалента в зависимости от типа топлива и отрасли	<p>Около 55 % эмиссии CO₂ в Норвегии эффективно учитываются в системе налогообложения страны. Выбросы CO₂, не покрываемые налогом, включены в норвежскую систему торговли квотами, которая в 2008 году была успешно интегрирована в состав EU ETS.</p>

11	Португалия	2014	5 €/ тонну CO ₂ -эквивалента	Налог на CO ₂ в Португалии находится на уровне 5 €/ тонну CO ₂ и входит в состав более широкого перечня экологических реформ, внедренных в 2015 г. Налог применим к отраслям экономики, не включенным в EU ETS, и покрывает
----	------------	------	---	---

				примерно 26 % выбросов страны.
12	ЮАР	2016	120 рэнд/ тонну CO ₂ эквивалента Предполагается рост налоговой ставки на 10 % в год до конца 2019 г.	В мае 2013 г правительство ЮАР вынесло на рассмотрение законопроект о введении налога на CO ₂ . Налог будет выплачиваться пропорционально содержанию углерода в сжигаемом топливе и покрывает все прямые выбросы парниковых газов как от сжигания традиционного топлива, так и от не связанных с энергетикой производственных процессов. Ориентировочная дата вступления закона в силу – январь 2016 г.

13	Швеция	1991	168 USD/ тонну CO ₂	В Швеции введение налога на CO ₂ было частью реформирования энергетики страны, при этом основные виды топлива, попавшие под нововведение, включали в себя природный газ, бензин, уголь, легкую и тяжелую нефть, сжиженный нефтяной газ и ПБТ. С годами появлялось все больше налоговых льгот для компаний, участвующих в торговле углеродными квотами. В частности, с 2014 года от уплаты налога освобождаются районные ТЭЦ, участвующие в EU ETS.
14	Швейцария	2008	68 USD/ тонну CO ₂	В Швейцарии налог на CO ₂ учитывает всякое использование традиционного топлива кроме производства электроэнергии. В случае участия в EU ETS компания освобождается от уплаты налога.
15	Великобритания	2013	15,75 USD/ тонну CO ₂	В Великобритании нижняя граница рыночной цены на углерод представляет собой налог на использование традиционного топлива для производства электроэнергии. Налог был введен в апреле 2013 г. и применим к природному и сжиженному нефтяному газу, а также к твердым видам топлива.

Таким образом, можно сделать вывод, что введение налога на CO₂ потребует:

- разработки способов по улавливанию и использованию углекислого газа в экологически значимых проектах;
- стабильная цена на выбросы CO_2 позволит инвесторам планировать свои затраты и принимать обоснованные решения о целесообразности сокращения выбросов.

Выводы по главе 1

1. Состав существующего атмосферного воздуха обеспечивает физикохимические свойства атмосферы и оказывает непосредственное влияние на жизнедеятельность человека в приземном слое атмосферы, где плотность воздуха наибольшая. Доля в воздухе основных природных компонентов является постоянной, где парниковые газы составляют от 0,13...5,04 %: водяной пар – 0,1...5 %; углекислый газ – 0,03...0,04 %.

2. Выбросы парниковых газов, в частности водяного пара и углекислого газа, приводят к неизбежному необратимому изменению климата на планете.

Водяной пар и углекислый газ оказывают наибольшее влияние на тепловой баланс.

3. Россия имеет огромный потенциал привлечения инвестиций в энергосберегающие проекты по сокращению и улавливанию выбросов углекислого газа. Наибольшие резервы в этом плане имеются в Уральской федеральном округе, где сосредоточены энергоемкие предприятия всех отраслей промышленности, и выбросы углекислого газа максимальны.

4. Необходимо разрабатывать способы улавливания и утилизации CO_2 из выбросов в атмосферу.

2. ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫБРОСОВ И МЕТОДЫ ИХ ПОНИЖЕНИЯ

2.1. Оценка выбросов углекислого газа

Углекислый газ и водяной пар при горении топлива количественно можно оценить как составную часть объема: углекислый газ – объем трехатомных газов V_{RO_2} м³/единицу сжигаемого топлива; водяной пар – объем воды $V_{\text{H}_2\text{O}}$ м³/единицу сжигаемого топлива. Кроме того, угарный газ, выделяемый при неполном сгорании топлива, также частично окисляется в атмосфере до диоксида углерода.

Существует уровней оценки выбросов углекислого газа от ТЭЦ и котельных, в зависимости от количества исходных данных. Очевидно, чем больше информации мы знаем о процессах горения топлива, составе топлива и количественных характеристиках, тем точнее можно оценить выбросы CO_2 [6].

Первый уровень расчета применяется, когда задана марка топлива и его расход. При расчете оперируют данными удельных выбросов, полученными экспериментальным путем [6].

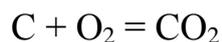
Второй уровень предполагает, что известны удельные величины выбросов для конкретного района строительства ТЭЦ, тип источника, вид и расход топлива. Удельные величины выбросов могут быть получены расчетным путем на основании таких данных, как содержание углерода в топливе, способ сжигания, потери от неполного сгорания топлива и т.д. Как правило, полученные величины на предприятиях сравниваются с нормативными, при этом стремятся, чтобы невязка составляла не более 5 %.

Наибольшей точности расчета можно достичь на третьем уровне, когда известен состав, марка топлива, его расход, технология сжигания, условия эксплуатации; технологии контроля за процессами сжигания; качество технического обслуживания; возраст оборудования, используемого для сжигания топлива [7]. Все это учитывается путем разбивки всей процедуры потребления топлива на

однообразные по режиму работы и типу топлива участки и использования для каждого из них своих удельных коэффициентов выбросов [7].

Однако, стоит отметить, что выбросы, конкретно CO_2 , мало зависят от технологии сжигания топлива.

Расчет выбросов углекислого газа (CO_2) для топлива базируется на уравнении окисления углерода [7]:



или в молярных массах, г/моль:

$$12 + 2 \cdot 16 = 12 + 16 \cdot 2 = 44$$

Таким образом, при окислении одной моли углерода образуется одна моль диоксида углерода, т.е. на каждую тонну сгораемого углерода приходится $(44/12 = 3,67)$ 3,67 т выбросов CO_2 , или коэффициент (степень) полного окисления углерода $K_{\text{CO}_2} = 3,67 \text{ т CO}_2/\text{т С}$.

2.2. Физико-химические основы горения

2.2.1 Анализ этапов физико-химических процессов горения

Горение представляется человеку основным источником энергии, более 85 % потребляемой энергии в мире имеет своим источником горение, большинство современных технологий основано на использовании горения [8, 9]. Процесс горения газа является химической реакцией, при которой происходит взаимодействия природного газа с кислородом, который содержится в воздухе. При горении газа происходит химическая реакция окисления углеводородов топлива и как результат образуются дымовые газы.

Горение – физико-химический процесс, при котором превращение вещества сопровождается интенсивным выделением энергии и тепломассообменом с окружающей средой. Горением также называется протекание химической реакции в

условиях самоускорения, связанного с накоплением в системе тепла или катализирующих процесс продуктов реакции. В первом случае говорится о тепловом горении, во втором – о цепном горении. Первое возможно только при экзотермических реакциях, из которых наибольшее значение имеют цепные разветвленные реакции. Количественное описание этого явления представляет не только чисто научный интерес, но также имеет большое практическое значение [8, 10].

Процесс горения характеризуется двумя основными особенностями. Во первых, наличием критических условий, т.е. при малом изменении внешних условий (температуры, давления) имеет место переход от стационарного режима протекания реакции с малой скоростью к резко возрастающему, экспоненциально зависящему от времени. Во вторых, способностью процесса к пространственному распространению.

Самоускорение процесса является основным фактором, если скорость реакции при начальной температуре и в отсутствии активных продуктов пренебрежимо мала. При тепловом горении это условие эквивалентно достаточно высокой энергии активации и теплового эффекта ведущей стадии реакции. Переход медленной химической реакции в режиме горения обусловлен нелинейной зависимостью скорости реакции от температуры. Кинетическая модель горения описывающая, реагирование в процессах горения и охлаждение продуктов сгорания 38 химических компонентов по 280 химическим реакциям в зависимости от состава топлива, состава и количества окислителя, условий теплообмена, режимных условий, ввода различных присадок предложена К.А. Плешановым [11], где производится оценка вклада химических реакций в процессы образования и расходования отдельных веществ.

Горение может начаться самопроизвольно в результате самовоспламенения либо быть инициировано зажиганием. К критическим явлениям относятся воспламенение, зажигание и концентрационные пределы распространения пламени. При описании процесса горения важную роль играют процессы передачи тепла и вещества [8, 12].

Современная технология выработки пара (или горячей воды) теплоэнергетическими установками основана на организации взаимодействия топлива и окислителя в реакторных полостях топок с образованием высокотемпературных продуктов сгорания и последующей передачей их тепла пароводяной среде. Стремительно развиваясь, эта технология постоянно требует ответы на возникающие вопросы по организации надежной и эффективной работы топок с рациональным вводом потоков топлива и окислителя через устройства, получивших обобщенное название «горелки» [13, 14, 15]. Улучшения работы топочного и вспомогательного оборудования осуществляется в направлении совершенствования термогазодинамических характеристик факела: рационализации его температурных и скоростных параметров. Серьезное внимание исследованию и улучшению факельных характеристик топочных устройств отечественными и зарубежными специалистами. Обеспечение надежной и безопасной работы топочных устройств связывают с двумя проблемными зонами: активного горения и выходным окном [16, 17].

В настоящее время актуальной становится задача улучшения экологических показателей теплоэнергетических установок, в том числе парогенераторов как наиболее мощных источников выбросов загрязняющих веществ. Общего решения данных проблем в виде некоторой унифицированной конструкции топочного устройства найдено не было, что связано с большим расхождением теплофизических свойств используемых топлив. При этом котлы, использующие в качестве основного топлива газ и мазут, проектируются с прогнозированием их рабочих характеристик с достаточной точностью.

При вводе в топку потоки реагентов нагреваются при взаимодействии с топочной средой, имеющей более высокий уровень энтальпии и температуры. При достижении температурного уровня 600-800 °С начинается активное высокоскоростное разложение исходных компонентов до одно-двухатомного состояния и синтез трехатомных молекул, в основном диоксида углерода и воды.

Синтез сопровождается динамическим торможением одно-двухатомных частиц с потерей их кинетической энергии, которая трансформируется в избыточное теплосодержание образующихся газообразных продуктов. В интегральном виде процесс активного окисления топлива с повышением энтальпии принято называть горением, а участок в топке, где оно происходит – участком (или зоной) активного горения. При размещении горелок на стенах этот участок охватывает высотные отметки ниже и выше соответствующих границ амбразур. В нем выгорает до 85-95 % массы вводимого топливного компонента. Остаток топлива достижения на участке эвакуации продуктов сгорания между зоной активного горения и выходным окном топки. Совокупный участок течения газов от места ввода реагентов в топку до ее выходного окна принято называть факелом.

Помимо основных компонентов в реакторной области факела образуются в очень незначительных количествах кислотные оксиды диоксида серы и диоксида азота, а также углеродные соединения оксида углерода и бенз(а)пирена. Суммарная концентрация первых трех компонентов на котлах даже с самыми неотлаженными режимами не превышает 1-3 грамм на 1 м³ дымовых газов, а бенз(а) пирена в тысячу раз этого значения. Появление диоксида серы и его количество в отводимых газах связано с наличием и количеством серы в исходном топливе, диоксида азота – с присутствием азота в топливе и воздухе, фиксирование в продуктах сгорания повышенной концентрации оксидов углерода и бенз(а)пирена говорит о плохой организации горения [18, 19].

Снижение выхода диоксида азота, оксида углерода, бенз(а)пирена достигается организацией режимов горения в топках. Уменьшения выхода диоксида серы добиваются очисткой газов перед выбросом в атмосферу. Следовательно, снижение загрязняющих веществ можно достигнуть организацией процесса сжигания топлива, обеспечивающего снижение образования выбросов (режимно-технологическими и конструктивными мероприятиями). Режимнотехнологические и конструктивные мероприятия получили широкое распространение в нашей стране ввиду простоты их

реализации и относительно низкой стоимости. Эти мероприятия направлены на снижение максимальной температуры и концентрации кислорода в зоне активного горения [20].

2.2.2 Математические основы теории горения

Хорошо известно, что при сжатии газа повышаются его давление и его температура. Соответственно, при расширении газа температура и давление падают. Если при этом газ не обменивается тепловой энергией с окружающим пространством, включая емкость, в которой газ содержится, то такие процессы сжатия и расширения называются адиабатными (адиабатическими). Широко распространена практика определения величины показателя адиабаты и самого характера зависимости давления и температуры от объема газа в эксперименте не методом прямых, непосредственных измерений, а на основе выводов классической молекулярно-кинетической теории. Это связано с высокой скоростью теплообмена газа внутри топки со стенками самой топки, т. к. адиабатным считается процесс без отвода и подвода к системе тепла. Кроме того, невозможно достаточно точно непосредственного измерить температуру ввиду длительного для этой цели времени отклика датчика температуры.

Математическая теория горения имеет дело с комбинацией уравнений химической кинетики, с одной стороны, теплопроводности и диффузии – с другой. Скорость реакции всегда зависит от температуры существенно нелинейным образом. Эта нелинейность является важнейшей особенностью явлений горения [4].

Исходным уравнением в теории горения является нестационарное уравнение теплопроводности в среде с непрерывно распределенными источниками тепла:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum C_i H_i \right) = \text{div} q \quad (2.1)$$

где q – тепловой поток; q' –
плотность источников тепла;

H_i, C_i – теплосодержания и концентрации компонентов смеси.

Это квазилинейное уравнение: искомая функция входит в него нелинейно, но ее производные – линейно.

Для бинарной смеси:

$$q = -\lambda \operatorname{grad} T - D_{кт} \frac{\rho_2}{\rho_1 \rho_2} \operatorname{grad} p_1 - j_1 (H_1 - H_2)$$

где $D_{кт}$ – коэффициент термодиффузии; p_1 и p_2 –
парциальные давления компонентов смеси.

$$q = -\lambda \operatorname{grad} T - \sum_i j_i H_i$$

термодиффузией пренебречь, то:

$$q = -\lambda \operatorname{grad} T - \sum_i j_i H_i$$

где j_i – потоки веществ. В дальнейшем будем пользоваться более простой записью:

$$q = -\lambda \operatorname{grad} T - c_p V T$$

где c_p – средняя теплоемкость смеси при постоянном давлении, которая полагается постоянной. По определению c_p :

$$c_p = \frac{\rho \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T - c_p V T)}{\rho \operatorname{div} T}$$

В этом случае из (2.1) получается основное уравнение теории горения:

$$c_p \rho \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T - c_p V T) = \rho q' \quad (2.2)$$

скорость газа.

Рассматриваются два случая: воспламенение и стационарное горение.

В первом случае $V = 0$ и уравнение (2.2) имеет вид:

$$c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q_{ze}$$

Во втором случае в системе координат, связанной с фронтом пламени, уравнение для одномерного распространения пламени принимает вид

$$-w \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} + Q_{ze}$$

где w – скорость пламени (скорость газа в системе координат, связанной с пламенем). То же уравнение можно получить в системе отсчёта, в которой газ покоится ($V = 0$), если искать решение, в котором все величины зависят от $\xi = x + wt$.

При $\lambda = \text{const}$:

$$-w \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} + Q_{ze}$$

Введем $T_m - T_0 = \frac{Q_0}{c_p}$

где T_m – максимальная температура пламени;

Q_0 – тепловой эффект реакции;

C_0 – начальная концентрация недостающего компонента смеси.

Время реакции τ_r , как функция T определяется следующим образом:

$$\tau_r = \frac{C_0}{k} e^{-\frac{E}{RT}}$$

где τ_r – это время, за которое выгорело бы все количество недостающего компонента смеси, если бы скорость реакции не менялась по причине выгорания.

Тогда

$$a \frac{d^2T}{dx^2} - w \frac{dT}{dx} = T_m - T_0 = 0$$

Решение этого уравнения и составляет содержание математической теории горения.

2.3. Сравнение методов снижения выбросов вредных веществ

Одновременно снижение выбросов основных вредных продуктов в рамках одного метода или в рамках одной технологической стадии организовать практически не возможно, поскольку реализация одного метода не обеспечивает снижение содержания конкретного токсичного вещества до уровня существующих нормативов удельных выбросов.

Выбросы оксидов азота и бенз(а)пирена в зависимости от технологии сгорания топлива в котле представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Выбросы оксидов азота и бенз(а)пирена в зависимости от технологии сгорания топлива в котле

Фактор процесса, способ сжигания топлива	Выбросы оксидов азота (NO_x)	Выбросы бенз(а)пирена (БП)
Влияние коэффициента избытка воздуха α	$\alpha < \alpha_{\text{кт}}$ увеличиваются с ростом α	$\alpha < \alpha_{\text{кт}}$ уменьшаются с ростом α
Ввод газов рециркуляции, доля рециркуляции r	$r = 5\% < r < r = 20\%$ с ростом r выход NO_x уменьшается	1% газов рециркуляции приводит к росту БП на 1-20%
Впрыскивание воды и пара W в зону активного горения, водомазутных эмульсий $W=7\%$	NO_x снижается на 10-20% при $W=7\%$	БП снижается в 2,5 раза при $W=7\%$, $\alpha=1,08-1,10$
Двухступенчатое сжигание (ДСС)	1. Выбросы NO_x при ДСС по горизонтали снижаются на 40-70%; 2. Выбросы NO_x при ДСС по вертикали снижаются на 40-60%; 3. При подаче 15% встречного потока воздуха	2. Выбросы БП при ДСС по вертикали увеличиваются в 3-3,5 раза; 3. При подаче 15% встречного потока воздуха выбросы БП снижаются в 2,3 раза.

	выбросы NO _x снижаются на 20-40%.	
--	--	--

В таблице 2.1 отражено влияние всех рассмотренных факторов и мероприятий на выбросы оксидов азота и бенз(а)пирена в зависимости от технологии сгорания топлива в котле. Наибольшим эффектом обладает двухступенчатое сжигание.

Предложенный алгоритм [22] выбора внутритопочных мероприятий для подавления оксида азота позволяет рекомендовать комплекс необходимых мероприятий.

Алгоритм выбора внутритопочных мероприятий для подавления оксида азота представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Алгоритм выбора внутритопочных мероприятий для подавления оксида азота

Газомазутные котлы						
$q_{ЗАГ} > 1,3 \text{ МВт/м}^2$		$q_{ЗАГ} < 0,8 \text{ МВт/м}^2$		$0,8 \text{ МВт/м}^2 < q_{ЗАГ} < 1,3 \text{ МВт/м}^2$		$t_{ЗАГ} > 0,9 \text{ с}$
Полуоткрытая топка	Открытая топка		Рециркуляция газов в горелки	$Z_{яр} = 2$	$Z_{яр} > 3$	$Z_{яр} = 2$ $Z_{яр} > 3$
Устранение пережима	$Z_{яр} = 1$	$Z_{яр} > 2$	Усовершенствованные горелки	Ступенчатое сжигание		Рециркуляция газов в горелку
Рециркуляция газов в горелку	Рециркуляция газов в горелку			Рециркуляция газов в горелку		Усовершенствованные горелки

Двухсветный экран	Двухсветный экран		Усовершенствованные горелки		Отключение яруса горелок
Усовершенствованные горелки	Усовершенствованные горелки			Отключение яруса горелок	
	Тангенциальная схема сжигания	Ступенчатое сжигание			

Для оценки влияния режимных параметров на процесс одновременного образования оксидов азота и бенз(а)пирена предложена установленная зависимость (рисунок 2.1), где концентрации оксидов азота и бенз(а)пирена варьируются одновременно с разнонаправленными разбросами.

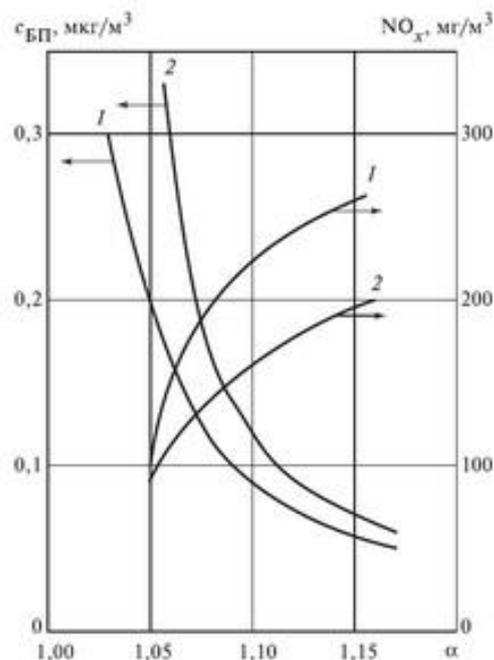


Рисунок 2.1 – Содержание бенз(а)пирена и оксидов азота в продуктах сгорания в зависимости от коэффициента избытка воздуха: 1 – без рециркуляции дымовых газов; 2 – с рециркуляцией дымовых газов [23]

Точки пересечения кривых по данным режимам указывают на соблюдение необходимого значения коэффициента избытка воздуха. В случаях, когда рециркуляция дымовых газов эффективна для подавления оксидов азота, она вызывает наибольшее увеличение образования бенз(а)пирена. В частности, подача 1 % газов рециркуляции увеличивает содержания бенз(а)пирена в продуктах сгорания: при вводе газов над подом топки в среднем на 1 %, через кольцевые каналы горелок – на 2,5 %; в смеси с дутьевым воздухом – на 20 %. Фактическое содержание бенз(а)пирена в уходящих газах для газомазутных котлов при работе на природном газе составляет 0,2 мкг/м³.

2.4. Способы улавливания диоксида углерода

Теплоэнергетические установки являются объектами с повышенным выбросом углекислого газа. В связи с этим во многих странах разрабатываются следующие методы снижения выбросов диоксида углерода на электростанциях:

- увеличение КПД ТЭС;
- применение систем Carbon capture and storage (CCS) – систем улавливания и хранения углекислого газа;
- развитие атомной энергетики, гидроэнергетики, а также нетрадиционных и возобновляемых источников энергии.

Цель улавливания заключается в создании концентрированного потока диоксида углерода высокого давления, который можно легко улавливать и транспортировать к месту хранения. Рассмотрим способы улавливания CO₂ для угольных и газовых электростанций парниковых газов.

Улавливание после сжигания. Системы улавливания после сжигания отделяют CO₂ от дымовых газов, образующихся в результате сжигания топлива. В этих системах обычно используется аминовые скрубберы с холодным раствором моноэтаноламина (МЭА), вступающим в реакцию с CO₂ в дымовом газе и

образующим с ним устойчивые связи. Затем под воздействием тепла эти связи разрушаются, и концентрированный поток CO_2 сжимается для последующей транспортировки в резервуар.

Как правило, данная технология химической абсорбции применяется при небольших концентрациях CO_2 в дымовом газе – до 15 %. Она хорошо изучена, однако ее главными недостатками являются большие затраты ресурсов и значительные энергетические потери на стадии улавливания. Технология применяется в энергоустановках, работающих на угольной пыли (УП), и на электростанциях с комбинированным циклом природного газа (КЦПГ) [24].

Утилизации углекислого газа по методу «Post-combustion» представлена на рисунке 2.2.

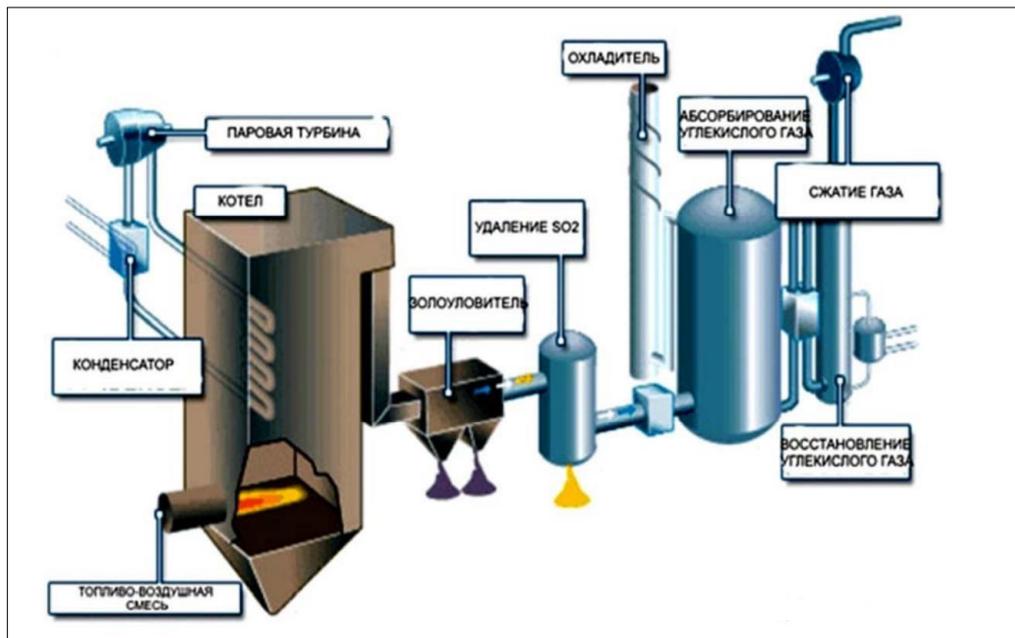


Рисунок 2.2 – Утилизации углекислого газа по методу «Post-combustion»

Технология «pre-combustion» (до сжигания) заключается в газификации угля. Этот процесс заключается в нагреве угля до температур, при которых он разделяется на синтетический газ и твердый остаток. Образовавшийся газ проходит стадии очистки и входящий в его состав CO вступает в реакцию с образованием H_2 и CO_2 .

Углекислый газ удаляется при этом при помощи абсорбционного метода в абсорбционной колонне, а водород дожигается в газовой турбине. На следующем этапе происходит восстановление и сжатие CO_2 .

Технология «Post-combustion» предполагает сжигание топливо-воздушной смеси в котельном агрегате, золоудаление и очистку от диоксида серы и удаление CO_2 абсорбционным методом, после чего происходит его сжатие, транспортировка и захоронение. При захоронении на глубине от 800 м невозможен переход из жидкой фазы в газообразное состояние. В качестве хранилища CO_2 используют пористые породы (известняк), над которыми расположены плотные породы, образующие герметичный колпак. При данной технологии в атмосферу выбрасываются окислы азота.

Улавливание до сжигания. В данных системах улавливания еще до сжигания осуществляется переработка первичного топлива в так называемый «синтетический газ», состоящий главным образом из CO , H_2 и H_2O . Далее газ очищается от вредных примесей и во вторичном («смещенном») реакторе превращается в смесь CO_2 и H_2 , после чего газовые потоки разделяются: CO_2 транспортируется до резервуара, а водород сжигается для получения чистой электроэнергии. Единственным продуктом горения в энергосистеме является водяной пар [24].

В отличие от улавливания после сжигания, здесь разделение газовых потоков основывается не на химической, а на физической абсорбции, в ходе которой образуются достаточно слабые связи – CO_2 связывается с растворителем (Rectisol™, Selexol™) при высоких давлениях и высвобождается, когда давление понижается. В связи с тем, что при физической абсорбции количество затрачиваемой энергии обратно пропорционально содержанию CO_2 , ее применение эффективно при высоких концентрациях (более 15 %).

Хотя первоначальные этапы преобразования топлива являются более сложными и дорогостоящими по сравнению с системами, действующими после сжигания, образующиеся при помощи смещенного реактора высокие концентрации

CO₂ (обычно 15-60 % по объему на сухой основе) и высокое давление, весьма характерные для этих применений, создают более благоприятные условия для сепарации CO₂. Экономический эффект также достигается за счет того, что требуется обрабатывать в 200-300 раз меньший объемы газа, чем в случае с улавливанием после сжигания.

Улавливание до сжигания может использоваться в энергоустановках, в которых применяется технология комбинированного цикла комплексной газификации (КЦКГ).

Утилизации углекислого газа по методу «Pre-combustion» представлена на рисунке 2.3.

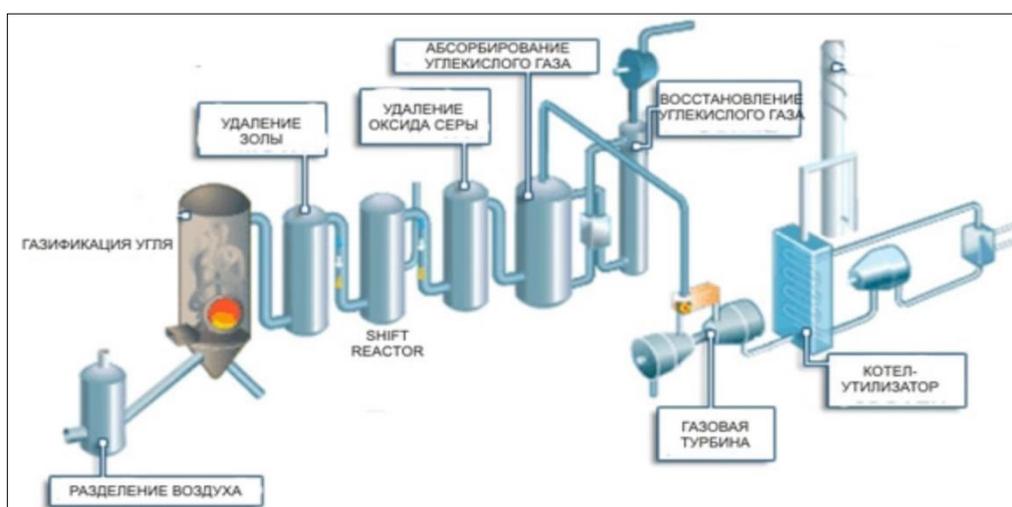


Рисунок 2.3 – Утилизации углекислого газа по методу «Pre-combustion»

Технология «pre-combustion» (до сжигания) заключается в газификации угля. Этот процесс заключается в нагреве угля до температур, при которых он разделяется на синтетический газ и твердый остаток. Образовавшийся газ проходит стадии очистки и входящий в его состав CO вступает в реакцию с образованием H₂ и CO₂. Углекислый газ удаляется при этом при помощи абсорбционного метода в абсорбционной колонне, а водород дожигается в газовой турбине. На следующем этапе происходит восстановление и сжатие CO₂.

Сжигание в кислороде. Данные системы вместо воздуха используют для сжигания первичного топлива кислород, получая при этом дымовой газ, состоящий почти исключительно из CO_2 (около 80 % по объему) и водяного пара. Затем водяной пар удаляется посредством охлаждения и компрессии газового потока.

Сжигание топлива в кислороде требует сепарации O_2 из воздуха в начале технологической цепочки, а перед отправкой CO_2 на хранение может также потребоваться дополнительная обработка дымового газа для удаления примесей и несжиженных газов (например, азота).

Существует определенный опыт использования данной технологии в промышленности (в частности, в стекольной) [24, 25], однако в качестве метода улавливания CO_2 системы сжигания с обогащением топлива кислородом изучены несколько хуже.

Одним из главных минусов технологии является ее плохая совместимость с традиционным технологическим циклом электростанций – если само по себе сжигание топлива в кислороде может оказаться весьма выгодным за счет экономии на дополнительных установках очистки дымовых газов, то переоборудование уже имеющихся электростанций для использования новой технологии будет в разы дороже, чем применение аминовых скрубберов и удаления CO_2 уже после сжигания топлива.

Утилизации углекислого газа «Oxyfuel capture» представлена на рисунке 2.4.

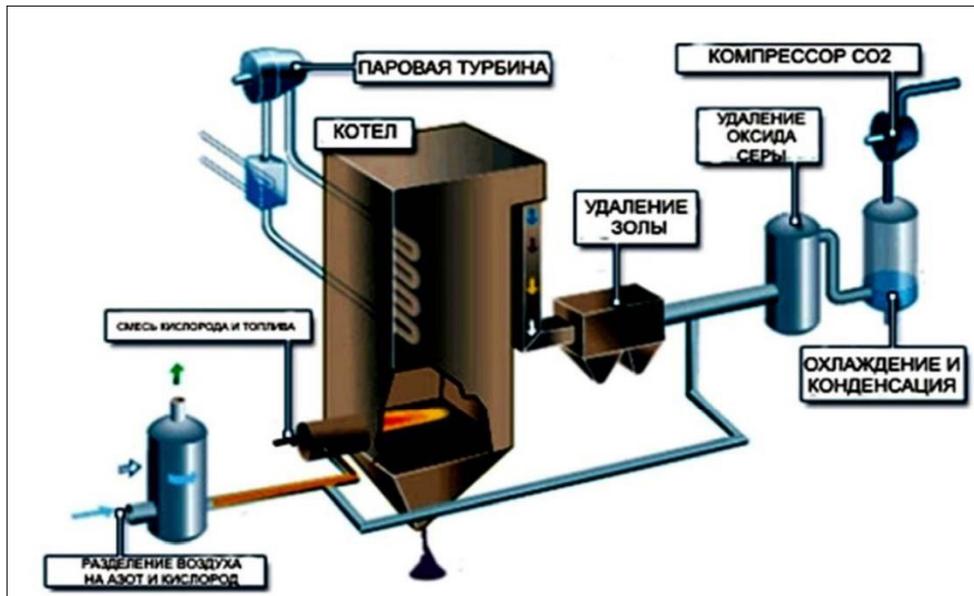


Рисунок 2.4 – Утилизации углекислого газа по методу «Oxy-fuel capture»

Схематично описанные технологии улавливания CO₂ изображены на рисунке 2.5.

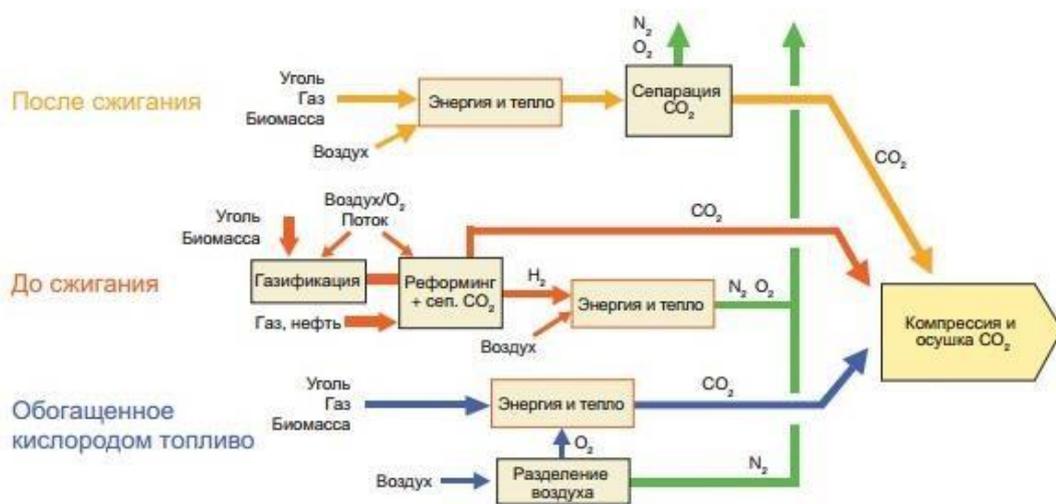


Рисунок 2.5 – Принципиальная схема основных технологий улавливания CO₂

[26]

Вторая концепция основывается на технологии сжигания топлива в кислороде и предполагает организацию химических циклов (chemical looping combustion, CLC). В ходе данного процесса соединения кальция или металлов используются для переноса кислорода и тепла между двумя последовательными реакционными контурами.

Двухступенчатая реакция происходит следующим образом (на примере Ni):

$2Ni + O_2 \rightarrow 2NiO$ (экзотермическая реакция, выделяется тепловая энергия)

$C + 2NiO \rightarrow CO_2 + 2Ni$ (эндотермическая реакция, поглощается тепловая энергия)

Если сложить вместе две эти реакции, видно, что металл в данном случае не расходуется, а только циркулирует между двумя контурами, перенося молекулы кислорода и выступая катализатором реакции. С точки зрения баланса массы и энергии, две реакции сводятся к одной: $C + O_2 \rightarrow CO_2$, однако за счет правильно подобранного катализатора сжигание топлива может происходить при гораздо более низких температурах, чем обычно, а за счет использования чистого кислорода, а не воздуха, дымовые газы представляют собой практически чистый поток CO_2 и, что главное, не содержит окислов азота NO_x .

Кратко итоги по преимуществам и недостаткам описанных выше технологий улавливания CO_2 приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Сравнительный анализ технологий улавливания диоксидов углерода

Технология улавливания диоксидов углерода	Преимущества	Недостатки
После сжигания	совместима с существующим и энергосистемами; требует минимальных затрат времени для установки.	снижает эффективность работы энергоустановок (до 30%); образует большое количество отходов; требует большого расхода воды и материалов; занимает много места.

До сжигания	обрабатывает в 200-300 меньшие объемы газа, экономя на электроэнергии, воде и материалах; сопряжена с меньшим образованием отходов и с меньшими выбросами.	требует кардинального изменения технологического процесса; снижает эффективность работы энергоустановок (до 20%); сопряжена с высокими затратами ввиду своей новизны.
Сжигание в кислороде	создает отдельный поток чистого диоксида углерода; сопряжена с минимальными выбросами; требует минимального расхода материалов.	требует кардинального изменения технологического процесса; снижает эффективность работы энергоустановок (до 25%); сопряжена с высокими затратами ввиду своей новизны.

На сегодняшний день большая часть технологий секвестрации CO₂ находится на стадии демонстрационных проектов и пока не готова к полноценному коммерческому использованию. В таких странах, как Россия, где пока не реализуются даже пилотные проекты, нет непосредственной возможности убедиться в действенности и безопасности предлагаемых нововведений. Для установления способа улавливания необходимо определиться с выбором источника выбросов и рассчитать параметры выброса: объем дымовых газов, его температура, компонентный состав, скорость выхода из топки. Получение значений данных показателей позволит рекомендовать конкретный способ улавливания. Нахождение требуемых значений возможно при использовании нормативно-технической документации, установленной законодательством РФ.

1. В исследовательской работе выполнен анализ механизмов образования макрокомпонентов и вредных веществ при сжигании углеводородного топлива в котлоагрегатах.

2. Наиболее перспективным решением проблемы улавливания диоксидов углерода в дымовых газах для защиты окружающей среды считается поиск оптимального способа.

3. Оценка состояния дел по выбросам котлоагрегатов показала на отсутствие утвержденных расчетных методик по улавливанию диоксидов углерода в дымовых газах.

4. Получение значений показателей дымовых газов позволит рекомендовать конкретный способ улавливания.

3. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ ВЫБРОСА КОТЛОАГРЕГАТА

3.1. Методика для расчета выбросов оксидов азота

Настоящие Методические указания могут использоваться для расчета выбросов оксидов азота при проектировании новых и реконструкции действующих котлов паропроизводительностью от 75 т/ч и водогрейных котлов мощностью от 58 МВт (50 Гкал/ч) и выше, сжигающих твердое, жидкое и газообразное топливо в факельных горелочных устройствах. Данные Методические указания могут также применяться в научно-исследовательских целях.

Сжигание топлива на тепловых электростанциях и в котельных приводит к выбросу в атмосферу продуктов сгорания органического топлива, содержащих: диоксид углерода, оксид углерода, диоксид серы, бенз(а)пирен и оксиды азота NO_x (главным образом монооксид NO и в меньшей степени диоксид NO_2).

Количество образующихся оксидов азота зависит от характеристик топлива, режимных и конструктивных параметров топочной камеры. Поэтому на стадии проектирования или реконструкции котлов необходимо провести расчет ожидаемых

выбросов оксидов азота и предусмотреть меры по снижению их до величин, не превышающих нормативы удельных выбросов NO_x в атмосферу, приведенных в ГОСТ Р 50831-95 «Установки котельные. Тепломеханическое оборудование. Общие технические требования».

В уходящих газах паровых и водогрейных котлов монооксид азота NO составляет 95-99 % общего выброса NO_x , в то время как содержание более токсичного диоксида азота NO_2 не превышает 1-5 %. После выброса дымовых газов в атмосферу под воздействием природных факторов большая часть NO конвертирует в NO_2 . Поэтому расчет массовых концентраций и выбросов оксидов азота NO_x ведется в пересчете на NO_2 .

В связи с установленными отдельными ПДК в атмосферном воздухе на монооксид NO и диоксид азота NO_2 и с учетом трансформации оксидов азота в атмосфере при расчете загазованности и нормировании выбросов ТЭС суммарные массовые выбросы оксидов азота разделяются на составляющие (с учетом различия в молярной массе этих веществ):

$$M_{\text{NO}_2} = 0,8 \cdot M_{\text{NO}_x} \quad (3.1)$$

$$M_{\text{NO}} = (1 - 0,8) \cdot M_{\text{NO}_x} \cdot \frac{\mu_{\text{NO}}}{\mu_{\text{NO}_2}} = 0,13 \cdot M_{\text{NO}_x}$$

(3.2) M_{NO} и M_{NO_2} - молярные массы NO и NO_2

где , равные 30 и 46 соответственно; 0,8 - коэффициент трансформации оксида азота в диоксид.

Значения V_{B}^0 , $V_{\text{Г}}^0$, $V_{\text{H}_2\text{O}}^0$ принимаются по справочным данным или рассчитываются по химическому составу сжигаемого топлива с учетом α (расчетный или опытный коэффициент избытка воздуха в сечении отбора газовой пробы). V_{B}^0 , $V_{\text{Г}}^0$ - теоретические объемы соответственно воздуха и влажных газов; $V_{\text{сг}}^0 = V_{\text{Г}}^0 - V_{\text{H}_2\text{O}}^0$ - теоретический объем сухих газов.

для газообразного топлива ($\text{м}^3/\text{м}^3$)³

$$V^0 = 0,0476[0,5CO + 0,5H_2 + 1,5H_2S + \sum (m + \frac{n}{4})C_mH_n - O_2] \quad (3.3)$$

$$V_{H_2O}^0 = 0,01[H_2S + H_2 + \sum \frac{n}{2}C_mH_n + 0,124d_{г.т}] + 0,016V^0 \quad (3.4)$$

$$V_r^0 = 0,01[CO_2 + CO + H_2S + \sum mC_mH_n] + 0,79V^0 + \frac{N_2}{100} + V_{H_2O}^0$$

CO, CO₂, H₂, H₂S, C_mH_n, N₂, O₂ – соответственно содержание оксида
(3.5)

где

углерода, диоксида углерода, водорода, сероводорода, углеводородов, азота и кислорода в исходном топливе, % по объему; m и n – число атомов углерода и водорода, соответственно; d_{г.т} – влагосодержание газообразного топлива, г/м³.

Химический состав топлива принимается по паспортным данным или из справочной литературы.

Настоящие Методические указания позволяют рассчитывать концентрации оксидов азота при различных способах сжигания газа и мазута в котлах в следующих диапазонах изменения основных режимных параметров:

- нагрузка котла, $D/D_{ном} - 0,5-1,0$;
- коэффициент избытка воздуха в зоне активного горения (ЗАГ) $\alpha_{ЗАГ} - 0,7-1,4$;
- доля газов рециркуляции, подаваемых в ЗАГ, $R - 0-0,35$;
- доля влаги, вносимой в ЗАГ, $\xi - 0-0,35$;
- доля воздуха, вводимого во вторую ступень горения при ступенчатом сжигании, $\delta - 0-0,33$.

3.2. Расчет парниковых газов от энергетической деятельности предприятий (сжигание топлива)

В данном параграфе приводится анализ методики расчета выбросов парниковых газов от энергетической деятельности, связанной со сжиганием топлива. При проведении инвентаризации выбросов парниковых газов от сжигания топлива с целью производства энергии (тепла и электричества) и для собственных нужд предприятия оцениваются выбросы газов с прямым парниковым эффектом – двуокиси углерода (CO_2), метана (CH_4) и закиси азота (N_2O).

В процессе сжигания топлива большая часть углерода выбрасывается непосредственно в виде CO_2 . Другие газы (CH_4 и N_2O) также оцениваются. Весь высвободившийся углерод рассматривается в качестве выбросов CO_2 . Неокислившийся углерод, остающийся в виде твердых частиц, сажи или золы, исключается из общих показателей выбросов парниковых газов путем умножения на коэффициент окисления углерода в топливе (который показывает долю сгоревшего углерода).

Выбросы двуокиси углерода при стационарном сжигании топлива являются результатом высвобождения углерода из топлива в ходе его сгорания и зависят от содержания углерода в топливе. Содержание углерода в топливе является физикохимической характеристикой, присущей каждому конкретному виду топлива и не зависит от процесса или условий сжигания топлива.

Для расчетов используются следующие физические единицы измерения массы или объема топлива: для твердого и жидкого топлива – тонны, для газообразного топлива – тысячи кубических метров. Для перевода физических единиц в общие энергетические единицы – джоули (Дж), мегаджоули (МДж), гигаджоули (ГДж) или тераджоули (ТДж) (Таблица 3.1) – используется низшее теплотворное значение (теплота сгорания, или теплотворное нетто-значение ТНЗ) каждой категории топлива.

Расчет выбросов CO_2 при сжигании топлива

Оценка выбросов диоксида углерода при сжигания топлива установками

Каждое топливо имеет определенные химико-физические характеристики, которые воздействуют на горение, такие, как значение ТНЗ, и содержание углерода. Содержание углерода в топливе может определяться в лаборатории на предприятии, что позволяет рассчитать собственный коэффициент выбросов двуокиси углерода и получить более точное значение выбросов. Использование собственных коэффициентов выбросов предпочтительнее усредненных коэффициентов, указанных в методике.

Расчет выбросов CO_2 при сжигании топлива разбивается на следующие шаги:

1. Фактически потребленное количество каждого вида топлива по каждой установке в натуральных единицах (т, м^3) для соответствующего вида продукции умножается на коэффициент его теплосодержания ТНЗ (ТДж/т, м^3);
2. Полученное произведение (расход топлива в энергетических единицах – ТДж) умножается на коэффициент выбросы углерода (т С/ТДж);
3. Полученное произведение корректируется на неполное сгорание топлива – умножается на коэффициент окисления углерода (отношение $\text{CO}_2 : \text{CO}$);
4. Пересчет выбросов углерода в выбросы CO_2 – путем умножения откорректированного углерода на 44/12.

Расчет выбросов CO_2 для каждого вида топлива для отдельных источников (установок для сжигания) производится по формуле:

$$E = M \cdot K_1 \cdot \text{ТНЗ} \cdot K_2 \cdot 44/12 \quad (3.6)$$

где E – годовой выброс CO_2 в весовых единицах (тонн/год);

M – фактическое потребление топлива за год (тонн/год);

K_1 – коэффициент окисления углерода в топливе (показывает долю сгоревшего углерода), таблица 3.1;

ТНЗ – теплотворное нетто-значение (Дж/тонн), таблица 3.2;

K_2 – коэффициент выбросов углерода (тонн/Дж), таблица 3.2;

44/12 – коэффициент пересчета углерода в углекислый газ (молекулярные веса соответственно: углерод – 12 г/моль, $\text{O}_2=2 \times 16=32$ г/моль, $\text{CO}_2=44$ г/моль).

Определение фактического потребления топлива производится на основании учетных данных предприятия о потреблении различных видов топлива.

При сжигании топлива не весь содержащийся в нем углерод окисляется до CO_2 . Учет неполного сгорания топлива производится с помощью коэффициента окисления углерода K_1 . Средние значения K_1 представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Коэффициенты окисления углерода (K_1)

Вид топлива	Коэффициент окисления углерода (K_1)
Уголь	0,98
Нефть и нефтепродукты	0,99
Газ	0,995

Для перевода потребленного количества топлива в энергетические единицы его масса умножается на его теплотворное нетто-значение (ТНЗ). Для получения эмиссий углерода полученное количество потребленного топлива умножается на коэффициент выбросы углерода. Значения ТНЗ и коэффициентов выбросы углерода для видов топлива приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Коэффициенты низших теплотворных нетто-значений (ТНЗ) и коэффициенты выбросов углерода (K_2) для видов топлива

Виды топлива	ТНЗ, ТДж/тыс.т	Коэффициент выбросов углерода, K_2 , тС/ТДж
Сырая нефть	40,12 ^{CS}	20,31 ^{CS}
Дизельное топливо	43,02 ^{CS}	19,98 ^{CS}
Топливо нефтяное (мазут)	41,15 ^{CS}	20,84 ^{CS}
Уголь каменный	17,62 ^{PS}	25,58 ^{PS}
Газ природный	34,78 ^{CS}	15,04 ^{CS}

Коэффициенты для расчета выбросов CO₂ при сжигании ископаемого топлива

Выбросы CO₂ от сжигания топлива – не только главная составляющая всех антропогенных выбросов парниковых газов, но и их наиболее точно известная часть. Во всех странах сжигание топлива – предмет строгой статистической отчетности. При этом выбросы CO₂ при сжигании угля, газа, нефтепродуктов и торфа зависят, прежде всего, от количества использованного топлива. Энергетическая эффективность сжигания топлива очень важна для энергетики и транспорта, но на выбросы CO₂ влияет слабо. Главное именно то, сколько топлива было сожжено.

Коэффициенты для расчета выбросов CO₂ при сжигании ископаемого топлива представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

Коэффициенты для расчета выбросов CO₂ при сжигании ископаемого топлива

Виды топлива	Выбросы CO ₂
Природный газ	1,85 т CO ₂ /(тыс. м ³)
Каменный уголь	2,7-2,8 т CO ₂ /т, в зависимости от марки
Торф	~1,5 т CO ₂ /т, одна тонна торфа дает в ~2 раза меньше энергии, чем тонна угля
Топочный мазут	3,1 т CO ₂ /т
Дизельное топливо	3,15 т CO ₂ /т или 2,6-2,8 кг CO ₂ /л в зависимости от температуры топлива и его марки (летнее более плотное, а зимнее менее плотное)

Алгоритм расчета выбросов парниковых газов от энергетической деятельности предприятия, связанной со сжиганием топлива показывает возможность оценки валовых выбросов углекислого газа, метана и закиси азота.

Выводы по главе 3

Анализ методик расчета выбросов дымовых газов показал, что:

- детальный расчет материальных потоков выполняется первой методикой СО 153-34.02.304-2003 «Методические указания по расчету выбросов оксидов азота с дымовыми газами котлов тепловых электростанций» и позволяет определить: объем продуктов сгорания (углекислого газа, водяных паров, азота), их температуру и концентрацию оксидов азота;
- вторая методика оценивает только валовый выброс углекислого газа за определенный период времени (квартал, год). Расчет материальных потоков, приведенных к часу и секунде отсутствует.

Таким образом, для расчетно-теоретических исследований механизмов образования выбросов от котлоагрегатов будет применена первая методика расчета в нескольких приближениях.

4. РАСЧЕТНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫБРОСОВ ПРИ СЖИГАНИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ТОПКАХ КОТЛОВ

4.1. Методика расчета выбросов NO_x

Существующие нормативы удельных выбросов вредных веществ из котельных установок при сжигании газообразного топлива (ГОСТ Р 50831-95) жестко ограничивают содержание оксидов углерода в продуктах сгорания.

Для обеспечения нормативных требований на эксплуатируемых паровых и водогрейных котлах установленных в 80 годы, содержание оксидов азота в уходящих газах необходимо снизить в 2-8 раза. Практика показывает, что для решения этой проблемы наиболее эффективным и экономически целесообразным является сочетание нескольких внутритопочных мероприятий, подавляющих образование оксидов азота в процессе сжигания топлива.

При проведении расчета выбросов оксида азота, согласно нормативного метода, приняты следующие допущения: идеальное перемешивание топлива и воздуха, их равномерное распределение по всему объему топки с начального момента времени; отсутствие присосов по тракту; линейный закон изменения температуры по длине факела и газового тракта котла; расчет по времени; концентрации оксида азота приведены к стандартным условиям.

Согласно СО 153-34.02.304-2003 выполнен расчет выбросов оксидов азота для котла паропроизводительностью от 75 т/ч и выше, сжигающего газообразное топливо в факельных горелочных устройствах. Массовая концентрация оксидов азота (в пересчете на диоксид азота) во влажных продуктах сгорания при сжигании газа и коэффициенте избытка воздуха в зоне активного горения (г/м^3) для нормальных условий (0°C , 101,3 кПа или 760 мм рт.ст.).

4.2. Расчет концентрации оксидов азота в дымовых газах

В качестве исходных данных брались результаты, полученные из тепловых расчетов и конструктивные параметры котла ТГМП-204ХЛ. Топка котла ТГМП-204ХЛ энергоблока 800 МВт призматической формы, размером в плане 10,26х20,67 м экранирована газоплотными мембранными панелями из плавниковых труб диаметром 32х6 с шагом 46 мм, 36 горелок размещены на фронтальной и задних стенах топки в три яруса по шесть в каждом. Вторичный воздух и газы рециркуляции подаются в горелки по индивидуальным аксиальным каналам.

Для оценки дымовых необходимо провести расчет ожидаемых показателей основных параметров:

- концентрация NO_x в пересчете на NO_2 и $\alpha=1.4$, мг/м^3 ;
- объем сухих газов, при сжигании газа с $d=1$, мг/м^3 ; –
- среднеинтегральная температура дымовых газов, К; –
- адиабатная температура горения топлива, К.

Массовая концентрация оксидов азота (в пересчете на NO_2) во влажных продуктах сгорания при коэффициенте избытка воздуха в зоне активного горения (г/м³) для нормальных условий (0 °С, 101,3 кПа или 760 мм рт.ст.) определяется по формуле:

$$\begin{aligned} \text{NO}_2^{\text{I}} = & 2,05 \cdot 10^{-3} K_{\Gamma} \left[26,0 \cdot \exp \left(0,26 \cdot \frac{\bar{T}_{\text{ЗАГ}} - 1700}{100} \right) - 4,7 \right] \times \\ & \times \left[\exp(\varphi_{\text{ЗАГ}}^{\text{отр}}) - 1 \right] \times \left[13,0 - 79,8 \cdot (\alpha_{\text{ЗАГ}} - 1,07)^4 + 18,1 \cdot (\alpha_{\text{ЗАГ}} - 1,07)^3 + \right. \\ & \left. + 59,4 \cdot (\alpha_{\text{ЗАГ}} - 1,07)^2 + 9,6 \cdot (\alpha_{\text{ЗАГ}} - 1,07) \right] \tau_{\text{ЗАГ}}; \end{aligned} \quad (4.1)$$

Среднеинтегральная температура продуктов сгорания в зоне активного горения (ЗАГ) рассчитывается по формуле:

$$\bar{T}_{\text{ЗАГ}} = T_{\text{ад}} \cdot (1 - \psi_{\text{ЗАГ}})^{0,25} \quad (4.2)$$

где $T_{\text{ад}}$ - адиабатная температура горения топлива, К;

$\psi_{\text{ЗАГ}}$ - средний коэффициент тепловой эффективности поверхностей нагрева, ограничивающих ЗАГ.

Адиабатная температура горения (К) рассчитывается методом последовательных приближений по формуле:

$$\begin{aligned} T_{\text{ад}} = & \left[\beta_{\text{сг}} \cdot Q_i^{\text{r}} + Q_{\text{ш}} + Q_{\text{ф}} + \alpha_{\Gamma} \cdot I_{\text{в}}^0 + \Delta\alpha_{\Gamma} \cdot I_{\text{хв}} + K_{\text{R}} \cdot R \cdot I_{\text{гр}} + g(i_{\text{вл}} - r) \right] / \\ & / \left[\beta_{\text{сг}} \cdot V_{\Gamma}^0 \cdot c_{\Gamma} + 1,0161 \cdot (\alpha_{\text{ЗАГ}} - \beta_{\text{сг}}) \cdot V_{\text{в}}^0 \cdot c_{\text{в}} + 1,24 \cdot g \cdot c_{\text{вл}} + \right. \\ & \left. + K_{\text{R}} \cdot R (V_{\Gamma}^0 \cdot c_{\Gamma} + 1,0161 \cdot (\alpha_{\text{отб}} - 1) \cdot V_{\text{в}}^0 \cdot c_{\text{в}} + 1,24 \cdot g \cdot c_{\text{вл}}) \right] + 273, \end{aligned} \quad (4.3)$$

где $\beta_{\text{сг}}$ - степень выгорания топлива в ЗАГ, в зависимости от вида сжигаемого топлива;

Q_i^{r} - теплота сгорания топлива, МДж/кг (МДж/м³);

K_{R} - коэффициент, зависящий от способа ввода газов рециркуляции;

$V_{\text{в}}^0$ и V_{Γ}^0 - соответственно теоретические объемы воздуха и продуктов сгорания, м³/кг (м³/м³);

$\alpha_{отб}$ - коэффициент избытка воздуха в месте отбора газов из конвективного газохода на рециркуляцию.

Расчеты показателей данных параметров выполнены при сжигании природного газа в котле. Расчет характеристик котла ТГМП-204ХЛ и выбросов сведен в таблицу 4.1.

Таблица 4.1

Расчет характеристик котла ТГМП-204ХЛ и выбросов

	Конструктивные параметры:		Исходный
1	Габариты топки в свету а, м	Исходные данные	20,66
	в, м	Исходные данные	10,26
2	Угловой коэффициент х,	Газоплотный котел	1
Режимные параметры:			
1	Расход топлива V_p , м ³ /ч при н.у.	Ном. параметры	212000
2	То же, м ³ /с	Ном. параметры	58,8
3	Коэффициент избытка воздуха на выходе из топки,		1,05
4	Присосы холодного воздуха в топку	Топка под давлением	0
5	Температура холодного воздуха, °С	Исходные данные	30
6	Энтальпия холодного воздуха, МДж/м ³ °С	Расчет	0,378
7	Температура горячего воздуха, °С	Ном. параметры	360
8	Энтальпия горячего воздуха, МДж/м ³ °С	Расчет	4,631
9	Температура газов на рециркуляцию, °С	Ном. параметры	390

10	Энтальпия газов на рециркуляцию при $d=1$, МДж/м ³ °С	Расчет	5,926
11	Энтальпия воздуха при $t=trp$, $d=1$, МДж/м ³ °С	Расчет	5,026
12	Водотопливное отношение $g=(G_{вл}/G_{топл}) \cdot r_{газ}$, доли	Принято от 0 до 0.35	0
13	Температура воды подаваемой в топку, °С	Принято	0
14	Давление воды подаваемой в топку, МПа	Принято	0
15	Энтальпия вводимой влаги, МДж/м ³ °С	Расчет	0
Расчет:			
1	Избыток воздуха в горелке,	Принято	1,05
2	Тепло, вносимое в ЗАГ с воздухом, МДж/м ³	Расчет	4,86255
3	Присосы холодного воздуха в экономайзере,	Газоплотный котел	0
4	Коэффициент избытка воздуха в месте забора газов на рециркуляцию	Газоплотный котел	1
5	Энтальпия газов на рециркуляцию, МДж/м ³ °С	Расчет	0
6	Степень рециркуляции R, доли	Принято от 0 до 0.35	0
7	Тепло, вносимое в ЗАГ с газами рециркуляции, МДж/м ³	Расчет	0
8	Теплота парообразования г, МДж/кг	Расчет	2,512
9	Баланс тепла при вводе воды в ЗАГ, МДж/м ³	$Q_{вл}=g(h_{вл}-r)$	0
10	Коэффициент избытка воздуха в ЗАГ,	Расчет	1,05
11	Доля воздуха вводимого во вторую ступень горения, б	Принято от 0 до 0.33	0

12	Степень выгорания топлива в ЗАГ	Принято	0,95
13	Ожидаемая адиабатная температура, К	Принято	2448,4 84177
14	Ожидаемая адиабатная температура, °С	Расчет	2175,4 84177
15	Энтальпия 1 м ³ N ₂ при Tтеор., МДж/м ³ °С	Расчет	3,2527 48858
16	Энтальпия 1 м ³ RO ₂ при Tтеор., МДж/м ³ °С	Расчет	5,3260 1796
17	Энтальпия 1 м ³ H ₂ O при Tтеор., МДж/м ³ °С	Расчет	4,3459 0927
18	Энтальпия 1 м ³ воздуха при Tтеор., МДж/м ³ °С	Расчет	3,3611 91481
19	Средняя теплоемкость продуктов сгорания, МДж/м ³ °С	Расчет	0,0166 88977
20	Средняя теплоемкость водяных паров, МДж/м ³ °С	Расчет	0,0039 55396
21	Средняя теплоемкость воздуха, МДж/м ³ °С	Расчет	0,0135 49926
22	Адиабатная температура горения топлива, К	Расчет	2448,4 84177
23	Высота ЗАГ, м	Исходные данные	10,5
24	Объем дым. газов при сжигании 1 м ³ газа V _г , м ³ /м ³	Расчет	10,3056 197
25	Объем дым. газов при сжигании 1 м ³ газа с вводом г.р. м ³ /м ³	Расчет	10,3056 197
26	Высота ЗАГ с учетом рециркуляции и ввода влаги, м	Расчет	10,5
Поверхности, расположенные в ЗАГ:			
1	Фронтных экранов, м ²	Исходные данные	216,93
2	Задних экранов, м ²	Исходные данные	216,93
3	Боковых экранов, м ²	Исходные данные	107,73
4	Горелок, м ²	Исходные данные	63,61

5	Ограничивающие ЗАГ сверху и снизу, м ²	Исходные данные	211,9716
	Поверхности, расположенные ниже ЗАГ:		
1	Фронтowych экранов, м ²	Исходные данные	27,89
2	Задних экранов, м ²	Исходные данные	27,89
3	Боковых экранов, м ²	Исходные данные	13,85
4	Пода, м ²	Исходные данные	211,9716
Коэффициенты тепловой эффективности:			
1	Настенных экранов,	Исходные данные	0,65
2	Пода,	Исходные данные	0,65
Коэффициенты, характеризующие отдачу тепла:			
1	Излучением вышерасположенную зону,	Расчет	0,1
2	В сторону пода,	Расчет	0,65
Расчет:			
1	Средняя тепловая эффективность поверхностей, ограничивающих зону,	Расчет	0,5028 49814
2	Среднеинтегральная температура дымовых газов, К	Расчет	2055,9 81505
3	Полная поверхность ЗАГ, м ²	Расчет	1073,2 632
4	Теплонапряжение ЗАГ, МВт/м ²	Расчет	2,1450 957
5	Отраженный поток в ЗАГ, МВт/м ²	Расчет	1,0664 34728
6	Коэффициент заполнения топки восходящими потоками	Расчет	0,8
7	Время пребывания газов в ЗАГ, с	Расчет	0,3895 7666

8	Объем сухих газов, при сжигании газа с $d=1, \text{мг/м}^3$	Расчет	7,93
9	Концентрация NO_x в пересчете на NO_2 и $\alpha=1.4, \text{мг/м}^3$	Расчет	1060,80 613

В таблице 4.1 представлен результат расчета искомых параметров в нескольких приближениях. Теплонапряжение зоны активного горения $q_{\text{заг}}=2,1451 \text{ МВт/м}^2$ – одно из самых высоких для эксплуатируемых котлов. Продолжительность пребывания продуктов сгорания в ЗАГ незначительна -

$\Pi_{\text{заг}}=0,389 \text{ с}$. Согласно нормативного метода, объем трехатомных газов (углекислого газа) составит $1 \text{ м}^3/\text{м}^3$. При расходе топлива при н.у. равном $58,8 \text{ м}^3$ в дымовых газах объем углекислого газа составит $58,8 \text{ м}^3/\text{с}$. Выбросы вредных веществ, оксидов азота, составляют менее 1 % по объему дымовых газов.

Несмотря на высокие затраты ввиду своей новизны, технология улавливания диоксидов углерода после сжигания совместима с существующими и энергосистемами, требует минимальных затрат времени для применения установки улавливания CO_2 и является наиболее оптимальной для рекомендации к применению.

Выводы по главе 4

Расчет ожидаемых показателей основных параметров дымовых газов: объем сухих газов, среднеинтегральная температура дымовых газов и адиабатная температура горения топлива позволяют перейти к расчету конструктивных параметров конкретного способа улавливания CO_2 .

Таким образом, наиболее оптимальным способом улавливания CO_2 от дымовых газов является метод после сжигания топлива. В этих системах используется химическая абсорбция при небольших концентрациях CO_2 в дымовом газе – до 15 %. Она хорошо изучена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Состав существующего атмосферного воздуха обеспечивает физикохимические свойства атмосферы и оказывает непосредственное влияние на жизнедеятельность человека в приземном слое атмосферы, где плотность воздуха наибольшая. Выбросы парниковых газов приводят к неизбежному необратимому изменению климата на планете. Водяной пар и углекислый газ оказывают наибольшее влияние на тепловой баланс. Необходимо разрабатывать способы улавливания и утилизации CO_2 из выбросов в атмосферу. Россия имеет огромный потенциал привлечения инвестиций в энергосберегающие проекты по сокращению и улавливанию выбросов углекислого газа.

2. Выполненный анализ механизмов образования вредных веществ при сжигании углеводородного топлива в котлах, и анализ эффективности режимных мероприятий для уменьшения выбросов вредных веществ и улавливания CO_2 в воздушный бассейн показал, что для решения проблемы защиты атмосферного воздуха в энергетике необходим выбор способа улавливания CO_2 из выбросов в атмосферу.

3. Выполненный анализ механизмов образования макрокомпонентов и вредных веществ при сжигании углеводородного топлива в котлоагрегатах по существующим методикам показал, что для расчетно-теоретических исследований механизмов образования выбросов от котлоагрегатов будет применен нормативный метод расчета в нескольких приближениях.

4. Расчет ожидаемых показателей основных параметров дымовых газов: объем сухих газов, среднеинтегральная температура дымовых газов и адиабатная температура горения топлива позволяют перейти к расчету конструктивных параметров конкретного способа улавливания CO_2 . В связи с чем, наиболее оптимальным способом улавливания CO_2 от дымовых газов является метод после сжигания топлива.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Национальный доклад о кадастре антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов не регулируемых Монреальским протоколом за 1990-2011 гг. (Электронный ресурс). URL: http://unfccc.int/national_reports/annex_i_ghg_inventories/national_inventories_sub_missions/items/7383.php.
2. NASA Goddard Institute for Space Studies (Электронный ресурс) - Режим доступа: http://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v3/
3. Trends in global CO₂ emissions – 2014 report (Электронный ресурс) / J.G.J. Olivier [et al.]. - PBL Netherlands Environmental Assessment Agency Report. - December 2014. - 62 с.
4. Сидорова К.И. Экономическая оценка использования технологии утилизации углекислого газа в нефтяных месторождениях для повышения нефтеотдачи. Дисс. кандидата эконом.наук. СПб.: НМСУ Горный, 2016.
5. World Bank Group. Putting a Price on Carbon with a Tax (Электронный ресурс). - 2014. - 4 с. Режим доступа: http://www.worldbank.org/content/dam/Worldbank/document/Climate/backgroundnote_carbon-tax.pdf
6. Методические указания по расчёту выбросов парниковых газов от тепловых электростанций и котельных. Астана, 2010. <http://eco.gov.kz>
7. Белоусов В.Н., Смородин С.Н., Лакомкин В.Ю. Энергосбережение и выбросы парниковых газов (CO₂): учебное пособие/ СПбГТУРП.– СПб., 2014. – 52 с.
8. Коробейничев О.П. Химическая физика горения. Учеб. пособие. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2003. - 164 с.
9. Катин В.Д.. Теория горения и взрыва. Сборник лекций. Хабаровск:

Издательство ДВГУПС, 2013. - 82 с.

10. Михеев В.П. Газовое топливо и его сжигание. СПб.: Издательство «НЕДРА», 1966. - 327 с.
11. Плешанов К.А. Разработка и исследование способа сжигания топлив с умеренным контролируемым химическим недожогом. Дисс....кандидата тех.наук. М.: МЭИ, 2010.
12. Девисилов В.А. Теория горения и взрыва. Практикум. М.: ФОРУМ, 2012. - 352 с.
13. Михеев В.П. Газовое топливо и его сжигание. СПб.: Издательство «НЕДРА», 1966. - 327 с.
14. Роддатис К.Ф. Котельные установки. Том I. / К.Ф. Роддатис, Э.И. Ромм, Н.А. Семенов, Т.Т. Усенко, В.Н. Цыганков. М.: Госэнергоиздат, 1941. - 581 с.
15. Роддатис К.Ф. Котельные установки. Том I. / К.Ф. Роддатис, Э.И. Ромм, Н.А. Семенов, Т.Т. Усенко, В.Н. Цыганков. М.: Госэнергоиздат. - 708 с.
16. Матвеева И.И. Энергетическое топливо СССР. Справочник / И.И. Матвеева, Н.В. Новицкий, В.С. Вдовиченко и др. М.: Энергия, 1979. - 234 с.
17. Ковалев А.П. Парогенераторы / А.П. Ковалев и др. М.: Энергия, 1966. - 460 с.
18. Осинцев К.В. Совершенствование технологии факельного сжигания разнородных топлив и природного газа в топках котлов с фронтальным размещением горелок. Дисс....кандидата тех.наук. Екатеринбург: УГТУУПИ, 2009.
19. Белянин Б.В. Технический анализ нефтепродуктов и газа. Изд.3-е пер. и доп. СПб.: ХИМИЯ, 1975. - 336 с.
20. Росляков П.В. Методы защиты окружающей среды. М.: Издательский дом МЭИ, 2007. - 336 с.
21. Коробейничев О.П. Химическая физика горения. Учеб. пособие. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2003. - 164 с.

22. Погорельцев Е.Г. Увеличение эффективности внутритопочных мероприятий для снижения выброса NOx. // Энергетика тюменского региона. №2. 2000 г.
23. Теплоэнергетика и теплотехника. Теплотехнический эксперимент: Справочная серия: В 4 кн. / под.общ.ред. чл.-кор. РАН А. В. Клименко и проф. В.М. Зорина. - 4-е изд. стереот.Кн.2. - М.: МЭИ, 2007. - 564 с.
24. Череповицын, А.Е. Целесообразность применения технологий секвестрации CO₂ в России (Электронный ресурс) / А.Е. Череповицын, К.И. Сидорова, Н.В. Смирнова // Нефтегазовое дело: электронный научный журнал. - 2013. - №5. - с. 459-473 Режим доступа: http://www.ogbus.ru/authors/CherovitsynAE/CherovitsynAE_1.pdf
25. Сургучев, М.Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов / М.Л. Сургучев. – М.: Недра, 1985. – 308 с.
26. Улавливание и хранение двуокиси углерода: специальный доклад МГЭИК по просьбе Рамочной конвенции ООН об изменении климата / Б. Метц [и др.] – 2005. - 66 с.