

УДК 261.039.7:533

## **Плазменная газификация углеродсодержащих отходов: термодинамический анализ и эксперимент\***

**В.Е. Мессерле<sup>1,2</sup>, А.Л. Моссэ<sup>3</sup>, А.Б. Устименко<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*Институт проблем горения, Алматы, Казахстан*

<sup>2</sup>*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

<sup>3</sup>*ГНУ Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, Минск*

<sup>4</sup>*Научно-исследовательский институт экспериментальной  
и теоретической физики, Алматы, Казахстан*

E-mail: ust@physics.kz

Выполнены термодинамические расчеты плазменной газификации углеродсодержащих отходов в воздушной и паровой средах. Показано, что максимальный выход синтез-газа при плазменной газификации углеродсодержащих отходов в воздушной и паровой средах достигается при температуре 1600 К. На разработанной плазменной установке проведены эксперименты по газификации углеродсодержащих отходов. Из органической массы углеродсодержащих отходов получен высококалорийный синтез-газ, а из минеральной массы — нейтральный шлак, состоящий в основном из карбида железа, моносилката кальция, кремнезема и железа. Сопоставление результатов эксперимента и расчетов показало их хорошую согласованность.

**Ключевые слова:** отходы, плазменная газификация, синтез-газ, расчет, эксперимент.

Одной из наиболее серьезных мировых экологических проблем является загрязнение окружающей среды опасными углеродсодержащими бытовыми и промышленными отходами, характеризующимися токсичностью, канцерогенностью, мутагенностью, коррозийностью и пожароопасностью [1]. В настоящее время в развитых странах введены жесткие нормы и условия по размещению и оборудованию полигонов для складирования и захоронения таких отходов. Особое место среди опасных видов отходов занимают так называемые медико-биологические отходы (МБО), которые, по существу, также можно отнести к бытовым отходам. МБО опасны в эпидемиологическом отношении, поскольку содержат патогенные микроорганизмы, а кроме того они могут быть загрязнены токсичными и радиоактивными веществами. Установлено, что их опасность для окружающей среды значительно выше по сравнению с большинством химических отходов [1].

В последние годы проблема утилизации отходов различного происхождения стала актуальной и в Евразийском Экономическом Союзе, что совпадает с общемировой

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации по Соглашению о субсидии № 14.607.21.0118 (уникальный идентификатор проекта RFMEF160715X0118).

оценкой ее важности. Это связано с декларируемой на межгосударственном уровне стратегической тенденцией на всестороннюю “экологизацию” среды обитания как фактора, компенсирующего ее деградацию вследствие индустриального развития, а также с возрастанием конкретной опасности для населения от накапливающихся объемов высокотоксичных и инфицированных отходов производства и потребления.

Помимо хранения на полигонах, наиболее распространенным способом переработки опасных углеродсодержащих отходов (УСО) является их сжигание [2, 3]. Для этих целей широко применяются промышленные тепловые агрегаты, например асфальтовые или цементные печи, паровые котлы, циркуляционные печи с псевдоожиженным слоем, вращающиеся обжиговые печи. В таких печах и устройствах дожигание образующихся летучих органических соединений проводят при температуре 1200–1500 К во вторичных камерах с дополнительной подачей топлива и окислителя. В некоторых случаях для повышения температуры в горелках воздух обогащают кислородом.

Проведенные исследования [1, 3, 4] требуют критического отношения к огневому обезвреживанию токсичных отходов в связи с возможностью вторичных процессов образования чрезвычайно вредных соединений: диоксинов, фуранов и бенз(а)пиренов. Недостатком огневого обезвреживания является также использование дополнительного топлива (газа или мазута), что значительно увеличивает объемы отходящих газов, соответственно значительно возрастает нагрузка на систему газоочистки, ее размеры, материалоемкость и стоимость. Низкие экологические показатели и ограниченное число отходов, состав которых приемлем для сжигания в существующих печах, приводят к поискам и разработкам новых технологий. Интенсивно разрабатываются технологии переработки УСО методом газификации, позволяющей повысить степень конверсии углерода и экологические показатели процесса [3, 4].

Из известных способов газификации УСО наименьший вред окружающей среде наносит их плазменная газификация [5–7]. Плазменная газификация не только гарантирует уничтожение опаснейших биологических, биохимических, химических продуктов и супертоксикантов — диоксинов, диоксиноподобных веществ, фуранов и бенз(а)пиренов, но и радикально решает проблему избавления от золошлаковых отходов, образующихся при традиционных способах сжигания УСО. Ключевым отличием технологий плазменной газификации от огневых методов уничтожения УСО является высокий уровень температур в плазменном реакторе (1500–3000 К), что обеспечивает практически полный перевод содержащегося в отходах углерода в оксид углерода (СО) и позволяет нейтрализовать любые опасные вещества. Образующийся в результате газификации синтез-газ состоит в основном из водорода (35–45 %) и СО (35–55 %) [8]. Теплотворная способность полученного газа может составлять 30–35 % и более теплотворной способности природного газа. Это делает возможным его использование для работы газовых турбин и газопоршневых электроагрегатов, для генерирования электроэнергии на низкокалорийных газовых потоках.

Вышеприведенные данные позволяют считать плазменную газификацию наиболее перспективной технологией переработки УСО, включая МБО. В настоящей работе представлены результаты термодинамического анализа и экспериментов по получению высококалорийного синтез-газа плазменной (воздушной и паровой) газификацией УСО.

### Термодинамический анализ

Характерный состав УСО представлен следующими компонентами: 47 % — бумага и картон, 21 % — пищевые отходы, 12 % — стекло, 3 % — железо и его оксиды, 5 % — пластмассы, 5 % — древесина, 3 % — резина и кожа, 2 % — текстиль, 2 % — карбонат кальция [1]. Для термодинамического анализа плазменной газификации был использован химический состав УСО, приведенный в таблице.

Таблица

Химический состав УСО, масс. %

C	H	O	N	S	Cl	H <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
34,15	5,85	6,29	8,16	0,94	5,3	32,31	3,0	2,0	2,0

Для выполнения термодинамических расчетов плазменной газификации УСО использовался программный комплекс TERRA [9]. Расчеты проводились в диапазоне температур 300–3000 К при давлении 0,1 МПа. Рассчитывались воздушная и паровая газификация УСО для следующих составов исходной технологической смеси соответственно: 1) 10 кг УСО + 4 кг воздуха; 2) 10 кг УСО + 1 кг водяного пара.

На рис. 1 показано изменение концентраций газообразных компонентов в зависимости от температуры воздушной и паровой газификации УСО. В обоих случаях с ростом температуры концентрация синтез-газа (CO + H<sub>2</sub>) увеличивается до максимального значения при  $T = 1600$  К. При воздушной газификации УСО максимальная концентрация синтез-газа достигает 82,4 % (CO — 31,7 %, H<sub>2</sub> — 50,7 %), а при паровой газификации — 94,5 % (CO — 33,6 %, H<sub>2</sub> — 60,9 %). Концентрация окислителей (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) при этой температуре не превышает 0,15 % (рис. 1а, 1б). При дальнейшем повышении температуры концентрация синтез-газа незначительно снижается в связи с появлением в газовой фазе атомарного водорода (H), концентрация которого достигает 10,3 % при воздушной и 11,3 % при паровой газификации УСО ( $T = 3000$  К). Концентрация балластирующего азота (N<sub>2</sub>) остается практически постоянной в температурном интервале 1200–3000 К, составляя 15 % (рис. 1а) и 3,4 % (рис. 1б). Концентрация хлористого водорода (HCl) мало изменяется в рассматриваемом интервале температур, варьируясь от 1,2 до 1,6 % в обоих процессах. До  $T = 1900$  К сера представлена сероводородом (H<sub>2</sub>S), который при повышении температуры диссоциирует на серу (S) и атомарный водород (H). При температуре выше 1600 К в газовой фазе появляются хлорид кальция (CaCl<sub>2</sub>), железо (Fe), оксид кремния (SiO) и хлор (Cl) с суммарной концентрацией менее 1 %. Из сравнения рис. 1а и 1б следует, что при паровой газификации концентрация синтез-газа выше на 12,1 %, а концентрация балластирующего азота меньше на 11,6 %.

Удельная теплота сгорания синтез-газа, полученного при воздушной газификации, составляет 3410 ккал/кг, а при паровой — 4640 ккал/кг. Этот высококалорийный газ может быть использован в качестве рабочего тела газотурбинных и газопоршневых установок для генерирования электроэнергии.

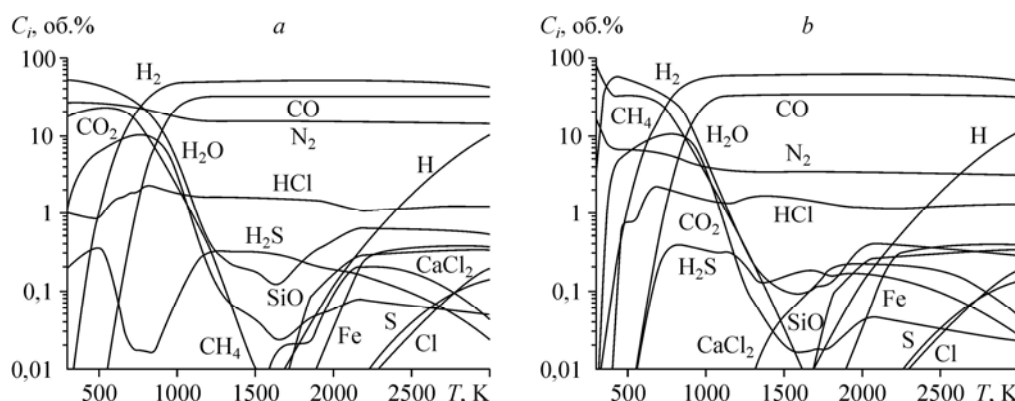


Рис. 1. Изменение концентраций компонентов газовой фазы в зависимости от температуры процесса воздушной (а) и паровой (б) газификации УСО.

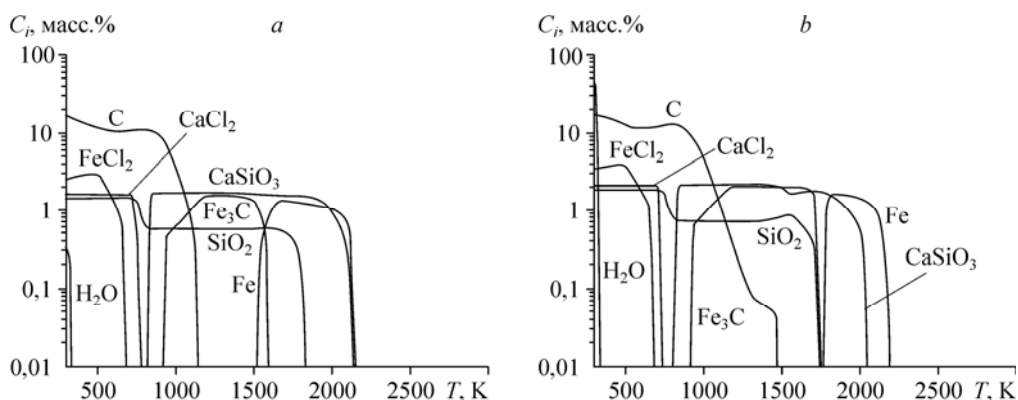


Рис. 2. Изменение концентраций компонентов конденсированной фазы в зависимости от температуры процесса воздушной (а) и паровой (б) газификации УСО.

На рис. 2 представлено изменение концентраций конденсированных компонентов в зависимости от температуры воздушной и паровой газификации УСО. Из рисунка видно, что в обоих случаях углерод полностью переходит в газовую фазу при температуре выше 1250 К, образуя в газовой фазе СО (рис. 1). Тем самым обеспечивается стопроцентная газификация углерода. В температурном интервале 1200–2200 К минеральная часть УСО представлена в основном диоксидом кремния ( $\text{SiO}_2$ ), моносиликатом кальция ( $\text{CaSiO}_3$ ), карбидом железа ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) и железом. При температуре выше 2200 К минеральные компоненты УСО полностью переходят в газовую фазу, образуя соответствующие газообразные соединения (рис. 1). Из сравнения рис. 2а и 2б следует их качественное и количественное подобие. Отметим, что в газообразных и конденсированных продуктах плазменной газификации УСО отсутствуют вредные примеси.

Удельные энергозатраты на процесс газификации УСО (рис. 3) возрастают с ростом температуры во всем ее диапазоне. Видно, что температурные зависимости удельных энергозатрат при воздушной и паровой газификациях УСО качественно подобны. При этом удельные энергозатраты на паровую газификацию УСО превышают таковые на воздушную газификацию во всем диапазоне температур. Для оптимальной температуры ( $T = 1600$  К), при которой достигается максимальный выход синтез-газа (рис. 1), удельные энергозатраты на воздушную газификацию УСО составляют 1,92 кВт ч/кг, а на паровую газификацию — 2,44 кВт ч/кг. Меньшие энергозатраты на воздушную газификацию УСО связаны с компенсацией эндотермического эффекта за счет тепловыделения реакции окисления углерода воздухом.

Найденные параметры и выявленные закономерности процесса плазменной газификации УСО в различных газифицирующих агентах были использованы для разработки экспериментальной плазменной установки.

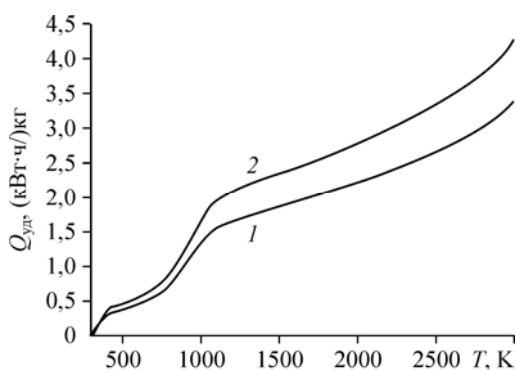


Рис. 3. Изменение удельных энергозатрат на воздушную (1) и паровую (2) газификацию УСО в зависимости от температуры процесса.

### Эксперимент

Экспериментальные исследования газификации УСО выполнены на установке, основными элементами которой являются высокоресурсный плазмотрон постоянного тока номинальной мощностью 70 кВт и реактор периодического действия производительностью по УСО до 30 кг/ч [10].

В состав экспериментальной установки (рис. 4) кроме реактора 3 с плазмотроном 4 входят системы электроснабжения и управления плазмотроном, а также системы газо- и водоснабжения реактора с плазмотроном и очистки отходящих газов 7. Установка снабжена системой отбора газообразных 8 и конденсированных 10 продуктов для процесса газификации УСО и для проведения их анализа.

Плазменный реактор 3 предназначен для плазменной газификации УСО, включая токсичные МБО различного происхождения. Реактор представляет собой куб, футерованный огнеупорным кирпичом толщиной 0,065 м, с размером внутренней стороны куба 0,45 м. Реакционный объем реактора — 0,091 м<sup>3</sup>. В стенке реактора 3 предусмотрен смотровой лючок для измерения температуры пирометром в объеме реактора.

Процесс плазменной газификации УСО осуществлялся следующим образом. После включения плазмотрона 4 и прогрева реактора 3 до температуры внутренней поверхности футеровки, равной 1100 К, измеряемой на расстоянии 0,2 м от крышки реактора, через патрубок 2 в зону газификации 1 подаются брикетированные УСО. Масса каждого брикета — 0,4 кг. УСО газифицируются в воздушном (паровом) плазменном факеле 5, обеспечивающем среднemasсовую температуру в объеме реактора до 1700 К. Образующиеся газообразные продукты выводятся из реактора в систему охлаждения отходящих газов 6, а конденсированные продукты скапливаются в зоне шлакообразования 10. Совмещение зон тепловыделения от факела 5, газификации УСО 1 и шлакообразования 10 способствует интенсификации процесса переработки УСО. Охлажденные газообразные продукты поступают в блок газоочистки 7, после которого с помощью системы отбора 8 газ подается на газоанализатор. Система вытяжной вентиляции 9 обеспечивает разряжение в реакторе водяного столба до 10 мм.

Время полного цикла переработки УСО составляет 30 мин. Известно, что для полного разложения диоксинов необходимо выдерживать газ в течении 2 с при температуре не менее 1500 К [1], обеспечиваемой тепловой мощностью плазменного факела 5 (рис. 4).

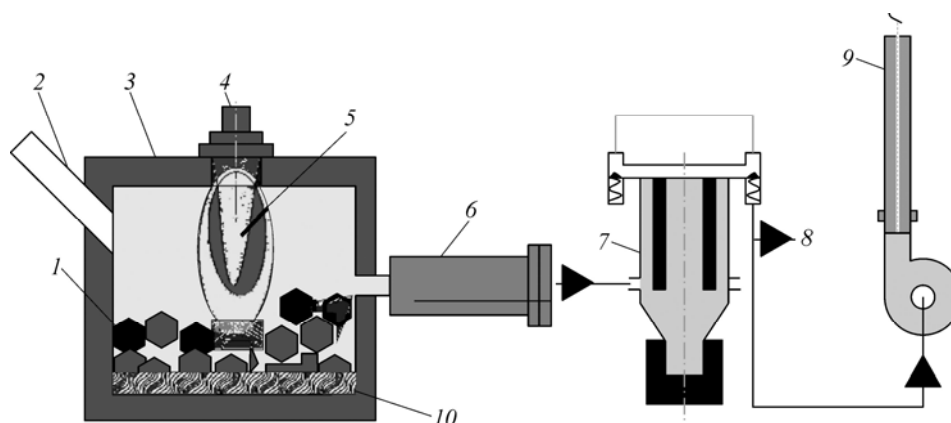


Рис. 4. Принципиальная схема экспериментальной установки для плазменной газификации УСО.

- 1 — зона газификации УСО, 2 — патрубок для подачи брикетированных УСО, 3 — реактор,  
 4 — электродуговой плазмотрон, 5 — плазменный факел, 6 — блок охлаждения отходящих газов,  
 7 — блок газоочистки с рукавным фильтром, 8 — система отбора газа на анализ,  
 9 — система вытяжной вентиляции, 10 — зона шлакообразования.

На рис. 5 приведен общий вид реактора с плазмотроном и вид зоны газификации УСО в работающем реакторе. В качестве газифицирующего агента использовался плазмообразующий воздух с расходом 12 кг/ч. Мощность плазмотрона составляла 72 кВт (240 А, 300 В). После прогрева реактора в течение 15 минут через патрубок 2 (рис. 4) было последовательно загружено 20 брикетов УСО (см. табл.) общей массой 8 кг. Под воздействием воздушного плазменного факела среднemasсовая температура в камере достигала 1600 К, органическая часть УСО газифицировалась, а неорганическая часть плавилась и скапливалась в зоне шлакообразования реактора. Полученный синтез-газ через системы охлаждения и очистки непрерывно выводился из установки. Расплавленная минеральная часть УСО удалялась из реактора после выключения плазмотрона и охлаждения реактора.

По результатам экспериментальных исследований плазменной газификации УСО определены режимы работы плазменного реактора, выполнен анализ отходящих газов, получены образцы конденсированных продуктов, отобранных из зоны шлакообразования реактора, и определено остаточное содержание углерода в шлаке. По результатам газового анализа, выполненного на газовом хроматографе SRI 8610С, получен следующий состав газа на выходе из блока газоочистки, об. %: CO — 26,5, H<sub>2</sub> — 44,6, N<sub>2</sub> — 28,9. Суммарная концентрация синтез-газа составила 71,1 %, что хорошо согласуется с данными термодинамического расчета. Выход синтез-газа согласно расчету при температуре 1600 К составлял 82,4 % (CO — 31,7 %, H<sub>2</sub> — 50,7 %). Таким образом, расхождение между экспериментом и расчетом по выходу целевого продукта (синтез-газа) не превышает 16 %.

В результате рентгенофазового анализа, выполненного на установке ДРОН-3, был получен следующий состав шлака, масс. %: Fe<sub>3</sub>C — 63, CaSiO<sub>3</sub> — 21, SiO<sub>2</sub> — 13, Fe — 3. Абсорбционно-весовым методом было определено также содержание углерода в образце шлака, составившее 2,8 масс. %, что соответствует степени газификации углерода УСО 91,8 %. Расхождение между опытным и расчетным значениями степени газификации углерода не превышает 9 %. В газообразных и конденсированных продуктах плазменной газификации УСО вредных примесей не выявлено.

Удельные энергозатраты на газификацию УСО в плазменном реакторе по результатам экспериментов составили от 2,25 до 4,5 кВт ч/кг. В расчете энергозатраты на воздушно-плазменную газификацию УСО составляли 1,92 кВт ч/кг (рис. 3). Столь значительное расхождение расчетных и экспериментальных значений удельных энергозатрат, необходимых для процесса, объясняется тем, что в термодинамических расчетах

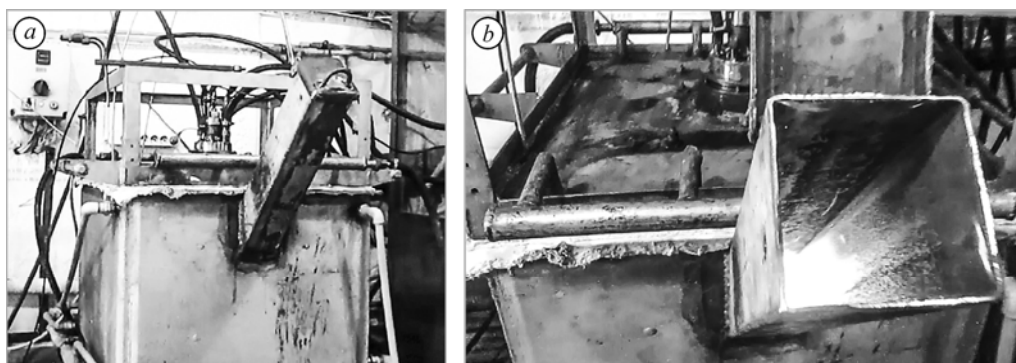


Рис. 5. Общий вид реактора с плазмотроном (а) и вид реактора в действии (б).

определяются минимально возможные энергозатраты в изолированной термодинамической системе без учета обмена теплом и работой с окружающей средой. На практике как сам плазменный реактор, так и плазмотрон характеризуются значительными тепловыми потерями в окружающую среду с охлаждающей водой. Кроме того, в экспериментальных удельных энергозатратах учитываются энергозатраты на предварительный нагрев реактора до подачи УСО. Во втором и последующих циклах переработки УСО дополнительные затраты на предварительный нагрев реактора отсутствуют. В этом случае расхождение между экспериментальными и расчетными значениями удельных энергозатрат на плазменную газификацию УСО составит около 15 %.

### Заключение

Термодинамические расчеты показали, что максимальный выход синтез-газа при плазменной газификации углеродсодержащих отходов в воздушной и паровой средах достигается при температуре 1600 К.

При воздушно-плазменной газификации УСО может быть получен высококалорийный синтез-газ с концентрацией 82,4 % (СО — 31,7 %, Н<sub>2</sub> — 50,7 %), а при паро-плазменной газификации — с концентрацией 94,5 % (СО — 33,6 %, Н<sub>2</sub> — 60,9 %). Удельная теплота сгорания синтез-газа, полученного при воздушной газификации, составляет 3410 ккал/кг, а при паровой — 4640 ккал/кг. При оптимальной температуре (1600 К) удельные энергозатраты на воздушную газификацию УСО составляют 1,92 кВт ч/кг, а на паровую газификацию — 2,44 кВт ч/кг.

Найденные параметры и выявленные закономерности процесса плазменной газификации УСО в различных газифицирующих агентах были использованы для разработки и создания экспериментальной плазменной установки.

По результатам термодинамического анализа и экспериментальных исследований плазменной газификации УСО в газообразных и конденсированных продуктах процесса вредных примесей не выявлено. Из органической массы УСО был получен высококалорийный синтез-газ, а из минеральной массы — нейтральный шлак, состоящий в основном из карбида железа, моносиликата кальция, кремнезема и железа. Сопоставление результатов эксперимента и расчетов показало их хорошее согласование.

Разработанная в результате выполненных исследований установка для плазменной газификации УСО может быть использована в медицинских учреждениях, медико-биологических и химических производствах для обезвреживания и переработки МБО и токсичных отходов. Разработанную плазменную установку целесообразно применять для изучения и реализации других технологических процессов.

### Список литературы

1. Моссэ А.Л., Савчин В.В. Плазменные технологии и устройства для переработки отходов. Минск: Беларуская навука, 2015. 411 с.
2. Davidson G. Waste management practices: literature review. Dalhousie University, Office of Sustainability, 2011. 59 p.
3. Моссэ А.Л., Савченко Г.Э. Плазменные методы в технологии переработки бытовых отходов // Твердые бытовые отходы. 2012. № 2. С. 20–24.
4. Пьяных К.Е. Газификация как метод переработки отходов // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2015. № 2. С. 12–17.
5. Братцев А.Н., Попов В.Е., Рутберг А.Ф., Штенгель С.В. Установка для плазменной газификации различных видов отходов // Теплофизика высоких температур. 2006. Т. 44, № 6. С. 832–837.
6. Аньшаков А.С., Фалеев В.А., Даниленко А.А., Урбах Э.К., Урбах А.Э. Исследование плазменной газификации углеродсодержащих техногенных отходов // Теплофизика и аэромеханика. 2007. Т. 14, № 4. С. 639–650.

7. **Heberlein J., Murphy A.B.** Topical review: thermal plasma waste treatment // J. of Physics D: Applied Physics. 2008. Vol. 41, No. 5. P. 053001-1–053001-20.
8. **Byun Y., Cho M., Hwang S.-M., Chung J.** Thermal plasma gasification of Municipal Solid Waste (MSW) // Gasification for Practical Applications / Ed. Dr. Yongseung Yun. InTech. Open Access Publisher. 2012. P. 183–210.
9. **Gorokhovski M., Karpenko E.I., Lockwood F.C., Messerle V.E., Trusov B.G., Ustimenko A.B.** Plasma technologies for solid fuels: experiment and theory // J. of the Energy Institute. 2005. Vol. 78, No. 4. P. 157–171.
10. **Гольш В.И., Карпенко Е.И., Лукьященко В.Г., Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Ушанов В.Ж.** Высоко-ресурсный электродуговой плазмотрон // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43, № 4. С. 371–376.

*Статья поступила в редакцию 25 января 2016 г.*