

УДК: 261.039.7:533

Термодинамический анализ газификации возобновляемых углеродсодержащих материалов природного и искусственного происхождения в плазменной электропечи*

В.А. Фалеев¹, Е.Б. Бутаков¹, С.И. Радько²

¹*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный технический университет*

E-mail: v.faleev2010@yandex.ru

Проведен термодинамический анализ процессов плазменной газификации различных возобновляемых углеродсодержащих материалов с использованием различных кислородсодержащих окислителей (кислород, воздух, вода). Подтверждена возможность получения калорийного синтез-газа, пригодного для нужд теплоэнергетики.

Ключевые слова: органические отходы, газификация, теплосодержание, состав газа, энергозатраты.

Введение

Возобновляемые углеродсодержащие материалы и отходы могут быть природного (растительный, животный мир), искусственного (полимеры, кожзаменители) и смешанного (медицинские, бытовые и др.) происхождения. В основном они состоят из одинаковых химических элементов (углерода, водорода, кислорода, азота, серы, хлора), влаги, золы, но отличаются процентным содержанием этих компонентов.

Все более возрастающие объемы углеродсодержащих отходов (УСО) приводят к поиску новых более эффективных способов их переработки. На смену открытым полигонам и земляным насыпкам, загрязняющим окружающую среду, приходят термические способы переработки: сжигание, пиролиз, газификация.

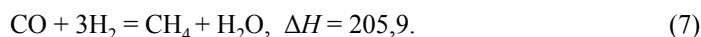
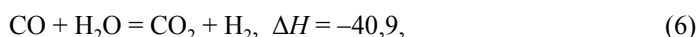
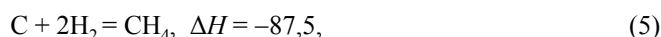
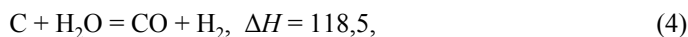
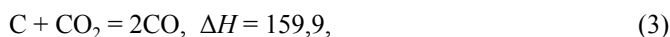
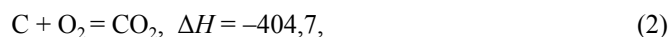
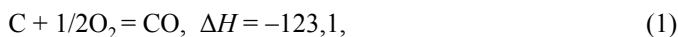
В процессе газификации при нагревании УСО до 1500 К и выше углерод интенсивно взаимодействует с водой и другими окислителями и превращается в оксид углерода (СО), а водород из твердых возобновляемых топлив и отходов преобразуется в водород газообразный. Плазменная газификация существенно отличается от других способов тем, что она проходит при температурах 1500–2000 К.

В работах [1–5] приведены различные методы расчета плазменной газификации, представлены разнообразные схемы плазменных установок. В восстановительной атмосфере синтез-газа (СО и Н₂) не образуются диоксины, фураны и окислы азота, а соединения углерода с азотом по данным публикации [6] (см. также [7]) начинают появляться

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

при температурах выше 1500 К. Вопросы энергетики и управления составом получаемого синтез-газа при плазменной газификации будут рассмотрены ниже.

Газификацию углеродсодержащих материалов можно упрощенно описать семью основными химическими реакциями [8]:



Энтальпии реакций (ΔH , кДж/моль) получены при нормальных условиях — температура 298 К и давление 1,013 бар. Для углерода выбрана стандартная энтальпия образования $H^0 = 12,5$ кДж/моль, учитывающая свойства коксового углерода. Энергетические характеристики процесса газификации определялись из дополнительного уравнения теплового баланса, традиционно составленного для 1 кг рабочего тела (РТ):

$$Q1_{\text{хим.}} + Q1_{\text{тепл.}} + Q_{\text{плазмы}} = Q2_{\text{хим.}} + Q2_{\text{тепл.}} + Q_{\text{потерь}} \quad (8)$$

где: $Q1_{\text{хим}}$ — теплотворность 1 кг РТ, $Q1_{\text{тепл}}$ — тепловая энергия 1 кг РТ, $Q_{\text{плазмы}}$ — энергия плазмы, затраченная на 1 кг РТ, $Q2_{\text{хим}}$ — теплотворность продуктов газификации на 1 кг РТ, $Q2_{\text{тепл}}$ — тепловая энергия продуктов газификации на 1 кг РТ, $Q_{\text{потерь}}$ — общие тепловые потери в оборудовании (плазмотроне, реакторе, футеровке и т.д.) на 1 кг РТ, рабочее тело — масса УСО и окислителя, поступающая в плазмохимический реактор.

При расчетах использовались материалы, опубликованные в работах [9, 10], и программа моделирования химических и фазовых равновесий при высоких температурах АСТРА-4/рс. В отличие от графического представления результатов расчетов [4, 5] данные настоящей работы приведены в виде таблиц.

Плазменная газификация полиэтилена

В табл. 1 приведены основные показатели процесса газификации отходов полиэтиленового производства в виде гранул при подаче в реакционную зону различного количества кислорода, воздуха и водяного пара. В варианте расчета 1 на каждый килограмм полиэтилена, поступающего в газификатор, подавался кислород в количестве 1,143 кг. Такое количество кислорода необходимо для полной, стехиометрической газификации по уравнению (1). При этом предполагалось, что в равновесном состоянии весь углерод вступает в реакцию с кислородом и весь кислород вступает в реакцию с углеродом либо с водородом.

Для краткости записи количество кислорода, воды и воздуха, необходимое для стехиометрической газификации 1 кг УСО, выделены фигурными скобками, например: $\{\text{O}_2\}$, $\{\text{H}_2\text{O}\}$, $\{\text{Воздух}\}$, а в виде коэффициентов перед фигурными скобками записываются множители, например, запись $1/2 \{\text{O}_2\}$ означает, что в реакции принимает участие только половина стехиометрического количества кислорода, необходимого для газификации 1 кг УСО, и т.д.

Таблица 1

Основные показатели процесса газификации полиэтилена при дополнительной подаче различного количества кислорода, воздуха, воды

Полиэтилен (УСО1), состав % масс:	C — 85,7; H ₂ — 14,3					
	№ варианта расчета	1	2	3	4	5
Дополнительно кг/кг УСО1	{O ₂ }=1,143	1,2·{O ₂ }	{Воздух} = 4,935	1,3× × {Воздух}	{H ₂ O}=1,285	½{O ₂ }+½{H ₂ O}
Состав газа и объем/кг УСО1	3,19 м ³	3,03 м ³	6,22 м ³	6,75 м ³	5,38 м ³	3,96 м ³
H ₂ , % об.	50	45	26	19	67	60
CO, % об.	50	52	26	21	33	40
CO ₂ , % об.	—	3	—	2	—	—
N ₂ , % об.	—	—	48	58	—	—
q _{газа} , МДж/м ³	11,7	11,1	5,8	5,7	11,57	11,58
Q [*] _{плазмы} , кВт·ч/кг УСО1	1,52	0,4	2,78	1,71	10	4,77

Данные процентного состава рабочего тела — массы 1 кг полиэтилена и 1,143 кг кислорода — вводились в программу АСТРА-4, которая рассчитывала и выводила на монитор информацию о составе продуктов реакции и о значениях термодинамических величин.

Из варианта расчета 1 видно, что в условиях термодинамического равновесия образуется синтез-газ, содержащий 50 % водорода и 50 % CO, имеющий теплотворную способность $q_{\text{газа}} = 11,7$ МДж/м³ (здесь и ниже при нормальных условиях). Решение уравнения теплового баланса (8) позволило определить необходимую энергию плазмотрона для газификации 1 кг рабочего тела, а затем пересчитать полученную величину на 1 кг УСО1.

При расчетах рассматривался идеальный случай, не привязанный к схеме установки и режимам обработки, т.е. $Q_{\text{потерь}} = 0$. В конкретной установке энергия $Q_{\text{потерь}}$ должна компенсироваться дополнительной энергией $\Delta Q_{\text{плазмы}}$ или дополнительным предварительным нагревом рабочего тела, при этом состав газа не должен изменяться. Удельные энергозатраты на переработку 1 кг РТ в варианте 1 составляют 0,71 кВт·ч/кг РТ, а при пересчете на переработку смеси (РТ) массой 2,143 кг, состоящей из 1 кг полиэтилена и 1,143 кг кислорода, $Q_{\text{плазмы}}^* = 1,52$ кВт·ч/кг полиэтилена. Во втором варианте расчета количество поступающего кислорода увеличилось в 1,2 раза, эта избыточная часть кислорода вступила в реакцию в соответствии с уравнениями (2) и (3). Из табл. 1 видно, что уменьшилось содержание водорода в синтез-газе, но увеличилось содержание CO и CO₂. При этом значительно снизилось потребление энергии от плазмы: с 1,52 до 0,4 кВт·ч/кг УСО1. Теплотворная способность синтез-газа в этом варианте расчета составила 11,1 МДж/м³. При дальнейшем увеличении расхода кислорода процесс газификации перейдет в режим автотермии и плазмотрон будет необходим только для стабилизации процесса и компенсации тепловых потерь в оборудовании.

В вариантах расчета 3 и 4 рассматривалась рабочая смесь, состоящая из полиэтилена и воздуха, причем в варианте 3 расход воздуха был выбран так, чтобы на 1 кг полиэтилена приходилось необходимое (стехиометрическое) количество кислорода, содержащегося в этом воздухе, которое затем в варианте 4 увеличивается в 1,3 раза. В варианте 3 расход кислорода на 1 кг УСО такой же, как в варианте 1, но добавлен азот. Из таблицы видно, что в газе содержится азота 48 % масс (вариант 3), а водорода и CO — по 26 % масс. В варианте 4 содержится 58 % азота и из-за избытка кислорода в РТ появляется диоксид углерода. Удельный расход электроэнергии составляет соответственно 2,78 и 1,71 кВт·ч/кг УСО1, а теплотворная способность синтез-газа равна 5,8 и 5,7 МДж/м³.

В 5 и 6 вариантах расчета к каждому 1 кг полиэтилена в реакционную зону газификатора добавлялось соответственно 1,285 кг воды (вариант 5) и ½[H₂O] + ½[O₂] (вариант 6).

При таких соотношениях окислителя и УСО1 проходят реакции по уравнениям (1) и (4). В результате в варианте 5 имеем соотношение $H_2:CO = 2:1$, а в варианте 6 — соотношение $H_2:CO = 3:2$. Калорийность синтез-газа составляет соответственно 11,57 и 11,58 МДж/м³. Удельные затраты энергии $Q_{\text{плазмы}}^*$ на газификацию УСО1 видны из табл. 1. С учетом общей калорийности синтез-газа, объема полученного газа и энергии от плазмы получаем: на каждый 1 кВт·ч затраченной плазмой энергии в реакторе образуется 2,68 кВт·ч теплотворной способности синтез-газа (вариант 6).

Газификация текстиля

Аналогичные расчеты проведены для газификации текстиля (табл. 2). В отличие от полиэтилена в составе текстиля содержатся внутренние окислители — органический кислород и вода. Если в качестве окислителя в газификатор дополнительно подается кислород (вариант 7), то при газификации 1 кг текстиля получается синтез-газ объемом 1,54 м³ с калорийностью $q_{\text{газа}} = 11,46$ МДж/м³. В идеальном случае от 1 кг УСО2 можно получить до 6,33 кВт·ч тепловой энергии с учетом тепловой энергии продуктов газификации и теплотворной способности газа при затратах $Q_{\text{плазмы}}^* = 2,13$ кВт·ч/кг текстиля.

Подача в газификатор воздуха (вариант 8), содержащего (как и в варианте 7) 0,129 кг кислорода, добавляет азот, который уменьшает теплотворную способность синтез-газа до 9,11 МДж/м³ и увеличивает $Q_{\text{плазмы}}^* = 1,62$ кВт·ч/кг. В этом случае от 1 кг текстиля можно получить до 6,51 кВт·ч/кг текстиля тепловой энергии.

Использование воды (водяного пара) в качестве дополнительного окислителя по уравнению реакции (4) повышает калорийность синтез-газа до 11,27 МДж/м³ (вариант расчета 9). С учетом тепловой энергии нагретых до 1500 К газа, пара и расплавленного шлака при газификации 1 кг текстиля возможно получение 6,86 кВт·ч тепловой энергии. В этом варианте $Q_{\text{плазмы}}^* = 2,13$ кВт·ч/кг текстиля.

Газификация древесных опилок

В табл. 3 приведены основные показатели процесса газификации древесных опилок при подсушивании и дополнительной подаче кислорода или воздуха. Древесина отличается от полиэтилена и от текстиля тем, что в ее составе достаточно кислорода и воды для полной стехиометрической газификации внутреннего углерода. Значительный избыток окислителя в виде наиболее энергоемкой его части — воды увеличивает удельные энергозатраты на газификацию, поэтому перед переработкой опилки целесообразно подсушивать до технической влажности 25 % и менее. При этом и в подсушенных опилках содержится достаточное количество окислителя для полной газификации имеющегося углерода.

Таблица 2

Основные показатели процесса газификации текстиля при дополнительной подаче кислорода, воздуха и воды

Текстиль (УСО2), состав % масс	С — 40,4; H ₂ — 4,9; N ₂ — 3,4; O ₂ — 23,2; H ₂ O — 20; зола — 8,1		
	7	8	9
№ варианта расчета	7	8	9
Дополнительно, кг/кг УСО2	O ₂ = 0,129	Воздух = 0,556	H ₂ O = 0,145
Состав газа/объем/кг УСО2	1,37 м ³	1,25 м ³	1,51 м ³
H ₂ , % об.	51	40	56
CO ₂ , % об.	47	38	42
N ₂ , % об.	2	22	2
$q_{\text{газа}}$, МДж/м ³	11,46	9,11	11,27
$Q_{\text{плазмы}}^*$, кВт·ч/кг УСО2	1,43	1,62	2,13

Таблица 3

Основные показатели процесса газификации древесных опилок при дополнительной подаче кислорода или воздуха

Опилки (УСОЗ), состав % масс	С — 30,3; Н ₂ — 3,6; N ₂ — 0,4; О ₂ — 25,1; Н ₂ O — 40; зола — 0,6			
	№ варианта расчета	10	11	12
Дополнительно подается, кг/кг УСОЗ	–	О ₂ = 0,2	Воздух = 0,86	Воздух = 1,067
Дополнительно удаляется, кг/кг УСОЗ	Н ₂ O = 0,2	Н ₂ O = 0,2	Н ₂ O = 0,2	Н ₂ O = 0,2
Состав газа и объем/кг УСОЗ	1,24 м ³	0,91 м ³	1,53 м ³	1,56 м ³
Н ₂ , % об.	43,15	42,9	28	23,41
СО, % об.	55	47,5	31	27,19
СО ₂ , % об.	1,61	9,4	6	7,25
N ₂ , % об.	0,24	0,3	35	42,15
$q_{\text{газа}}$, МДж/м ³	11,6	10,6	6,9	6,26
$Q_{\text{плазмы}}$, кВт·ч/кг УСОЗ	0,57	0,24	0,49	0,31

Для всех вариантов расчета из 1 кг опилок удалялось 0,2 кг влаги и дополнительно для оставшихся 0,8 кг опилок в газификатор вводилось различное количество кислорода или воздуха, при этом элементный состав опилок существенно изменялся. При указанной в табл. 3 расчетных значениях калорийности синтез-газа и его объема с учетом нагретых до 1500 К продуктов газификации (сухой синтез-газ, влага, зола) общая тепловая и химическая энергия продуктов газификации составляет не менее 14 МДж на 1 кг УСОЗ для всех вариантов, представленных в этой таблице.

Расчетно-экспериментальные данные по составу газа и теплоте сгорания древесных опилок в плазменном реакторе с обращенной схемой газификации, полученные в работе [4], отличаются от приведенных в вариантах расчетов 12 и 13 (табл. 3) на 6–10 %, что свидетельствует о достоверности термодинамических расчетов, выполненных в настоящей работе.

Выводы

Проведен термодинамический расчет плазменной газификации углеродсодержащих отходов, которые будут использоваться в экспериментальных исследованиях на лабораторной электроплазменной установке производительностью по отходам 10–20 кг/ч. Показана возможность получения синтез-газа с различным соотношением Н₂/СО (варианты 1–13) и различным потреблением энергии плазмы.

Сравнение с экспериментальными данными для процесса высокотемпературной газификации древесных опилок в воздушной плазме на конкретных плазменных установках [2, 4] показывает, что приведенные результаты расчета в основе своей достоверны и являются полезным ориентиром для оценки состава синтез-газа при газификации УСО.

Список литературы

1. Чердиченко В.С., Казанов А.М., Аньшаков А.С., Фалеев В.А. Современные методы переработки твердых бытовых отходов. Новосибирск: Изд-во Ин-та теплофизики СО РАН, 1995. 55 с.
2. 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.
3. Аньшаков А.С., Васильев А.А., Пинаев А. В., Фалеев В.А. Газификация углеродсодержащего сырья в плазменно-дуговой электропечи с теплонагревателем и взрывоопасность смесей синтез-газа // Теплофизика и аэромеханика. 2010. Т. 17, № 4. С. 633–641.
4. Братцев А.Н., Кузнецов В. А., Попов В.Е., Уфимцев А.А. Плазменная газификация биомассы на примере отходов древесины // Теплофизика высоких температур. 2011. Т. 49, № 2. С. 251–255.
5. Мессерле В.Е., Моссе А.Л., Устименко А.Б. Плазменная газификация углеродсодержащих отходов: термодинамический анализ и эксперимент // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23, № 4. С. 637–644.

6. **Clark T.I., Woodley R., Halas D.R.** Nuclear graphite / ed. by Nightingell B.E. N.Y.: Academic Press, 1962. P. 387–437.
7. **Головина Е.С.** Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Энергоатомиздат, 1983. 176 с.
8. **Шиллинг Г.-Д., Бонн Б., Краус У.** Газификация угля. М.: НЕДРА, 1986. 175 с.
9. **Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К.** Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 263 с.
10. **Трусов Б.Г.** Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах <АСТРА.4>. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1991. 39 с.

Статья поступила в редакцию 27 марта 2017 г.