

ПЛАЗМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОБЛЕМЕ ПОЛУЧЕНИЯ «БОЛЕЕ ЧЕМ ЗЕЛЕНОГО ВОДОРОДА»

В.А. Жовтянский* и М.В. Остапчук

Институт газа НАН Украины, ул. Дегтяревская, 39, г. Киев, Украина

АННОТАЦИЯ

Среди огневых методов переработки различных углеродсодержащих отходов в настоящем наиболее распространены высокотемпературные технологии их газификации с образованием водорода в продуктах газификации. С точки зрения перспектив декарбонизации секторов экономики результат применения таких технологий является углеродно-отрицательным, поскольку в противном случае отходы будут гнить на свалках и выделять в течение 20 лет метан – парниковый газ, который в 20 раз активнее углекислого газа с точки зрения климатических изменений. Таким образом, вклад углерода определяется как отрицательный в эквиваленте 188 кг углекислого газа на МДж по сравнению с 20 кг для водорода, получаемого с угля, и нулем для стандартного зеленого водорода. Это позволило авторам отдельных разработок отнести получаемый из отходов водород к более зеленому, чем зеленый. На примерах газификации донных илов и резинового крошева изношенных шин обсуждаются перспективы применения плазменных технологий для получения водорода применительно к задачам водородной энергетики с точки зрения их энергетической эффективности. Выполнен анализ существующих эмпирических зависимостей для определения теплофизических характеристик широкого спектра горючих веществ и выбраны наиболее приемлемые из них для тех видов углеродсодержащего сырья, которое подвергалось газификации в настоящей работе.

Ключевые слова: углеродсодержащие отходы, получение водорода, синтез-газ, плазменно-пароокислородная газификация, иловые осадки станций водоочистки, резиновое крошево изношенных шин.

1. Введение

Поскольку эта статья готовится к изданию в выпуске журнала юбилейного характера, то она требует особого введения. Дело в том, что в 2003 году в Киеве состоялась представительная Международная конференция по физике низкотемпературной плазмы [1]. Программа конференции включала работу рабочей группы по применению низкотемпературной плазмы в энергетике. Ее заседание вели один из авторов этой статьи, тогда – представитель Государственного комитета Украины по энергосбережению и В.Е. Мессерле – известный разработчик термохимических методов подготовки к сжиганию твердых топлив с использованием низкотемпературной плазмы [2–7], выступивший с приглашенным докладом [8]. На засе-

дании присутствовала также группа ученых отделения физико-технических проблем энергетики НАН Украины, специалистов по угольным энерготехнологиям, во главе с будущим академиком НАН Украины А.Ю. Майстренко (1956–2011 гг.). Тогда каждое предложение итогового документа заседания рабочей группы буквально оттачивалось как своеобразная граница потенциальной конкуренции плазменных методов и традиционных технологий тепловой энергетики.

Спустя годы плазменные технологии безмазутной растопки котлов и подсветки пылеугольного факела нашли свою нишу в промышленных применениях и испытаны на множестве котлоагрегатов в различных странах мира...

*Ответственный автор
E-mail: zhovt@ukr.net (В.А. Жовтянский)

Термохимические методы подготовки к сжиганию твердых топлив с использованием низкотемпературной плазмы не могли не найти также естественного распространения на технологии газификации угля и других углеродсодержащих материалов, включая важнейшую для экологии планеты Земля переработку отходов [9–11]. В 2007 г. Кабинет Министров Украины выделил средства Национальной академии наук Украины на реализацию пароплазменной технологии переработки опасных медицинских отходов производительностью 50–100 кг/ч. согласно публикации [12]. Физически такая высокотехнологичная разработка была выполнена в том же году [13] на основе применения паровоздушного плазмотрона мощностью до 160 кВт. Однако ее доработка требовала еще многие годы исследовательской работы [14, 15].

Испытания установки подтвердили высокое качество получаемых продуктов газификации как потенциального альтернативного газового топлива (см. табл. 1). Это стало очень важным результатом, полученным вопреки скепсису многих представителей классической теплотехники. Он предопределил поиски в дальнейшем наиболее энергетически эффективных режимов переработки отходов. В соответствии с тематикой этой публикации следует обратить особое внимание на первый содержательный столбик этой таблицы, из которого следует, что в результате рядового эксперимента по переработке низкокачественного сырья доминирующей компонентой является именно водород. Дальнейшее выделение водорода из состава основного здесь продукта газификации – синтез газа, как смеси $\text{CO} + \text{H}_2$, не является принципиально сложной задачей; в настоящее время для этого могут быть использованы мембранные технологии, как это сделано в одной из нижеследующих публикаций.

Еще один из аргументов против применения плазменных технологий состоит в том, что для питания довольно мощных плазмотронов, используемых в таких технологиях, применяется электрическая энергия, производимая с КПД на уровне 30%. Это в целом не

способствует высокой энергетической эффективности конечных технологий с их применением. Даже вопреки международной [16] и отечественной [17] монографиям, словосочетания «плазменные технологии в энергетике», так же как и «водородная энергетика» не переставали вызывать возражения. Авторитетными «пророками вне своего Отечества» стали два важных интернет-сообщения [18, 19] в 2021 г. о практических разработках по производству водорода в процессах газификации углеродсодержащих отходов с использованием плазменных технологий двух групп компаний в США (Калифорния) и Японии (Токио). Более того, авторы разработки с использованием плазменных технологий [19] из компании SGH2 (США) отмечают, что продуцируемый в этом процессе водород является «более зеленым, чем зеленый». Действительно, он является углеродно-отрицательным, поскольку в противном случае отходы будут гнить на свалках и выделять в течение более 20 лет метан – парниковый газ, который в 20 раз активнее углекислого газа с точки зрения климатических изменений. Таким образом, вклад углерода определяется как отрицательный в эквиваленте 188 кг CO_2 на МДж по сравнению с 20 кг для угольного H_2 и нулем для стандартного зеленого водорода.

Работа [18] представляет пример выделения водорода из состава синтез-газа с помощью мембранных технологий.

Ключевым вопросом для развития водородной энергетики в мировых масштабах является достижение максимальной энергоэффективности продуцирования водорода как целевого продукта. Это направление деятельности стало даже одним из краеугольных камней новой глобальной коалиции по поддержке чистой водородной экономики, созданной 22 странами и Европейской Комиссией в июне 2021 г. [20]. Авторы интуитивно давно уже работают в этом «водородном» тренде. В настоящей статье, в его развитие, приведены результаты достаточно простых и наглядных экспериментов с точки зрения повышения эффективности процессов газификации углеродного сырья на примере донных илов

Таблица 1. Состав газовой смеси, полученной при газификации медицинских отходов

Компоненты	H_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_2	C_2H_6	H_2S	C_3H_6	iC_4H_{10}	nC_4H_{10}	H_2O
%, об.	49,89	1,99	35,25	2,52	3,37	3,92	0,13	0,13	0,45	0,20	0,23	1,92

в сочетании с материалом изношенных автомобильных шин, обоснован выбор теплофизических параметров для этих видов сырья, проведен тщательный анализ процессов их газификации, исходя из соображений классической термодинамики. В основе этого анализа – рассмотрение стехиометрических по отношению к производству синтез-газа режимов газификации и, наоборот, отклонение от этих режимов. В заключении указаны основные причины, вследствие которых термодинамический анализ на основе подходов классической теплотехники приводит к недооценке эффектов применения плазменных технологий в процессах газификации углеводородного сырья.

2. Проблема экологически безопасной переработки донных илов

Для Украины, как и многих других стран мира, характерны значительные объемы очень сложного для переработки представителя опасных отходов – донных илов (ДИ), загрязненных тяжелыми металлами. Источником происхождения последних стали стоки гальванических и радиотехнических производств, которые без должной очистки сбрасывались в городские канализации в 70–80-х гг. Например, только на Бортнической станции аэрации (БСА) г. Киева таких отходов накоплено около 9 млн. т. Они находятся на иловых полях, огражденных дамбами высотой до 10 м, суммарная площадь которых составляет 272 га. Химический анализ ДИ свидетельствует, что они обладают высоким содержанием углерода. Действительно, их состав в перерасчете на сухую беззольную массу имеет следующий вид: 35,4–87,8 С; 4,5–8,7 Н; 0,2–2,7 S; 1,8–8,0 N; 7,6–35,4 O [21].

В последние десятилетия общепризнанным стало технологическое решение, предусматривающее так называемую витрификацию зольного остатка [22]. Она включает жидкое шлакоудаление в процессе термической переработки отходов. Тяжелые металлы остаются инкорпорированными в лавообразной массе этого расплава и после его охлаждения теряют свойство выщелачиваться в окружающую среду. Полученные гранулы перестают быть экологически опасными и могут использоваться, например, для отсыпки дорог. Для процесса витрификации требуется уровень температур выше 1400 °С.

В западной научной литературе представ-

лены целые пласты публикаций по переработке ДИ, начиная с 70-х гг. прошлого века, когда началась научная разработка этой проблемы. Общий подход к переработке отходов заключается в реализации принципа «Waste-to-Energy» (WtE), т.е. «отходы – в энергию». Поскольку упомянутые выше оптимальные уровни температуры переработки отходов (≥ 1100 °С для хлорсодержащих и ≥ 1400 °С для ДИ) являются также оптимальными для проведения процессов газификации твердых топлив [23], то логика развития технологий переработки опасных отходов заключается в том, чтобы, с одной стороны, осуществлять ее в режимах, приближенных к газификации, а с другой – организовать этот процесс таким образом, чтобы опасные составляющие отходов перевести в состояние, в котором они являются нейтральными по отношению к окружающей среде. Если последовательно придерживаться принципа WtE таким образом, чтобы получать избыточную по отношению к собственным потребностям электрическую энергию, то процесс может стать коммерчески привлекательным.

3. Экспериментальные исследования конверсии донных илов

Способность плазменного потока подвергнуть деструкции ДИ с самого начала не вызвала сомнений. Ведь температура ее ядра на выходе плазмотрона составляет тысячи градусов и с энергетической точки зрения – это не проблема. Уже первые эксперименты позволили установить как приблизительную брутто-формулу ДИ – $\text{C}_{2,5}\text{H}_{0,5}$, так и особенности его газификации [16].

Другое дело – ее экономическая составляющая. Действительно, если рассматривать ДИ как некондиционное топливо, то оно характеризуется очень высокой зольностью (обычно на уровне 55%), что само по себе не может не настораживать с точки зрения ожидаемой эффективности процесса. Однако эта составляющая проблем многократно умножается значительным содержанием тяжелых металлов (являющихся опасными токсинами) в их составе, о чем уже упоминалось выше, а соответственно – необходимостью обеспечения жидкого шлакоудаления и витрификации зольного остатка.

Первыми образцами отходов из БСА для переработки стали водоиловая смесь в виде жидкой суспензии темного цвета с влажно-

стью на уровне 95% и ДИ длительного хранения, который по консистенции близок к торфу. Зольность ила составила 44%. После сушки до уровня влажности 9,5% мас. они газифицировались в лабораторной модели реактора, схематически представленной на рис. 1. Его стенки изнутри футерованы легковесной высоко-температурной теплоизоляцией 7 так, что диаметр рабочего объема составляет 6 см.

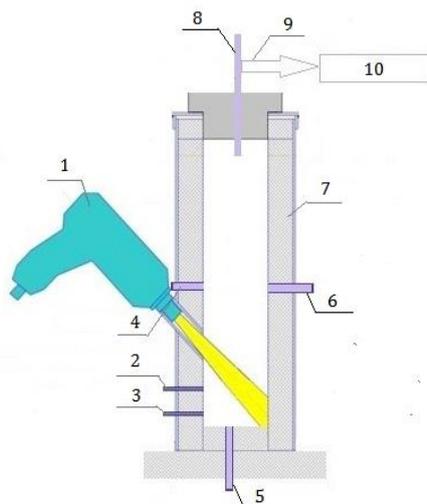


Рис. 1. Лабораторная модель реактора для плазменно-парокислородной газификации углеводородного сырья: 1 – плазмотрон «Мультиплаз-3500»; 2 и 3 – подача кислорода и технологического пара (если используются); 4, 5, 6 – термодпары; 7 – термоизоляция; 8 – на горелку; 9 – отбор проб; 10 – хроматограф.

Вообще говоря, в Институте газа НАН Украины создан демонстрационный образец технологической линии для переработки опасных отходов производительность 250–400 кг/ч. [17]. Однако по уровню потребляемой мощности и сложности совокупного вспомогательного оборудования паровоздушный плазмотрон в этой линии не может быть исполь-

зован для проведения текущих лабораторных экспериментов. Поэтому в лабораторной модели реактора для этой цели применяется относительно маломощный (до 3,5 кВт) серийный плазмотрон «Мультиплаз-3500» 1, в котором в качестве плазмообразующего газа используется водяной пар. Вообще же говоря, рабочей жидкостью для этого плазмотрона в зависимости от поставленной задачи является либо обычная вода, либо 60%-й раствор любых спиртов. Для лабораторных применений важна экологическая чистота получения плазменной струи: при его работе атмосфера помещения только дополнительно обогащается кислородом. Процесс газификации осуществлялся после предварительного прогревания внутреннего слоя термоизоляции 7 реактора до желаемой рабочей температуры.

ДИ станции водоочистки Ивано-Франковска поставлялся в виде пеллет диаметром 7 мм (рис. 2а). Зольность этого ила еще выше, чем с БСА, и достигает 57%. Его влажность после месячного хранения в осенний период в неотопляемом помещении составила 23%.

Результаты плазменно-паровой газификации ДИ приведены в таблице 2. Из них следует, что горючая компонента получаемого синтез-газа во всех случаях характеризуется высоким содержанием водорода. Обращает внимание тот факт, что в случае ДИ, полученных со станции водоочистки г. Ивано-Франковска, в составе продуктов газификации присутствует значительное количество азота. Это объясняется режимом работы загрузки сырья, в котором «увлекается» относительно большая часть атмосферного воздуха. Состав очищенных продуктов газификации донных илов БСА несколько перегружен высоким содержанием CO₂ вследствие технологических особенностей лабораторной установки, которых трудно избежать в мелкомасштабном эксперименте.

Рисунок 2б наглядно иллюстрирует эффект оплавления ДИ в процессе газификации.

Таблица 2. Состав продуктов газификации донных илов

Происхождение сырья		Состав сухого газа, об. %				
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂
Илы Бортнической станция эрации (БСА)	Водоиловая смесь	68,9	4,8	25,8	0,5	-
	Донный ил	71,8	3,1	24,7	0,4	-
Донный ил станции водоочистки г. Ивано-Франковска	Проба 1	34,7	19,4	11,6	4,9	29,2
	Проба 2	39,7	20	9,6	8,3	22,3



Рис. 2. Образцы гранул донного ила станции водоочистки г. Ивано-Франковска до переработки (а) и после их газификации и оплавления (б).

4. Перспективы экологически безопасной переработки изношенных автомобильных шин

Проблема безопасной переработки изношенных автомобильных шин имеет уже значительную историю исследований [24], в том числе с применением термохимических технологий [25]. Однако острота проблемы их переработки до сих пор не снята.

Нами проведены экспериментальные исследования и выполнены термодинамические расчеты, ориентированные на переработку этого вида отходов совместно с ДИ. В экспериментах использовалось так называемое резиновое крошево изношенных автомобильных шин (РКИШ). Его преимущество для использования в качестве компоненты сырья для газификации следует из сопоставления результатов технического анализа обоих видов этого сырья (см. табл. 3) – оно заключается в высоком содержании углерода, относительно низкой зольности и еще более низкой влажности.

На качественном уровне положительный эффект смешивания ДИ с РКИШ с точки зрения эффективности процесса конверсии легко проследить, сравнив особенности образо-

Таблица 3. Результаты технического анализа ДИ и РКИШ

Вид сырья	Влажность, масс. %	Зольность, масс. %	Высшая теплота сгорания, МДж/кг
ДИ	6,5	60,60	22,6
РКИШ	1,3	23,34	42,3

вания шлака в результате пароплазменной газификации ДИ (рис. 2) и смеси (рис. 3) в условиях лабораторного реактора, показанного на рис. 1. В обоих случаях рисунки 2 и 3 иллюстрируют уже упомянутое исключительное преимущество плазменных технологий, обеспечивающих высокие параметры термодинамических процессов и позволяющих оплавить отягощенный тяжелыми металлами шлаковый остаток после процесса газификации ДИ, несмотря на высокое содержание золы 50–60% в составе сырья (рис. 2). Но особенно важно, что переход к сырью с примесью РКИШ существенно улучшает качество процесса витрификации, о чем свидетельствует однородность расплава шлака в этом случае на всю его глубину (рис. 3).



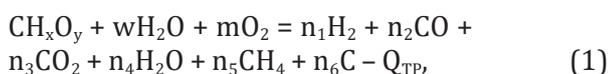
Рис. 3. Расплав шлака (справа), образовавшийся в результате пароплазменной газификации ДИ (слева) в 50%-й масс. смеси с РКИШ (посередине).

5. Термодинамика процесса газификации с применением плазменных технологий

Исключительным преимуществом плазменных технологий газификации, как уже отмечалось, являются высокие термодинамические параметры процесса, которые практически не имеют ограничений по качеству углеводородного сырья, подлежащего конверсии в газовое топливо.

Однако с точки зрения энергетической эффективности таких процессов возникает традиционная для сочетания тепловых и электротехнических процессов проблема, связанная с относительно невысоким КПД процессов производства электрической энергии, используемой для питания плазмотронов. Поэтому успех решения конечной проблемы газификации зависит именно от максимального повышения эффективности процессов переработки на основе оптимизации эффектов химизма вводимого в систему сырья. В этой части работы исследованы пути повышения энергетической эффективности процессов переработки углеводородных отходов, имея в виду реализацию процесса WtE , ныне активно разрабатываемого в мировой научной литературе.

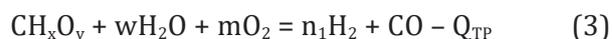
Для количественного анализа процессов газификации углеводородного сырья (или в более широком смысле – его конверсии, включающей также процессы горения или пиролиза) разработано и применяется достаточно много программных средств. Однако при всех преимуществах численных расчетов в исследованиях такого рода уходят «в тень» базовые физико-химические закономерности, на знания которых и построено ясное понимание того или иного процесса. На самом же деле, в основе количественного описания этих процессов лежат простые термодинамические соотношения, вытекающие из законов Гесса, применяемых в термохимии [26]. В частности, как показано в [27, 28], процесс плазменно-парокислородной конверсии сырья, брутто-формула которого имеет вид CH_xO_y , можно представить в таком достаточно общем виде:



где $Q_{TP} = Q_R + \Delta Q$ (2) – суммарная тепловая энергия, выделяемая в результате химических реакций Q_R и вводимая дополнительно ΔQ , например, со струей плазмотрона с таким

расчетом, чтобы реагирующая смесь достигла необходимой температуры T_p получения продуктов газификации; w и m – количество воды и кислорода, соответственно, на 1 кмоль отходов; n_1, n_2, n_3, n_4, n_5 и n_6 – коэффициенты для соответствующих продуктов реакции. Среди последних указаны газообразные продукты, наиболее часто получаемые в составе продуктов газификации, и сажа.

«Идеальному» процессу плазменно-парокислородной газификации соответствовал бы случай, когда с правой стороны присутствовали только H_2 и CO , что означало бы максимальное значение его теплотворной способности:



Возвращаясь к фактору дополнительного ввода энергии ΔQ , он может быть обобщен также с учетом неизбежных потерь тепловой энергии ΔQ_{HL} , которые могут включать тепловой поток как за пределы реактора, например, через его футеровку, так и потери внутри реактора, если они связаны с выводом тепла из процесса собственно газификации, например, на нагрев или витрификацию инертной массы зольного остатка:

$$\Delta Q = Q_{PL} - \Delta Q_{HL}, \quad (4)$$

где Q_{PL} – тепловая энергия, дополнительно вводимая со струей плазмотрона; ΔQ_{HL} – потери тепловой энергии.

Учет роли плазменных технологий с применением плазмотронов в таком виде позволяет избежать детального рассмотрения несвойственного классической теплотехнике описания процессов с учетом детального рассмотрения плазменных эффектов. В предложенном виде (4) она представлена через интегральную характеристику плазменной струи, вводимой в объем реактора – ее энтальпию.

Можно составить множество вариантов реакции (1) с различными стехиометрическими коэффициентами, в т.ч. соответствующими «идеальному» процессу (3). Однако природа согласно второму закону термодинамики выбирает такой путь прохождения и завершения той или иной реакции, в котором реализуется принцип максимума энтропии:

$$dS \geq dQ/T. \quad (5)$$

С учетом этого принципа оказывается, что упомянутый выше «идеальный» процесс га-

зификации, строго говоря, возможен лишь теоретически в упрощенных предположениях. Практически же, в любом случае, среди продуктов реакции на основе условия (5) будут присутствовать также следы CO_2 , H_2O и CH_4 [29]. Если же говорить о более низкотемпературных, чем в этой работе, так называемых газогенераторных процессах, то их неизменными спутниками являются еще и сажевые частицы, и смолы [29, 30].

Следовательно, в порядке определений, в рамках этой работы к строго стехиометрическим (с точки зрения технологий газификации) следовало бы отнести такие режимы реакций для сырья заданного состава, к которому вводятся другие ингредиенты определенного соотношения так, чтобы добиться максимального продуцирования синтез-газа $\text{CO} + \text{H}_2$ на основе учета термодинамических кинетических закономерностей и условий стационарного режима. В цикле авторских работ, к которому относится и эта статья, такие и подобные им определения производятся на основе использования программы термодинамических расчетов «ТЕРРА» [5, 29, 31]. Собственно, и строгое, и приближенное рассмотрение процессов газификации, а в более широком понимании процессов конверсии сырья, осуществляется на основе одной и той же системы уравнений. Приближенное ее решение, приводимое в этой работе, имеет то преимущество, что оно дает наиболее наглядную общую картину особенностей исследуемых эффектов. А детализация применительно к конкретным исследованиям должна осуществляться на основе использования программы «Терра» или ей подобных.

В условиях термодинамического равновесия состояние системы полностью определяется концентрацией ее компонентов и температурой. Для конкретизации решения уравнения плазменно-парокислородной газификации (1) нужно найти значение коэффициентов $n_1 - n_6$ и температуру T – всего 7 параметров. Следовательно, необходимо сформулировать систему 7 уравнений. В нее включаются три независимые реакции [23, 32]:



(особенности выбора независимых реакций изложены в [33 (разд. 4.8)]).

В систему уравнений включаются также три массовых баланса для C , H и O :

$$\text{– баланс углерода: } 1 = n_2 + n_3 + n_5 + n_6; \quad (9)$$

$$\text{– баланс водорода: } x + 2w = 2n_1 + 2n_4 + 4n_5; \quad (10)$$

$$\text{– баланс кислорода: } y + w + 2m = n_2 + n_3 + n_5 + n. \quad (11)$$

Еще одним является уравнение теплового баланса: $N_R(T_R) = N_P(T_P)$. (12)

Оно констатирует тот факт, что согласно закону сохранения энергии энтальпия реагентов $N_R(T_R)$ при начальной температуре их ввода в процесс (или – если проектировать на реакцию газификации (1) – сумма энтальпий веществ в ее левой части) равна сумме полных энтальпий получаемых продуктов $N_P(T_P)$ (веществ в правой части реакции (1)) при конечной температуре данного процесса. Здесь принята обычная для термодинамики система обозначений: большая буква «Н» соответствует произвольному количеству вещества, прописная буква «h» – удельным величинам энтальпии; стандартное состояние вещества ($T = 298,15 \text{ K}$ и давление $p = 1 \text{ бар}$) обозначается верхним индексом «0».

Показатели энтальпии являются определяющими для анализа энергетических соотношений в процессах газификации. Это следует из детализации уравнения теплового баланса (12):

$$\sum_i N_{i,P} [\Delta h_{i,P}^0 + h_{si,P}(T_P)] = \sum_i N_{i,R} [\Delta h_{i,R}^0] \quad (13)$$

Здесь индексы «P» и «R» соответствуют продуктам реакции и реагентам, соответственно; N_i – количество молей вещества сорта i .

В упрощенном варианте для упомянутого выше идеального процесса газификации уравнение (12) выглядит довольно просто:

$$\Delta h_{\text{CH}_4\text{O}_y} + w\Delta h_{\text{H}_2\text{O}} = n_1(5/2)R(T_P - T_R) + n_2[\Delta h_{\text{CO}} + (5/2)R(T_P - T_R)]. \quad (14)$$

Здесь учтено, что Δh_{H_2} и Δh_{O_2} равны нулю, а теплоемкости продуктов газификации приближенно приняты константами при стандартной температуре. Отсюда несложно найти искомую температуру T_P .

Относительно собственно процессов газификации использование этих соотношений выглядит даже проще. Учтем специфику газификации на основе плазменных технологий введением мощности плазмотрона Q_{PL} в уравнение энергии (12):

$$H_R(T_R) + Q_{PL} = H_P(T_P). \quad (15)$$

Здесь заранее известна необходимая оптимальная температура процесса T_P , а искомой величиной является Q_{PL} . Это уравнение решается без проблем – за исключением обстоятельства, связанного со значением энтальпии образования донных илов, входящей в уравнение (14). Действительно, отходы (а среди них – илы), за небольшим исключением, уже по своему названию не могут относиться к стандартным веществам, для которых табулированы термодинамические свойства. В частности, это относится к искомой энтальпии образования.

В этом случае можно воспользоваться законом Гесса, представляющим собой распространение закона сохранения энергии на химические реакции [26]. Согласно второму следствию этого закона теплота сгорания вещества равна разнице между суммой теплоты сгорания исходных веществ и суммой теплоты сгорания продуктов реакции, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции:

$$Q_n = H_R(T_R) - H_P(T_R). \quad (16)$$

Энтальпия H_R включает искомую энтальпию $\Delta h_{CH_xO_y}$ вещества CH_xO_y и энтальпию кислорода, которая по определению равна нулю $\Delta h^0 = 0$, а энтальпия продуктов реакции H_P – только энтальпии образования воды и углекислого газа, которые хорошо известны. Таким образом, из соотношения (16) можно определить искомую удельную энтальпию $\Delta h_{CH_xO_y}$, если известна теплота сгорания этого вещества Q_n . Применительно к упоминаемой выше брутто-формуле ДИ $CH_{2,5}O_{0,5}$ искомая величина имеет вид:

$$\Delta N^0_{CH_{2,5}O_{0,5}} = \Delta N_P - Q_{nDI}, \quad (17)$$

где Q_{nDI} – нижняя теплота сгорания ДИ.

Однако возникают непредвиденные сложности, если пытаться решить задачу по обычному алгоритму [29]. Дело в том, что для оценки нижней теплоты сгорания обычно используется формула Менделеева [34]:

$$Q_{nDI} = 100 \cdot [81 \cdot c_C + 246 \cdot c_H - 26 \cdot (c_O - c_S) - 6 c_W] \cdot 4,19 \text{ кДж / кг}, \quad (18)$$

где c_C , c_H , c_O , c_S , c_W – массовые доли атомов углерода, водорода, кислорода, серы и воды. Она составила $Q_{nDI} = -25,68$ МДж/кг, а $\Delta N_P = -25,74$ МДж/кг.

Таким образом, в цитируемых работах величина энтальпии образования ДИ определялась как разница двух других величин, каждая из которых превышает ее почти на три порядка. Как результат, точность определения величины $\Delta N^0_{CH_{2,5}O_{0,5}}$ является очень небольшой – к надежной, по сути, можно отнести только первую значащую цифру (хотя на уровне формальных математических операций она составила 76,8 кДж/кг). Более того, значение теплоты сжигания Q_{nDI} , определяемой из полуэмпирической формулы Менделеева (18), также не может отличаться особой точностью. Это обусловливается уже ее внешним видом, где точность представления коэффициентов соответствует лишь двум значащим цифрам.

В этой связи нами проведен специальный анализ методов определения теплотворной способности ДИ.

6. Теплофизические характеристики донного ила и резинового крошева изношенных автомобильных шин

Углубленный поиск литературных данных для теоретических оценок теплотворной способности ДИ включал работы [34–48]. При этом в мощном массиве англоязычных публикаций по этому вопросу отсутствует анализ с применением формулы Менделеева; о ней говорится только в работах [34, 42, 47], то есть – в русско-язычных. Особого внимания заслуживает аналитическая работа [36].

В последние десятилетия было установлено [35, 36, 40], что использование для определения высшей теплотворной способности традиционных эмпирических формул, которые разрабатывались преимущественно для угля, таких как Дюлонга и др. (см., например, [34]), ведет к ее недооценке, если речь идет о биомассе и, наоборот, к переоценке – для ДИ. В первой из цитируемых публикаций на основе метода регрессионного анализа значительного массива данных для образцов ДИ предлагается такая эмпирическая зависимость для определения их высшей теплотворной способности (см. также [36]):

$$Q_{вДИ} = 0,2322C + 0,7655H - 0,0720 - 0,0419N + 0,0698S + 0,0262Cl + 0,1814P \quad (19)$$

где указаны массовые компоненты в процентах на сухую беззольную массу.

Согласно этой формуле, для нашего состава ДИ $Q_{вДИ} = 18,3$ МДж/кг.

В работе [38] предлагается несколько иная формула (а в публикации [40] на основе аналогичного метода анализируется приемлемость ее применения) для оценок теплотворной способности ДИ:

$$Q_{вДИ} = 430,2C - 186,7H - 127,4N + 178,6S + 184,2O - 2379,9 \quad (\text{кДж/кг}) \quad (20)$$

Для брутто формулы $CH_{2,5}O_{0,5}$ результатом ее применения является $Q_{вДИ} = 25,04$ МДж/кг.

Еще одна зависимость на основе метода регрессионного анализа предложена в аналитической работе [36], которая ориентирована на использование для широкого спектра горючих веществ и может рассматриваться как наиболее общая:

$$Q_{вДИ} = (0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211A) \cdot 100 \quad (\text{МДж/кг}), \quad (21)$$

где дополнительно к обозначению химических элементов в расчете на сухую массу включен коэффициент А – содержание зольной компоненты. На ее основе получим для ДИ того же состава $Q_{вДИ} = 28,0$ МДж/кг.

Для сужения диапазона неопределенности был произведен поиск экспериментальных данных для фактической теплотворной способности ДИ, которые позволили бы конкретизировать значение энтальпии. На основе анализа литературных данных [49–55] можно считать наиболее вероятным значение $Q_{вДИ} = 22$ МДж/кг на сухую органическую массу ДИ, которое приведено в работе [51] на примере близких для Украины климатических условий Польши и Германии.

Итогом этого анализа стал выбор предпочтительных аппроксимаций для определения теплотворной способности ДИ. Ими стали хорошо известная в странах бывшего СССР формула Менделеева и формула (21). Поскольку последняя из них более детализирована и характеризуется значительным количеством значащих цифр, то для дальнейшего анализа используется именно она.

Как позже оказалось, выбор упомянутых данных [51] для $Q_{вДИ}$ стал достаточно удачным,

т.к. непосредственные измерения с помощью калориметрической бомбы дали весьма близкое значение $Q_{вДИ} = 22,6$ МДж/кг в перерасчете на сухую беззольную массу (см. табл. 3). Далее, исходя из этого экспериментального результата, с применением формулы (21) был более точно конкретизирован состав ДИ в виде брутто-формулы $CH_{1,586}O_{0,567}$.

Контрольные вычисления согласно формуле Менделеева, записанной для определения высшей теплотворной способности [34], дали близкое значение:

$$Q_{вДИ} = (81C + 300H - 26*O)0,419 \quad (\text{МДж/кг}) = 22,4 \quad \text{МДж/кг}. \quad (22)$$

В конечном итоге, энтальпия образования ДИ, учитывая, что его теплота сгорания составляет $Q_{вДИ} = 22,6$ МДж/кг, принимает следующее значение:

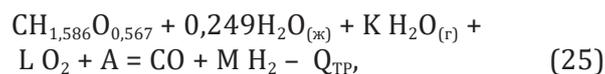
$$\Delta h_{ДИ}^0 = -49,96 \quad \text{МДж/кг}. \quad (23)$$

Также с применением формулы (21), на основе результатов измерения в калориметрической бомбе теплотворной способности РКИШ, составившей $Q_{вРКИШ} = 42,26$ МДж/кг в перерасчете на сухую беззольную массу (см. табл. 3), был конкретизирован состав этого сырья в виде брутто-формулы $CH_{1,495}S_{0,024}$. На этой основе было показано, что энтальпия образования шин составляет

$$\Delta h_{РКИШ}^0 = -85,34 \quad \text{МДж/кг}. \quad (24)$$

7. «Идеальный» режим газификации

На этой стадии исследований рассматривается «идеальная» реакция газификации ДИ (3), в которой также может учитываться зольность сырья А, а среди продуктов реакции присутствуют только компоненты синтез-газа, т.е. рассматривается газификация сырья в стехиометрическом режиме:



где К, L, М – коэффициенты, определяющие содержание таких составляющих, как пар и кислород, а также содержание водорода в продуктах реакции соответственно. Смысл энергетического члена $Q_{ТР}$ был раскрыт выше (2).

Анализ процессов газификации осуществляется при рабочей температуре в реакторе

$T_p = 1400$ К. Исходя из поставленной задачи достижения как можно более прозрачного понимания способов организации процессов газификации углеводородного сырья с точки зрения достижения максимальной их эффективности, для количественного анализа термодимического уравнения вида (1) или (25) в этой работе использован наиболее наглядный метод его графического решения.

По аналогии с массовыми балансами (10) – (12) соотношения между коэффициентами K , L и M составят:

$$\begin{aligned} & \text{– по кислороду: } 0,567 + 0,249 + K + 2L = 1, \\ & \text{откуда } L = 0,092 - 0,5K; \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} & \text{– по водороду: } 1,586 + 0,249 \cdot 2 + 2K = 2M, \\ & \text{откуда } M = 1,042 + K. \end{aligned} \quad (27)$$

Отсюда из уравнения (26) следует, что стехиометрическому режиму газификации ДИ соответствует достаточно узкая область значений количества кислорода $0 < L < 0,092$, который вводится в процесс в зависимости от количества воды K ; последнее изменяется при этом в пределах $0,184 > K > 0$.

С точки зрения исследования эффективности процесса газификации определяющим является показатель ΔQ , который показывает, сколько дополнительной тепловой энергии должно быть введено в объем реактора (например, со струей плазмотрона), чтобы реагирующая смесь достигла необходимой температуры T_p получения продуктов газификации. Она определяется на основе уравнения теплового баланса (12) в варианте его детализации (14). Адаптируя последнее выражение к термодимическому уравнению (25), можно записать уравнение для определения упомянутого параметра $\Delta Q(T_p)$:

$$\begin{aligned} \Delta Q = M (5/2)R(T_p - T_R) + [\Delta h_{CO} + (5/2)R(T_p - T_R)] - \\ \Delta h_{CH_4O_2} - K\Delta h_{H_2O} = \Delta h_{CO} - \Delta h_{CH_4O_2} - K\Delta h_{H_2O} + \\ (1 + M) (5/2)R(T_p - T_R) \end{aligned} \quad (28)$$

Учитывая, что универсальная газовая постоянная составляет $R = 8,314$ Дж·моль⁻¹·град⁻¹, составляющая теплоемкости вследствие возбуждения вращательных степеней свободы для двухатомных молекул, которая входит, например, в последнее слагаемое этого уравнения, принимает значение $(5/2)R(T_p - T_R) = 22,8$ МДж/кмоль при температуре $T_p = 1400$ К. Строго говоря, этой величиной не целесообразно пренебрегать по сравнению с численными значениями предыдущих слагаемых при

расчете конкретного технологического процесса, однако она входит в уравнение линейно, поэтому ее легко учесть в конечных расчетах. Поэтому здесь для разработки методических подходов мы воспользуемся базовыми значениями Δh_{H_2O} .

Из характера уравнения (28) следует, что его графическое решение как функция ΔQ от основных параметров реакции, таких как величины K или L (связанные между собой соотношением (26)), будет соответствовать пересечению оси абсцисс той или иной графической зависимостью (где $\Delta Q = 0$).

Если же соответствующий график не пересекает этой оси, причем везде $\Delta Q > 0$, то это означает, что подобный процесс не реализуется в отсутствие дополнительного ввода тепловой энергии в него, например, с помощью плазмотрона. Поскольку ΔQ входит в уравнение алгебраически, то это означает, что значению $\Delta Q < 0$, наоборот, соответствует избыточная энергия, выделяемая в процессе. С практической точки зрения это определяет также, какой уровень потерь тепловой энергии является допустимым при реализации процесса.

В количественном отношении эффективность процесса газификации целесообразно определять на основе простейшего показателя, которым является КПД. Ввиду сложного характера процессов, связанных с производством синтез-газа как энергетического продукта, из некондиционных топлив, к которым можно отнести те или иные отходы, мы определяем эффективность его производства на основе прямого показателя энергетической эффективности, которым является отношение затрат топливно-энергетических ресурсов на производство единицы продукции (здесь – синтез-газа).

Теплотворная способность получаемого синтез-газа W_{CG} зависит от его состава с учетом также балластных компонентов в продуктах газификации:

$$W_{CG} = [(m_{CO} \cdot Q_{HCO} + m_{H_2} \cdot Q_{HH_2}) / (m_{CO} + m_{H_2} + \Sigma m_{i\text{бал}})] \quad (29)$$

где $Q_{HCO} = 2,8$ кВт·ч/кг и $Q_{HH_2} = 33,6$ кВт·ч/кг – теплотворные способности монооксида углерода и водорода соответственно; $\Sigma m_{i\text{бал}}$ – сумма масс балластных компонент. Только в случае «идеальной» реакции газификации (25) она определяется суммой двух компонент самого синтез-газа и принимает наивысшее значение.

Показателем энергетической эффективности процесса газификации является

$$\eta = (P_{PL}^C + P_{O_2}) / \eta_{ээ} W_{SG}, \quad (30)$$

где учтены затраты электрической энергии P_{PL}^C на продуцирование плазменной струи плазмотрона с КПД на уровне $\sim 0,8$, т.е.

$$P_{PL}^C = \Delta Q_{PL} / 0,8 \quad (31)$$

В таком виде формула (30) учитывает также КПД $\eta_{ээ} \sim 0,30$ производства электроэнергии газодизельной электростанцией, входящей в состав технологической линии. Другими словами – приводит все энергетические характеристики к электрической энергии.

В свою очередь, тепловая энергия плазменной струи определяется энтальпией паровой плазмы H_{PL} , максимальное значение которой

для плазмотрона, используемого в технологическом процессе, составляет 3,6 кВт·ч/кг и массовым расходом пара m_{H_2O} , вводимого в реактор с плазменной струей [29 (ч. 2)]:

$$Q_{PL} = H_{PL} m_{H_2O} \quad (32)$$

Слагаемое P_{O_2} в формуле (30) связано с затратами электрической энергии на производство кислорода. Эти расходы могут производиться с удельными расходами: в перспективном варианте – 0,35 кВт·ч/нм³ или 1 кВт·ч/нм³ – в наиболее распространенном [56].

Конкретные примеры газификации в стехиометрическом режиме представлены на рис. 4 для беззольных: ДИ – сухого (а) и влажного (б), влажного РКИШ (в) и смеси ДИ с РКИШ (б).

Целесообразно относить результаты конверсии к одному атому углерода. Это вполне обосновано, т.к. именно углерод является ос-

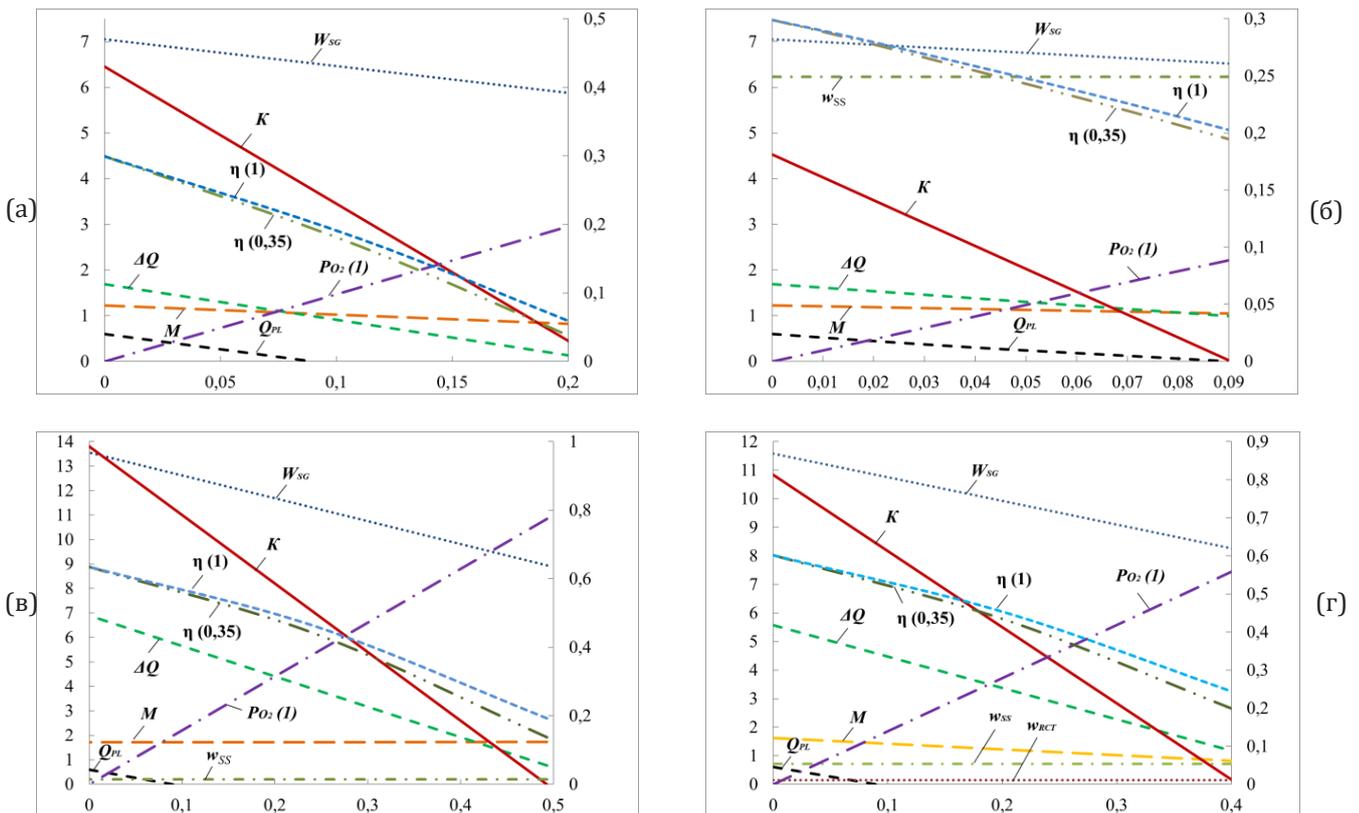


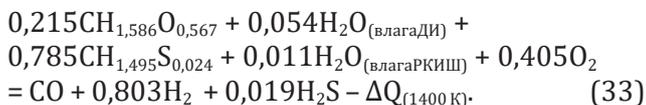
Рис. 4. Графические зависимости, характеризующие стехиометрический режим парокислородной и плазменной газификации беззольных сухого (а) и влажного (б) ДИ, влажной РКИШ (в) и смеси последних (г) в 50%-м мас. соотношении в зависимости от введенного в процесс количества кислорода, а также предельное значение энергии, вводимой плазменной струей Q_{PL} : K, L, M – коэффициенты реакции (25); w – влажность сырья; ΔQ – дополнительная энергия, которую следует ввести в процесс для его осуществления; P_{O_2} – энергозатраты на производство кислорода; W_{SG} – теплотворность получаемого синтез-газа; η – энергетическая эффективность производства синтез-газа.

Левая вертикальная шкала каждого графика: M, отн. ед.; ΔQ, Q_{PL} , W_{SG} , кВт·ч / кг.

Правая вертикальная шкала каждого графика: η, w, K, отн. ед., P_{O_2} , кВт·ч / кг.

Горизонтальная шкала каждого графика: L, отн. ед.

новным источником химической энергии в процессе, а также наиболее проблемной субстанцией в концепции развития безуглеродной энергетики. В связи с этим реакция для смеси рассматривается, для примера, в следующем виде:



Как уже отмечалось, наиболее характерным для этих уравнений является параметр $\Delta Q_{(1400\text{ К})}$ – количество энергии, которое нужно ввести в процесс газификации, кроме собственно химической энергии реагентов, чтобы он осуществлялся при температуре 1400 К.

Из рассмотрения этих результатов уже на качественном уровне вытекает неожиданный, на первый взгляд, результат: казалось бы, наиболее оптимальный процесс, в котором среди продуктов газификации нет никаких балластных компонентов, фактически не может быть отнесен к энергетически эффективным. Действительно, по всей области параметров на рис. 4 прямые $\Delta Q = f(L)$ лежат высоко над осью абсцисс, не пересекая ее. Это означает, что процесс не может быть реализован вне ввода дополнительной тепловой энергии.

Оценим, в этой связи, возможности парового плазмотрона по поддержанию процесса газификации в смеси, состав которой определяется реакцией (25). Воспользовавшись уравнением (32), можно количественно определить вводимую в процесс энергию, если все паровое дутье К предварительно переводить в плазменное состояние с помощью плазмотрона. Этому соответствует массовый расход пара:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = K M_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{ДИ}}. \quad (34)$$

Если воспользоваться максимальным значением $K_{\text{max}} = 0,184$ в реакции (25), то согласно формуле (32) $(Q_{\text{PL}})_{\text{max}} = 0,14$ кВт·ч/кг. Однако даже это максимальное значение энергии, которая вводится с плазмой, намного меньше, чем уровень энергии $\Delta Q = 1,69$ кВт·ч/кг (см. рис. 4б), которая должна быть введена в реакцию, чтобы произвести процесс газификации при заданной температуре 1400 К.

Если все же предположить, что тем или иным путем такая энергия ΔQ была введена в процесс, то его энергетическая эффективность все равно невысока, а именно относительные расходы дополнительной энергии на произ-

водство синтез-газа согласно данным рис. 4б составляют $\eta = 0,5-0,3$. Вместе с тем, достигается достаточно высокое содержание водорода в продуктах газификации М – особенно, если сравнивать с относительно низкотемпературными газогенераторными процессами. Строго говоря, рис. 4б в стехиометрическом приближении является, как и следовало ожидать, только частью рис. 4а.

Даже в случае высококалорийного РКИШ процесс газификации не может быть реализованным вне введения дополнительной тепловой энергии (рис. 4в). Действительно, и здесь прямая $\Delta Q = f(L)$ лежит довольно высоко над осью абсцисс, не пересекая ее (хотя и демонстрирует такую тенденцию). Средние расходы дополнительной энергии на производство синтез-газа при этом $\eta \sim 0,45$. Однако достигается более высокое содержание водорода в продуктах газификации; возрастает также теплотворность WSG синтез-газа в целом по сравнению с ДИ (рис. 4б).

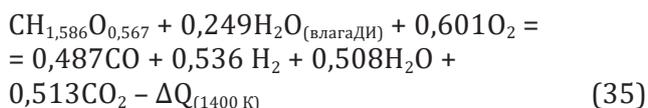
Переходя к рассмотрению результатов газификации смеси ДИ и РКИШ (рис. 4г), наблюдаются те же тенденции изменений, что и при переходе от ДИ к РКИШ, однако в меньшей степени. В частности, средние расходы дополнительной энергии на производство синтез-газа в этом случае составляют $\eta = 0,44$, что является приближенным к РКИШ.

Дальнейшего улучшения показателей энергетической эффективности процессов конверсии углеводородного сырья следует ожидать при переходе к нестехиометрическим режимам газификации, хотя они более сложны для сравнения между собой.

8. Нестехеометрические режимы конверсии

В отличие от предыдущего раздела здесь не ставится специфическое условие, чтобы среди продуктов реакции присутствовали только компоненты синтез-газа. В целом эти режимы соответствуют постепенному увеличению относительного количества кислорода, который вводится в процесс, – от стехиометрического режима газификации вплоть до полного сжигания сырья. Результаты этого анализа представлены на рис. 5. Вследствие ограниченности объема публикации, они соответствуют по своему составу только лишь данным рис. 4б – т.е. наихудшему варианту с точки зрения эффективности процесса конверсии. Конкретный пример такого режима может быть пред-

ставлен следующей реакцией для одного из средних значений L :



Тем не менее, здесь прямая $\Delta Q = f(L)$ уже при начальных значениях количества кислорода, вводимого в процесс, пересекает ось абсцисс. Точка пересечения L_0 соответствует режиму, когда расход энергии на газификацию, включая нагрев смеси до заданной температуры процесса T , полностью компенсируется энерговыделением за счет химических реакций Q_R (см. формулу (1)). В случае идеального реактора именно такой заданный температурный режим его работы – 1400 К – достигался бы при введении в его объем ДИ заданного состава и кислорода в количестве L_0 , а в соответствии с этими ингредиентами был бы получен синтез-газ, состав которого определяется уравнением (35). Существенно, что этот режим реализуется в отсутствие какого-либо плазменного дутья.

Области значений $L > L_0$ на рис. 5 соответствует такая область параметров конверсии ДИ, в которой «избыточная» энергия $\Delta Q < 0$ (она по своему содержанию соответствует выделению энергии в термохимическом уравнении (1)) может быть использована на компенсацию дополнительных энергетических затрат, связанных с влажностью и зольностью, которые неизбежно присутствуют в реальных ДИ, вводимых в реактор газификатора. Эта энергия, в том числе, может быть использована на процесс витрификации зольного остатка ДИ. Очень важно, что источником энергии для его плавления является выделяющееся тепло непосредственно в реакторе, минуя процесс производства электроэнергии. Действительно, в последнем случае он становится причиной значительных дополнительных затрат на поддержку процесса, так как КПД производства электрической энергии составляет всего около 30%.

На рис. 5 обозначены также линии $Q_{PL} = \text{const}$, соответствующие энергии плазменной струи, которая может быть введена в реактор в стационарном режиме работы плазмотрона

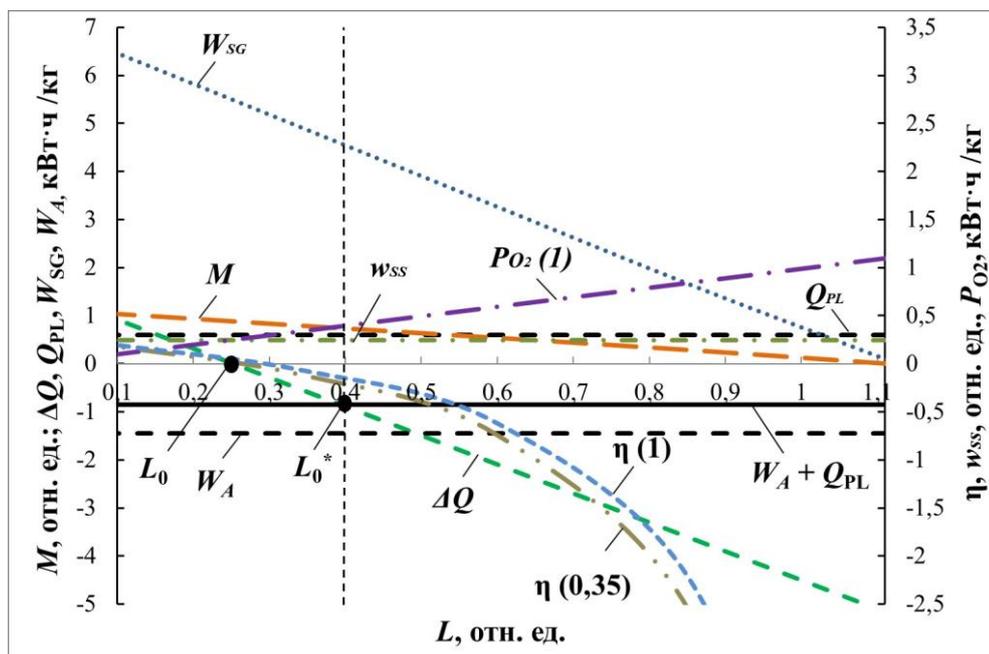


Рис. 5. Графические зависимости, характеризующие нестехиометрические режимы парокислородной и плазменной конверсии влажного ДИ в зависимости от введенного в процесс количества кислорода L , а также предельное значение энергии, вводимой плазменной струей Q_{PL} : L , M – коэффициенты реакции (25); w – влажность ДИ; ΔQ – дополнительная энергия, которую следует ввести в процесс или вывести из него, чтобы реагирующая смесь достигла требуемой температуры в реакторе; P_{O_2} – энергозатраты на производство кислорода; W_{SG} – теплотворность получаемого синтез-газа; W_A – расход энергии на нагрев и витрификацию зольного остатка ДИ; $W_A + Q_{PL}$ – суммарный баланс энергий, вводимой плазмотроном и на витрификацию; η – энергетическая эффективность производства синтез-газа; L_0 – точка, характеризующая режим работы парокислородного реактора в случае конверсии беззольных ДИ; L_0^* – точка, характеризующая режим работы плазменно-парокислородного реактора в случае конверсии ДИ с учетом витрификации зольного остатка.

и $W_A = \text{const}$ – затраты энергии на нагревание и витрификацию инертной составляющей ДИ (зольный остаток). Алгебраическая сумма этих величин корректирует решение уравнения энергии $\Delta Q(L)$ как точку пересечения его графика уже не с осью абсцисс в точке L_0 , а с линией $Q_{PL} + W_A = \text{const}$, изменяя решение к новому значению L_0^* , которое, в общем, отличается от L_0 .

Обращает на себя внимание нелинейность зависимости $\eta(L)$ на рис. 5. По существу, она имела место и в результатах, представленных на рис. 4. Однако там она была не столь заметно выражена.

Расход энергии W_A на процесс витрификации довольно велик, так как он связан с изменением фазового состояния вещества, и определяется эмпирическим соотношением [22]

$$M_{(\text{кр})} = 0,35 W_A \text{ (кВт}\cdot\text{ч)}, \quad (36)$$

где M – масса витрифицированного продукта. Оно позволяет определять энергозатраты, необходимые для процесса витрификации, независимо от термодинамических расчетов, связанных с газификацией углеродсодержащего сырья.

9. Универсальные зависимости

Из полученных выше результатов уже на терминологическом уровне следует существенное уточнение: газификация, под которой обычно понимают стехиометрический процесс получения таких определяющих ее продуктов, как CO и H_2 , в чистом виде имеет редкостный характер и обычно сопровождается частичным сжиганием исходного сырья до H_2O и CO_2 , что улучшает энергетические характеристики этого процесса. Таким образом, строго говоря, этот процесс относится к конверсии.

Из совокупности результатов, представленных на рис. 4 и 5, следует также, что вклад энергии, вводимой в реактор плазмотроном, не настолько велик, чтобы определять общую картину теплофизических процессов в реакторе. Другими словами, при переработке сырья даже низкого качества возможны режимы конверсии, в которых процесс поддерживается за счет химизма его компонент. Именно поэтому, как оказалось в результате обобщающих расчетов, для плазменно-пароокислородной газификации конечные зависимости для тепловой энергии, выделяемой в реакторе за счет химической реакции газификации сы-

рья, и для химической энергии получаемого синтез-газа имеют универсальные линейные зависимости от количества кислорода, вводимого в процесс, в частности – в нестехиометрических режимах. Это иллюстрируют графические зависимости, представленные на рис. 6. Они, фактически, являются некоторым обобщением рис. 4 а и б, а также 5.

Из них – на основе кинетического рассмотрения – следует, что синтез-газ наибольшей теплотворной способности W_{SG}^{max} мог бы быть генерирован при нулевом введении кислорода в реактор $L = 0$. В технологическом смысле это соответствовало бы пиролизному процессу, однако его эффективность не очевидна, поскольку он требовал бы внешнего нагрева реактора с сырьем. Для него нужно было бы использовать полноценное топливо вместо того, чтобы в процессе газификации использовать энергию ДИ и/или РКИШ, которые могут рассматриваться разве что как некондиционное топливо.

В физическом же смысле, относительно собственно задачи газификации, это классический пример ситуации, когда решение задачи должно соответствовать не только кинетическим соображениям, результату которых здесь косвенно соответствует зависимость $W_{SG}(L)$, но и баланса энергии, являющегося определяющим фактором. Он представлен зависимостью $\Delta Q(L)$, а его решение – пересечением ее графика с осью абсцисс в точке $L_0 > 0$, как об этом шла речь при обсуждении рис. 5. Это обусловливается тем, что для реализации представленного на рис. 6 процесса часть сырья должна быть сожжена с использованием кислорода для поддержания заданной температуры в реакторе $T_p = 1400$ К. Линейное уменьшение теплотворной способности синтез-газа от W_{SG}^{max} при $L = 0$ до $W_{SG} = 0$ обусловливается постепенным окислением начального синтез-газа «идеального» состава к продуктам полного сжигания; этому соответствует постепенное возрастание энерговыделения в реакторе $\Delta Q(L)$ (его знак соответствует символу термодинамических уравнений).

Если вид зависимости $W_{SG} = f(L)$ имеет универсальный характер независимо от влажности сырья, то этого нельзя сказать по поводу функций $M = f(L)$, характеризующих содержание водорода в синтез-газе. Они, имея общую точку $M = 0$ в точке полного сжигания, могут иметь разный наклон к оси абсцисс, соответствующий росту содержания водорода при росте влажности сырья.

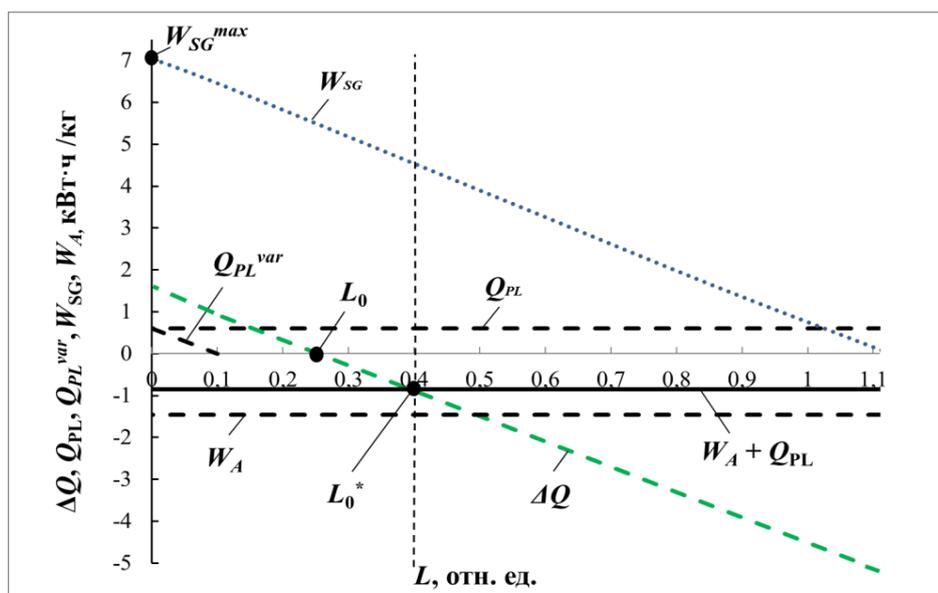


Рис. 6. Универсальные графические зависимости основных показателей, характеризующих энергетическую эффективность процесса конверсии ДИ от количества кислорода L , вводимого в процесс: Q_{PL}^{var} – значение энергии, вводимой плазменной струей в стехиометрическом режиме, мощность которой изменяется в соответствии с изменением расхода водяного пара (см. рис. 4); остальные обозначения соответствуют рис. 5.

Таким образом, при выборе технологии альтернативных газовых топлив, в том числе – высокообогащенного водородом синтез газа $\text{CO} + \text{H}_2$, следует производить тщательный анализ процесса конверсии с точки зрения максимального использования химической энергии сырья, чтобы обеспечить максимальный показатель энергетической эффективности процесса. Действительно, как показывают данные рис. 5, применение плазмотрона может быть даже избыточным в условиях стационарного технологического процесса. Тем не менее, современные требования к процессу переработки опасных отходов таковы, что они предполагают соблюдение необходимых температурных режимов в реакторе даже при его пусках и остановках, когда тепловыделение в реакторе уже недостаточно для этого [57 (статья 50)]. В этих случаях, а также – непредвиденных переходных режимов, роль плазмотрона может оказаться очень важной.

В целом, физический эффект применения плазменных технологий с точки зрения среднemasсовых по объему реактора показателей относительно невелик и чаще всего не может конкурировать по уровню вводимой энергии с химической энергией сырья – даже такого низкогокачественного, как ДИ. Если же последняя является недостаточной, или для повышения в целом энергетической эффективности процесса производства альтернативных газовых топлив, то может быть целесообразной

добавка к такому сырью высококалорийных отходов, не нашедших до настоящего времени приемлемых методов переработки, например, изношенных шин.

Однако наиболее эффективным методом применения плазмотрона в технологиях переработки углеродсодержащих отходов является непосредственное воздействие плазменной струи на сырье в его конденсированном состоянии, когда достигается синергетический эффект от его использования (см., например, [58, 59]). Об этом также свидетельствуют результаты нашего эксперимента (см. разд. 4). Он обусловлен непосредственным воздействием на сырье высокоэнергетичных возбужденных и ионизированных частиц плазмы [5], влияние которых в условиях газовой атмосферы теряется вместе с потерями излучения плазмы на стенках реактора. Здесь уместна некоторая формальная аналогия с применением пара в тепловой энергетике, когда один и тот же пар при высокой его температуре является ценным энергетическим продуктом, а низкотемпературный – близок к бросовым источникам тепла. Однако, если в приведенном примере конечный эффект пропорционален температуре, то генерирование возбужденных и ионизированных частиц плазмы происходит с эффективностью, пропорциональной экспоненциальному больцмановскому множителю $\exp(-E_i/kT)$, где E_i – энергия возбуждения соответствующего состояния; kT – температура в

энергетических единицах [59]. Именно нелинейность является необходимой предпосылкой синергетических эффектов [60 (разд. 2.4)].

10. Заключение

1. Методы получения водорода из углеродсодержащих отходов относятся к своеобразным технологиям двойного назначения, поскольку кроме собственно экологического эффекта обеспечивают производство водорода по принципу «более зеленый, чем зеленый». Действительно, они являются углеродно-отрицательными, поскольку в противном случае отходы будут гнить на свалках и выделять в течение более 20 лет метан – парниковый газ, который в 20 раз активнее углекислого газа с точки зрения климатических изменений. Таким образом, вклад углерода определяется как отрицательный в эквиваленте 188 кг CO₂ на МДж по сравнению с 20 кг для угольного H₂ и нулем для стандартного зеленого водорода. Поскольку эти отходы чаще всего относятся к углеводородам, то их переработка связана с еще одним преимуществом – минимизации требуемого количества воды в процессах конверсии. Это важно в условиях быстрых климатических изменений на Земле.

2. При получении альтернативных газовых топлив, в том числе – высокообогащенного водородом синтез газа CO + H₂, следует производить тщательный анализ процесса конверсии с точки зрения максимального использования химической энергии сырья, чтобы обеспечить максимальный показатель энергетической эффективности процесса.

3. Роль плазменных технологий следует максимально локализовать для обеспечения безопасности процессов конверсии при пусках и остановках соответствующих установок с точки зрения минимизации образования диоксинов и фуранов при наличии в составе перерабатываемого сырья хлорсодержащих компонентов в соответствии с требованиями статьи 50 Директивы 2010/75/ЕС от 24.11.2010 г. о промышленных выбросах (интегрированный подход к предупреждению загрязнений и его контролю).

4. Физический эффект применения плазменных технологий с точки зрения средне-массовых по объему реактора показателей относительно невелик и чаще всего не может конкурировать по уровню вводимой энергии с химической энергией сырья.

5. Для повышения энергетической эффек-

тивности процесса производства альтернативных газовых топлив, в том числе – высокообогащенного водородом синтез-газа CO + H₂, из низкокачественного сырья, например – донных илов станций водоочистки длительного хранения, целесообразно использовать высококалорийные добавки отходов, не нашедших до настоящего времени приемлемых методов переработки, например, изношенных шин.

6. Так или иначе, наиболее эффективным методом применения плазмотрона в технологиях переработки углеродсодержащих отходов является непосредственное воздействие плазменной струи на сырье в его конденсированном состоянии, когда достигается синергетический эффект от его использования. Он обусловлен непосредственным воздействием на сырье высокоэнергетичных возбужденных и ионизированных частиц плазмы, влияние которых в условиях газовой атмосферы теряется вместе с потерями излучения плазмы на стенках реактора.

Благодарность

Настоящая работа выполнена при поддержке целевой программы научных исследований НАН Украины «Физика плазмы и плазменная электроника: фундаментальные исследования и применение», грант № 7.

Литература

- [1]. Zhovtyansky V.A. Seminar on technological applications of plasma. Workshop on application of the low temperature plasma in the power engineering. Int. Conf. Physics of Low Temperature Plasma PLTP-03. Kyiv, Ukraine, State Committee of Ukraine for Energy Conservation, 2003. – P.273.
- [2]. Мессерле В.Е., Сакипов З.Б. Термохимический способ подготовки к сжиганию твердого топлива с использованием низкотемпературной плазмы // Химия твердого топлива. – 1988. – Т.4. – С.123–127.
- [3]. Мессерле В.Е. Состояние и перспективы развития плазменных технологий безмасляного воспламенения углей в энергетике // Материалы 2-го Международного симпозиума по теоретической и прикладной химии плазмы, Иваново, Россия, 1995. – С.393–395.
- [4]. Карпенко Е.И., Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Математическая модель процессов воспламенения, горения и газификации пылеугольного топлива в устройствах с

- электрической дугой // Теплофизика и аэромеханика. – 1995. – №2. – С.173–187.
- [5]. Карпенко Е.И., Мессерле В.Е., Трусов Б.Г. Сравнительный анализ энергоэффективности плазменно-огневых технологий воспламенения, горения и газификации пылеугольного пламени с использованием математической модели химически неравновесных систем // Теплофизика и аэромеханика. – 1995. – Т.2, №3. – С.289–294.
- [6]. Карпенко Е.И., Мессерле В.Е. Введение в плазменно-энергетические технологии использования твердых топлив. – Новосибирск: Наука. Сиб. изд. фирма РАН, 1997. – 119 с.
- [7]. Жуков М.Ф., Карпенко Е.И., Перегудов В.С., Буянтуев С.Л. и др. Плазменная безмазутная растопка котлов и стабилизация горения пылеугольного факела. // Под ред. проф. В.Е. Мессерле. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1996. – 304 с.
- [8]. Messerle V., Ustimenko A., Karpenko E. Plasma-fuel systems for incineration and gasification of coal // International Conference on Physics of Low Temperature Plasma PLTP-03 Kyiv, Ukraine, 2004. – 10 pp.
- [9]. Galvitaa V., Messerle V.E., Ustimenko A.B. Hydrogen production by coal plasma gasification for fuel cell technology // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol.32, №16. – P.3899–3906.
- [10]. Мессерле В.Е., Устименко А.Б. Плазменная конверсия углеродсодержащего сырья // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2012. – №4. – С.4–7.
- [11]. Messerle V.E., Mosse A.L., Ustimenko A.B. Plasma gasification of carbonaceous wastes: thermodynamic analysis and experiment // Thermophysics and Aeromechanics. – 2016. – Vol.23, №4. – P.613–620.
- [12]. Патон Б.Е., Чернец А.В., Маринский Г.С., Коржик В.Н., Петров С.В. Перспективы применения плазменных технологий для уничтожения и переработки медицинских и других опасных отходов. Ч. 1 и 2 // Современная электрометаллургия. – 2005. – №3. – С.54–63; №4. – С.52–60.
- [13]. Chernets O.V., Korzhyk V.M., Marynsky G.S., Petrov S.V., Zhovtyansky V.A. Electric arc steam plasma conversion of medicine waste and carbon containing materials // XVII International Conference on Gas Discharges and their Applications, Cardiff, Wales, 2008. – P.465–468.
- [14]. Жовтянский В.А., Петров С.В., Колесник В.В., Орлик В.Н., Лелюх Ю.И., Невзгляд И.О., Гончарук Ю.А., Якимович М.В. Конверсия углеродсодержащего сырья с применением плазменных технологий // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2012. – Т.5. – С.15–32.
- [15]. Zhovtyansky V.A., Petrov S.V., Lelyukh Yu.I., Nevzglyad I.O., Goncharuk Yu.A. Efficiency of Renewable Organic Raw Materials Conversion Using Plasma Technology // IEEE Transactions on Plasma Science – 2013. – Vol.41, №12. – P.3233–3239.
- [16]. Zhovtyansky V., Valinčius V. Efficiency of Plasma Gasification Technologies for Hazardous Waste Treatment. Gasification for Low-grade Feedstock. Ed. Yongseung Yun. IntechOpen, London, UK, 2018. – P.165–189.
- [17]. Петров С.В., Жовтянский В.А. Энергоэффективные пароплазменные технологии переработки отходов. Наукова думка, Киев, Украина, 2019. – 559 стр.
- [18]. <https://www.prnewswire.co.uk/news-releases/ways2h-shareholder-japan-blue-energy-launches-tokyo-renewable-hydrogen-production-facility-812077768.html>
- [19]. <https://www.rechargenews.com/energy-transition/worlds-largest-green-hydrogen-offtake-deal-signed-in-california-by-waste-to-h2-start-up/2-1-1020363>
- [20]. https://ec.europa.eu/info/news/mission-innovation-launches-new-global-coalition-support-clean-hydrogen-economy-2021-jun-02_en#:~:text=The%20goal%20of%20the%20Clean,scale%20integrated%20hydrogen%20valleys%20worldwide
- [21]. Бондар А.І., Лозовицький П.С., Машков О.А., Лозовицький А.П. Екологічний стан накопичених осадів стічних вод м. Києва // Екологічні науки. – 2015. – Т.7. – С.38–53.
- [22]. Cedzynska K., Kolacinski Z., Izydorczyk M., Sroczynski W. Plasma vitrification of waste incinerator ashes. International Ash Utilization Symposium. Centre for Applied Energy Research, University of Kentucky, 1999.
- [23]. Шиллинг Г., Бонн Б., Краус У. Газификация угля. Пер. с нем. и ред. Исламова С.Р. М.: Недра, 1986. – 175 с.
- [24]. Oboirien B.O., North B.C. A review of waste tyre gasification // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2017. – Т.5, №5. – P.5169–5178.
- [25]. Labaki M., Jeguirim M. Thermochemical conversion of waste tyres – a review // Environmental Science and Pollution Research April. – 2017. – Vol.24, №11. – P.9962–9992.
- [26]. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика: от тепловых двигателей к диссипативным структурам. 2-ое издание. – John Wiley & Sons, Нью-Йорк, США, 2002. – С.461.
- [27]. McAllister S., Chen J.Y., Fernandez-Pello

- A.C. Fundamentals of combustion processes (mechanical engineering series). Springer Science and Business Media, New York, USA, – 2011. – P.15-47.
- [28]. Mountouris A., Voutsas E., Tassios D. Solid waste plasma gasification: Equilibrium model development and exergy analysis // *Energy Conversion and Management*. – 2006. – Vol.47, №13-14. – P.1723-1737.
- [29]. Жовтянский В.А., Орлик В.Н., Петров С.В., Якимович М.В. Общие принципы переработки отходов с извлечением их энергетического потенциала на основе плазменных технологий. 1. Экологические требования, термодинамика процесса и его энергетическая эффективность // *Энергетические технологии и ресурсосбережение*. – 2015. – Т.4. – С.24-46.
- [30]. Копытов В.В. Газификация твердых топлив: ретроспективный обзор, современное состояние дел и перспективы развития // *Энергия биомассы*. – 2011. – Т.6, №98. – С.29-78.
- [31]. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах // *Металлургия*. Москва, РФ, 1994. – 353 с.
- [32]. Fabry F., Rehmet C., Rohani V-J., Fulcheri L. Waste Gasification by Thermal Plasma: A Review // *Waste and Biomass Valorization*. – 2013. – Vol.4, №3. – P.421-439.
- [33]. Warnatz J., Maas U., Dibble R.W. Combustion. Physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation. 4th ed. Springer Berlin Heidelberg New York, USA, 2006. – 378 p.
- [34]. Равич М.Б. Эффективность использования топлива. Наука, Москва, РФ, 1977. – 258 с.
- [35]. Niessen WR (2002) Combustion and Incineration Processes. 3rd Edition. Marcel Dekker Inc, New York, USA. 708 p.
- [36]. Channiwala S.A., Parikh P.P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels // *Fuel*. – 2002. – Vol.81. – P.1051-1063.
- [37]. Mason D.M., Gandhi K. Ligand polarization transition probabilities in lanthanide and transition-metal complexes // *ACS Division of Fuel Chemistry*. – 1980. – Vol.25, №3. – P.235-245.
- [38]. Francis H.E., Lloyd W.G. Predicting heating value from elemental composition // *Journal of Coal Quality*. – 1983. – Vol.2, №2. – P.21-25.
- [39]. Cordero T., Marquez F., Rodriguez-Mirasol J., Rodriguez J.J. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis // *Fuel*. – 2001. – Vol.80, №11. – P.1567-1571.
- [40]. Thipkhanthod P., Meeyoo V., Rangsunvigit P., Kitiyanan B., Siemanond K., Rirksoomboon T. Sewage Sludge Heating Value Prediction through Proximate and Ultimate Analyses // *Asian Journal on Energy and Environment*. – 2006. – Vol.7, №2. – P.324-335.
- [41]. Parikh J., Channiwala S.A., Ghosal G.K. A correlation for calculating elemental composition from proximate analysis of biomass materials // *Fuel*. – 2007. – Vol.86, №12-13. – P.1710-1719.
- [42]. Тимербаев Н.Ф. Исследование зависимости теплотворной способности ТБО от их морфологического состава / Н.Ф. Тимербаев, Д.Ф. Зиатдинова, И.А. Кузьмин, А.Р. Садртдинов // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2008. – Т.51, №10. – С.79-82.
- [43]. Shen J.S., Zhu S., Liu X., Zhang H., Tan J. The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis // *Energy Conversion and Management*. – 2010. – Vol.51, №5. – P.983-987.
- [44]. Erol M., Haykiri-Acma H, Kucukbayrak S. Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data // *Renewable Energy*. – 2010. – Vol.35, №1. – P.170-173.
- [45]. Yin C.Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses // *Fuel*. – 2011. – Vol.90, №3. – P.1128-1132.
- [46]. Nhuchhen D.R., Abdul Salam P. (2012) Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach // *Fuel*. – 2012. – Vol.99. – P.55-63.
- [47]. Федорова Н.И., Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р. Зависимость теплоты сгорания углей от их химического состава // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2015. – Т.23, №2. – С.135-138.
- [48]. Ozyuguran A., Yaman S. Prediction of Calorific Value of Biomass from Proximate Analysis // *Energy Procedia*. – 2017. – Vol.107. – P.130-136.
- [49]. Sahu Y.K., Sahu P.K., Chakradhari S., Patel K.S. Combustion Characteristics of Sewage Sludge and Algae // *Natural Resources*. – 2016. – Vol.7. – P.205-213.
- [50]. Zakaria M.S., Suhaimi H., Faizairi M., Nor M. Calorific value of the sewage sludge in the thermal dryer // *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. – 2015. – Vol.10, №21. – P.10245-10248.
- [51]. Flaga A (2010) The aspects of sludge thermal utilization. – 2010. – P.9-18.
- [52]. Bouabid G., Wassate B., Touaj K., Nahya D., El Falaki K., Azzi M. Effluents treatment plants sludge characterization in order to be used as solid fuels // *Journal of Materials and Environmental Science*. – 2014. – Vol.5, №5. –

- P.1583–1590.
- [53]. Kim Y.J., Kang H.O., Qureshi T.I. Heating value characteristics of sewage sludge: A comparative study of different sludge types // *Journal of the Chemical Society of Pakistan*. – 2005. – Vol.27, №2. – P.124–129.
- [54]. Lechtenberg D. Dried sewage sludge as an alternative fuel // *Global Cement Magazine*. – 2011. – P.36–37.
- [55]. Energy information and date (2007) Pyromex waste to energy. http://www.sludgefacts.org/Ref87_2.pdf
- [56]. Лавренченко Г.К. Современные технологии получения кислорода из воздуха. Материалы Международной научно-технической конференции «Энергоэффективность-2010» Киев, Украина, 2010. – С.54–55.
- [57]. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). *Official Journal of the European Communities*. – 2010.
- [58]. Мосса А.Л., Савчин В.В. Плазменные технологии и устройства для переработки отходов. – Минск: Беларуская навука, 2015. – 411 с.
- [59]. Messerle V.E., Mossé A.L., Ustimenko A.B., Slavinskaya N.A., Sitdikov Z.Z. Recycling of Organic Waste in a Plasma Reactor // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2020. – Vol.93, №4. – P.987–997.
- [60]. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы // *Наука, Москва, РФ*, 1982. – 376 с.
- [61]. Николис Г., Пригожин И. Исследование сложного. *Мир, Москва, РФ*, 1990. – 342 с.
- [4]. Karpenko EI, Messerle VE, Ustimenko AB (1995) *Thermophysics and Aeromechanics* [Teplofizika i aeromekhanika] 2(2):173–187. (in Russian)
- [5]. Karpenko EI, Messerle VE, Trusov BG (1995) *Thermal physics and aeromechanics* [Teplofizika i aeromekhanika] 2(3):289–294. (in Russian)
- [6]. Karpenko VE, Messerle VE (1997) Introduction to plasma-energy technologies for the use of solid fuels. [Vvedenie v plazmenno-energeticheskie tehnologii ispolzovaniya tverdyih topliv] *Science. Sib. ed. firm RAS, Novosibirsk, Russia*. P.119. (in Russian)
- [7]. Zhukov MF, Karpenko EI, Peregudov VS and other (1996) Plasma oil-free kindling of boilers and stabilization of combustion of a pulverized coal torch [Plazmennaya bezmazutnaya ras-topka kotlov i stabilizatsiya goreniya pyileugolnogo fakela] *Science. Sib. ed. firm RAS, Novosibirsk, Russia*. P.304. (in Russian)
- [8]. Messerle V, Ustimenko A, Karpenko E (2004) Plasma-fuel systems for incineration and gasification of coal. *International Conference on Physics of Low Temperature Plasma PLTP-03 Kyiv, Ukraine*. P.10.
- [9]. Galvitaa V, Messerle VE, Ustimenko AB (2007) *International Journal of Hydrogen Energy* 32(16):3899–3906. DOI:10.1016/j.ijhydene.2007.05.039
- [10]. Messerle VE, Ustimenko AB (2012) Energy technologies and resource saving [Energotekhnologii i resursosberezhenie] 4:4–7. (in Russian)
- [11]. Messerle VE, Mosse AL, Ustimenko AB (2016) *Thermophysics and Aeromechanics* 23(4):613–620. DOI:10.1134/S0869864316040144
- [12]. Paton BE, Chernets AV, Marinsky GS, Korzhik VN, Petrov SV (2005) *Electrometallurgy Today* [Sovremennaya elektrometallurgiya] 3:54–63, 4:52–60. (in Russian)
- [13]. Chernets OV, Korzhyk VM, Marynsky GS, Petrov SV, Zhovtyansky VA (2008) Electric arc steam plasma conversion of medicine waste and carbon containing materials. *XVII International Conference on Gas Discharges and their Applications, Cardiff, Wales*. P.465–468.
- [14]. Zhovtyansky VA, Petrov SV, Kolesnyk VV, Orlyk VN, Lelyukh YuI, Nevzglyad IO, Goncharuk YuA, Yakymovych MV (2012) Energy technologies and resource saving [Energotekhnologii i resursosberezhenie] 5:15–32. (in Russian)
- [15]. Zhovtyansky VA, Petrov SV, Lelyukh YuI, Nevzglyad IO, Goncharuk YuA (2013) *IEEE Transactions on Plasma Science* 41(12):3233–3239. DOI:10.1109/TPS.2013.2275936
- [16]. Zhovtyansky V, Valinčius V (2018) Efficiency

References

- of Plasma Gasification Technologies for Hazardous Waste Treatment. Gasification for Low-grade Feedstock. Ed. Yongseung Yun. IntechOpen, London, United Kingdom of Great Britain. P.165–189. DOI:10.5772/intechopen.74485
- [17]. Petrov SV, Zhovtyansky VA (2019) Energy-efficient steam-plasma technologies for waste processing [Energoeffektivnye paroplazmennyye tekhnologii pererabotki othodov]. Naukova Dumka, Kyiv, Ukraine. 559 p. ISBN 978-966-00-1683-5. (in Russian)
- [18]. <https://www.prnewswire.co.uk/news-releases/ways2h-shareholder-japan-blue-energy-launches-tokyo-renewable-hydrogen-production-facility-812077768.html>
- [19]. <https://www.rechargenews.com/energy-transition/worlds-largest-green-hydrogen-offtake-deal-signed-in-california-by-waste-to-h2-start-up/2-1-1020363>
- [20]. https://ec.europa.eu/info/news/mission-innovation-launches-new-global-coalition-support-clean-hydrogen-economy-2021-jun-02_en#:~:text=The%20goal%20of%20the%20Clean,scale%20integrated%20hydrogen%20valleys%20worldwide
- [21]. Bondar AI, Lozovitskiy PS, Mashkov OA, Lozovitskiy AP (2015) Ecological sciences [Ekologicheskie nauki] 7:38–53. (in Ukrainian)
- [22]. Cedzynska K, Kolacinski Z, Izydorczyk M, Sroczynski W (1999) Plasma vitrification of waste incinerator ashes. International Ash Utilization Symposium. Centre for Applied Energy Research, University of Kentucky.
- [23]. Schilling G-D, Bonn B, Kraus U (1986) Coal gasification [Gazifikatsiya uglia] Nedra, Moscow, Russia. 175 p. (in Russian)
- [24]. Oboirien BO, North BC (2017) Journal of Environmental Chemical Engineering 5(5):5169–78. DOI:10.1016/j.jece.2017.09.057
- [25]. Labaki M, Jeguirim M (2017) Environmental Science and Pollution Research 24(11):9962–9992. DOI:10.1007/s11356-016-7780-0
- [26]. Prigogine I, Kondepudi D (2002) Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures. Second Edition [Sovremennaya termodinamika: ot teplovyh dvigatelej k dissipativnym strukturam]. John Wiley & Sons, New York, USA. 461 p. ISBN 5-03-765432-1, ISBN 5-03-003538-9 (in Russian)
- [27]. McAllister S, Chen JY, Fernandez-Pello AC (2011) Fundamentals of combustion processes (mechanical engineering series). Springer Science and Business Media, New York, USA. P. 15–47. DOI:10.1007/978-1-4419-7943-8_2
- [28]. Mountouris A, Voutsas E, Tassios D (2006) Energy Conversion and Management 47(13-14):1723–1737. DOI:10.1016/j.enconman.2005.10.015
- [29]. Zhovtyansky VA, Orlyk VN, Petrov SV, Yakymovych MV (2015) Energy Technologies and Resource Saving [Jenergotekhnologii i resursosberezhenie] 4:24–46. (in Russian)
- [30]. Kopytov VV (2011) Biomass energy [Energiya biomassy] 6(98):29–78. (in Russian)
- [31]. Vatolin NA, Moiseev GK, Trusov BG (1994) Thermodynamic modeling in high temperature inorganic systems [Termodinamicheskoe modelirovanie v vyisokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh] Metallurgy, Moscow, Russian Federation. 353 p. ISBN 5-229-00904-7. (in Russian)
- [32]. Fabry F, Rehmet C, Rohani V-J, Fulcheri L (2013) Waste and Biomass Valorization 4(3):421–439. DOI:10.1007/s12649-013-9201-7
- [33]. Warnatz J, Maas U, Dibble RW (2006) Combustion. Physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation. 4th ed. Springer Berlin Heidelberg New York, USA. 378 p. ISBN-10:3-540-25992-9. (in Russian)
- [34]. Ravich MB (1977) Efficiency of fuel use [Effektivnost ispolzovaniya topliva] Nauka, Moscow, Russian Federation. 258 p. (in Russian)
- [35]. Niessen WR (2002) Combustion and Incineration Processes. 3rd Edition. Marcel Dekker Inc, New York, USA. 708 p. ISBN 0-8247-0629-3
- [36]. Channiwala SA, Parikh PP (2002) Fuel 81:1051–1063. DOI:10.1016/S0016-2361(01)00131-4
- [37]. Mason DM, Gandhi K (1980) ACS Division of Fuel Chemistry 25(3):235–245. DOI:10.1016/B978-0-08-023942-2.50028-6
- [38]. Francis HE, Lloyd WG (1983) Journal of Coal Quality 2(2):21–25.
- [39]. Cordero T, Marquez F, Rodriguez-Mirasol J, Rodriguez JJ (2001) Fuel 80(11):1567–1571. DOI:10.1016/S0016-2361(01)00034-5
- [40]. Thipkhumthod P, Meeyoo V, Rangsunvigit P, Kitiyanan B, Siemanond K, Rirksomboon T (2006) Asian Journal on Energy and Environment 7(2):324–335.
- [41]. Parikh J, Channiwala SA, Ghosal GK (2007) Fuel 86(12-13):1710–1719. DOI:10.1016/j.fuel.2006.12.029
- [42]. Ziatdinova DF, Kuzmin IA, Sadrtidinov AR, Timerbaev NF (2008) ChemChemTech [Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya] 51(10):79–81. (in Russian)
- [43]. Shen JS, Zhu S, Liu X, Zhang H, Tan J (2010) Energy Conversion and Management 51(5):983–987. DOI:10.1016/j.enconman.2009.11.039
- [44]. Erol M, Haykiri-Acma H, Kucukbayrak S (2010) Renewable Energy 35(1):170–173. DOI:10.1016/j.renene.2009.05.008

- [45]. Yin CY (2011) Fuel 90(3):1128–1132. DOI:10.1016/j.fuel.2010.11.031
- [46]. Nhuchhen DR, Abdul Salam P (2012) Fuel 99:55–63. DOI:10.1016/j.fuel.2012.04.015
- [47]. Fedorova NI, Mikhailova ES, Ismagilov ZR (2015) Chemistry for Sustainable Development 23(2):135–138. DOI:10.15372/KhUR20150205 (in Russian)
- [48]. Ozyuguran A, Yaman S (2017) Energy Procedia 107:130–136. DOI:10.1016/j.egypro.2016.12.149
- [49]. Sahu YK, Sahu PK, Chakradhari S, Patel KS (2016) Natural Resources 7:205–213. DOI:10.4236/nr.2016.74019
- [50]. Zakaria MS, Suhaimi Hassan, Faizairi M, Nor M (2015) ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences 10(21):10245–10248.
- [51]. Flaga A (2010) The aspects of sludge thermal utilization. P.9–18.
- [52]. Bouabid G, Wassate B, Touaj K, Nahya D, El Falaki K, Azzi M (2014) Journal of Materials and Environmental Science 5(5):1583–1590.
- [53]. Kim YJ, Kang HO, Qureshi TI (2005) Journal of the Chemical Society of Pakistan 27(2):124–129.
- [54]. Lechtenberg D (2011) Global Cement Magazine. P 36–37.
- [55]. Energy information and date (2007) Pyromex waste to energy. http://www.sludgefacts.org/Ref87_2.pdf
- [56]. Lavrenchenko GK (2010) Modern technologies of oxygen production from air [Sovremen-nyie tehnologii polucheniya kisloroda iz vozduha]. Materials of the international scientific and technical conference «Energy Efficiency-2010» Kiev, Ukraine. P.54–55. (in Russian)
- [57]. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). Official Journal of the European Communities. – 2010.
- [58]. Mosse AL, Savchin VV (2015) Plasma technologies and devices for waste processing [Plazmennyye tehnologii i ustroystva dlya pererabotki othodov] Belarusian science, Minsk, Republic of Belarus. 559 p. ISBN 978-985-08-1856-0. (in Russian)
- [59]. Messerle VE, Mossé AL, Ustimenko AB, Slavinskaya NA, Sitdikov ZZ (2020) Journal of Engineering Physics and Thermophysics 93(4):987–997. DOI:10.1007/s10891-020-02199-0
- [60]. Biberlan LM, Vorobyov VS, Yakubov IT (1982) Kinetics of nonequilibrium low-temperature plasma [Kinetika neravnovesnoj nizkotemperaturnoj plazmy] Nauka, Moscow, Russian Federation. 376 p. (in Russian)
- [61]. Nicolis G, Prigozhin I (1990) Exploring Complexity [Poznanie slozhnogo] Mir, Moscow,

Russian Federation. 342 p. ISBN:5-03-001582-5. (in Russian)

Plasma technologies in the problem of obtaining «more than green hydrogen»

V. Zhovtyansky* and M. Ostapchuk

The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, 39, Degtyarivska St., 03113 Kyiv, Ukraine

Abstract

Among the fire methods of various carbonaceous wastes processing, the most common are currently high-temperature technologies for their gasification with the production of hydrogen in gasification products. In terms of the prospects for decarbonization of sectors of the economy, the use of such technologies is carbon-negative, because otherwise waste will rot in landfills and emit methane for 20 years – a greenhouse gas that is 20 times more active than carbon dioxide in terms of climate change. Thus, the carbon contribution is defined as negative in the equivalent of 188 kg of carbon dioxide per MJ compared to 20 kg for hydrogen obtained from carbon and zero for standard green hydrogen. This allowed the authors of some developments to classify the hydrogen obtained from waste as greener than green. The prospects of application of plasma technologies for hydrogen production in relation to the tasks of hydrogen energy in terms of their energy efficiency are discussed on the examples of gasification of sewage sludges and rubber crumbs of worn tires. The analysis of existing empirical dependences for determination of thermophysical characteristics of a wide range of combustible substances is carried out and the most acceptable of them for those types of carbonaceous raw materials which were subjected to gasification in the present work are selected.

Keywords: carbonaceous waste, hydrogen production, synthesis gas, plasma-oxygen-steam gasification, sewage sludge, rubber crumb of worn tires.

«Жасыл сутегінен артық» алу мәселесінде плазмалық технологиялар

В. Жовтянский* және М. Остапчук

Украина ҰҒА Газ институты, 03113 Киев, Дегтяривская көш., 39, Украина

Аңдатпа

Өртүрлі көміртекті қалдықтарды өңдеудің өрт әдістерінің ішінде қазіргі уақытта газдандыру өнімдерінде сутегін алу арқылы оларды газдандырудың жоғары температуралық технологиялары кең таралған. Экономика салаларын көміртектендіру перспективалары тұрғысынан мұндай технологияларды пайдалану көміртегі теріс болып табылады, өйткені әйтпесе қалдықтар полигондарда шіриді және 20 жыл бойы метанды - көмірқышқыл газынан 20 есе белсенді парниктік газды шығарады. климаттың өзгеруі шарттары. Осылайша, көміртегі үлесі көміртектен алынған сутегі

үшін 20 кг және стандартты жасыл сутегі үшін нөлмен салыстырғанда, бір МДж үшін 188 кг көмірқышқыл газының эквивалентінде теріс ретінде анықталады. Бұл кейбір әзірлемелердің авторларына қалдықтардан алынған сутекті жасылға қарағанда жасыл деп жіктеуге мүмкіндік берді. Сутегін алу үшін плазмалық технологияларды олардың энергия тиімділігі тұрғысынан сутегі энергетикасының міндеттеріне қатысты қолдану перспективалары тозған шиналардың түбіндегі шламдар мен резеңке үгінділерін газдандыру мысалдарында талқыланады. Жанғыш заттардың кең спектрінің термофизикалық сипаттамаларын анықтау үшін қолданыстағы эмпирикалық тәуелділіктердің талдауы жүргізілді және осы жұмыста газдандыруға ұшыраған көміртекті шикізат түрлері үшін олардың ең қолайлысы таңдалды.

Кілт сөздер: құрамында көміртегі бар қалдықтар, сутегі өндірісі, синтез газы, плазма-оттегі-бу газдандыру, ағынды сулардың шламы, тозған дөңгелектердің резеңке үгіндісі.