

## РАСЧЕТНОЕ ОБОСНОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ БИОМАССЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗИФИКАЦИИ В ХИМИЧЕСКИХ ЦИКЛАХ

© 2024 г. Д. С. Литун<sup>а</sup>, \*, Г. А. Рябов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Всероссийский теплотехнический институт, Автозаводская ул., д. 14, Москва, 115280 Россия

\*e-mail: litoun@gmail.com

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.

После доработки 11.07.2023 г.

Принята к публикации 01.08.2023 г.

Рассмотрены современные требования к производству водорода с минимальным углеродным следом, возможность применения полигенерирующих систем для производства электроэнергии, тепла, полезных продуктов и технологий химических циклов для получения водорода с одновременным улавливанием диоксида углерода. Разработана новая система, объединяющая использование биомассы в качестве топлива, химические циклы и получение синтетического газа в полигенерирующей системе связанных реакторов, которая является весьма перспективной с позиции достижения максимальной эффективности процесса производства водорода без углеродного следа (с отрицательным углеродным следом). Приведены методика и результаты расчетов состава и расхода генераторного газа, материального баланса системы химических циклов, тепловых эффектов химических реакций в системе связанных между собой реакторов, теплового баланса и температур в отдельных реакторах, тепловых и материальных балансов в утилизаторах тепла отходящих газов. Определено влияние основных условий работы системы химических циклов на температуры в реакторах по данным расчетов тепловых и материальных балансов. Приведено расчетное значение эффективности по водороду (75.93%), которое вполне вписывается в общую картину результатов моделирования аналогичных систем для получения водорода в химических циклах с оксидами металлов и может рассматриваться как ориентир при проработках технических решений в рамках предлагаемой принципиальной технологической схемы. Намечены пути дальнейших исследований.

**Ключевые слова:** получение водорода, углеродный след, биомасса, паровой риформинг, химические циклы, полигенерация, улавливание диоксида углерода, связанные между собой реакторы с кипящим и циркулирующим кипящим слоем

**DOI:** 10.56304/S004036362402005X

Современная энергетика находится под огромным давлением сторонников борьбы с климатическими изменениями. Требования к сокращению углеродного следа в продукции существенно меняют подходы к ряду производств, прежде всего к металлургии, химической и цементной промышленности. В [1, 2] указывается, что в сценарии устойчивого развития Международного энергетического агентства, согласно которому глобальные выбросы CO<sub>2</sub> в энергетическом секторе упадут до нуля в чистом выражении к 2070 г., первоначально улавливание, захоронение и использование CO<sub>2</sub> (CCUS или CCS) следует практиковать главным образом при модернизации существующих электростанций и промышленных предприятий, работающих на ископаемом топливе, а также при производстве водорода. Технологии, позволяющие минимизировать углеродный след в полезных продуктах и электроэнергии, являются углеродно-нейтральными, в некоторых случаях удается добиться отрицательных выбро-

сов CO<sub>2</sub> (биомассы, например, при сжигании с улавливанием CO<sub>2</sub>). Ожидается, что технологии с отрицательными выбросами будут играть важную роль в достижении глубокой декарбонизации энергетики [3, 4]. BECCS – это группа технологий с улавливанием и захоронением CO<sub>2</sub>, в которых биомасса преобразуется в энергию или используется для производства материалов [1]. В качестве примеров можно привести электростанции на биомассе, целлюлозно-бумажные комбинаты, печи для получения цемента и предприятия по производству биотоплива. Установки по переработке отходов в энергию также могут относиться к этой группе при условии поступления отходов от биомассы, улавливания и захоронения CO<sub>2</sub>. Даже если биомасса устойчиво выращивается, а затем перерабатывается в топливо, которое затем сжигается, технологию можно считать углеродно-нейтральной, если часть или весь диоксид углерода, высвобождающийся при сгорании,

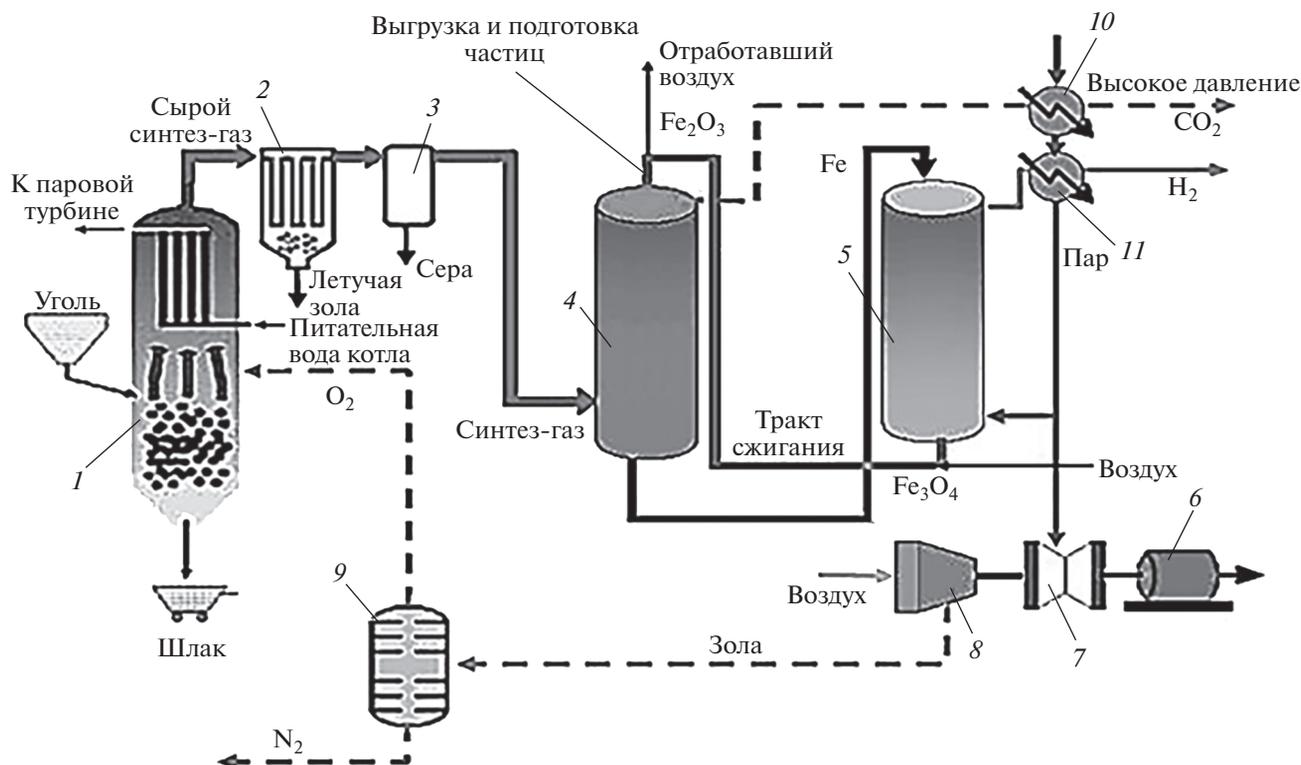


Рис. 1. Схема получения водорода при газификации угля с использованием химических циклов [10].

1 – газификатор; 2 – керамический фильтр; 3 – удаление кислых газов; 4 – реактор-восстановитель; 5 – реактор-окислитель; 6 – электрический генератор; 7 – паровая турбина; 8 – компрессор; 9 – кислородная станция; 10, 11 – котел-утилизатор

улавливается и захоранивается. В этом случае в атмосферу выбрасывается меньше  $\text{CO}_2$ , чем удаляется сельскохозяйственными культурами или деревьями во время их роста. На практике необходима оценка их жизненного цикла с учетом изменения выбросов  $\text{CO}_2$  во времени [5].

На производство водорода из ископаемого топлива (главным образом природного газа) приходится пятая часть общего роста улавливания  $\text{CO}_2$ , что обусловлено увеличением спроса на водород для различных видов транспорта (таких как грузовые автомобили и морские суда), энергетики и строительства [2, 6]. Это во многом связано со все большим использованием возобновляемых источников энергии и необходимостью сохранения энергии, а также отсутствием выбросов  $\text{CO}_2$  при сжигании водорода. Некоторые страны приняли программы исследований и коммерциализации в области получения водорода и его использования на транспорте и в энергетике (Великобритания, Нидерланды, Германия, Италия, США, Япония, Австралия). В соответствии с концепцией развития водородной энергетики в России [7] производство водорода должно иметь минимальный углеродный след. Этого можно достичь в условиях применения технологий газификации и получения водорода в химических циклах.

В последнее время внимание привлёк процесс, сочетающий в себе химический цикл и паровой риформинг, позволяющий получать сверхчистый водород без дополнительных стадий очистки и диоксида углерода, готовый к захоронению или использованию [8, 9]. При этом возможно получение водорода из природного газа и продуктов газификации топлив, включая биомассу, с помощью трех связанных между собой реакторов с оксидами металлов с подачей пара при одновременном улавливании  $\text{CO}_2$ . Первая установка такого рода работает уже в течение нескольких лет [10] (рис. 1). Очищенный синтетический газ поступает в восстановитель с кипящим слоем оксидов железа, который работает при температуре  $750\text{--}900^\circ\text{C}$  и давлении до 3 МПа. В этом реакторе происходит полная конверсия газа до  $\text{CO}_2$  и воды. Смесь пара и  $\text{CO}_2$  под высоким давлением поступает в конденсатор, и далее  $\text{CO}_2$  может быть отправлен на захоронение. Частицы оксидов, отдавших кислород в восстановителе, поступают в окислитель, в котором при их реагировании с паром производится водород высокой степени чистоты (более 99.7%).

Эффективность процесса во многом определяется содержанием в синтетическом газе  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , с одной стороны, и балластных газов – с другой. В схеме (см. рис. 1) для снижения содержания бал-

ластных газов (азота) используется кислородное дутье в газогенераторе. Другим путем повышения энергетической ценности синтетического газа может стать использование аллотермической газификации в системе связанных реакторов. Такие системы получают распространение в мире применительно к полигенерирующим технологиям для выработки электроэнергии, тепла и получения полезных продуктов (генераторного газа, смол, моторных топлив) [11–13].

Установка состоит из двух связанных между собой реакторов с кипящим и циркулирующим кипящим слоем. В реакторе с кипящим слоем происходит паровая газификация твердых топлив с получением генераторного газа теплотой сгорания около 17 МДж/м<sup>3</sup> или пиролиз с использованием рециркуляции генераторного газа. Тепло для процесса подводится твердым теплоносителем из реактора (котла) с циркулирующим кипящим слоем (ЦКС), в котором дожигается кокс. Пар из котла с ЦКС или котла-утилизатора используется для ожижения в реакторе с кипящим слоем (КС). Тепло уходящих газов котла и тепло охлаждения генераторного газа применяются для теплоснабжения. В крупнейшей установке, описанной в [13], очищенный генераторный газ поступает в газопоршневой агрегат, за которым размещается теплообменник системы теплоснабжения либо водогрейный котел-утилизатор для генерации пара. Генераторный газ может также использоваться для получения моторных топлив (процесс Фишера – Тропша), так как отношение концентраций водорода и монооксида углерода близко к оптимальному (1.5–2.5). Не следует сравнивать эту технологию с внутрицикловой газификацией, так как она характеризуется частичной газификацией топлив со значительной долей тепла кокса, сжигаемого в топке обычного котла с ЦКС. Однако благодаря ее применению качество генераторного газа довольно высокое, при этом кислород не используется.

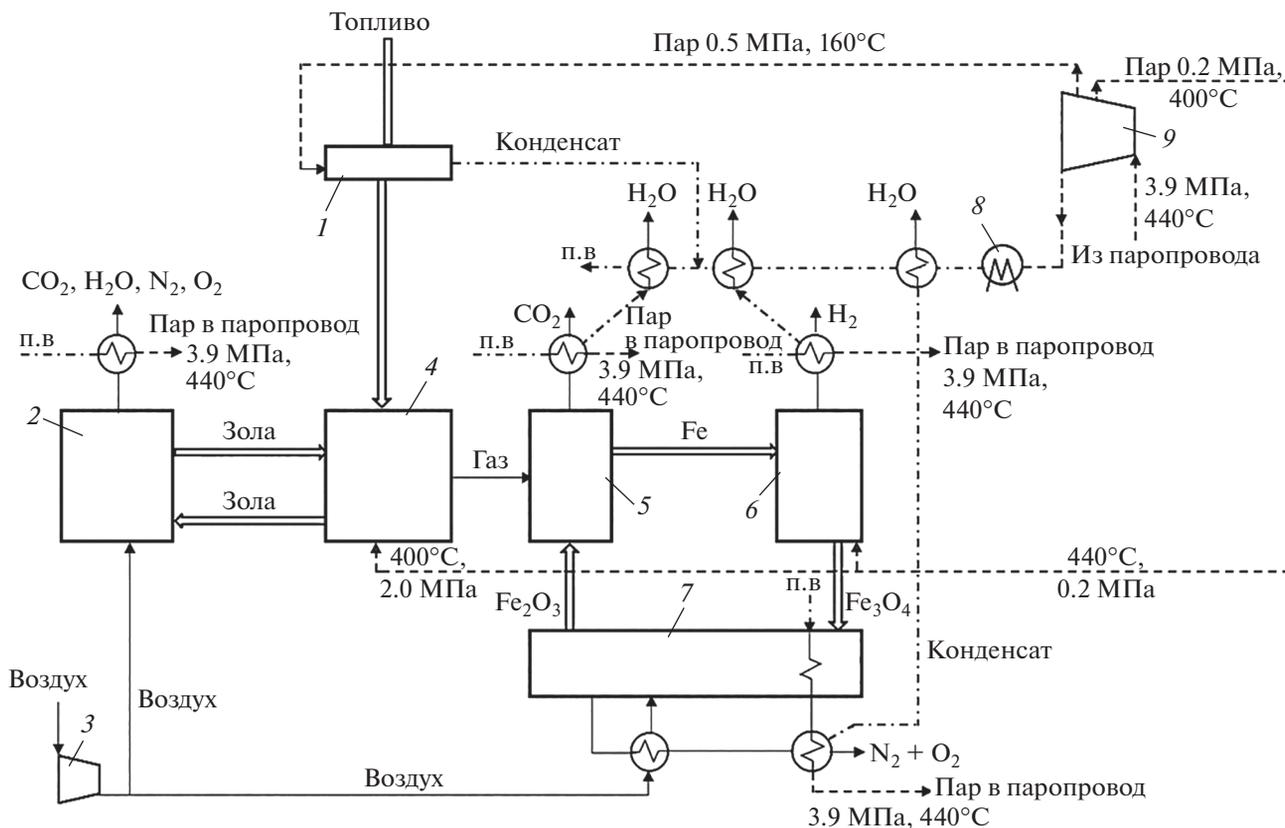
Применение биомассы в качестве топлива в сочетании с организацией химических циклов и получением синтез-газа в полигенерирующей системе связанных реакторов выглядит перспективным для достижения максимальной эффективности процесса производства водорода без углеродного следа (с отрицательным углеродным следом). Далее приводятся описание предлагаемой принципиальной технологической схемы такого процесса, методика и результаты расчета основных показателей.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

Разработка технологической схемы проводилась на базе данных, содержащихся в публикациях, посвященных исследованиям химических циклов с генерацией водорода из природного газа

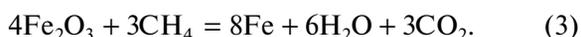
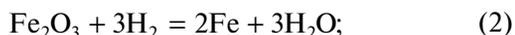
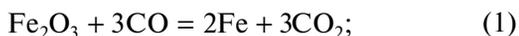
и синтетического газа, полученного газификацией твердого топлива, и отдельным выходом водорода и диоксида углерода [8, 11, 14–18]. Такой процесс позволяет избежать дополнительных энергетических затрат на отделение CO<sub>2</sub> от газа, содержащего водород, для дальнейшего его захоронения или утилизации. Новым решением в рассматриваемой схеме является применение полигенерирующей системы с аллотермической паровой газификацией биомассы вместо газогенератора с парокислородным дутьем. По сравнению со схемой, представленной на рис. 1, газогенератор дополняется реактором с ЦКС для сжигания кокса, образующегося в газогенераторе. Это позволяет, с одной стороны, отказаться от использования кислородного дутья и связанных с ним затрат на получение кислорода и соответствующего усложнения технологического процесса, а с другой – снизить количество диоксида углерода в синтетическом газе. При этом часть фиксированного углерода, содержащегося в горючей массе топлива, сжигается в реакторе с ЦКС с получением тепла, необходимого для поддержания процесса газификации в газогенераторе, выработки перегретого пара в котле для преобразования в электроэнергию в паросиловом цикле, и тепла, утилизируемого в химическом цикле с получением водорода. Принципиальная технологическая схема процесса показана на рис. 2.

Исходная древесная биомасса после сушки в паровой панельной сушилке поступает в газогенератор с кипящим слоем и паровым дутьем, сообщаемый с реактором с ЦКС (топкой). Благодаря сушке топлива влажность его на входе в газогенератор составляет 8% (характерна для pelletированного древесного топлива). При применении древесных пеллет сушка не используется. В газогенераторе происходит частичная паровая газификация биомассы с образованием влажного синтетического газа и коксового остатка, содержащего углерод. Последний вместе с циркулирующей между реакторами золой поступает в реактор с ЦКС с воздушным дутьем, где сжигается с выделением тепла, аккумулируемого золой и дымовыми газами. Летучая зола улавливается в высокотемпературном циклоне и поступает в газогенератор, осуществляя подвод тепла, необходимого для поддержания процесса газификации. Тепло, содержащееся в дымовых газах, утилизируется в поверхностях нагрева парового котла. Влажный синтетический газ без охлаждения и осушения поступает непосредственно в топливный реактор системы химического цикла (fuel reactor – FR), где CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, содержащиеся в газе, реагируют с носителем кислорода Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, циркулирующим в системе реакторов, частично восстанавливая его до Fe (в общем случае количество Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, циркулирующего в системе, превы-



**Рис. 2.** Принципиальная технологическая схема процесса.  
 1 – сушилка; 2 – реактор с ЦКС; 3 – компрессор; 4 – реактор с КС; 5 – топливный реактор (FR); 6 – паровой реактор (SR); 7 – воздушный реактор (AR); 8 – конденсатор; 9 – паровая турбина; п.в – питательная вода

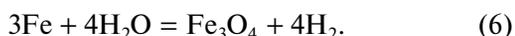
шает стехиометрически необходимое для полной конверсии синтетического газа):



Суммарный тепловой эффект зависит от соотношения горючих компонентов в синтетическом газе. В большинстве случаев процесс в топливном реакторе протекает с поглощением тепла. Образующиеся в ходе реакций  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  вместе с содержащимися в исходном синтетическом газе поступают в систему утилизации тепла. После охлаждения и конденсации  $\text{H}_2\text{O}$  диоксид углерода может быть отправлен на захоронение. Восстановленное в реакциях (1)–(3) железо вместе с избыточным  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  поступает в паровой реактор (steam reactor – SR), где реагирует с паром с выделением тепла по реакциям



Реакции (4), (5) могут быть заменены обобщенной реакцией



Избыточный пар, поступающий в реактор, конденсируется при охлаждении в системе утилизации тепла реакторного газа. Так же как в схеме на рис. 1, оксиды  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  окисляются до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в воздушном реакторе (air reactor – AR):



Носитель кислорода, полностью состоящий из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , поступает в топливный реактор, обеспечивая подвод тепла, необходимого для протекания реакций (1)–(3). Тепло отработанного окислителя (смесь азота и избыточного воздуха) используется для подогрева дутьевого воздуха, поступающего в AR, и выработки перегретого пара. Вся система связанных реакторов работает при рабочем давлении 2 МПа, за исключением тракта сушки топлива (панельной сушилки). Для собственных нужд процесса используется перегретый пар отборов турбины при давлении 2 МПа и температуре  $400^\circ\text{C}$  (дутье в газогенераторе и паровом реакторе химического цикла) и давлении 0.5 МПа и температуре  $160^\circ\text{C}$  (панельная сушилка). Температура в газогенераторе ограничена ( $800^\circ\text{C}$ ) для предотвращения интенсивной агломерации материала слоя. Рабочий диапазон температур реакторов полигенерирующей системы составляет  $650\text{--}1000^\circ\text{C}$  исходя из необходимости обеспечения одновре-

менно приемлемых скоростей реакций и условий длительной эксплуатации носителя кислорода (недопущения термического растрескивания).

Предлагаемая технологическая схема обладает следующими преимуществами перед аналогами, в которых используются газогенераторы с кислородным и парокислородным дутьем:

практически отсутствуют потери из-за неполноты конверсии углерода при газификации (все “потери” возвращаются в котел с ЦКС для получения энергии);

не требуется кислород для обеспечения эффективности процесса газификации и отсутствия азота в синтетическом газе;

поддерживаются относительно низкие температуры, что повышает надежность работы системы;

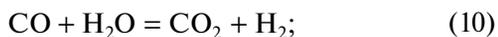
снижается риск агломерации слоя вследствие довольно низких температур;

имеется возможность утилизировать тепло парообразования при конденсации под давлением.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

Методика расчета базируется на уравнениях материального и теплового баланса и включает в себя расчеты систем связанных реакторов “топка с ЦКС – газогенератор с КС”, связанных реакторов химического цикла и утилизации тепла.

При расчете состава генераторного газа используют константы равновесия и верификацию по данным [18]. Принята простая модель на основе следующих химических реакций газификации твердого углерода и газообразных продуктов пиролиза и газификации биомассы:



Выбор уравнений модели расчета обусловлен наилучшими результатами верификации модели по данным экспериментальных исследований паровой газификации высокорекреационного топлива в системе связанных реакторов [18].

Система расчетных уравнений включает в себя уравнения материального баланса для углерода, водорода, кислорода, азота и уравнения эффективных констант химических реакций газификации:

$$\begin{aligned} n = & \frac{12}{28} M_{\text{CO}} + \frac{12}{44} M_{\text{CO}_2} + \frac{12}{16} M_{\text{CH}_4} + \\ & + \frac{24}{28} M_{\text{C}_2\text{H}_4} + \frac{24}{30} M_{\text{C}_2\text{H}_6} + \frac{36}{44} M_{\text{C}_3\text{H}_8}; \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} m = & M_{\text{H}_2} + \frac{2}{18} M_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{4}{16} M_{\text{CH}_4} + \\ & + \frac{4}{28} M_{\text{C}_2\text{H}_4} + \frac{6}{30} M_{\text{C}_2\text{H}_6} + \frac{8}{44} M_{\text{C}_3\text{H}_8}; \end{aligned} \quad (13)$$

$$l = \frac{16}{28} M_{\text{CO}} + \frac{32}{44} M_{\text{CO}_2} + \frac{16}{18} M_{\text{H}_2\text{O}}; \quad (14)$$

$$q = M_{\text{N}_2}; \quad (15)$$

$$K_1 = \frac{M_{\text{CO}} M_{\text{H}_2} \rho_r \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_r M_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{CO}} \rho_{\text{H}_2}}; \quad (16)$$

$$K_2 = \frac{M_{\text{CH}_4} M_r \rho_{\text{H}_2}^2}{M_{\text{H}_2}^2 \rho_{\text{CH}_4} \rho_r}; \quad (17)$$

$$K_3 = \frac{M_{\text{CO}_2} M_{\text{H}_2} \rho_{\text{CO}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CO}} M_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{CO}_2} \rho_{\text{H}_2}}; \quad (18)$$

$$K_4 = \frac{M_{\text{H}_2} M_{\text{C}_2\text{H}_4} \rho_{\text{C}_2\text{H}_6} \rho_r}{M_{\text{C}_2\text{H}_6} M_r \rho_{\text{H}_2} \rho_{\text{C}_2\text{H}_4}}; \quad (19)$$

$$\begin{aligned} M_r = & M_{\text{CO}} + M_{\text{CO}_2} + M_{\text{H}_2} + M_{\text{CH}_4} + \\ & + M_{\text{C}_2\text{H}_4} + M_{\text{C}_2\text{H}_6} + M_{\text{C}_3\text{H}_8} + M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{N}_2}; \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \rho_r = & M_r \left/ \left( \frac{M_{\text{CO}}}{\rho_{\text{CO}}} + \frac{M_{\text{CO}_2}}{\rho_{\text{CO}_2}} + \frac{M_{\text{H}_2}}{\rho_{\text{H}_2}} + \frac{M_{\text{CH}_4}}{\rho_{\text{CH}_4}} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{M_{\text{C}_2\text{H}_4}}{\rho_{\text{C}_2\text{H}_4}} + \frac{M_{\text{C}_2\text{H}_6}}{\rho_{\text{C}_2\text{H}_6}} + \frac{M_{\text{C}_3\text{H}_8}}{\rho_{\text{C}_3\text{H}_8}} + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{M_{\text{N}_2}}{\rho_{\text{N}_2}} \right), \end{aligned} \quad (21)$$

где  $n, m, l, q$  – количество углерода, водорода, кислорода и азота в топливе и дутье на 1 кг рабочей массы топлива, поступающего в газогенератор, соответственно, кг/кг;  $M_i, M_r$  – количество  $i$ -го компонента смеси газов и количество смеси газов, образующихся при газификации одной расчетной единицы горючего, кг/кг;  $K_1, K_2, K_3, K_4$  – эффективные константы основных химических реакций газификации;  $\rho_r, \rho_i$  – плотность генераторного газа и  $i$ -го компонента смеси, образующегося при газификации одной расчетной единицы горючего при нормальных условиях, кг/кг.

Систему уравнений решают методом последовательных приближений при заданных значениях  $n, m, l, q$  и  $K_1, K_2, K_3, K_4$ . Количество углерода  $n$ , участвующего в реакциях газификации, вычисляют, исходя из элементного состава, с учетом заданной степени конверсии фиксированного углерода  $\psi_{\text{fix}}$  по формуле

$$n = \frac{c^{\text{daf}} - (1 - \psi_{\text{fix}}) c^{\text{fix}}}{100} \frac{100 - A^r - W_i^r}{100}, \quad (22)$$

где  $c^{\text{daf}}, c^{\text{fix}}$  – содержание углерода и фиксированного углерода в сухой беззольной массе топлива, %;  $A^r$  – зольность топлива, %;  $W_i^r$  – влажность топлива, %.

Количество водорода, участвующего в реакциях газификации, включает в себя количество водорода, содержащегося в элементном составе

топлива и поступающего в газогенератор с влагой топлива и паровым дутьем. Аналогично вычисляются количества кислорода и азота. Определенные при обработке результатов, приведенных в [18], значения степени конверсии и констант равновесия реакций (16)–(19) составляют:  $\psi_{fix} = 0.092$ ,  $K_1 = 0.087$ ,  $K_2 = 0.911$ ,  $K_3 = 0.365$ ,  $K_4 = 0.259$ . При принятой в газогенераторе температуре  $800^\circ\text{C}$  с учетом различий в составах топлив получен следующий расчетный состав синтез-газа, который довольно хорошо согласуется с данными [18], %:

CO.....	26.89
CO <sub>2</sub> .....	17.09
H <sub>2</sub> .....	44.47
CH <sub>4</sub> .....	10.15
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .....	0.22
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .....	0.22
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	0.52
N <sub>2</sub> .....	0.44

Целью расчета теплового баланса газогенератора является определение расхода золы, циркулирующей между связанными реакторами, который необходим для поддержания принятой температуры процесса в газогенераторе при заданной температуре на выходе из топки с ЦКС.

Уравнение теплового баланса газогенератора записывается в виде

$$\left[ B' Q^{r'} + G_{\text{п}}^T h_{\text{п}} + G_{\text{з.рец}} (h_3^T - h_3^{\text{сл}}) \right] (1 - q_5^r) = V_{\text{r}} h_{\text{r}} + V_{\text{r}} Q_{\text{r}} + 32700 B' \frac{C'}{100} (1 - \psi), \quad (23)$$

где  $B'$  – расход подсушенного топлива, кг/с;  $Q^{r'}$  – низшая теплота сгорания топлива, поступающего в газогенератор, кДж/кг;  $G_{\text{п}}^T$  – расход перегретого пара на дутье в газогенераторе, кг/с;  $h_{\text{п}}$  – энтальпия перегретого пара на дутье в газогенераторе, кДж/кг;  $G_{\text{з.рец}}$  – расход рециркулирующей золы, кг/с;  $h_3^T$ ,  $h_3^{\text{сл}}$  – энтальпии золы из топки на входе в газогенератор и слоя на выходе из газогенератора соответственно, кДж/кг;  $q_5^r = 0.01$  – относительная потеря тепла от наружного охлаждения газогенератора;  $V_{\text{r}}$  – объемный расход синтез-газа, м<sup>3</sup>/с;  $h_{\text{r}}$  – энтальпия синтез-газа на выходе из газогенератора, кДж/м<sup>3</sup>;  $Q_{\text{r}}$  – теплота сгорания синтез-газа, кДж/м<sup>3</sup>;  $C'$  – содержание углерода в топливе, %, при  $W_t^r = 8\%$ ;  $\psi$  – степень конверсии углерода топлива.

По уравнению (23) при заданных температурах на выходе из реактора с ЦКС и в газогенераторе

может быть найдено значение требуемого расхода циркулирующего материала.

Расчет материальных балансов реакторов представляет собой расчет массовых и мольных расходов веществ, принимающих участие в химических реакциях, с использованием стехиометрических соотношений и принятых коэффициентов избытков воды  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ , оксида железа  $\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ , воздуха  $\alpha_{\text{в}}$  в предположении, что все химические реакции протекают в прямом направлении полностью с образованием конечных продуктов. Несмотря на присутствие в синтетическом газе углеводородов C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> согласно данным [18] и результатам верифицированного по ним расчета состава синтетического газа, сведения о возможных реакциях восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> этими компонентами до Fe отсутствуют. Ввиду незначительных содержаний этих веществ в газе возможное влияние таких реакций на материальные балансы реакторов при балансовых расчетах считается пренебрежимо малым и не учитывается.

Целью расчета теплового баланса системы связанных реакторов с оксидами железа является определение температур процесса в реакторах, а также тепла, отводимого с уходящими газами, для расчета системы охлаждения и утилизации тепла. Уравнения теплового баланса для каждого из трех реакторов составляют следующую систему:

$$\left\{ N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{(1)} \Delta H (T_{\text{FR}})^{(1)} + N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{(2)} \Delta H (T_{\text{FR}})^{(2)} + 0.25 N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{(3)} \Delta H (T_{\text{FR}})^{(3)} + \alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \times \sum_{i=1}^{i=3} N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{(i)} (c_p T_{\text{AR}})_{\text{Fe}_2\text{O}_3} (T_{\text{AR}} - 273) \right\} + V_{\text{r}} h_{\text{r}} \times (1 - q_5) = \left[ N_{\text{CO}_2} (c_p T_{\text{FR}})_{\text{CO}_2} + N_{\text{Fe}} (c_p T_{\text{FR}})_{\text{Fe}} + \sum_{i=1}^{i=3} N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{(i)} (\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 1) (c_p T_{\text{FR}})_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \right] \times (T_{\text{FR}} - 273) + G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{FR}} h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{FR}} ; \left\{ N_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \Delta H (T_{\text{SR}})^{(6)} + G_{\text{п}}^{\text{SR}} h_{\text{п}} + \left[ \sum_{i=1}^{i=3} N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{(i)} (\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 1) (c_p T_{\text{FR}})_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + N_{\text{Fe}} (c_p T_{\text{FR}})_{\text{Fe}} \right] (T_{\text{FR}} - 273) \right\} (1 - q_5) = \left[ N_{\text{Fe}_3\text{O}_4} c_p (T_{\text{SR}}) + \sum_i N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{(i)} (\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 1) \times c_p (T_{\text{SR}})_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + N_{\text{H}_2} c_p (T_{\text{SR}})_{\text{H}_2} \right] \times (T_{\text{SR}} - 273) + G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{SR}} h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{SR}} ; \quad (24)$$

$$\left[ N_{\text{Fe}_3\text{O}_4} c_p (T_{\text{SR}}) + \sum_i N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{(i)} (\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 1) \times c_p (T_{\text{SR}})_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + N_{\text{H}_2} c_p (T_{\text{SR}})_{\text{H}_2} \right] \times (T_{\text{SR}} - 273) + G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{SR}} h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{SR}} ; \quad (25)$$

$$\left\{ N_{O_2} \Delta H(T_{AR})^{(7)} + G_B h_B + \left[ N_{Fe_3O_4} (c_p T_{SR})_{Fe_3O_4} + \sum_{i=1}^{i=3} N_{Fe_2O_3}^{(i)} (\alpha_{Fe_2O_3} - 1) (c_p T_{SR})_{Fe_2O_3} \right] (T_{FR} - 273) \right\} \times (1 - q_5) = \alpha_{Fe_2O_3} \sum_{i=1}^{i=3} N_{Fe_2O_3}^{(i)} (c_p T_{AR})_{Fe_2O_3} (T_{AR} - 273) + (\alpha_B - 1) (G_{O_2}^0 + G_{N_2}^0) h_B^{AR} + G_{N_2}^0 h_{N_2}^{AR} + Q_T, \quad (26)$$

где  $N_j^{(i)}$  – количество молей  $j$ -го вещества, участвующего в  $i$ -й реакции, моль/с (здесь  $i$  – номер формулы);  $T_{FR}$ ,  $T_{SR}$ ,  $T_{AR}$  – температура в топливном, паровом и воздушном реакторе соответственно, К;  $\Delta H(T_k)^{(i)}$  – тепловой эффект  $i$ -й реакции при температуре  $T_k$ , кДж/моль;  $(c_p T_k)_j$  – средняя удельная теплоемкость  $j$ -го вещества при температуре  $T_k$  в  $k$ -м реакторе, кДж/(моль · К);  $q_5$  – потеря тепла в реакторе, отнесенная к располагаемому теплу (принята равной 0.01 для всех реакторов), кДж/кДж;  $h_{H_2O}^{FR}$ ,  $h_{H_2O}^{SR}$  – энтальпии водяного пара при температурах  $T_{FR}$  и  $T_{SR}$  соответственно (определяются по таблицам свойств воды и водяного пара [19]), кДж/кг;  $Q_T$  – количество тепла, отводимого из воздушного реактора принудительным охлаждением, кВт;  $h_B$  – энтальпия дутьевого воздуха в воздушном реакторе при температуре горячего воздуха, кДж/кг;  $h_B^{AR}$ ,  $h_{N_2}^{AR}$  – энтальпии избыточного воздуха и азота в воздушном реакторе при температуре  $T_{AR}$ , кДж/кг;  $G_{H_2O}^{FR}$ ,  $G_{H_2O}^{SR}$  – расход конденсата из топливного и парового реакторов, кг/с;  $G_{H_2O}^{SR}$  – расход пара на дутье в паровой реактор химического цикла, кг/с;  $G_B$  – расход дутьевого воздуха в воздушном реакторе; кг/с;  $G_{O_2}^0$  – расход кислорода, теоретически необходимый для полного окисления  $Fe_3O_4$  до  $Fe_2O_3$ , кг/с;  $G_{N_2}^0$  – расход азота, содержащегося в дутьевом воздухе, кг/с.

Стандартные тепловые эффекты химических реакций, протекающих в реакторах получения водорода, отнесенные к 1 моль вещества (исходного или продукта реакции), рассчитывают на основании закона Гесса как разности суммы стандартных энтальпий образования продуктов реакции и суммы энтальпий образования исходных веществ при температуре 298 К. Влияние отличия температуры в реакторе  $T_p$  от стандартной на тепловые эффекты химических реакций учитывают с помощью интегральной формы уравнения Кирхгофа:

$$\Delta H(T) = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_p} \Delta c_p dT, \quad (27)$$

где  $\Delta H(T)$ ,  $\Delta H_{298}$  – тепловой эффект соответственно при температуре в реакторе  $T_p$  и стандартный, кДж/моль;  $\Delta c_p$  – изменение удельной теплоемкости веществ в ходе реакции, кДж/(моль · К).

Изменение  $\Delta c_p$  рассчитывают с помощью аппроксимирующих зависимостей индивидуальных веществ, участвующих в реакции, от температуры, которые выражаются в виде полинома:

$$c_p(T) = a + bT + cT^2, \quad (28)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – коэффициенты температурной зависимости теплоемкостей, характерные для данного вещества, их значения приводятся в теплотехнических справочниках.

При расчете теплового баланса системы реакторов получения водорода тепловыделение (поглощение тепла) в реакторах вычисляли как произведение рассчитанного теплового эффекта на количество молей исходного вещества, принимающего участие в реакции.

Отвод тепла принудительным охлаждением осуществляется из воздушного реактора, имеющего наиболее высокую температуру. В вариантных расчетах с целью определить влияние условий работы реакторов на температуры процессов в химическом цикле была рассмотрена также возможность охлаждения парового реактора.

Система уравнений (24)–(26) решается методом последовательных приближений относительно температур  $T_{FR}$ ,  $T_{SR}$ ,  $T_{AR}$ . Тепло, отводимое из парового или воздушного реактора принудительным охлаждением, задается предварительно с последующим уточнением. При этом охлаждение применяется только в одном из реакторов. Выбор охлаждаемого реактора производится, исходя из обеспечения принятых минимально допустимой температуры в топливном реакторе и максимально допустимой температуры в воздушном реакторе на основании вариантных расчетов. Избытки  $H_2O$  и  $Fe_2O_3$  принимаются с учетом рекомендаций [14–17] и принятых ограничений по температурам в реакторах.

Расчет системы утилизации тепла представляет собой расчеты тепловых балансов уходящих газов котлов-утилизаторов системы “топка с ЦКС – газогенератор” и реакторов химического цикла. Количество утилизированного тепла в общем случае определяется как разность располагаемого тепла котла и тепловых потерь в нем. Расчет тепловых потерь котлов-утилизаторов производится в соответствии с рекомендациями [19].

При принятом рабочем давлении процесса в реакторах химического цикла 2 МПа температура конденсации водяных паров, содержащихся в газах топливного и парового реакторов, составляет 212°C. Таким образом, в котлах-утилизаторах этих реакторов существует возможность эффек-

тивной утилизации тепла конденсации водяных паров при достаточно высоких температурах уходящих газов. В балансе при определении тепла, утилизированного в пароводяном тракте котла-утилизатора воздушного реактора, из общего утилизированного тепла необходимо вычесть также затраты тепла на подогрев дутьевого воздуха.

Физическое тепло конденсата уходящих газов целесообразно использовать в паросиловом цикле для подогрева питательной воды и воды подпитки, компенсирующей потери рабочей среды на паровое дутье в газогенераторе и паровом реакторе.

Количество тепла, необходимое для подогрева питательной воды и воды подпитки  $Q_{п.в}$ , кВт, рассчитывается по формуле

$$Q_{п.в} = (D - D_d - D_{с.т})(h_{п.в} - h_k^T) + D_d(h_{п.в} - h_{в.п}), \quad (29)$$

где  $D$ ,  $D_d$ ,  $D_{с.т}$  – расходы пара общего на турбину, суммарного на дутье в газогенератор и паровой реактор химического цикла и на сушку топлива соответственно, кг/с;  $h_{п.в}$ ,  $h_k^T$ ,  $h_{в.п}$  – энтальпия питательной воды, конденсата после конденсатора турбины и воды подпитки соответственно (определяются по таблицам свойств воды при принятых температурах), кДж/кг.

Энтальпия охлажденного конденсата  $h_{о.к}$ , кДж/кг, уходящих газов топливного и парового реакторов вычисляется по выражению

$$h_{о.к} = h_k - \frac{Q_{п.в}}{G_{H_2O}^{FR} + G_{H_2O}^{SR}}, \quad (30)$$

где  $h_k$  – энтальпия конденсата при давлении 2 МПа и температуре 212°C, кДж/кг.

Соответственно потери тепла с охлажденным конденсатом газов реакторов химического цикла  $Q_{пот}^k$ , кДж/кг, составят:

$$Q_{пот}^k = (G_{H_2O}^{FR} + G_{H_2O}^{SR})h_{о.к}. \quad (31)$$

Расход пара на сушку топлива  $D_{с.т}$ , кг/с, вычисляется по выражению

$$D_{с.т} = \frac{Q_c}{h_c - h_k^c}, \quad (32)$$

где  $h_c$  – энтальпия пара промежуточного отбора на входе в панельную сушилку (0.5 МПа, 160°C), кДж/кг;  $h_k^c$  – энтальпия охлажденного конденсата на выходе из сушилки (100°C), кДж/кг;  $Q_c$  – количество тепла, затраченное на сушку сырого топлива до влажности подсушенного топлива  $W_t'$ , кВт.

Количество тепла  $Q_c$  рассчитывается по формуле

$$Q_c = \frac{W_t^r B - W_t^i B_i^r}{100} r_c - \frac{W_t^r B}{100} (h_n - h_t), \quad (33)$$

где  $r_c$  – скрытая теплота парообразования при атмосферном давлении, кДж/кг;  $h_n$ ,  $h_t$  – энтальпии

воды при атмосферном давлении на линии насыщения и при температуре сырого топлива, кДж/кг;  $B$  – расход сырого топлива, кг/с.

Затраты тепла на собственные нужды полигенирующей системы помимо количества тепла на сушку топлива, подогрев питательной воды и воды подпитки включают в себя также затраты тепла на дутье в газогенератор и паровой реактор химического цикла  $Q_d$ , кВт:

$$Q_d = (G_{п}^{SR} + G_{п}^r)h_{п}. \quad (34)$$

### ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОСНОВНЫХ УСЛОВИЙ РАБОТЫ ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛА НА ТЕМПЕРАТУРЫ В РЕАКТОРАХ ПО ДАННЫМ РАСЧЕТОВ ТЕПЛОВЫХ И МАТЕРИАЛЬНЫХ БАЛАНСОВ

При выполнении расчетов тепловых и материальных балансов были приняты следующие исходные положения:

рассматривается влияние расхода пара (отношения к стехиометрическому) в паровой реактор SR (реактор-окислитель), воздуха (коэффициента избытка воздуха) в воздушный реактор AR (тракт сжигания) и носителя кислорода  $Fe_2O_3$  (отношения к стехиометрическому), охлаждения парового реактора SR (отводимого тепла  $Q_T$ ) или воздушного реактора AR;

влияние температур в реакторах на степени конверсии реагентов не учитывается;

влияние параметра оценивается путем его варьирования при фиксированных остальных параметрах базового варианта;

температуры в топке с ЦКС и газогенераторе приняты  $\vartheta_T^{ЦКС} = 950^\circ C$  и  $\vartheta^r = 800^\circ C$  соответственно;

в базовом варианте  $\alpha_{H_2O} = 1.25$ ;  $\alpha_{Fe_2O_3} = 2.2$ ;  $\alpha_B = 1.15$ ;  $Q_T = 2000$  кВт;

в качестве критических принимаются минимальная температура в FR  $\vartheta_{FR} = 650^\circ C$  и максимальная температура в AR  $\vartheta_{AR} = 1000^\circ C$ ;

температура горячего воздуха на входе в воздушный реактор 300°C;

температура окружающей среды 0°C.

Расчеты выполнены для топлива (древесной биомассы), характеристики которого представлены далее:

Влажность (на рабочую массу), %.....	40
Зольность (на рабочую массу), %.....	0.6
Элементный состав (на рабочую массу), %:	
углерод.....	30.3
водород.....	3.6
сера.....	0
кислород.....	25.1

Выход летучих (на сухую беззолную массу), %.....	85
Влажность подсушенного топлива, %.....	8
Теплота сгорания низшая, кДж/кг:	
сырого топлива.....	10300
подсушенного топлива.....	17900

Полный расход сырого топлива на установку принят равным  $B = 7.987$  кг/с (28750 кг/ч) исходя из тепловой мощности около 80 МВт (по топливу), которая может быть обеспечена источниками древесного топлива вблизи места производства энергии.

Результаты расчетов представлены на рис. 3.

На рисунке видно, что добиться удовлетворения обоих критических условий по температурам в базовом варианте удается только при охлаждении воздушного реактора. В этом случае минимальные избытки носителя кислорода в системе реакторов и воздуха в AR по условиям не превышения критической температуры в нем (1000°C) совпадают со значениями в базовом варианте 1.25 и 1.15 соответственно, а максимальный избыток воздуха в AR, обеспечивающий минимальную температуру в FR 650°C, составляет 1.2 (выше значения в базовом варианте). В варианте с охлаждением SR варьированием одного из параметров базового режима добиться удовлетворения обоих критических условий по температурам в реакторах удается лишь за счет увеличения теплоотвода в SR до 3000 кВт или увеличения избытков (расхода) носителя кислорода  $Fe_2O_3$  до 2.45, воздуха в AR до 1.5 и пара до 1.35.

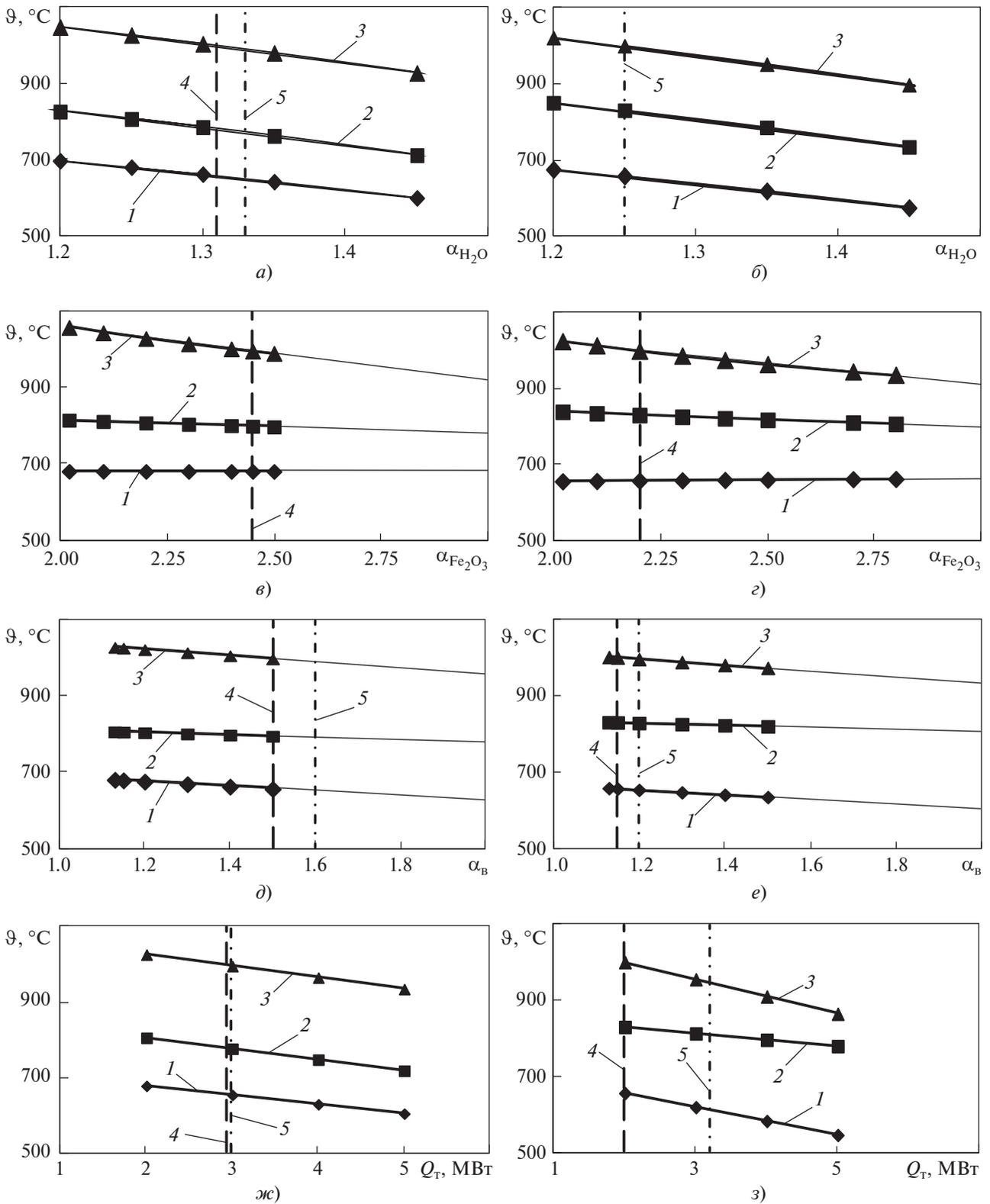
Значения минимальных (minAR) и максимальных (maxFR) расходных характеристик, соответствующих критическим условиям в кислородном и топливном реакторе соответственно, в варианте с теплоотводом путем охлаждения из воздушного реактора AR ниже, чем в варианте с таким же теплоотводом из парового реактора SR. Это должно положительно сказываться на показателях эффективности (если не учитывать возможное их влияние на степени конверсии в реакторах FR и SR и выход водорода).

Качественное влияние минимальных и максимальных значений расходных характеристик на степени конверсии в реакторах и выход водорода неоднозначно для разных характеристик. Снижение расхода пара, соответствующего minAR и maxFR, должно приводить к уменьшению степени конверсии пара и, возможно, к выходу водорода. Результаты моделирования с помощью программного обеспечения Aspen Plus [14, 16, 17] показали, что при стехиометрическом соотношении степень конверсии пара не превышает 50% (в разных источниках – разные данные), соответственно и конверсия (окисление) носителя кислорода

также неполная. Очевидно, что конкретные значения степени конверсии носителя кислорода, а следовательно, и выход водорода зависят от температуры. При одинаковых температурах степень конверсии носителя и выход водорода будут выше при больших расходах пара. Какое значение соотношения расхода пара к стехиометрическому является достаточным для полной конверсии носителя кислорода и выхода водорода, равного расчетному при расчетной температуре в SR, на основании балансовых расчетов определить невозможно. Необходимо термодинамическое моделирование или углубленный анализ опубликованных результатов таких исследований.

Температура в FR малочувствительна к увеличению расхода  $Fe_2O_3$  (см. рис. 3, в, з), и существенного ее изменения можно добиться только ценой значительного повышения температуры в AR. Это приводит к невыполнению критического условия по максимальной температуре в AR и ускоренному вырождению (разрушению) носителя кислорода. Но даже при полном отказе от охлаждения реактора обеспечить температуру в FR существенно выше 700°C не удастся. Поэтому для достижения полной конверсии синтез-газа при температурах 650–700°C может потребоваться увеличить расход  $Fe_2O_3$  сверх оптимального в соответствии с [14, 16, 17]. При этом значительное увеличение расхода  $Fe_2O_3$  по сравнению со стехиометрическим (15%) может приводить к образованию в FR некоторого количества  $Fe_3O_4$  вместо FeO (в данном случае Fe) из-за неполного восстановления метаном (в данном случае синтез-газом) [16]. В результате происходит некоторое уменьшение количества FeO (Fe), реагирующего с паром в SR и, соответственно, снижение выхода водорода при прочих равных условиях. При этом, видимо, неизбежно некоторое снижение выхода водорода в SR из-за замещения Fe оксидом  $Fe_3O_4$ , что является меньшим злом, чем разрушение частиц носителя кислорода. Таким образом, увеличение расхода  $Fe_2O_3$  сверх оптимальных значений  $\alpha_{Fe_2O_3} \approx 1.02–1.05$  в соответствии с [14, 16, 17] с целью обеспечить удовлетворительный температурный режим во всех реакторах выглядит оправданным. При этом эффективность по водороду системы, скорее всего, будет ниже расчетной. Корректную количественную оценку такого снижения эффективности по водороду на основании имеющихся данных дать сложно. Можно предположить, что оно составит несколько процентов расчетного значения.

Для улучшения теплопереноса между реакторами и достижения оптимального температурного режима их работы без увеличения избытка носителя кислорода существенно выше оптимального во многих работах применяют комбинированные носители кислорода, содержащие,



**Рис. 3.** Зависимость температуры  $\vartheta$  в реакторах SR (а, в, д, ж) и AR (б, г, е, з) от избытка пара (отношения расхода к стехиометрическому) в SR (а, б) и избытка носителя кислорода  $Fe_2O_3$  (в, г), избытка воздуха в воздушный реактор AR (д, е), тепла, отводимого из AR (ж, з).

1 –  $\vartheta_{FR}$ ; 2 –  $\vartheta_{SR}$ ; 3 –  $\vartheta_{AR}$ ; 4 – minAR; 5 – maxFR

помимо химически активного оксида, также инертный наполнитель. Как правило, это природный материал, недорогой, но имеющий хорошие физические характеристики для работы при высоких температурах без растрескивания, плавления и агломерации. В [16, 17] в качестве такого материала используется алюминат магния ( $MgAl_2O_4$ ). Соотношение между основным оксидом и инертным наполнителем в комбинированном носителе кислорода обычно варьируется в диапазоне 30/70–0/60%.

Изменение избытка воздуха в изученных пределах не оказывает существенного влияния на температуры в FR и SR (см. рис. 3, д, е). Целесообразно использовать его минимальное количество по условиям полного окисления  $Fe_3O_4$  до  $Fe_2O_3$ , принятое в базовом варианте (1.15).

Охлаждение реакторов в обоих вариантах (SR и AR) одинаково сильно влияет на температуры в FR и AR, но в варианте охлаждения AR существенно меньше сказывается на температуре в паровом реакторе и обеспечивает несколько более высокую температуру в SR в пределах ограничения по максимальной температуре в реакторах. Следует заметить, что увеличение теплоотвода в системе реакторов химического цикла на 1000 кВт при охлаждении SR вместо AR практически не сказывается на общей теплопроизводительности полигенерирующей установки, так как это уменьшение компенсируется снижением температуры в SR и соответствующим снижением количества утилизируемого тепла уходящих газов SR.

Окончательно для определения ориентировочных показателей эффективности полигенерирующей системы в качестве исходного расчетного варианта принят вариант, отличающийся от базового с охлаждением AR только незначительным увеличением отвода тепла  $Q_T$  до 2100 кВт и сниженным расходом  $Fe_2O_3$  (до значения отношения к стехиометрическому 2.17). В этом случае температуры в FR и AR будут составлять 650–655°C и 1000–990°C соответственно. Температура в SR будет равна 830°C, что выше значения в [14] (800°C) и существенно выше значения в [17] (707°C). Дополнительно рассмотрен вариант с применением комбинированного носителя с соотношением  $Fe_2O_3/MgAl_2O_4 = 40/60$  и сниженным до значения близкого к оптимальному по условиям конверсии при  $\alpha_{Fe_2O_3} = 1.05$  (отвод тепла в AR подобран из условия обеспечения в реакторах температур близких к исходному варианту без добавления инертного теплоносителя).

Далее представлены результаты расчета технологических параметров и показателей эффективности принципиальной технологической схемы полигенерирующей системы с получением водо-

рода в окончательно принятых вариантах режимных условий работы.

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ПОЛИГЕНЕРИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВОДОРОДА ПРИ ОПТИМИЗИРОВАННЫХ РЕЖИМНЫХ УСЛОВИЯХ ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛА

Расчеты выполнены с учетом полного расхода топлива и оптимизированных условий работы реакторов химического цикла в соответствии с результатами предварительных расчетов, представленных в предыдущем разделе. Основные результаты расчетов приведены в табл. 1–3.

В представленных расчетных данных при доле  $Fe_2O_3$  в составе носителя кислорода 100% обращает на себя внимание отличие температурного режима работы реакторов системы химического цикла от результатов исследований [17], схожих с расчетами авторов по условиям работы реакторов. В [17] неравномерность распределения температур между реакторами существенно ниже, чем в расчетах авторов (в [16] данные по температурам в реакторах отсутствуют, а в [14] при давлении 3 МПа общий уровень температур заметно выше и достигает 1200°C в воздушном реакторе, что неприемлемо по условиям длительной работы рассматриваемого авторами  $Fe_2O_3$  в качестве носителя кислорода). В частности, расчеты [17] дают большую температуру в топливном реакторе и, наоборот, меньшую температуру в паровом реакторе. Использование в расчетах авторов влажного синтез-газа при температуре 800°C вместо сухого и подогретого до 400°C природного газа в [17], по-видимому, не является главной причиной. Тестовые расчеты авторов, выполненные для осушенного и подогретого до 400°C газа, дают еще меньшую температуру в топливном реакторе. Причина заключается в более существенном влиянии физического тепла синтез-газа по сравнению с его объемом на уровень температуры в FR при температурах в реакторе ниже 800°C.

Основными факторами, влияющими на различие в температурном режиме реакторов в [17], предположительно являются разные степени восстановления оксида железа (у авторов – до Fe, в [17] – до FeO), использование в [17] в качестве носителя кислорода смеси оксида железа  $Fe_2O_3$  с инертным материалом с большой долей последнего в смеси, а также различия в теплоемкости носителя кислорода. Как следствие, отношение количества циркулирующего твердого материала ( $Fe-Fe_3O_4-Fe_2O_3$ ) в химическом цикле к количеству генерируемого водорода в расчете авторов составляет 56–65 кг/кг  $H_2$ , в то время как в [17] это отношение равно 405–417 кг/кг  $H_2$ . Больше

**Таблица 1.** Технологические параметры полигенерирующей системы

Параметр	Соотношение Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> в составе носителя кислорода, %	
	100/0	40/60
Рабочие параметры пароводяного тракта		
Давление перегретого пара, МПа	3.90	
Температура перегретого пара, °С	440.0	
Паропроизводительность общая:		
кг/с	13.93	
т/ч	50.15	
Рабочие параметры системы связанных реакторов		
Рабочее давление в полигенерирующей системе, МПа	2.0	
Температура воздуха на доокисление Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> в воздушном реакторе, °С	300	
Коэффициент избытка воздуха на доокисление Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в воздушном реакторе	1.15	
Коэффициент избытка:		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в химическом цикле	2.17	1.05
H <sub>2</sub> O в паровом реакторе	1.25	
Температура рабочей среды, °С:		
на выходе из топки котла с ЦКС	950	
в газогенераторе с камерой сгорания	800	
в топливном реакторе	654	699
в паровом реакторе	830	823
в воздушном реакторе	999	967
Температура конденсации влаги при давлении 2 МПа, °С	212	
Температура уходящих газов, °С:		
котла с ЦКС	100	
реакторов за охладителями	100	

количество циркулирующего твердого материала способствует выравниванию температур между реакторами.

Как показывает расчет для варианта с комбинированным носителем кислорода, применение инертного наполнителя MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при соотношении Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 40/60%, несмотря на снижение избытка носителя кислорода α<sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> с 2.17 до 1.05, позволяет уменьшить неравномерность распределения температур между реакторами с увеличением температуры в FR до 699°С, что практически совпадает с соответствующим расчетным значением в [17] (отношение количества циркулирующего твердого материала в химическом цикле к количеству генерируемого водорода увеличивается до 69.7–78.7 кг/кг H<sub>2</sub>).

Следует также заметить, что метод расчета, основанный на уравнениях материального и теплового баланса, в отличие от термодинамического моделирования полигенерирующей системы с помощью пакета прикладных программ Aspen Plus®, примененного в [14, 16, 17], не учитывает влияния температур и нестехиометрии в реакторах на термодинамическое равновесие химических реакций. В частности, в реальной установке при принятых условиях работы реакторов возможна неполная конверсия носителя кислорода как в топливном, так и в паровом реакторе. В первую очередь это касается довольно низкой температуры в топливном реакторе и более высокого избытка носителя кислорода Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в варианте без инертного наполнителя по сравнению с [14, 16, 17]. Остальные параметры работы химическо-

Таблица 2. Материальный баланс

Параметр	Соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ в составе носителя кислорода, %	
	100/0	40/60
Тракт теплоносителя		
Выход, кг/с:		
$\text{H}_2$		0.52
$\text{CO}_2$ в химическом цикле утилизируемый		6.22
$\text{CO}_2$ в котле с ЦКС не утилизируемый		3.28
водяного пара, конденсирующегося в химическом цикле		8.15
Расход, кг/с:		
синтез-газа		8.35
перегретого пара на газификацию в газогенераторе		3.83
перегретого пара на окисление Fe в паровом реакторе		5.86
воздуха на доокисление $\text{Fe}_3\text{O}_4$ в воздушном реакторе		2.4
Полный расход топлива ( $W_t^r = 40\%$ ), кг/с		7.99
Тракт рабочей среды		
Расход перегретого пара, кг/с:		
на турбину (3.9 МПа, 440°C)	13.93	13.82
на дутье (2.0 МПа, 400°C)		9.69
на сушку (0.5 МПа, 160°C)		3.24

го цикла близки к оптимальным, определенным в [17]. Как следствие, реальный выход водорода в этих условиях может быть несколько снижен по сравнению с расчетным. Вместе с тем, существует принципиальная возможность оптимизации как режимов, так и тепловой схемы установок с повышением показателей ее тепловой и электрической эффективности (например, использование газового компрессора для подачи воздуха в воздушный реактор, работающего на отработанном окислителе реактора). При дальнейшей более детальной проработке технологической схемы с использованием термодинамического моделирования должны быть рассмотрены различные варианты протекания реакций восстановления и окисления носителя кислорода и его влияния на показатели установки в зависимости от режимных условий и конфигурации тепловой схемы.

Несмотря на указанное ранее возможное завышение выполненных оценок количества генерируемого водорода, результаты расчета, проведенного авторами, показывают, что при оптимизации тепловой схемы и условий работы реакторов существует принципиальная возможность получить в предлагаемой установке, работающей на древесной биомассе влажностью 40%, при полном расходе сырого топлива 7.987 кг/с (28750 кг/ч) выход во-

дорода на уровне 1800 кг/ч (примерно 20000 м<sup>3</sup>/ч) и перегретого пара при давлении 3.9 МПа, температуре 440°C и расходе на турбину около 50 т/ч. При промежуточных отборах пара на собственные нужды с параметрами 2.0 МПа, 400°C и 0.5 МПа, 160°C и расходами промежуточных отборов примерно 35 и 12 т/ч соответственно можно оценить выработку электроэнергии по аналогам турбин.

Серийные турбины с такими отборами пара не существуют. Ближайшими аналогами являются турбины Калужского турбинного завода с близкими к указанным параметрами пара, например турбина ПТ-6-3.4/1.5/0.5-1. Электрическая мощность ее составляет 6 МВт. С учетом необходимости отбора пара относительно высокого давления 2 МПа с довольно большим расходом вырабатываемая мощность будет понижена (с определенным запасом не менее 4 МВт). Важно отметить, что для получения воздуха высокого давления расходом около 32000 м<sup>3</sup>/ч потребуется компрессор ориентировочной мощностью 2.5–3.0 МВт. Кроме того, затраты на собственные нужды приводов насосов и других механизмов обычно составляют около 2% вырабатываемой мощности (около 1 МВт). Таким образом, практически вся выработанная электроэнергия пойдет на покрытие собственных нужд.

Таблица 3. Тепловой баланс

Параметр	Соотношение Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> в составе носителя кислорода %	
	100/0	40/60
Система “котел с ЦКС – газогенератор”		
Низшее располагаемое тепло сырого топлива, кВт	82250	
Физическое тепло парового дутья в газогенератор, кВт	12452	
Теплота сгорания синтез-газа низшая, кДж/м <sup>3</sup>	7099	
Тепло синтез-газа скрытое (сгорания низшее) на выходе из газогенератора, кВт	73480	
Система химического цикла (три реактора без утилизации тепла уходящих газов)		
Располагаемое тепло синтез-газа на входе в топливный реактор (включая тяжелые углеводороды), кВт	96160	
Физическое тепло парового дутья на входе в паровой реактор, кВт	19015	
Физическое тепло уходящих газов в химическом (суммарное) цикле (суммарное), кВт	44516.4	45406.5
Общие потери от наружного охлаждения в химическом цикле, кВт	1200.68	1462.67
Тепловая мощность по водороду (произведение расхода газа на теплоту сгорания), кВт	62450.4	
Система охлаждения уходящих газов химического цикла (утилизируемое тепло)		
Суммарное тепло, утилизируемое в пароводяном тракте, в системе охлаждения, кВт:		
воздушного реактора	3371.7	2092.8
химического цикла	34813.70	35701.97
Полигенерирующая система в целом		
Располагаемое тепло с учетом тепла, вносимого отборным паром дутья, и на сушку топлива, кВт	12324	
Тепло, утилизируемое в пароводяном тракте котлов полигенерирующей системы (полезная тепловая мощность полигенерирующей системы перед турбиной), кВт	39922.30	39610.57
Тепло на собственные нужды	35372.9	

Фактически в данном варианте система будет направлена только на получение водорода.

Используемые обычно способы оценки эффективности полигенерирующих систем с получением водорода включают в себя оценку электрической эффективности  $\eta_E$  и эффективности по водороду  $\eta_{H_2}$ :

$$\eta_E = \frac{E}{BQ^r}; \tag{35}$$

$$\eta_{H_2} = \frac{Q_{H_2}}{BQ^r}, \tag{36}$$

где  $E$  – чистая электрическая мощность, вырабатываемая установкой, кВт;  $Q_{H_2}$  – тепловая мощность водорода (произведение расхода газа на теплоту сгорания), кВт.

Общая эффективность полигенерирующей системы  $\eta_{gl}$ , учитывающая показатели по водороду и электрической энергии, рассчитывается по формуле [16, 17]:

$$\eta_{gl} = \frac{Q_{H_2}}{BQ^r - \frac{E}{\eta_{E,ref}}} = \frac{\eta_{H_2}}{1 - \frac{\eta_E}{\eta_{E,ref}}}, \tag{37}$$

где  $\eta_{E.ref}$  — электрическая эффективность альтернативного процесса получения энергии (паросиловой цикл).

В [14] общая эффективность процесса вычисляется как простая сумма  $\eta_E$  и  $\eta_{H_2}$ . С учетом того что чистая электрическая мощность  $E$  в данном случае близка к нулю, электрическая эффективность системы  $\eta_E$  также будет практически равна нулю, а общая эффективность установки  $\eta_{gl}$  будет при любом способе подсчета определять эффективностью по водороду  $\eta_{H_2}$ . Рассчитанные по данным материального и теплового баланса установки (см. табл. 3, 4) значения этих показателей эффективности по располагаемому теплу топлива составляют  $\eta_{gl} = \eta_{H_2} = 75.93\%$ .

Сопоставление полученного значения эффективности полигенерирующей системы с результатами моделирования аналогичных систем [14, 16, 17] напрямую затруднено, так как в этих работах характеристики газа, окисляющегося в химическом цикле, и располагаемое тепло исходного топлива существенно отличаются от полученных авторами. В [16, 17] в качестве синтез-газа используется природный газ, состоящий главным образом из метана и имеющий высокую теплоту сгорания, а в [14] рассматривается синтез-газ, полученный газификацией высококалорийного и высокорекреационного угля [ $Q^r = 26\ 170$  кДж/кг,  $V^{daf} = 44.2\%$  (здесь  $V^{daf}$  = выход летучих)]. Очевидно, что эффективность по водороду зависит от соотношения располагаемого тепла исходного топлива и восстановительной способности газа, поступающего в топливный реактор (состава и количества газа). Видимо, этим обстоятельством, а также различным перераспределением энергии топлива между выходом водорода и электроэнергией, получаемой в различных вариантах тепловой схемы, обусловлен разброс значений эффективности по водороду в указанных работах.

В [14] эффективность по водороду составляет 55.07% при  $\eta_E = 3.18\%$ , в [16]  $\eta_{H_2} = 67.4\text{--}73.2\%$  при  $\eta_E = -1.14\text{--}3.52\%$  (большее значение  $\eta_{H_2}$  и меньшее  $\eta_E$  для условий, оптимизированных по выходу водорода). В [17] в варианте оптимизированной тепловой схемы с паровой турбиной и турбокомпрессором подачи воздуха в воздушный реактор  $\eta_{H_2}$  достигает 77.38% при  $\eta_E = 0.45\%$  и всего лишь 49.68% при  $\eta_E = 17.57\%$  в схеме с применением парогазовой установки для выработки энергии и бустерного компрессора для подачи воздуха в воздушный реактор. Тем не менее, можно заключить, что полученное расчетное значение  $\eta_{H_2} = 75.93\%$  и электрическая эффективность, близкая к нулю, вполне вписываются в общую картину результатов моделирования аналогичных систем для получения водорода в химиче-

ских циклах с оксидами металлов и могут рассматриваться как ориентир при проработках технических решений в рамках предлагаемой принципиальной технологической схемы.

Системы получения водорода с использованием химических циклов могут быть коммерчески привлекательными [9]. Стоимость производства водорода с улавливанием  $CO_2$  составляет в этих системах менее 2 дол/кг, что значительно ниже по сравнению с широко распространенной в мире технологией SMR с улавливанием  $CO_2$  (около 2.4 дол/кг). В дальнейшем намечены глубокая проработка и оптимизация схемы с выполнением сравнительных расчетов стоимости водорода за жизненный цикл установки.

## ВЫВОДЫ

1. В большинстве технологий получения полезных продуктов с улавливанием  $CO_2$  рассмотрены различные варианты газификации или пиролиза. Значительными перспективами обладают системы со связанными между собой реакторами с кипящим и циркулирующим кипящим слоем благодаря возможности более полного использования топлива, получения генераторного газа с высокими теплотой сгорания и содержанием водорода. Такие системы также могут быть применены для получения не только синтетического газа, но и водорода.

2. Разработанная на основе опубликованных работ в области химических циклов расчетная схема установки с получением водорода позволяет снизить энергетические затраты на отделение  $CO_2$ , который в дальнейшем может быть захоронен или утилизирован, от газа, содержащего водород. Применение в рассматриваемой схеме полигенерирующей системы с аллотермической паровой газификацией биомассы вместо газогенератора с парокислородным дутьем является новым решением, которое дает возможность уменьшить содержание балластных компонентов в синтез-газе без использования кислородного дутья.

3. Отсутствие кислородного дутья и потерь из-за неполноты конверсии углерода при газификации, снижение риска агломерации слоя благодаря низкой температуре процесса газификации, утилизация тепла парообразования при конденсации под давлением при организации парового дутья дают преимущества предлагаемой технологической схеме перед аналогами, в которых применяются газогенераторы с кислородным и парокислородным дутьем.

4. Разработанный метод расчета, основанный на уравнениях материального и теплового баланса, в отличие от термодинамического моделирования полигенерирующей системы с помощью

пакета прикладных программ Aspen Plus®, не учитывает влияния температур и нестехиометрии в реакторах на термодинамическое равновесие химических реакций. В частности, в реальной установке при принятых условиях работы реакторов возможна неполная конверсия носителя кислорода как в топливном, так и в паровом реакторе.

5. Несмотря на возможное завышение количества генерируемого водорода вследствие отсутствия учета в использованной модели балансовых расчетов влияния температур и нестехиометрии в реакторах на термодинамическое равновесие химических реакций, представленные результаты расчета показывают, что при оптимизации тепловой схемы и условий работы реакторов существует возможность получить в предлагаемой установке из древесной биомассы выход водорода на уровне 1800 кг/ч (примерно 20000 м<sup>3</sup>/ч) и около 50 т/ч для производства электроэнергии в паросиловом цикле.

6. Определенные значения эффективности по водороду и электрической эффективности находятся в диапазоне результатов моделирования аналогичных систем для получения водорода в химических циклах с оксидами металлов и могут служить ориентиром для более детальных проработок предлагаемой принципиальной технологической схемы.

7. При более детальной проработке технологической схемы с использованием термодинамического моделирования должны быть рассмотрены различные варианты протекания реакций восстановления и окисления носителя кислорода и его влияния на показатели установки в зависимости от режимных условий и конфигурации тепловой схемы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Energy** technology perspectives 2020: Special Report on Carbon Capture Utilisation and Storage // CCUS in Clean Energy Transitions. Paris: International Energy Agency, 2020. <https://webstore.iea.org/ccus-in-clean-energy-transitions>.
2. **Minchener A.** Development and deployment of future fuels from coal: Report of Clean Coal Centre IEA, 2019. [www.IEA-COAL.ORG](http://www.IEA-COAL.ORG).
3. **ETP** Clean Energy Technology Guide, 2020. <https://www.iea.org/articles/etp-cleanenergy-technology-guide>, accessed.
4. **Negative** emission technologies: What role in meeting Paris agreement targets? EASAC Policy Report, 2019. [https://easac.eu/fileadmin/PDF\\_s/reports\\_state-ments/Negative\\_Carbon/EASAC\\_Report\\_on\\_Negative\\_Emission\\_Technologies.pdf](https://easac.eu/fileadmin/PDF_s/reports_state-ments/Negative_Carbon/EASAC_Report_on_Negative_Emission_Technologies.pdf).
5. **Using** a life cycle assessment approach to estimate the net greenhouse gas emissions of bioenergy // IEA Bioenergy. 2013. <https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/Using-a-LCA-approach-to-estimate-the-net-GHG-emissions-of-bioenergy.pdf>, accessed 23 May 2019.
6. **The crucial** role of low-carbon hydrogen production to achieve Europe's climate ambition: A technical assessment. <https://zeroemissionsplatform.eu/wp-content/uploads/The-crucial-role-of-low-carbon-hydrogen-production-to-achieve-Europes-climate-ambition-ZEP-report-January-2021.pdf>.
7. **Распоряжение** Правительства РФ от 05.08.2021 № 2162-р “Об утверждении Концепции развития водородной энергетики в РФ”. М., 2021.
8. **Review** of hydrogen production using chemical-looping technology / M. Luo, Y. Yia, S. Wang, Z. Wang, M. Du, J. Pan, Q. Wang // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018. V. 81. Part 2. P. 3186–3214 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.007>
9. **Рябов Г.А.** Использование технологии химических циклов для производства водорода // *Альтернативная энергетика и экология*. 2021. № 4–6. С. 82–92. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2021.04-06.082-092>
10. **Chemical** looping gasification / L.S. Fan, F. Li, L.G. Valazquer-Vargas, S. Ramkumar // *Proc. of the 9th Intern. Conf. on Circulating Fluidized Beds*. Hamburg, Germany, 13–16 May 2008. P. 801–806.
11. **Is polygeneration** the future for clean coal? 2014. [www.powermag.com/ispolygeneration-the-future-for-clean-coal/](http://www.powermag.com/ispolygeneration-the-future-for-clean-coal/)
12. **Рябов Г.А., Ханеев К.В.** Применение полигенерирующих систем для повышения эффективности использования твердых топлив // *Энергетик*. 2010. № 11. С. 35–38.
13. **Chemical** looping gasification in a 2–4 MWt dual fluidized bed gasifier / S. Pissot, T.B. Vilches, J. Maric, M. Seemann // *Proc. of 23rd Intern. Conf. on Fluidized Bed Conversion*. FBC-23. Seoul, Korea, May 2018. P. 956–966.
14. **Cebucean D., Ionel I., Spliethoff H.** Performance of two iron-based syngas-fueled chemical looping systems for hydrogen and/or electricity generation combined with carbon capture // *Clean Technol. Environ. Policy*. 2017. No. 19. P. 451–470. <https://doi.org/10.1007/s10098-016-1231-y>
15. **Small** scale hydrogen production from metal-metal oxide Redox cycles / D. Yamaguchi, L. Tang, N. Burke, K. Chiang, L. Rye, T. Hadley, S. Lim // *Hydrogen Energy*. Chapter 2 / Ed. by D. Minic. Intech Open, 2012. <https://doi.org/10.5772/50030>
16. **Khan M.N.** Techno-economic assessment of a plant based on a three reactor chemical looping reforming system // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. No. 41 (48). P. 22677–22688. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.016>
17. **Three-reactors** chemical looping process for hydrogen production / P. Chiesa, G. Lozza, A. Malandrino, M. Romano, V. Piccolo // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. No. 33. Is. 9. P. 2233–2245. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.032>
18. **Kern S., Pfeifer C., Hofbauer H.** Co-gasification of wood and hard coal in a dual fluidized bed steam gasifier: process efficiency vs. gasification temperature // *Proc. of the 21st Intern. Conf. on Fluidized Bed Conversion*. FBC-21. Naples, Italy, 3–6 June 2012.
19. **Тепловой** расчет котлов (нормативный метод). 3-е изд., перераб. и доп. СПб.: НПО ЦКТИ, 1998.

## Substantiation by Calculation of a System for Hydrogen Production from Biomass Using Chemical Looping Gasification

D. S. Litun<sup>a</sup>, \* and G. A. Ryabov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>All-Russia Thermal Engineering Institute, Moscow, 115280 Russia

\*e-mail: litoun@gmail.com

**Abstract**—Modern requirements for the production of hydrogen with a minimum carbon footprint, the possibility of using polygenerating systems for production of electricity, heat, or useful products, and chemical-looping technologies for producing hydrogen combined with capture of carbon dioxide are considered. A new system has been developed that integrates the use of biomass as a fuel, chemical looping, and syngas production in a polygenerating system of interconnected reactors, which is very promising in maximizing the effectiveness of hydrogen production without a carbon footprint (or with a negative carbon footprint). A procedure and results of calculations of the composition and consumption of generator gas, material balance of a chemical-looping system, heat values of chemical reactions in a system of interconnected reactors, heat balance and temperatures in individual reactors, and heat and material balances in exhaust gas heat-recovery units are presented. The effect of the main operating conditions of a chemical looping system on temperatures in the reactors was determined on the basis of the calculated and material balances. The calculated efficiency in terms of hydrogen production (75.93%) is given. This value fits well into the broad outline of the results obtained in simulation of similar systems for chemical looping hydrogen production from metal oxides and can be considered as a guideline when developing engineering solutions within the scope of the proposed process-flow diagram. Potential directions of further studies are set.

**Keywords:** hydrogen production, carbon footprint, biomass, steam reforming, chemical looping, polygeneration, carbon dioxide capture, interconnected reactors with fluidized bed and circulating fluidized bed

Свидетельство о регистрации средства массовой информации  
ПИ № ФС77-79408 от 27 ноября 2020 г., выдано Федеральной службой по надзору в сфере связи,  
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

---

Подписано к печати 10.12.2019 г.

Формат 60 × 88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>

Тираж 301 экз.

Усл. печ. л. 9.53

Дата выхода в свет 28.02.2020 г.

Уч.-изд. л. 9.75

Цена свободная

---

Учредители: Российская академия наук,  
Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт»

---

Издатель: ООО «ТЕМАТИЧЕСКАЯ РЕДАКЦИЯ»,  
125252, г. Москва, ул. Зорге, д. 19, этаж 3, помещ. VI, комн. 44  
Отпечатано в типографии «Book Jet» (ИП Коняхин А.В.),  
390005, г. Рязань, ул. Пушкина, 18, тел. (4912) 466-151