УДК 544.3:662.61

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КОНВЕРСИИ В СИНТЕЗ-ГАЗ ПРОДУКТОВ ГАЗИФИКАЦИИ НИЗКОСОРТНЫХ ТОПЛИВ МЕТОДОМ НЕПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ

## © 2019 г. С.В.Глазов\*

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

\**E-mail: glazov@icp.ac.ru* Поступила в редакцию 11.01.2017 г. После доработки 26.02.2018 г. Принята к публикации 30.03.2018 г.

Предложена модель для оценки характеристик конверсии продуктов газификации твердого топлива в бессмольный синтез-газ методом неполного сжигания. Одномерная стационарная модель базируется на предположении термодинамического равновесия в синтез-газе при температуре горения, поэтому не требует данных о кинетике и скорости химических реакций в зоне горения. Получены явные аналитические выражения, связывающие температуру горения и состав образующегося синтез-газа с составом исходных продуктов газификации и расходом газа-окислителя. Проведены расчеты температуры горения и состава синтез-газа для конверсии в синтез-газ продуктов газификации четырех типов твердого топлива: древесины, торфа, отходов угля и горючих сланцев.

*Ключевые слова:* синтез-газ, пиролизные смолы, конверсия смол, неполное окисление, моделирование, термодинамический анализ

**DOI:** 10.1134/S0040357119010032

#### введение

Среди основных режимов газификации твердого топлива так называемый прямой (updraft) процесс газификации, в котором реализуются встречные потоки твердого горючего и газообразного окислителя, является наиболее выгодным энергетически [1]. В частности, "сверхадиабатические" режимы фильтрационного горения ( $\Phi\Gamma$ ), в которых газификация осуществляется в режиме плотного слоя с противотоком, рассматриваются в качестве перспективных методов переработки горючих отходов и получения энергии из низкосортных топлив [2]. Однако в продукт-газе, получаемом в этом процессе, присутствует большое количество воды (до 200 г/м<sup>3</sup>) и пиролизных смол (до 500 г/м<sup>3</sup>), которые значительно ограничивают возможности использования высокоэффективных методов получения энергии и во многих случаях снижают ценность продукт-газа, и как топлива, и как сырья для химического синтеза. Так, для использования газа для генерации энергии в двигателях внутреннего сгорания необходимо снизить содержании смол в нем приблизительно на три порядка. Вместе с тем простое выделение жидких продуктов (воды и пиролизных смол) из продукт-газа также не выглядит привлекательным. Во-первых, резко снижается теплотворная способность продукт-газа (иногда в 2-3 раза), а

во-вторых, в качестве побочного продукта мы получим как правило не имеющую самостоятельной товарной ценности токсичную жидкость, насыщенную органическими кислотами, фенолами и углеводородами [3]. Как использование этой жидкости, так и ее утилизация затруднительны и требуют серьезных затрат [4].

Исходя из вышесказанного, весьма актуальным представляется поиск методов, которые позволили бы конвертировать низкокачественный продукт-газ с высоким содержанием пиролизных смол в бессмольный синтез-газ, который далее может быть использован как для выработки электрической энергии (например, с помощью газопоршневых двигателей), так и в качестве сырья для синтеза химических продуктов. Одним из наиболее простых методов конверсии может быть метод неполного сжигания, при котором углеводороды (пиролизные смолы) будут преобразованы в продукты неполного окисления (СО, H<sub>2</sub>).

Предварительные оценки возможности использования метода неполного сжигания для конверсии продукт-газа со смолами в бессмольный синтез-газ могут быть сделаны с помощью расчетов по модели, созданной на базе термодинамического приближения. При высоких температурах лимитирующим скорость процессом становится поступление реагентов в зону химических реак-



**Рис. 1.** Схематичное распределение потоков: *1* – пиролизных смол, *2*–*6* – компонентов газа, *7* – кислорода, *8* – температуры. Стрелками обозначены: Р – общий поток продукт-газа, А – место ввода воздуха, S – поток синтез-газа.

ций. В этом случае химические реакции можно считать быстрыми и вместо кинетических данных использовать условие термодинамического равновесия в продуктах при температуре горения, что практикуется для оценок параметров газификации [5–7].

#### ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Рассмотрим конверсию продукт-газа в бессмольный синтез-газ методом неполного сжигания в одномерном приближении. Схема процесса представлена на рис. 1. Газ-окислитель (воздух) подается в поток горючего газа, содержащего пиролизные смолы. В зоне реакции кислород, подаваемый в недостатке, полностью расходуется и за счет теплоты реакции окисления происходит разогрев реакционной смеси. Сформулируем основные допушения модели. Продукт-газ, поступающий в конвертор, содержит известное количество пиролизных смол (1) известного элементного состава ( $C_1H_xN_vO_z$ ). Кроме того, будем предполагать, что в состав исходного продукт-газа входят следующие газообразные компоненты: монооксид и диоксид углерода, водород, азот и пары воды. Остальные компоненты присутствуют в столь незначительных количествах, что не могут оказать существенного влияния на результаты. Исходное количество каждого из перечисленных компонентов и температуру поступающего продукт-газа также будем считать известными. Будем также полагать, что синтез-газ после конверсии состоит из того же набора компонентов, но не содержит пиролизных смол. Содержание свободного кислорода будем считать нулевым, как в исходном продукт-газе, так и в синтез-газе после конверсии.

Тепловые потери в системе будем считать пренебрежимо малыми. Тогда система уравнений, описывающих режим конверсии, включает уравнения сохранения элементов (кислорода, углерода, водорода и азота), а также закон сохранения энергии. Сохранение энергии означает, что тепло, выделившееся при химических реакциях в процессе конверсии, полностью расходуется на нагревание продукт-газа до температуры горения, т.е. полная энтальпия системы (с учетом энтальпии образования компонентов) в процессе конверсии сохраняется.

Обозначим через *m*, *d*, *h*, *n*, *w*, *s* – удельные (на единицу площади сечения реактора) мольные расходы монооксида углерода, диоксида углерода, водорода, азота, водяного пара и пиролизных смол соответственно; индексы "0" при мольных расходах обозначают параметры на входе в конвертор, отсутствие индекса – параметры на выходе. Учтем, что в синтез-газе после конверсии отсутствуют пиролизные смолы, т.е. *s* = 0. Мольный расход азота, поступающего с окислителем, равен  $n_a = \eta_n o_a$ , где для воздуха принимаем коэффициент  $\eta_n = 79/21$ .

Стехиометрические коэффициенты компонентов в брутто-формуле конверсии пропорциональны мольным расходам, поэтому процесс можно описать следующей формулой:

$$d_{0}CO_{2} + m_{0}CO + h_{0}H_{2} + w_{0}H_{2}O + n_{0}N_{2} + s_{0}C_{1}H_{x}N_{y}O_{z} + o_{a}O_{2} + \eta_{n}o_{a}N_{2} = (1)$$
  
=  $dCO_{2} + mCO + hH_{2} + wH_{2}O nN_{2}.$ 

Тогда уравнения сохранения элементов в зоне реакции запишутся в виде:

кислород

$$2d_0 + m_0 + w_0 + 2o_a + zs_0 = 2d + m + w, \qquad (2)$$

углерод

$$d_0 + m_0 + s_0 = m + d, \tag{3}$$

водород

$$xs_0 + 2w_0 + 2h_0 = 2w + 2h, \tag{4}$$

азот

$$2n_0 + 2\eta_n o_a + ys_0 = 2n.$$
 (5)

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 53 № 1 2019

Уравнение (5) легко отщепляется от системы (2)— (5), поскольку по принятым допущениям участие азота в химических реакциях незначительно, и величина *n* может быть получена непосредственно из начальных данных. Оставшиеся три уравнения сохранения элементов содержат четыре неизвестных величины (*m*, *d*, *h*, *w*), поэтому система незамкнута.

Запишем уравнение сохранения энергии. Будем считать, что исходный продукт-газ поступает в конвертор при температуре  $T_g$ , которая в практических системах несколько выше температуры окружающей среды  $T_0$ , поскольку этот газ поступает непосредственно из газификатора. Полагаем, что  $T_g$  выше температуры конденсации водяного пара в продукт-газе. Воздух поступает в конвертор при температуре  $T_1$ , которая, вообще говоря, может отличаться от температуры окружающей среды  $T_0$ . Обозначим конечную температуру, установившуюся в системе после завершения конверсии,  $T_b$  (температура горения). Тогда в принятых обозначениях закон сохранения энергии может быть записан в виде сохранения суммы полных энтальпий компонентов:

$$d_{0}H_{d}(T_{g}) + m_{0}H_{m}(T_{g}) + w_{0}H_{w}(T_{g}) + + h_{0}H_{h}(T_{g}) + n_{0}H_{n}(T_{g}) + s_{0}H_{l}(T_{g}) + + n_{a}H_{n}(T_{0}) + o_{a}H_{o}(T_{0}) = dH_{d}(T_{b}) + mH_{m}(T_{b}) + + wH_{w}(T_{b}) + hH_{h}(T_{b}) + nH_{n}(T_{b}),$$
(6)

где  $H_i(T)$  — мольная энтальпия *i*-го компонента при температуре *T*. Зависимости энтальпий компонентов газа от температуры являются известными табулированными функциями. Энтальпия пиролизных смол остается неопределенной (да и сами пиролизные смолы — сущность не четко определенная). Ниже в расчетах мы пользуемся приблизительными оценками энтальпии образования пиролизных смол по формуле Менделеева, исходя из их элементного состава [8].

Уравнение сохранения энергии добавило в систему еще одну неизвестную величину  $(T_b)$ , поэтому система остается неполной. Замкнуть систему можно с использованием предположения о том, что в продуктах успевает установиться термодинамическое равновесие, что означает установление зависящих только от температуры и давления строгих отношений между газообразными компонентами.

Термодинамически равновесный состав продуктов реализуется при достаточно высоких температурах горения и достаточно большом времени пребывания в высокотемпературной зоне. При расчетах характеристик процессов горения и газификации подобная оценка температуры и состава продуктов горения на основе термодинамического равновесия в продуктах довольно широко используется [5–7], поскольку эти процессы допускают наличие высокотемпературной зоны в продуктах и высокие скорости химических реакций. Для вычисления термодинамического равновесия системы обычно используют отдельные специализированные программы, а включение расчетов полного равновесия непосредственно в модель представляет существенные трудности. Однако в рассматриваемом нами приближении полного расчета равновесия не требуется, поскольку мы ограничиваемся известным набором основных компонентов газа. При этом вычисление равновесия сводится к нескольким уравнениям, определяющим конкретные отношения концентраций компонентов в зависимости от температуры. Расчет равновесия может быть проведен с использованием табулированных констант диссоциации, как это было сделано в работах [9–11]:

$$\kappa = \kappa(T) = \frac{P_{\rm CO}P_{\rm H_2O}}{P_{\rm CO}P_{\rm H_2}} = \frac{mw}{dh},\tag{7}$$

где  $\kappa(T)$  — функция, которая зависит только от температуры и может быть рассчитана по известным из справочников данным:

$$\kappa(T) = \frac{K_d(T)K_h(T)}{K_m(T)K_w(T)}.$$

Зависимости констант диссоциации от температуры хорошо известны и их можно найти в справочниках. Мы использовали справочник [12]. Таким образом, уравнение (7) замыкает систему уравнений. Аналогичная система уравнений была получена для расчетов процесса конверсии углеводородных газов в реакторе с обращаемым потоком [11], где рассматривался тот же самый набор газообразных компонентов.

Получение численного решения описанной системы уравнений (2)-(7) не представляет существенных трудностей, однако аналитическое решение системы невозможно вследствие того, что искомая температура не может быть выражена в аналитических функциях из уравнений (6) и (7). Тем не менее может быть получено явное решение, связывающее конечный результат с исходными данными, для обратной задачи, в которой заданной считается температура горения, а одно из исходных данных, например, расход воздуха, полагается неизвестной величиной, т.е. можно прямо рассчитать, какой расход воздуха необходимо задать, чтобы обеспечить установление заданной температуры горения. Система уравнений (2)-(7) при этом не изменится, но температура  $T_b$ становится заданной величиной, а расход воздуха а<sub>0</sub>, наоборот, искомой неизвестной.

Решение системы (2)-(7) строилось следующим образом. Используя уравнения сохранения элементов (2)-(5) и уравнение сохранения энергии (6), все неизвестные выражали через одну (*m*). Полученные выражения подставляли в уравнение термодинамического равновесия (7) и решали квадратное уравнение относительно искомой величины *m*. Физическим решением уравнения является положительный корень:

$$m = \frac{(1-\kappa)M - \kappa BC_C - H_C + \sqrt{(\kappa C_C B - (1-\kappa)M + H_C)^2 + 4(1-\kappa)\kappa BMC_C}}{2(1-\kappa)B},$$
(8)

где введены следующие обозначения вспомогательных величин:

$$\begin{split} H_{C} &= 2h_{0} + 2w_{0} + xs_{0}; \ C_{C} &= d_{0} + m_{0} + s_{0}; \\ S_{C} &= h_{0} + m_{0} + \left(2 - z + \frac{1}{2}x\right)s_{0}; \\ B &= 1 - \frac{L}{N}; \ M &= S_{C} - \frac{G_{0} - G_{b}}{N}; \\ L &= H_{m}(T_{b}) - H_{d}(T_{b}) + H_{w}(T_{b}) - H_{h}(T_{b}); \\ N &= \frac{1}{2}\eta_{n}\left(H_{n}(T_{b}) - H_{n}(T_{0})\right) + \\ &+ H_{w}(T_{b}) - H_{h}(T_{b}) - \frac{1}{2}H_{o}(T_{0}); \\ G_{0} &= d_{0}H_{d}(T_{g}) + m_{0}H_{m}(T_{g}) + w_{0}H_{w}(T_{g}) + \\ &+ h_{0}H_{h}(T_{g}) + n_{0}H_{n}(T_{g}) + s_{0}H_{s}(T_{g}); \\ G_{b} &= C_{C}H_{d}(T_{b}) + S_{C}H_{h}(T_{b}) + \\ &+ \left(n_{0} + \frac{1}{2}ys_{0}\right)H_{n}(T_{b}) + \\ &+ \left(w_{0} - m_{0} - (2 - z)s_{0}\right)H_{w}(T_{b}). \end{split}$$

После вычисления *m* по уравнению (8) остальные неизвестные легко рассчитываются через найденное значение:

$$d = C_C - m, \tag{9}$$

$$a_0 = \frac{G_0 - G_b - mL}{B},$$
 (10)

$$w = 2d_0 + m_0 + w_0 + 2o_a + zs_0 - 2d - m, \qquad (11)$$

$$h = h_0 + w_0 - w + \frac{1}{2}xs_0.$$
 (12)

Указанное приближение позволяет описать зависимость режимов конверсии от начальных условий без использования данных о детальном кинетическом механизме протекающих реакций.

Еще одно существенное ограничение настоящей модели заключается в том, что в ней не учтено равновесное сажеобразование, которое может иметь место в случае, если парциальное давление атомарного углерода превышает равновесное давление насыщенного пара углерода. Это условие также можно записать через константы диссоциации, как это было сделано в работе [11]. Ввиду совпадения набора газовых компонентов, уравнения для расчета предела сажеобразования полностью совпадают. Равновесное сажеобразование не происходит при выполнении условия

$$K_c(T) > P \frac{K_m^2(T)}{K_d(T)} \frac{m^2}{d(m+d+h+w)}.$$
 (13)

В этом неравенстве учтено, что полное давление в системе *Р* является суммой парциальных давлений компонентов.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На основе описанной выше модели конверсии была создана программа, которая позволяет выполнить расчет зависимости температуры и состава образующегося в результате конверсии продукт-газа от количества подаваемого в зону конверсии воздуха для любого заданного состава исходного продукт-газа. С помощью этой программы были оценены характеристики конверсии для ранее исследованных типичных составов исходного продукт-газа, образующегося при фильтрационном горении четырех разновидностей твердых топлив, а именно: древесины, торфа, углеотходов и горючих сланцев. Использованные нами для расчетов состав исходного продукт-газа, а также содержание и состав пиролизных смол в нем для указанных типов топлив приведен в таблице. Эти усредненные данные были получены нами ранее в ходе лабораторных экспериментов с указанными видами топлив [13].

На рис. 2 представлены зависимости температуры горения (конверсии) T<sub>b</sub> и состав образующегося синтез-газа (объемные доли компонентов) при различном количестве подаваемого в зону конверсии воздуха. По оси абсцисс отложен стехиометрический коэффициент F, который характеризует количество поступающего в конвертор кислорода по отношению к количеству кислорода, необходимому для полного окисления всех компонентов продукт-газа. На основании полученных зависимостей можно сказать, какое количество воздуха нужно подавать в конвертор, чтобы получить заданную температуру горения. Таким образом, модель позволяет подбирать нужный температурный режим работы конвертора. Такие зависимости температуры горения от количества подаваемого воздуха вполне объяснимы, учитывая, что чем больше кислорода поступает в конвертор, тем больше окисляется горючих компонентов газа. Но если учесть, что целевым продуктом процесса конверсии является горючий продукт-газ, то окисление следует делать минимальным. Это хорошо видно из графиков состава образующегося в результате конверсии синтез-газа. При увеличении количества подаваемого воздуха закономерно ГЛАЗОВ



**Рис. 2.** Температура и состав синтез-газа после конверсии в зависимости от стехиометрического коэффициента для составов исходного продукт-газа, соответствующих ΦГ различных топлив: (а) – древесина; (б) – отходы угля (кек); (в) – торф; (г) – сланец.

снижается содержание горючих компонентов в образующемся газе (см. рис. 2).

Пунктиром на графиках показаны продолжения расчетных кривых в параметрической области, в которой в соответствии с выражением (13) должно происходить сажеобразование. При низких температурах расчеты по настоящей модели становятся некорректными, поскольку условие термолинамически равновесного состава пролуктов, заложенное в основу модели, становится труднодостижимым. Точную температурную границу назвать невозможно, поскольку установление равновесия зависит и от времени пребывания газа при высокой температуре, которое настояшая модель никак не учитывает. Мы условно ограничились значением температуры в 1000 К, считая это значение минимальной температурой, при которой равновесие может установиться за разумное время.

На рис. 3 представлены те же графики температуры (кривые 1-4), а также мольного отношения  $R = [H_2]/[CO]$  в образующемся синтез-газе (кривые 5-8) в зависимости от количества пода-

ваемого воздуха. По оси абсцисс отложено отношение объема поданного воздуха к объему конвертируемого продукт-газа. В этих координатах хорошо видно, что температурные зависимости носят сходный монотонный характер, но значения температуры могут очень сильно различаться в зависимости от характеристик исходного продукт-газа. Например, при сжигании продукт-газа из древесины, подавая в конвертор 1 кубометр воздуха на каждый кубометр продукт-газа, получим температуру в конверторе на уровне всего лишь 930 К, а при сжигании продукт-газа из углеотходов (кек) температура поднимется выше 1600 К, в то время как для сжигания продукт-газа из торфа и сланца такого количества воздуха будет явно недостаточно.

Эти данные наглядно демонстрируют, насколько ограничена область допустимых значений расхода воздуха. Ограничения снизу связаны с образованием сажи и падением температуры горения при недостаточном количестве воздуха, а ограничения сверху обусловлены тем, что процесс конверсии с увеличением количества подаваемого воздуха не улучшает, а напротив, снижает характеристики об-



**Рис. 3.** Температура  $T_b$  (1–4) и мольное отношение водорода к монооксиду углерода R (5–8) в синтез-газе после конверсии в зависимости от расхода воздуха в конвертор для составов исходного продукт-газа, соответствующих  $\Phi\Gamma$  различных топлив: 1, 5 – отходы угля (кек); 2, 6 – торф; 3, 7 – древесина; 4, 8 – сланец.

разующегося газа. Диапазон оптимальных расходов зависит в первую очередь от количества и качества пиролизных смол в газе. Так, для продукт-газа из древесины оптимальным будет расход воздуха 1.0—1.3 кубометр на один кубометр продукт-газа, а для конверсии продукт-газа из кека (углеотходы), где содержание пиролизных смол невелико, такой расход будет слишком большим и приведет к ухудшению энергетических характеристик газа.

Мольное отношение [H<sub>2</sub>]/[СО] определяет, какие химические продукты могут быть получены из этого синтез-газа. Для процессов синтеза углеводородов величина этого отношения должна составлять не менее единицы. Из рис. 3 видно, что среди приведенных примеров в качестве сырья для химического синтеза больше других подходит синтез-газ из древесины, поскольку только он может обеспечить достаточно высокие значения этого параметра.

Теперь рассмотрим энергетические характеристики процесса конверсии исходного продукт-

газа в свободный от смол синтез-газ. При этой конверсии необходимо учитывать сразу два параметра: во-первых, изменение теплоты сгорания газа, а во-вторых, изменение количества газа. Ясно, что объем газа в процессе конверсии должен увеличиться, поскольку в конвертор подается значительное количество воздуха, а углеводороды, присутствующие в продукт-газе в виде смол, должны конвертироваться в компоненты синтез-газа.

На рис. 4 представлено отношение теплоты сгорания образующегося синтез-газа к теплоте сгорания исходного газа без учета пиролизных смол  $E_a$  при различном расходе воздуха на конверсию (кривые 1). Видно, что образующийся синтез-газ только в некоторых случаях может иметь теплоту сгорания выше, чем исходный газ. Однако, учитывая увеличение объема газа после конверсии, величина отношения обшей мошности, выделяемой при сжигании синтез-газа, к мощности, выделяемой при сжигании исходного газа,  $E_w$  (кривые 2 на рис. 4) может достигать 4, а в некоторых случаях, и выше. Как показывают расчетные зависимости, теплота сгорания образующегося синтез-газа довольно быстро снижается с увеличением подачи воздуха. При минимальном расходе воздуха теплота сгорания синтез-газа максимальна. Зависимости носят почти линейный характер. Это вполне естественно, поскольку, чем больше подано окислителя, тем меньше горючих компонентов остается в газе. Идеальным случаем было бы парциальное окисление только смол до горючего газа.

И еще один энергетический параметр, который напрямую характеризует процесс конверсии, это общая энергетическая эффективность  $E_f$  с учетом калорийности смол, т.е., какая доля полной калорийности продукт-газа со смолами конвертировалась в калорийность полученного синтез-газа. По сути, это КПД конверсии, поэтому его величина не может превышать единицу. Зависимости этой характеристики от стехиометрического коэффициента для различных составов продукт-газа также представлены на рис. 4 (кривые 3). Они также носят почти линейный характер для всех исследованных видов топлив и подтвер-

**Таблица 1.** Характеристики исходного продукт-газа, поступающего в конвертор (по экспериментальным данным [13])

| N⁰ | <i>X<sub>i</sub></i> , об. % |                |      |                | $W_{\rm E}/\mu^3$ | $S = h c^3$    | r    | N,   | 7    |
|----|------------------------------|----------------|------|----------------|-------------------|----------------|------|------|------|
|    | CO <sub>2</sub>              | N <sub>2</sub> | СО   | H <sub>2</sub> | <i>vv</i> ,1/M    | <i>З</i> , Г/М | х    | . y  | ~    |
| 1* | 17.5                         | 61.9           | 17.5 | 3.1            | 210               | ~500           | 1.48 | 0    | 0.58 |
| 2* | 9.2                          | 63.1           | 21   | 6.7            | 12                | 78             | 1.42 | 0    | 0.04 |
| 3* | 12.6                         | 56.8           | 24.5 | 6.2            | 113               | 226            | 1.48 | 0.08 | 0.14 |
| 4* | 22.7                         | 63.4           | 12.1 | 1.8            | 35                | 410            | 1.4  | 0    | 0.06 |

\* 1 – древесина; 2 – кек; 3 – торф; 4 – сланец.

ГЛАЗОВ



**Рис. 4.** Увеличение теплоты сгорания газа (1) и увеличение общей мощности, выделяемой при сжигании газа (2), а также общая энергетическая эффективность (3) в зависимости от стехиометрического коэффициента *F* для составов исходного продукт-газа, соответствующих  $\Phi\Gamma$  различных топлив: (а) – древесина, (б) – отходы угля (кек), (в) – торф, (г) – сланец.

ждают, что процесс конверсии следует проводить при минимальной подаче воздуха, рассчитанной исходя из конкретного состава продукт-газа.

Относительно надежности и точности выполненных расчетов можно утверждать, что наибольшее отклонение от рассчитанных параметров может быть связано с недостаточно высокой температурой или недостаточным для установления термодинамического равновесия временем пребывания синтез-газа в реакторе. Кроме этого, погрешности расчетов могут быть связаны с погрешностью использованной приближенной формулы для расчета теплоты сгорания, которая может давать ошибку в несколько процентов [8]. В связи с этим были выполнены оценки погрешности вычислений, связанных с неточностью теплоты сгорания. Оценки показали, что занижение теплоты сгорания смол на 3% величины дает снижение расчетной температуры горения на 0.8-4.4%, уменьшение количества СО в синтез-газе на 0.6-4.2% от расчетной величины и увеличение количества водорода на 4-6%. Максимальные отклонения наблюдаются при минимальных значениях стехиометрического коэффициента (т.е. как раз на оптимальных режимах конверсии), когда

ошибка в энтальпии образования выступает на фоне снижающегося общего теплового эффекта конверсии. При этом энергетические параметры процесса меняются не столь значительно. Так, снижение теплоты сгорания газа составляет не более 0.3%, а общий КПД конверсии ( $E_f$ ) повышается на 2.1–2.3%.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель для оценки характеристик конверсии продукт-газа с высоким содержанием пиролизных смол в бессмольный синтез-газ методом неполного сжигания. Результаты расчетов по модели оказались не слишком оптимистичными. Они показывают возможность осуществления процесса конверсии продукт-газа, образующегося в результате газификации топлив органического происхождения, в синтез-газ. Однако даже идеальные (без теплопотерь) системы не позволят полностью преобразовать химическую энергию пиролизных смол в энергию синтез-газа. Наивысшей эффективности конверсии (до 78%) можно добиться при конверсии продуктов газификации древесины, в то время как продукты газификации других топлив (торф, сланец, отходы угля) показали меньшую энергетическую эффективность. Процесс требует точной регулировки количества подаваемого воздуха, которое рассчитывается на основе предварительных данных о составе продукт-газа.

Получение синтез-газа с относительно высоким значением отношения  $[H_2]/[CO]$ , необходимого для химического синтеза, также затруднительно. Только продукты пиролиза древесины показали возможность повышения этого отношения чуть выше единицы. Остальные топлива не дают возможности для получения качественного синтез-газа ( $[H_2]/[CO] < 0.5$ ).

Необходимо отметить, что полученные расчетные характеристики конверсии продуктов газификации различных твердых топлив значительно отличаются друг от друга. Основная причина таких различий в количестве пиролизных смол и их составе.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 31 "Фундаментальные исследования процессов горения и взрыва" и Государственного задания номер 01201361842.

- ОБОЗНАЧЕНИЯ
- A объемное отношение поступающего в конвертор воздуха и продукт-газа B безразмерная вспомогательная величина  $C_c, H_c,$ вспомогательные величины, моль/(с м<sup>2</sup>)  $M, S_c$ d, h, m,удельные (на единицу площади сечения реактора) мольные расходы диоксида углеn, s, wрода, водорода, монооксида углерода, азота, пиролизных смол и водяного пара соответственно, моль/(с м<sup>2</sup>)  $E_f$ безразмерная общая энергетическая эффективность  $E_q$ безразмерный прирост теплоты сгорания газа  $E_w$ безразмерный прирост мощности сжигания газа F безразмерный стехиометрический коэффициент  $G_0, G_h$ вспомогательные величины, кДж/(с м<sup>2</sup>)  $H_i = H_i(T)$  мольная энтальпия *i*-го компонента, кДж/моль парциальное давление паров атомарного  $K_c$ углерода, Па

| $K_d, K_h, K_m,$ | константы диссоциации диоксида угле-              |
|------------------|---|
| $K_w$            | рода, водорода, монооксида углерода и             |
|                  | водяного пара соответственно, Па, Па <sup>2</sup> |
| L, N             | вспомогательные величины (для упроще-             |
|                  | ния формул), кДж/моль                             |
| n <sub>a</sub>   | мольный расход азота, поступающего с              |
|                  | окислителем, моль/(с м <sup>2</sup> )             |
| o <sub>a</sub>   | мольный расход кислорода, поступающего            |
|                  | в конвертор с газообразным окислителем,           |
|                  | моль/(с м <sup>2</sup> )                          |
| Р                | полное давление в системе, Па                     |
| R                | мольное отношение водорода к моноок-              |
|                  | сиду углерода в синтез-газе                       |
| S                | содержание пиролизных смол в продукт-             |
|                  | газе, г/м <sup>3</sup>                            |
| $T_0$            | температура окружающей среды, К                   |
| $T_1$            | температура поступающего в конвертор              |
|                  | воздуха, К  |
| $T_b$            | температура горения (конечная темпера-            |
|                  | тура, установившаяся в системе после              |
|                  | завершения конверсии), К                          |
| $T_{g}$          | температура поступающего в конвертор              |
|                  | исходного продукт-газа, К                         |
| W                | содержание влаги в продукт-газе, г/м <sup>3</sup> |
| $X_i$            | объемная доля <i>i</i> -го компонента газа, об. % |
| x                | отношение Н/С в брутто-формуле пиро-              |
|                  | лизных смол                                       |
| У                | отношение N/C в брутто-формуле пиро-              |
|                  | лизных смол                                       |
| Z.               | отношение О/С в брутто-формуле пиро-              |
|                  | лизных смол                                       |
| η <sub>n</sub>   | мольное отношение азота к кислороду               |
|                  | в окислителе                                      |
| $\kappa(T)$      | безразмерная функция равновесия                   |

### ИНДЕКСЫ

- 0 значение на входе в конвертор
- i номер компонента; i = d, h, m, n, s, w

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Канторович Б.В.* Основы теории горения и газификации твердого топлива. Рипол Классик, 2013.
- 2. Манелис Г.Б., Глазов С.В., Лемперт Д.Б., Салганский Е.А. Фильтрационное горение твердого топлива в противоточных реакторах // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 7. С. 21.
- 3. *Hagen J.* Industrial Catalysis: A Practical Approach. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

- 4. *Devi L*. Catalytic removal of biomass tars: Olivine as prospective in-bed catalyst for fluidized-bed biomass. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005.
- 5. *Higman C., van der Burgt M.* Gasification. Amsterdam: Elsevier, 2003.
- Shabbar S., Janajreh I. Thermodynamic equilibrium analysis of coal gasification using Gibbs energy minimization method // Energy Conversion and Management. 2013. V. 65. P. 755.
- Jarungthammachote S., Dutta A. Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spoutfluid bed gasifiers // Energy Conversion and Management. 2008. V. 49. P. 1345.
- 8. *Равич М.Б.* Эффективность использования топлив. М.: Наука, 1977.
- 9. Полианчик Е.В., Глазов С.В. Модель горения углерода в фильтрационном режиме в приближении

термодинамически равновесного состава продуктов // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 3. С. 9.

- 10. Глазов С.В., Полианчик Е.В. Фильтрационное горение углерода в присутствии эндотермических окислителей // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 5. С. 34.
- Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. Conversion of hydrocarbon gases to synthesis gas in a reversed-flow filtration combustion reactor // Chem. Eng. J. 2016. V. 292. P. 183.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в четырех томах / Под ред. Глушко В.П., Гуревич Л.В. Изд. третье. М.: Наука, 1981.
- Salgansky E.A., Kislov V.M., Glazov S.V., Salganskaya M.V. Formation of Liquid Products at the Filtration Combustion of Solid Fuels // J. Combustion. 2016. Article no. 9637082.