

# Энергосберегающие технологии

УДК 662.65:662.763:621.387.14

**Жовтянский В.А.**, докт. физ.-мат. наук, **Орлик В.Н.**, канд. техн. наук,  
**Петров С.В.**, докт. техн. наук, **Якимович М.В.**

*Институт газа НАН Украины, Киев*

*ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: zhovt@ukr.net*

## Общие принципы переработки отходов с извлечением их энергетического потенциала на основе плазменных технологий. 1. Экологические требования, термодинамика процесса и его энергетическая эффективность

Цикл публикаций посвящен развитию технологий по переработке твердых бытовых, медицинских и других опасных отходов на основе применения плазменных технологий с целью расширения перспектив их использования, а также коммерциализации. Проанализирована ситуация в сфере обращения с опасными отходами в Украине. Представлены основные технологии конверсии топлив. Приведены наиболее общие оценки экологических преимуществ и энергетической эффективности процессов газификации с применением плазменно-паровых технологий. В мировой научной литературе плазменные технологии переработки отходов представлены многочисленными публикациями, объединенными общей идеей извлечения энергетического потенциала углеродсодержащих отходов в процессе их переработки («plasma-assisted Waste to Energy»). Выполнен общий термодинамический анализ процессов газификации углеродсодержащего сырья с применением плазменных технологий. Приведены основные соотношения и справочные данные для типичных реагентов технологических процессов газификации и получаемых продуктов. Приведен конкретный пример термодинамических расчетов применительно к переработке отходов кукурузы. На его основе анализируется вопрос энергетической эффективности технологий. Во второй части будут представлены результаты исследований газификации иловых осадков станций водоочистки как пример возможной коммерциализации обсуждаемых технологий. *Библ. 62, рис. 6, табл. 6.*

**Ключевые слова:** альтернативные газовые топлива, плазменно-паровая газификация, плазмотрон, синтез-газ, сельскохозяйственные и опасные отходы, биогаз.

### 1. Ситуация в сфере обращения с опасными отходами в Украине. Постановка задачи

Обширный класс технологий получения альтернативных топлив связан с газификацией углеродсодержащего сырья, преимущественно угля или древесины [1]. Многие виды отходов

также содержат углерод и, таким образом, являются потенциальными возобновляемыми источниками энергии. Например, в Украине ежегодно образуется свыше 10 млн т твердых бытовых отходов (ТБО) [2 (с. 139)], имеющих теплотворную способность на уровне одного барреля нефтяного эквивалента [3]. А «запасы»

донных илов только Бортнической станции аэрации г. Киева, представляющие собой торфообразную массу (в том числе по топливным свойствам), составляют около 9 млн т [4]. Одновременно они являются потенциальным источником огромной экологической опасности с точки зрения возможного загрязнения Днепра — основной водной артерии Украины.

Однако значительным препятствием на пути реализации энергетического потенциала отходов является проблема сопутствующего загрязнения атмосферного воздуха или земной поверхности. В случае ТБО наиболее опасными являются диоксины и фураны, образующиеся в процессах сжигания отходов, имеющих в своем составе хлорсодержащие компоненты, а в случае донных илов возникает проблема локализации содержащихся в них тяжелых металлов, которые представляют собой опасные токсиканты.

Согласно официальному докладу Национального института стратегических исследований, в Украине отсутствуют надежные технологии переработки указанных отходов [5], как и отсутствует техническая политика Министерства экологии и природных ресурсов Украины, направленная на решение этой проблемы. Вместо развития собственного научно-технического потенциала и создания рабочих мест в Украине бывшими сотрудниками этого Министерства с 2007 г. вывезены десятки тысяч тонн непригодных к применению пестицидов и гексахлорбензола для переработки за рубежом.

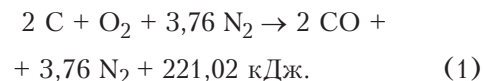
Отсутствие политики надлежащего обращения с отходами стало определяющим фактором в одной из многочисленных проблем современной Украины — распространенности онкологических заболеваний, ставших повседневным явлением даже в небольших населенных пунктах. Об этом свидетельствует тот факт, что Украина занимает второе место в Европе по темпам распространения этого заболевания [6].

Вот почему в настоящем цикле работ авторы в развитие публикаций [7, 8], в которых были представлены разработанные в Национальной академии наук Украины установки для переработки медицинских и других опасных отходов, ставят перед собой задачу развития и расширения перспектив применения плазменных технологий в этой сфере, а также их коммерциализации.

## 2. Основные технологии конверсии топлив

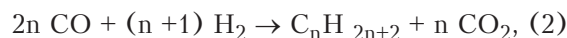
**Классические технологии.** Уже в течение XIX в. технологии газификации твердого топлива активно использовались для освещения

городов «светильным» газом, в частности, в Российской империи, в том числе в Киеве. Его получали в специальных газогенераторах (отсюда более позднее название — генераторный газ) на основе неполного сжигания углерода топлива, который окисляется до монооксида углерода [9]:



Полученная таким способом газовая смесь имеет относительно невысокую теплоту сгорания (до 4 МДж/м<sup>3</sup>) вследствие значительного содержания балластного азота из атмосферного воздуха, однако этот процесс является технологически простейшим.

Конверсия топлив в огромных масштабах была представлена в Германии довоенного и военного периода и газификацией бурого угля, и производством из его продуктов синтетических жидких топлив (СЖТ) на основе процесса Фишера-Тропша, который реализовался с использованием железного катализатора:

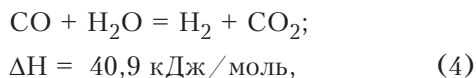


(для бензинов  $n = 5-12$ , для дизельных топлив  $n = 13-18$ ). Для обеспечения значительного содержания водорода в продуктах газификации применяют те или иные технологии пароводяной газификации:



Их применение обусловлено в значительной степени тем, что традиционные твердые топлива, в отличие от нефти, имеют небольшое содержание водорода (5–6 % по сравнению с 20–22 % для нефти); таким образом, именно вода становится ресурсом этого компонента. Оптимальная температура проведения такого эндотермического процесса составляет около 1000 °С; она должна поддерживаться за счет дополнительных источников энергии. Обычно таким источником является часть топлива, сжигаемого в условиях кислородного дутья (парокислородная газификация). Получаемая в результате реакции (3) смесь водорода и монооксида углерода носит название «синтез-газ»; она имеет достаточно высокую теплоту сгорания, достигающую 11,1 МДж/м<sup>3</sup> (для сравнения: природного газа — 33,5–35,6 МДж/м<sup>3</sup>). Она, однако, имеет гораздо более широкое применение, чем газовое топливо, являясь ценным химическим продуктом для производства СЖТ, метанола, аммиака и многочисленных производ-

ных продуктов [10, 11]. При этом соотношение компонентов  $H_2/CO$  может изменяться в широких пределах непосредственно в процессе его получения (используя, например, различные углеродсодержащие ингредиенты или соотношения реагентов) и в отдельных реакциях. Одной из наиболее распространенных для обогащения смеси водородом является так называемая реакция водяного сдвига:



для которой оптимальной является температура  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  [12 (с. 258)].

Технологии газификации возобновляемого углеродсодержащего сырья, которые сейчас активно развиваются, тоже относятся к категории «хорошо забытых» для наших современников. Это можно утверждать на примере газификации древесной биомассы. Действительно, во многих европейских странах первой половины XX в., включая бывший СССР, активно развивалось транспортное и автомобилестроение на основе производства «на борту» генераторного газа из древесины в соответствии с реакцией (1), который использовался как искусственное газовое топливо [1].

Однако уже во второй половине 1950-х гг. технологии газификации твердого топлива и производства СЖТ преимущественно потеряли свою значимость вследствие дешевизны и доступности нефтегазовых ресурсов, что обусловило постепенное замещение использования угля природным газом.

После первого и второго мировых энергетических кризисов 1970-х гг. неотъемлемым элементом культуры современного энергопотребления стало рациональное использование энергетических ресурсов [13]. В его арсенале представлены также технологии газификации твердого топлива.

**Плазменные технологии.** Эти технологии начали развиваться с 1970-х гг. [14, 15]. В них часть тепла, необходимого для протекания эндотермического процесса образования синтез-газа из углеродсодержащего сырья (3), вводится в систему с плазмой.

В большинстве случаев, характерных для этих технологий, ориентированных на крупнотоннажное производство, термин «плазменный» применяется в том смысле, что для введения энергии в реакционный объем и получения высокотемпературного реагента используется тот или иной источник плазмы. Однако собственно плазменные эффекты в процессах конверсии, которые можно было бы отнести к методам

плазмохимии, обсуждаются довольно редко. Одни из немногих — публикация [16], в которой исследовалась конверсия биоэтанола, начиная непосредственно с равновесной плазменной фазы, и работа [17], посвященная плазменному парокислотному риформингу метана. Крупнотоннажные технологии предполагают применение плотной плазмы, получаемой, например, в струях плазмотронов, для того, чтобы обеспечить значительную производительность того или иного производственного процесса. Обычно эта плазма близка к термодинамическому равновесию.

В последние годы активно разрабатываются подобные технологические процессы на основе применения резко неравновесной плазмы, в которой температура ионов и атомов близка к среднемассовой в реакционном объеме, а температура электронов характерна для плазменного состояния вещества и может достигать десятки тысяч градусов. Ожидается, что такие процессы будут гораздо эффективнее, чем в случае равновесной плазмы, так как здесь энергия электрического поля затрачивается только на нагрев электронов, а не всей массы реагирующего вещества. В некотором смысле эти задачи близки к каталитическим. Однако состояние неравновесности плазмы реализуется при малых концентрациях электронов, поэтому здесь обычно может идти речь только о малотоннажных технологиях. Сравнительный анализ исследований по риформингу топлив с применением неравновесной плазмы приведен в работе [18]. Активные исследования в этом направлении проводятся в Киевском национальном университете им. Тараса Шевченко [19]. Еще одним примером резко неравновесной плазмы, используемой для газификации углеродсодержащих частиц, присутствующих в виде взвеси в жидкости, и одновременно для очищения ее от тяжелых металлов и радиоактивных компонентов, является подводный разряд в жидкости [20]. Здесь неравновесность плазмы достигается за счет резких градиентов ее параметров в условиях пространственной близости между собой различных фазовых состояний вещества: плазмы, пара и жидкости.

Причина применения плазменных источников энергии состоит в том, что используемая для получения плазмы электрическая энергия легко позволяет получать большие плотности энергии в относительно небольших объемах вещества и, следовательно, высокие температуры. В действительности же они являются избыточными для обсуждаемых здесь процессов газификации и в случае применения плотной плазмы предполагают в отдельных случаях снижение ее температуры до уровня, характерного для объема реактора на выходе плазменного источника, посредством размешивания получае-

мой плазмы холодным плазмообразующим газом [21].

В мировой научной литературе, посвященной этому направлению разработок, представлены сотни публикаций, объединяющей идеей которых является направление, известное как Waste to Energy (WTE – отходы в энергию). Применительно к использованию плазмы в этих технологиях оно выглядит как «plasma-assisted WTE». В зарубежной литературе можно отметить два недавних обстоятельных обзора по этой тематике [22, 23].

Особенностью наших технологий является использование пара в качестве плазмообразующего газа. Они материализованы на основе разработанного в Институте газа НАН Украины пароводяного плазмотрона [7, 8]. Таким образом, плазменная струя является одновременно газифицирующим агентом. Относительно процесса газификации это обеспечивает: 1) отсутствие балластного азота в продуктах газификации, что почти в 4 раза повышает их теплотворную способность по сравнению с технологиями воздушной газификации; 2) минимизацию разбавления конвертированного газа продуктами полного окисления; 3) высокие температурные параметры процесса газификации (обычно 1000–1200 °С, а если осуществляется витрификация (остекловка) шлака – выше 1400 °С) независимо от качества исходного сырья, что обеспечивает высокую производительность технологического процесса; 4) возможность оптимизации процесса газификации в реальном времени благодаря гибкости методов контроля и управления электротехническими системами, обеспечивающими его проведение; 5) максимальное содержание водорода в продуктах газификации.

Кроме того, применение плазменных технологий имеет также исключительные преимущества для газификации опасных отходов. Этот вопрос детальнее рассмотрен в следующем разделе.

Немаловажным препятствием распространению технологий WTE, как подчеркнуто в обзорной работе [23], является субъективная проблема, связанная с неприятием плазменных технологий представителями классической теплотехники.

### 3. Газификация биомассы и отходов. Экологические и технологические риски

#### 3.1. Загрязнения в газовой фазе

**Диоксины и фураны.** Одна из основных проблем при переработке отходов – не превра-

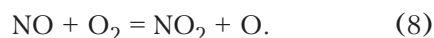
тить загрязнения на земле в загрязнения воздуха. Особенно опасными в этом отношении являются хлорсодержащие отходы. Ранее отходы использовались для производства тепла в прямых процессах горения. Современные технологии во все не позволяют использовать эти процессы из-за опасности образования диоксинов и фуранов в случае, если отходы содержат хлориды. Эти соединения являются одними из самых токсичных. Их максимально допустимый выброс в атмосферу в очищенных продуктах не должен превышать  $10^{-10}$  г/м<sup>3</sup> [24].

В настоящее время эта проблема регулируется Директивой 2000/76/ЕС, в соответствии с которой при сжигании опасных отходов с содержанием более 1 % (мас.) галогенсодержащих органических веществ в пересчете на хлориды температура должна поддерживаться на уровне 1100 °С, причем каждый локальный объем получаемых при переработке газов должен выдерживаться при этой температуре в течение не менее 2 с. Во многих странах, в том числе в Украине, где уровень хлора в ТБО заранее неизвестен, другие технологии кроме тех, что удовлетворяют вышеуказанным требованиям Директивы 2000/76/ЕС, вообще не должны применяться.

Требования Директивы непосредственно связаны также с технологиями утилизации медицинских отходов, по крайней мере в тех странах, где медицинские материалы все еще содержат хлорированные компоненты.

Технологии, представленные в публикациях [7, 8], удовлетворяют требованиям Директивы 2000/76/ЕС.

**Оксиды азота.** Использование в плазменных технологиях воздушной плазмы сопряжено с риском образования оксидов азота в продуктах газификации. Действительно, согласно строгим экспериментальным данным [25], основным источником электронов в воздушной плазме, вплоть до температуры 7000 К при атмосферном давлении, является образование ионов оксида азота NO<sup>+</sup>. Таким образом, этот оксид является важным атрибутом воздушной плазмы. Цепной механизм реакции образования оксида азота в современных представлениях имеет вид [26, 27]:



Скорость процесса формирования NO определяется первой эндотермической реакцией, которая требует энергии активации  $\geq 313,8$  кДж/моль. Основной проблемой является то, что оксид азота, который легко образуется при относительно высоких температурах в плазме, очень медленно распадается при ее остывании вследствие эффекта «закалки», потому что скорость реакции распада очень быстро падает при понижении температуры.

Исходя из оценки конкретного времени установления равновесных концентраций NO и NO<sub>2</sub> в зависимости от температуры, характерного времени пребывания плазмы в струе плазмотрона, а также времени пребывания локального объема воздушной плазмы в реакторе газификатора, в работе [8] было показано, что в такой системе имеет место эффект «закалки». Таким образом, существует риск образования этих оксидов в процессе воздушно-плазменной газификации. Эти оценки подтверждаются кинетическими расчетами, представленными в работе [28]. Наличие оксидов азота в плазменных технологиях отмечается в экспериментальных условиях [22 (стр. 51)].

### 3.2. Загрязняющие вещества в конденсированной фазе

**Образование смол.** В первой половине XX в. широко применялись транспортные средства, использовавшие в качестве топлива для двигателей газогенераторный газ. Ресурс работы такого двигателя составлял 1000–3000 ч. Это было обусловлено образованием смол в газогенераторе с их содержанием 400–500 мг/м<sup>3</sup> [1]. Однако в настоящее время требования к качеству генераторного газа намного жестче. Для того, чтобы продлить срок эксплуатации двигателей до 50000–60000 ч, концентрация смолы в газе не должна превышать 10–100 мг/м<sup>3</sup> и твердых частиц — 10–50 мг/м<sup>3</sup> [29].

Одна из наиболее современных разработок в этой области Европейского центра возобновляемой энергии (Австрия) для газификации древесной щепы лиственных пород (около 60 т/сут) позволяет получать синтетический газ примерно такого состава, %: H<sub>2</sub> — 40; CO — 24; CH<sub>4</sub> — 10; CO<sub>2</sub> — 23; N<sub>2</sub> — 3 [30]. Синтез-газ может быть использован: 1) для привода газопоршневых электростанций установленной мощностью 2 МВт по электрической энергии и для производства до 4,5 МВт тепловой энергии в когенерационном режиме; 2) для конверсии в метан с содержанием последнего 98 % (и закачки его в газопровод); 3) для конверсии в биодизель на основе процесса Фишера-Тропша-

ша. Высокий уровень очистки обеспечивается специальной промывкой газа с использованием в качестве промывающего вещества дизельного топлива (около 30 кг/ч); после отстаивания и отделения смол оно используется повторно. Установка имеет ресурс непрерывной работы 4–6 недель, затем она останавливается для проведения регламентных работ длительностью около 2 сут.

В одной из современных разработок Института газа НАН Украины для газификации щепы хвойных пород дерева производительностью до 1200 м<sup>3</sup>/ч генераторного газа (тепловая мощность 1,5 МВт) приняты специальные меры для максимального снижения смол в генераторном газе за счет последовательного движения топлива через две зоны газификации. В первой реализован обращенный процесс, обеспечивающий расщепление большей части смол до уровня 3 г/м<sup>3</sup>. Для дальнейшего отделения смолы разработан дезинтегратор, обеспечивающий снижение содержания смол с температурой конденсации выше 80 °С до 0,1 г/м<sup>3</sup>. Однако после каждых 700 ч функционирования установки также предусмотрено проведение регламентных работ [31].

В работе [23] приведены допустимые уровни содержания смолы на выходе из газификаторов, приемлемые для использования в различных устройствах конечного потребления. Частично эти данные получены в результате специальных исследований, частично — из опыта работы в производственной сфере. Они приведены в работе [32] и перечислены ниже применительно к энергетическим и химическим производствам:

- двигатели Стирлинга (внешнего сгорания) могут работать на сыром газе. Считается, что неочищенный синтез-газ является приемлемым для этих применений, но энергетический выход этих устройств невысок (около 20 %);

- для компрессоров приемлемо содержание смол между 100 и 500 мг/м<sup>3</sup> («н» — нормальный). Данный параметр интересен для хранения синтез-газа, но в зависимости от конечного использования этого газа будет необходима та или иная его последующая очистка;

- двигатели внутреннего сгорания допускают максимальную концентрацию смолы 50 мг/м<sup>3</sup> в случае ее легчайших составов и 5 мг/м<sup>3</sup> для самых тяжелых, а концентрацию твердых частиц до 30 мг/м<sup>3</sup>;

- газовые турбины допускают значительно более низкий уровень содержания смол — не более 0,5 мг/м<sup>3</sup>. Отсутствуют надежные данные о допустимой концентрации в этом случае твердых частиц, но можно предположить, что она того же порядка величины, как и для процесса Фишера-Тропша;

– процесс Фишера-Тропша требует концентрации смолы ниже  $0,1 \text{ мг/нм}^{-3}$  и концентрации твердых частиц менее  $0,02 \text{ мг/нм}^{-3}$ .

Таким образом, в большинстве этих приложений дополнительная обработка сырого синтез-газа является обязательной, чтобы получать его как можно более чистым.

Наличие смолы в синтез-газе является наиболее проблематичным параметром для любых промышленных процессов газификации [23]. Этот фактор может иметь важные последствия для уровня проектирования и эксплуатации газогенераторов, имея в виду обеспечение надлежащего контроля условий реакций газификации. Уровень содержания смолы может быть использован в качестве индикатора эффективности работы реактора и конструкции [33].

Смолы являются сложной смесью углеводородов или конденсируемых органических соединений, имеющих молекулярную массу выше, чем бензола  $C_6H_6$ . Это определение было введено специальным протоколом заседания Целевой группы газификации Международного энергетического агентства в Брюсселе в 1998 г. [34]. Различия в природе смолы и ее количество зависят, в основном, от условий переработки, применяемых технологий и природы сырья. В научной литературе содержится множество данных о сокращении содержания смол, их преобразовании или уничтожении в процессах газификации отходов. В этой связи Милн [32] в начале 1998 г. сослался на более 400 работ. Они сосредоточены на проблеме удаления смол посредством физических процессов или их конверсией в термохимических и каталитических процессах (тепловых, воздействием паром, частичным окислением, каталитических и плазменных).

Различают два метода деструкции смол: первичные (внутри газификатора) и вторичные (после газификатора). Первичные методы более интересны тем, что снижение термодинамической эффективности, связанной с охлаждением газа для его очистки может быть сведено к минимуму. Лучшим методом считается первичный [35].

В одном из предыдущих исследований [36] для реформинга продуктов газификации древесины (сосна и дуб), содержащих значительное количество смол, на выходе воздушного газификатора с нижним дутьем использовался паровой плазмотрон. Это обеспечивало дополнительный выход водорода за счет плазменно-паровой конверсии непрореагировавших органических продуктов после воздушного газификатора. Следовательно, это пример вторичного метода разрушения смолы. В результате был получен синтез-газ с таким же содержанием водо-

рода, как после парокислородной газификации твердого топлива. Достигнуто также значительное снижение образования сажи и смолы.

**Образование сажи.** Сажа является еще одним нежелательным побочным продуктом при работе большинства установок сжигания и газификации. В процессе газификации сажа является твердым углеродом в качестве побочного продукта процесса переработки биомассы (отходов), находящимся в равновесии с газовой фазой. С точки зрения автора работы [37], химической реакцией, ответственной за образование сажи является реакция водяного газа ( $C + H_2O = CO + H_2$ ). Он мотивирует это тем, что для большинства технологий газификации типичным является высокое содержание влаги, поэтому она играет большую роль, чем реакция с диоксидом углерода ( $C + CO_2 = 2 CO$ ).

Ранее, при проектировании полномасштабной плазменно-паровой установки по переработке углеродсодержащих отходов [7, 8], риски образования в ней сажи внимательно анализировались с помощью специального программного обеспечения «ТЕРРА» (см. ниже), чтобы предотвратить их образование. Опыт эксплуатации этой установки подтвердил правильность выбранных решений.

Исключение образования сажи и смолы в газификаторах является дополнительным фактором снижения образования диоксинов и фуранов, так как оно происходит в основном на твердых частицах в результате гетерогенных каталитических процессов [38–40].

### **3.3. Опасность загрязнения тяжелыми металлами**

Некоторые виды опасных отходов, например, донные илы станций очистки сточных вод содержат две группы веществ: сельскохозяйственного назначения и загрязняющие. Среди последних — тяжелые металлы, органические токсиканты и болезнетворные организмы. Они могут отрицательно влиять на почвы, грунтовые и поверхностные воды, растения, животных и человека, составляя реальную опасность для окружающей среды [41, 42]. Наличие загрязняющих веществ препятствует захоронению ила и существенно ограничивает его применение в сельском и лесном хозяйстве. Аналогичная ситуация возникает при сжигании в инсинераторах некоторых отходов (например, промышленных, медицинских, военных, а также донных илов), что приводит к образованию относительно высокотоксичных отходов. Токсичные остатки (зола, шлак, осадок фильтров и

отстойников) могут быть легко размещены на полигонах в случае, если они были сначала имобилизованы и преобразованы в невывселяющиеся продукты. Если эти остатки нагреть до очень высокой температуры, то их основные компоненты, включая минералы и токсичные тяжелые металлы, расплавляются и принимают стеклообразный вид. Для этого требуются температуры выше 1700 К, которые не доступны в большинстве инсинераторов, но легко достигаются в плазменных реакторах [43]. Система плазменной витрификации золы производит химически стабильный и механически прочный субстрат. После витрификации этот минеральный продукт выглядит как стекловидный, по структуре похожий на базальтовую лаву (даже превосходит базальт по механической прочности); его основными компонентами являются оксиды кремния, алюминия и кальция в виде химически неактивных соединений, устойчивых к промывке.

Эффективность этой технологии подтверждают данные табл.1 на примере витрификации зольного остатка в медицинском инсинераторе [43].

Эмпирическая оценка энергозатрат, требуемых для процесса витрификации, приведена в работе [44]:

$$M \text{ (кг)} = 0,35 P \text{ (кВт}\cdot\text{ч)}, \quad (9)$$

где  $M$  — масса витрифицированного продукта;  $P$  — электрическая энергия, потребляемая в процессе.

Она достаточно проста и позволяет рассчитывать энергозатраты, необходимые для работы газификатора, независимо от термодинамических расчетов, связанных с конверсией углеродсодержащего сырья.

Особенно убедительно выглядят результаты применения плазменной технологии для переработки радиоактивных отходов (РАО) — это любые материалы, содержащие существен-

ное количество радионуклидов, дальнейшее использование которых не предвидится. Переработка радиоактивных отходов направлена на решение двух главных задач: очистки основной массы отходов от радионуклидов и концентрирование последних в минимальном объеме, удобном для дальнейшей локализации. Шахтная технология высокотемпературной переработки радиоактивных отходов с использованием плазменных источников нагрева создана для переработки РАО Нововоронежской АЭС в связи с выводом из эксплуатации ее энергоблоков после выработки срока службы [45, 46]. Она обеспечивает газификацию органических компонентов с последующим сжиганием образующегося при этом пирогаза, очистку продуктов сгорания и выброс обезвреженных газообразных продуктов в атмосферу. Неорганическая часть плавится с последующим удалением из зоны переработки в виде жидкого шлака, образующегося при застывании стеклоподобную массу. В последней инкорпорируются вредные неорганические компоненты; она обладает способностью сохранять целостность при последующем захоронении в грунт на длительный период времени, достигающий сотен и тысяч лет. В результате испытаний установлено, что содержание суммы диоксинов и фуранов в отходящих газах на выходе системы газоочистки в 5 раз ниже приведенного выше европейского норматива для установок сжигания отходов. Концентрация тяжелых металлов в технологических газовых выбросах в атмосферу также ниже нормативов, установленных в странах Западной Европы. Плазменная технология обеспечивает высокие показатели сокращения объемов смешанных отходов — от 25 до 40 раз.

Публикация [45] является лучшим ответом авторам статьи [47], в которой подвергаются сомнению, в частности, экологические преимущества способов переработки опасных отходов с применением плазменных технологий.

#### 4. Методика термодинамического расчета процесса газификации с применением плазменных технологий

**Обобщенная реакция газификации.** В настоящее время для количественного анализа процессов газификации разработано и применяется довольно много программных средств. При всех преимуществах численных расчетов в такого рода публикациях уходят «в тень» базовые физико-химические закономерности, на знании которых и построено ясное понимание того или иного процесса. В действительности

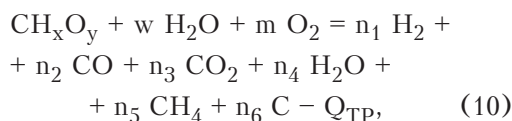
**Таблица 1. Концентрация тяжелых металлов в водной вытяжке, полученной в тесте на высвелаживание золы медицинского инсинератора**

Ион металла	Концентрация в водной вытяжке, мг/дм <sup>3</sup>	
	зола инсинератора	витрифицированный шлак
Pb <sup>2+</sup>	0,80	< 0,005*
Cu <sup>2+</sup>	0,63	0,010
Ni <sup>2+</sup>	0,84	< 0,005*
Zn <sup>2+</sup>	0,52	< 0,005*
Cr <sup>2+</sup>	0,05	< 0,005*
Mn <sup>2+</sup>	0,42	< 0,005*

\* Ниже предела чувствительности.

же, в основе количественного описания процессов газификации лежат весьма простые термодинамические соотношения, вытекающие из законов Гесса, которые применяются в термохимии [48], за исключением одного обстоятельства — качественного характера, на котором мы остановимся ниже.

Следуя [49, 37], процесс плазменно-паровой газификации можно представить брутто-формулой в таком достаточно общем виде:



где  $w, m$  — количество воды и кислорода соответственно на 1 кмоль отходов;  $n_1$ – $n_6$  — коэффициенты для соответствующих продуктов реакции (среди последних указаны газообразные продукты, чаще всего получаемые в составе продуктов газификации, и сажа);  $Q_{\text{ТР}}$  — суммарная тепловая энергия ( $Q_{\text{ТР}} = Q_{\text{R}} + Q_{\text{PL}}$ ), которая выделяется в результате химических реакций  $Q_{\text{R}}$  и вводится со струей плазмотрона  $Q_{\text{PL}}$  с таким расчетом, чтобы реагирующая смесь достигла требуемой температуры  $T_{\text{P}}$  получения продуктов газификации.

«Идеальному» процессу плазменно-паровой газификации соответствовал бы случай, когда с правой стороны присутствовали бы только  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . В принципе, можно составить множество вариантов реакции (10) с различными стехиометрическими коэффициентами, в том числе соответствующими «идеальному» процессу. Однако природа в согласии со вторым законом термодинамики выбирает только такой путь прохождения и завершения той или иной реакции, в котором реализуется принцип максимума энтропии:

$$dS \geq dQ/T. \quad (11)$$

**Энергетика процесса.** Остановимся более подробно вначале на энергетических соотношениях. Первоисточником энергии в химических реакциях служит перестройка химических связей от реагентов (левая часть формулы (10)) до получаемых продуктов (правая часть). В количественном отношении энергию химических связей описывает энтальпия (другими словами — энергосодержание). Поскольку она зависит от температуры, то в качестве «точки отсчета» служит стандартная энтальпия образования  $\Delta h_i^0$ , определяемая в стандартных условиях (25 °C и 1 атм) в единицах измерения МДж/кмоль или МДж/кг. Элементы в их наиболее стабильных формах ( $\text{C}_{\text{(графит)}}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ ) имеют нулевую стандарт-

**Таблица 2. Энтальпии образования типичных для процессов газификации химических соединений**

№.№ п/п	Вещество	$\Delta h^0$ , МДж/кмоль
1	$\text{H}_2\text{O}$ (г)	-241,83
2	$\text{CO}_2$	-393,52
3	$\text{CO}$	-110,53
4	$\text{CH}_4$	-74,87
5	$\text{C}_3\text{H}_8$	-104,71
6	$\text{CH}_3\text{OH}$ (г)	-201,54
7	$\text{CH}_3\text{OH}$ (ж)	-238,43
8	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (г)	-235,12
9	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (ж)	-277,02
10	$\text{H}$	+217,99
11	$\text{N}$	+472,79
12	$\text{NO}$	+90,29
13	$\text{NO}_2$	+33,10
14	$\text{O}$	+249,19
15	$\text{OH}$	+39,46
16	$\text{C}$ (г)	+715,00

Примечание. (г) — газ; (ж) — жидкость.

ную энтальпию образования. Энтальпии образования используемых в процессах газификации химических соединений приведены в табл.2.

Отклонение энтальпии от уровня, характерного для стандартных условий, с изменением температуры при постоянном давлении можно представить в следующем виде:

$$h_{si} = \int_{T_0}^T c_p(T) dT. \quad (12)$$

Здесь индекс  $i$  соответствует сорту частиц  $i$ ;  $T_0$  — стандартная температура (25 °C);  $c_p$  — теплоемкость при постоянном давлении.

Общие закономерности изменения теплоемкости для различных молекулярных газов

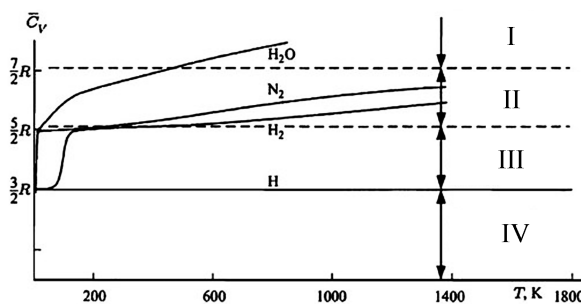


Рис.1. Температурная зависимость молярной теплоемкости  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Вклад от возбуждений: колебательных степеней свободы многоатомных (I), двухатомных молекул (II); вращательных степеней свободы двухатомных молекул (III); поступательных степеней свободы (IV).



представлены на рис.1 [27]. При низких температурах возбуждаются только поступательные степени свободы частицы, молярная теплоемкость (при постоянном объеме) равна  $(3/2) R$ . При более высоких температурах вклад в теплоемкость дают вращательные степени свободы, и она становится равной  $(5/2) R$  (для двухатомных молекул). При еще более высоких температурах начинают возбуждаться колебательные степени свободы частицы, молярная теплоемкость достигает  $(7/2) R$  для двухатомных молекул и даже больше для многоатомных.

Хотя изменение  $c_p$  с температурой обычно мало, все же для более строгих энергетических расчетов используется, например, такое эмпирическое соотношение:

$$c_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2, \quad (13)$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — табулированные величины.

Их значения для некоторых веществ, характерных для процессов газификации, представлены в табл.3 [48]. Более детально методы представления  $c_p(T)$  изложены ниже, в связи с обсуждением формулы (42).

**Таблица 3. Значения постоянных  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  в эмпирической формуле для теплоемкости некоторых газов**

Вещество	$\alpha$ , Дж/(К·моль)	$\beta$ , Дж/(К <sup>2</sup> ·моль)	$\gamma$ , Дж/(К <sup>3</sup> ·моль)
O <sub>2</sub> (г)	25,503	$13,612 \cdot 10^{-3}$	$-42,553 \cdot 10^{-7}$
N <sub>2</sub> (г)	26,984	$5,910 \cdot 10^{-3}$	$-3,376 \cdot 10^{-7}$
CO <sub>2</sub> (г)	26,648	$42,262 \cdot 10^{-3}$	$-142,4 \cdot 10^{-7}$
H <sub>2</sub> O (г)	30,206	$9,936 \cdot 10^{-3}$	$11,14 \cdot 10^{-7}$

В соответствии с законом сохранения энергии энтальпия реагентов  $H_R(T_R)$  (то есть, если проецировать на реакцию газификации (10), сумма энтальпий веществ в ее левой части) равняется сумме полных энтальпий получаемых продуктов  $H_P(T_P)$  (веществ в правой части реакции (10)):

$$H_R(T_R) = H_P(T_P). \quad (14)$$

Исходя из специфики процессов газификации, в случае реагентов можно, как правило, ограничиться суммой стандартных энтальпий  $H_R^0(T_R)$ . Однако для учета энергии продуктов реакции следует рассматривать сумму полных энтальпий, включая зависящие от температуры ее составляющие (12). Таким образом, искомое энергетическое соотношение можно представить в виде:

$$\sum_i N_{i,P} [\Delta h_{i,P}^0 + h_{si,P}(T_P)] = \sum_i N_{i,R} [\Delta h_{i,R}^0]. \quad (15)$$

Здесь индексы «P» и «R» соответствуют продуктам реакции и реагентам;  $N_i$  — количество вещества сорта  $i$ , моль.

В таком виде эта формула используется обычно для определения температуры пламени в процессах горения [49 (гл. 2)] с учетом температурной зависимости слагаемых  $h_{si}$ , согласно (12). В упрощенном варианте, например, для упомянутого выше «идеального» процесса газификации она имеет довольно простой вид:

$$\begin{aligned} n_1 (5/2)R (T_P - T_R) + n_2 [\Delta h_{CO} + \\ + (5/2) R (T_P - T_R)] = \\ = \Delta h_{CHxOy} + w \Delta h_{H_2O}. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь учтено, что  $\Delta h_{H_2}$  и  $\Delta h_{O_2}$  равны нулю, а теплоемкости продуктов газификации приближенно приняты константами, согласно рис.1 (можно также воспользоваться первым слагаемым в формуле (13)). Отсюда несложно найти искомую температуру  $T_P$ .

Однако в случае скрупулезных вычислений сложность применения формулы (15) состоит в нелинейности температурных зависимостей теплоемкостей веществ  $c_p(T)$  (13). Поэтому строгое решение (15) по отношению к  $T$  осуществляется, например, в итерационном процессе методом последовательных приближений.

Применительно к собственно процессам газификации использование этих соотношений выглядит даже проще. Учтем специфику газификации на основе плазменных технологий введением мощности плазмотрона  $Q_{PL}$  в уравнение энергии (14):

$$H_R(T_R) = H_P(T_P) + Q_{PL}. \quad (17)$$

Здесь заранее известной является требуемая оптимальная температура процесса  $T_P$ , а искомой величиной является  $Q_{PL}$ . Используя конкретные выражения согласно (15), (12) и (13), это уравнение решается без проблем.

**Равновесный состав продуктов газификации.** Уравнение (10) для процесса плазменно-паровой газификации имеет в некотором смысле «желательный» характер, так как ничего не говорит о стехиометрии и, соответственно, об энергетике процесса. Применительно к классической задаче газификации угля решение подобной задачи конкретизировано в монографии представителей германской школы [9]. В этой монографии, а вслед за ней в современных работах [23, 37] рассматриваются отдельно несколько базовых химических реакций, описы-

Таблица 4. Базовые реакции, описывающие процесс газификации в работах [9]/[23]

Наименование реакции	Химическая реакция	$\Delta H^0$ , кДж/моль	Номер реакции
Газификация кислородом или воздухом (неполное горение)	$C + (1/2) O_2 = CO$	-123,1/-110,56	(18)
Горение в кислороде	$C + O_2 = CO_2$	-404,7/-393,65	(19)
Газификация углекислым газом (реакция Будуара)	$C + CO_2 = 2 CO$	+159,9/+172,52	(20)
Газификация водяным паром (реакция водяного газа)	$C + H_2O = CO + H_2$	+118,5/+131,2	(21)
Газификация водородом (гидрогазификация)	$C + 2 H_2 = CH_4$	-87,5/-74,87	(22)
Реакция сдвига водяного газа	$CO + H_2O = H_2 + CO_2$	- 40,9/-41,18	(23)
Метанизация	$CO + 3 H_2 = CH_4 + H_2O$	-205,9/-206,23	(24)
Окисление водорода	$H_2 + (1/2) O_2 = H_2O$	-/-241,09	(25)
Окисление оксида углерода	$CO + (1/2) O_2 = CO_2$	-/-283,01	(26)
Сухой реформинг	$C_n H_m + n CO_2 = (m/2) H_2 + 2n CO$	эндотермическая	(27)
Паровой реформинг	$C_n H_m + n H_2O = (n + m/2) H_2 + n CO$	эндотермическая	(28)
Частичное окисление $C_n H_m O_k$	$C_n H_m + (n/2) O_2 = (m/2) H_2 + n CO$	эндотермическая	(29)

вающих процесс газификации, которые приведены в табл.4.

Здесь представлены также энтальпии реакций  $\Delta H^0$  при стандартных условиях, согласно [9], в соответствии с современными данными [23]. Для углерода в [9] была принята стандартная энтальпия образования  $\Delta h^0 = 12,5$  кДж/моль. Таким образом, учтены свойства коксового углерода вместо графитизированного.

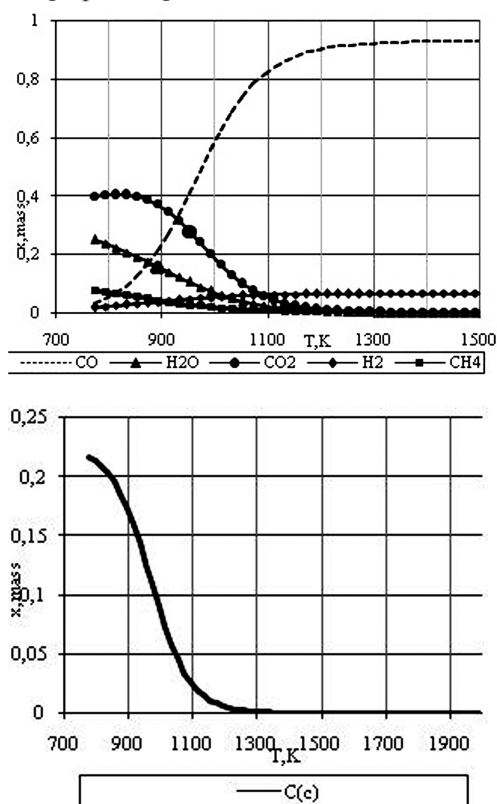


Рис.2. Термодинамический анализ покомпонентного состава реакции водяного газа при изменении температуры.

Реакции (18)–(24) заключают в себе информацию о стехиометрии и энергетике базовых реакций при газификации, но ничего не говорят об их полноте и характере протекания. Более того, даже в случае, например, базовой реакции (21) характер изменения ее компонентов при изменении температуры не соответствует составу фигурирующих в ней реагентов. Об этом свидетельствует строгий анализ этого процесса с помощью программы термодинамических расчетов «ТЕРРА», которая будет представлена ниже. Из результатов этого расчета, показанных на рис.2, следует, что в области температур до 1200 К среди компонентов реакции появляются  $CH_4$  и  $CO_2$ , которые не фигурируют в (21).

Полные сведения о полноте и характере протекания реакций газификации могут быть получены только с учетом термодинамических и кинетических закономерностей, а также условий стационарного режима. В условиях термодинамического равновесия состояние системы полностью определяется концентрацией ее компонентов и температурой.

Таким образом, для конкретизации решения уравнения плазменно-паровой газификации (10) нужно найти значения коэффициентов  $n_1$ – $n_6$  и температуру  $T$  (всего 7 параметров). Следовательно, необходимо сформулировать систему из 7 уравнений. В нее включаются три независимых реакции (21), (23) и (24) (особенности выбора независимых реакций изложены в [27 (разд. 4.8)]), уравнение теплового баланса (14), а также три частных массовых баланса для C, H и O:

– баланс углерода

$$1 = n_2 + n_3 + n_5 + n_6; \tag{30}$$

– баланс водорода

$$x + 2 w = 2 n_1 + 2 n_4 + 4 n_5; \quad (31)$$

– баланс кислорода

$$y + w + 2 m = n_2 + n_3 + n_5 + n_6. \quad (32)$$

Как и все химические реакции, обсуждаемые здесь характерные для процесса газификации реакции (18)–(24) также стремятся к состоянию равновесия. Это означает, что после достаточного времени реагирования в зависимости от температуры и давления исходные и конечные продукты оказываются в устойчивом соотношении друг с другом, которое характеризуется константой равновесия  $K_i$ . Для выбранных независимых реакций (21), (23) и (24) они имеют такой вид:

$$K_1 = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]^3}{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]}; \quad (33, \text{а})$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}; \quad (33, \text{б})$$

$$K_3 = \frac{[\text{CO}][\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}; \quad (33, \text{в})$$

где величины, заключенные в квадратные скобки, представляют собой мольные доли соответствующего газа.

Каждая из констант равновесия является функцией только температуры  $T$  [48 (п. 9.3)]:

$$\ln K = -\Delta_r G^0 / RT. \quad (34)$$

Здесь фигурирует также потенциал Гиббса  $\Delta_r G^0$  для каждой из реакций:

$$\Delta_r G^0 = \Delta H^0 + T \Delta S^0. \quad (35)$$

Он отражает тот факт, что в химических процессах одновременно действуют два противоположных фактора: энтропийный  $T\Delta S^0$  и энтальпийный  $\Delta H^0$ . Из этого выражения следует, что

$$\Delta H^0 = \Delta G^0 - T \Delta S^0, \quad (36)$$

то есть некоторое количество теплоты расходуется на увеличение энтропии ( $T \Delta S^0$ ); следовательно, эта часть энергии теряется для совершения полезной работы (рассеивается в окружающую среду в виде тепла), и ее часто называют связанной энергией. Другая часть теплоты ( $\Delta G^0$ ) может быть использована для совершения работы, поэтому потенциал Гиббса часто называют также свободной энергией.

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности

осуществления того или иного процесса. При  $\Delta G^0 < 0$  процесс протекать может, при  $\Delta G^0 > 0$  – не может (иными словами, если энергия Гиббса в исходном состоянии системы больше, чем в конечном, то процесс принципиально может осуществляться, если наоборот – то нет). Если же  $\Delta G^0 = 0$ , то система находится в состоянии химического равновесия. Это обстоятельство может использоваться для анализа протекания тех или иных реакций в технологическом процессе газификации.

Для расчета констант равновесия можно воспользоваться уравнением Вант-Гоффа [48 (п. 9.3)]:

$$d \ln K (T) / dT = \Delta_r H^0 / RT^2. \quad (37)$$

Знак производной в этом уравнении определяется знаком теплового эффекта реакции: если  $\Delta_r H^0 > 0$ , то  $(d \ln K / dT)_p > 0$  – значит, с повышением температуры константа равновесия увеличивается, химическое равновесие смещается в сторону образования продуктов и наоборот; если  $\Delta_r H^0 = 0$ , то константа равновесия не зависит от температуры (индекс «р» соответствует изобаре).

Поскольку теплота реакции  $\Delta_r H^0$  очень слабо меняется с температурой (фактически определяется изменением теплоемкостей участников реакции), то выражение (37) можно легко интегрировать:

$$\ln K (T) = -\Delta_r H^0 / RT + C, \quad (38)$$

где  $C$  – константа интегрирования.

Это определяет в первом приближении температурную зависимость константы равновесия  $K(T)$ . Если она определена экспериментально, то график  $\ln K (T)$  от  $(1/T)$  изобразится прямой линией, угловой коэффициент наклона которой позволяет определить энтальпию реакции; действительно, он равняется  $(-\Delta_r H^0 / R)$ .

Для определения направления химического процесса в системе данного состава необходимо знать величину константы равновесия при заданной температуре. Строгие методы ее расчета основаны на фундаментальном уравнении термодинамики (34). По сути вычисление константы равновесия сводится к определению стандартной энергии Гиббса реакции при разных температурах. При  $T = 298,15$  К она определяется величинами стандартных энергий Гиббса образования химических соединений и компонентным составом:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum_{i=1}^k v_i \Delta_f G_{298,i}^0 \quad (39)$$

или значениями констант равновесия реакций образования веществ, участвующих в реакции:

$$\lg K_T^0 = \sum_{i=1}^k \nu_i \lg K_{f,i}^0(T). \quad (40)$$

Стандартные энергии Гиббса образования простых базисных веществ и логарифмы констант равновесия реакций их образования равны нулю:

$$\Delta_f G_{T,i}^0 = 0, \ln K_{f,i}^0(T) = 0. \quad (41)$$

Наиболее часто для вычисления констант равновесия реакций при температурах, отличных от 298,15 К, применяют энтропийные методы, основанные на использовании следующего соотношения:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 = -RT \ln K_T^0. \quad (42)$$

Энтальпия и энтропия реакции при заданной температуре вычисляются в конечном итоге через температурные зависимости теплоемкости всех участников реакции [27, 48]. Пример такой зависимости представлен формулой (13). Однако в связи с их важным значением для корректных расчетов они, как и другие наиболее важные термодинамические данные для большого числа молекул, радикалов, атомов и ионов, в настоящее время представлены в табулированной форме во многих изданиях [50–56].

Существует два метода представления термодинамических и термохимических данных. В первом из них табличные значения параметров задаются через определенный интервал температур, а искомые значения вычисляются посредством интерполяции. Однако этот метод требует обработки больших массивов данных, трудоемких алгоритмов и больших объемов памяти. Кроме того, он не позволяет выйти за пределы табулированного температурного интервала. Поэтому чаще используется второй метод, суть которого заключается в представлении характеристик вещества в виде полиномов по степеням температуры. В отдельных таблицах используются полиномы четвертого порядка, что обеспечивает более высокую точность, чем уравнение (13). Для дальнейшего повышения точности обычно используются два различных полинома: для низких и высоких температур — с разграничением в области порядка 1000 К [27].

Несмотря на высокий уровень разработанности вопроса определения равновесного состава продуктов газификации все же более продуктивно воспользоваться для этих целей при-

менительно к технологиям газификации тем или иным программным продуктом, о чем упоминалось в начале раздела. Это позволяет применительно к переработке отходов, содержащих часто в своем составе, кроме углеводородных компонентов, также другие элементы таблицы Менделеева, быстро сориентироваться с ожидаемым составом продуктов газификации.

В наших исследованиях для этой цели традиционно используется программа «ТЕРРА» для термодинамического моделирования в высокотемпературных неорганических системах [57]. Она предназначена для расчета состояния произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями. Программа связана с большой базой данных свойств индивидуальных веществ, что делает ее пригодной для исследования произвольных по химическому составу соединений. В принятых допущениях состояние исследуемой системы определяется только содержанием в ней химических элементов и значением двух термодинамических параметров (например, температуры и давления). Пример результата расчета компонентного состава в химической реакции с помощью программы «ТЕРРА» уже был представлен на рис.2.

Эта программа оперирует с равновесными концентрациями, которые устанавливаются на протяжении бесконечно большого промежутка времени в однородных (бесконечно больших) системах [48, 57]. Для высокотемпературной области расчета процесса газификации того или иного сырья равновесное состояние может быть принято с довольно высокой точностью, так как здесь скорость протекания химических процессов, экспоненциально зависящая от температуры [27 (гл. 6)], очень высока. Именно она ответственна за установление равновесия. Это, однако, чаще всего не распространяется на ее низкотемпературную часть.

Влияние этого фактора особенно заметно, если расчет осуществляется по отношению к отходам с некой брутто-формулой  $C_nH_xO_y$ , например, донного ила. Программа, анализируя химические элементы C, xH и yO в совокупности с другими реагентами в соответствии с базовым термодинамическим соотношением (11), представляет ее в виде такой комбинации компонентов, фигурирующих преимущественно в базовых реакциях (20)–(24), чтобы система при каждом значении температуры обладала максимумом энтропии. Для области высоких температур это и есть искомый результат газификации. Что касается области низких температур, то было бы странным, если бы равновесный расчет позволил наблюдать некий «донный» ил.

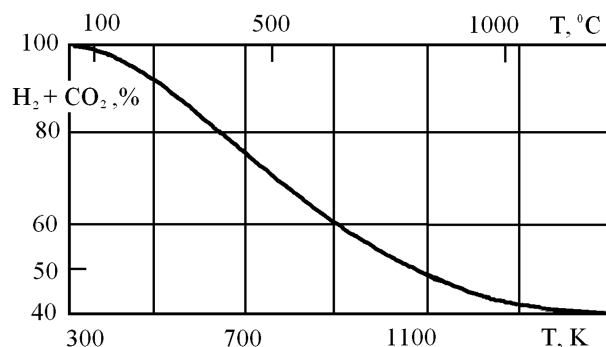


Рис.3. Температурная зависимость объемного содержания продуктов газификации в реакции водяного сдвига.

Взамен этого может фигурировать совокупность нескольких газов и углерода, суммарный поэлементный состав которых соответствует исходным реагентам. При этом будет отсутствовать соответствие суммарной энтальпии исходных реагентов — расчетных в программе «ТЕРРА» и фактических с учетом состава реального донного ила  $\text{C}_n\text{H}_x\text{O}_y$ . Это обстоятельство, если в конкретном расчете важен также учет энергетических соотношений, следует помнить неукоснительно. Выходом из ситуации является независимый расчет энтальпии образования рассматриваемого сырья, на чем мы остановимся ниже.

Следует акцентировать еще одну закономерность, установленную еще в «докомпьютерную эру»; однако в современных численных расчетах она часто остается вне зоны внимания исследователей. Речь идет об определении равновесного состава продуктов газификации, выполненного на основе данных [9 (п. 1.2)] для базовых реакций газификации (20)–(24). Оно свидетельствует, что реакции газификации углекислым газом (20) и водяным паром (21) практически полностью завершаются в направлении правой части при температурах выше 1200 К. Наоборот, реакции газификации водородом (22) и метанизации (24) в этой же области температур — в левой части. Отсюда следует, что для полноты прохождения реакций газификации и их приближения к «идеальным» процессам, представляет интерес рабочая область температур выше 1200 К. Особым образом ведет себя реакция водяного сдвига (23); закономерность ее поведения при изменении температуры представлена на рис.3.

**Определение энтальпии образования одного из реагентов.** Отходы, за небольшим исключением, уже по своему названию не могут относиться к стандартным веществам, для которых табулированы термодинамические свойства. В частности, это относится к энтальпии их образования — параметру, который является

определяющим для оценки энергетической эффективности процесса переработки согласно уравнению (15) (см. также (16)).

В этом случае можно воспользоваться законом Гесса, представляющим собой распространение закона сохранения энергии на химические реакции [48]. В соответствии со вторым следствием этого закона, теплота сгорания вещества равна разности между суммой теплоты сгорания исходных веществ и суммой теплоты сгорания продуктов реакции, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции:

$$Q_H = H_R(T_R) - H_P(T_R). \quad (43)$$

Здесь энтальпия  $H_R$  включает искомую энтальпию  $h_{\text{C}_n\text{H}_x\text{O}_y}$  вещества  $\text{C}_n\text{H}_x\text{O}_y$  и энтальпию кислорода, которая, по определению, равна нулю  $\Delta h_O = 0$ , а энтальпия продуктов реакции  $H_P$  — только энтальпии образования воды и углекислого газа, которые хорошо известны. Таким образом, из соотношения (17) можно определить искомую энтальпию  $h_{\text{C}_n\text{H}_x\text{O}_y}$ , если известна теплота сгорания этого вещества  $Q_H$ . Для определения последней пользуются феноменологическими формулами, известными в Восточной Европе как формула Менделеева, а на Западе — как формулы Дюлонга, Милна и др. (см. их сопоставление в обзоре [1]). Первая из них имеет вид:

$$Q_H = -100 (81 c_C + 246 c_H - 26 (c_O - c_S) - 6 c_W) \cdot 4,19 \text{ кДж/кг}, \quad (44)$$

где  $c_C$ ,  $c_H$ ,  $c_O$ ,  $c_S$ ,  $c_W$  — массовые доли атомов углерода, водорода, кислорода, серы и воды.

### 5. Термодинамический анализ процесса переработки отходов кукурузы с применением плазменных технологий

В качестве простейшего примера термодинамических расчетов конверсии с применением плазменных технологий рассмотрим переработку отходов производства кукурузы. Кроме того, что в масштабах Украины их экономически целесообразный энергетический потенциал составляет внушительную величину — 2,8 млн т условного топлива [58], они представляют собой один из вариантов очень удачного сочетания преимуществ использования биомассы. Наиболее щадящими по отношению к условиям землепользования являются технологии силосования зеленой массы кукурузы, в результате которых производятся корма для животных (или твердое био-

удобрение), жидкие органические удобрения и биогаз такого состава, % (мас.):  $\text{CH}_4$  — 66;  $\text{CO}_2$  — 33;  $\text{H}_2\text{S}$  — 1.

Биогаз может непосредственно использоваться в качестве топлива для газопоршневых электростанций, обеспечивая сельскохозяйственное предприятие дешевой электроэнергией; однако она требует немедленного потребления. В отсутствие локальной нагрузки наиболее целесообразной является передача избытка энергии в общие электрические сети, однако в Украине это требует значительных организационных усилий. Хранение получаемого энергоресурса в виде исходного сырья — биогаза — не представляется удобным вследствие его значительного геометрического объема. В связи с этим в настоящее время значительный интерес начинает вызывать возврат к технологиям производства моторных топлив на основе усовершенствованных процессов Фишера-Тропша (2) применительно к условиям небольших установок [59].

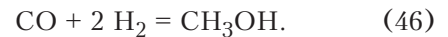
Ниже анализируется вопрос эффективности плазменной конверсии биогаза в синтез-газ для дальнейшей реализации процесса Фишера-Тропша.

Методическим преимуществом исследования конверсии биогаза является то обстоятельство, что в этом случае точно известны энтальпии всех реагентов и нет необходимости использовать приближенные оценки на основе выражений (43)–(44). Кроме того, в настоящее время исследуются даже проблемы конверсии чистого  $\text{CO}_2$  в метан в рамках проблемы снижения его общих выбросов в атмосферу согласно требованиям ограничения изменений климата [60].

Ставилась также задача усовершенствовать методику расчета, предложенную в работах [7, 8, 61] применительно к пароплазменной конверсии углеродсодержащего сырья. В этой технологии количество вводимого с плазменной струей в числе реагентов пара и одновременно энергии  $Q_{PL}$  (см. реакцию газификации (10)) являются взаимосвязанными между собой. Действительно, водяной пар (здесь — в плазменном состоянии) является той материальной субстанцией, которая несет в себе, в конечном итоге, электрическую энергию, потребляемую плазмотроном от электрической сети (с учетом теплового КПД плазмотрона  $\Theta_{PL}$  не менее 0,84). Количественный уровень этой взаимосвязи определяется энтальпией паровой плазмы  $H_{PL}$ , составляющей для применяющегося плазмотрона (при его максимальной мощности) 3,6 кВт·ч/кг, и массой воды  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ , вводимой в реактор:

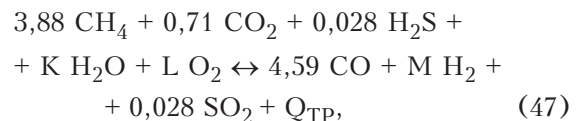
$$Q_{PL} = H_{PL} m_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (45)$$

Если исходить из перспективы производства моторных топлив через промежуточную стадию получения метанола, то требования к составу синтез-газа вытекают из реакции получения метанола:



Таким образом, следует добиваться получения синтез-газа с соотношением ингредиентов  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ .

Этому условию отвечают и пароплазменная, и парокислородная технологии, реакцию конверсии в которых запишем здесь в обобщенном виде, исходя из указанного выше массового состава биогаза:



где  $K, L, M$  — коэффициенты, определяющие роль таких ингредиентов, как пар и кислород, а также содержание водорода в продуктах реакции соответственно.

Здесь, как и в реакции (10),  $Q_{\text{TP}} = Q_{\text{R}} + \Delta Q$  — суммарная тепловая энергия, которая выделяется в результате химических реакций  $Q_{\text{R}}$  и вводится в реактор с помощью дополнительных источников энергии  $\Delta Q$  с таким расчетом, чтобы реагирующая смесь достигла требуемой температуры  $T_{\text{P}}$  получения продуктов газификации (в формуле (47) мы не обязательно ассоциируем  $\Delta Q$  с энергией плазмотрона  $Q_{\text{PL}}$ , как в (10)). Случаю  $L = 0$  соответствует «чисто» пароплазменная, а  $\Delta Q = 0$  — «чисто» парокислородная технология, хотя их противопоставление, как это следует из дальнейшего рассмотрения, не имеет смысла.

Записывая подобно (31), (32) массовые балансы для Н и О, определим стехиометрические соотношения:

— по кислороду

$$2 \cdot 0,71 + K + 2 L = 4,59 + 2 \cdot 0,028 \\ \text{(откуда } L = 1,613 - 0,5 K); \quad (48)$$

— по водороду

$$4 \cdot 3,88 + 2 \cdot 0,028 + 2 K = 2 M \\ \text{(откуда } M = 7,788 + K). \quad (49)$$

Учитывая, что, согласно (48),  $K_{\text{max}} = 3,226$ , можно заключить, исходя из (49), что в широкой области параметров, соответствующих переходу от пароплазменной технологии к па-

роксислородной, соотношение  $\text{CO} : \text{H}_2$  является близким к требуемому реакцией (46).

Анализ эффективности конверсии биогаза в синтез-газ с применением плазменной технологии выполнен сочетанием аналитических методов и программы «ТЕРРА».

На первой стадии рассматривалась «идеальная» реакция конверсии (47) при различных стехиометрических соотношениях количества молекул воды к количеству атомов углерода в смеси реагентов, соответствующих переходу от парокислородной технологии к пароплазменной. Численно это соответствовало возрастанию  $K$  в области от 0 до  $K_{\text{max}} = 3,226$ . Согласно соотношению (48), коэффициент  $L$ , характеризующий содержание кислорода, уменьшался при этом от  $L_{\text{max}} = 1,613$  до 0, как это показано линией 1 на рис.4,а.

В табл.5 представлены результаты расчета основных энергетических параметров процесса конверсии, определенных на основе термодинамических расчетов для ряда значений  $K$  и  $L$ . Один из параметров — это энергия  $\Delta Q$ , которую следует ввести в объем, чтобы реакция конверсии могла достигнуть требуемой температуры процесса  $T_p$ ;  $\Delta Q$  обозначена в правой части реакции (47) и представлена линией 2 на

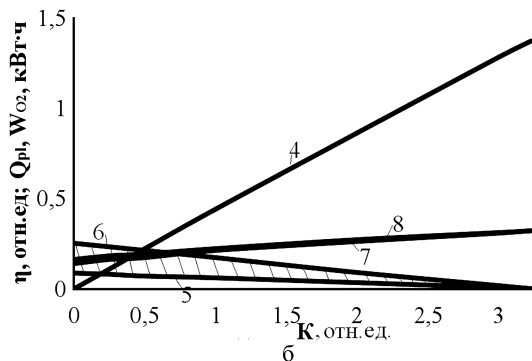
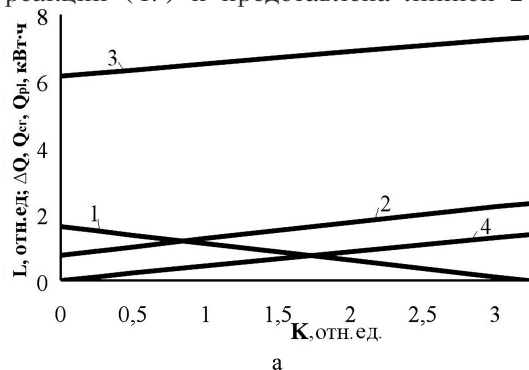


Рис. 4. Основные массовые и энергетические соотношения, характеризующие конверсию биогаза в функции от вводимого в реакцию количества воды  $K$  в идеализированном стехиометрическом режиме (обозначения графических зависимостей приведены в тексте статьи).

рис.4,а. Способ ее аналитического определения представлен выше. В наших расчетах принято значение  $T_p = 1250 \text{ K}$ , исходя из результатов моделирования процесса с помощью программы «ТЕРРА»; из него следовало, что при этой температуре продукты газификации уже соответствуют «идеальному» процессу конверсии, в которых нет «лишних» компонент. Это не распространяется на примесь  $\text{H}_2\text{S}$ , которая конвертируется в  $\text{SO}_2$  и требует дальнейшей очистки.

Энергия получаемого синтез-газа  $W_{\text{СТ}}$  представляет собой важнейший параметр с точки зрения конечной энергетической эффективности применяемой технологии конверсии. Она определяется, исходя из теплотворности  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  с учетом их парциального содержания в продуктах конверсии, и представлена линией 3 на рис.4,а. Уже без дальнейшего детального обсуждения можно заметить, сравнивая графические зависимости 2 и 3 на этом рисунке, что  $W_{\text{СТ}}$  в 4–5 раз превосходит требуемые энергетические затраты  $\Delta Q$ , и этого достаточно для энергетического самообеспечения работы установки с учетом КПД производства электрической энергии на уровне 0,35. Однако для реализации полномасштабного процесса WTE — производства дополнительной электроэнергии в результате переработки отходов и коммерциализации таких технологий — важно добиться дополнительного повышения их эффективности.

Вводимая плазмотроном энергия  $Q_{\text{PL}}$ , определяемая в соответствии с формулой (45) и представленная линией 4 на рис.4, является недостаточной для компенсации энергии  $\Delta Q$ , которую дополнительно следует ввести в объем реактора (графическая зависимость 2 на рис.4,а). Для полной компенсации следовало бы вводить в реактор избыточное количество пароводяной плазмы, что является энергетически расточительным. Более того, даже в отсутствие воды в реакторе (что соответствует значению  $K = 0$  на рис.4,а) в реактор следует вводить некоторое количество дополнительной энергии  $\Delta Q$  ( $K = 0$ ) — примерно 0,76 кВт.ч/кг. Это связано с тем, что неполное сжигание биогаза в кислороде не обеспечивает необходимого уровня тепловой энергии реакции  $Q_{\text{R}}$ . Поэтому следует отказаться от «идеального» режима газификации и перейти к использованию избыточного количества кислорода.

Производство кислорода также требует энергетических затрат. Для перспективной оценки их можно принимать наиболее оптимистичные оценки по производству кислорода, по данным публикации [62], которые составляют

**Таблица 5. Расчетные параметры, характеризующие «идеальный» процесс конверсии биогаза в синтез-газ с применением плазменной технологии в зависимости от вводимого в реакцию количества водяного пара К**

Параметр	К, отн. ед.						
	0	0,25	0,5	1	2	3	3,23
L, отн. ед.	1,613	1,488	1,363	1,113	0,613	0,113	0
$\Delta Q$ , кВт·ч / кг	0,761	0,886	1,011	1,269	1,749	2,216	2,314
$Q_{pl}$ , кВт·ч / кг	0	0,11	0,22	0,44	0,86	1,28	1,37
$Q_{O_2}$ , кВт·ч:							
0,35 кВт·ч / м <sup>3</sup>	0,087	0,079	0,07	0,06	0,032	0,0056	0
1 кВт·ч / м <sup>3</sup>	0,25	0,23	0,21	0,17	0,09	0,016	0
$W_{CG}$ , кВт·ч / кг	6,14	6,23	6,32	6,51	6,88	7,23	7,31
$\eta$ , отн. ед.							
при 0,35 кВт·ч/м <sup>3</sup>	0,14	0,16	0,17	0,21	0,26	0,307	0,32
при 1 кВт·ч/м <sup>3</sup>	0,16	0,18	0,19	0,22	0,27	0,309	0,32

0,35 кВт·ч/м<sup>3</sup>. Для реально используемых в настоящее время установок для получения кислорода этот показатель может превышать даже 1 кВт·ч/м<sup>3</sup>. Учет этой составляющей энергетических расходов  $Q_{O_2}$  в реакции конверсии (47) представлен линиями 5 и 6 на рис.4,б, соответственно, для указанных удельных расходов энергии. Как итог этого рассмотрения «идеального» процесса конверсии, в табл.5 и на рис.4,б (линии 7 и 8) представлены также по-

казатели энергетической эффективности процесса конверсии (на рисунке они практически сливаются для обоих значений  $Q_{O_2}$ ):

$$\eta = (\Delta Q + Q_{O_2}) / W_{CG} \quad (50)$$

Это подтверждает сделанное выше заключение об эффективности «идеального» процесса конверсии.

Для дальнейшего улучшения эффективности в реакцию конверсии целесообразно вво-

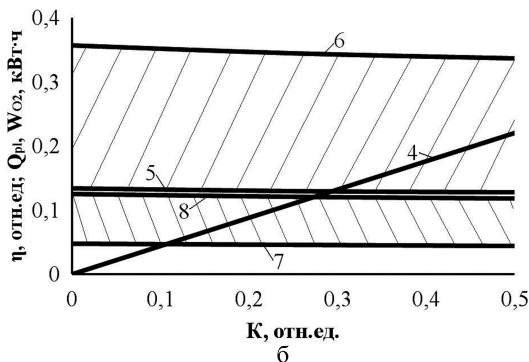
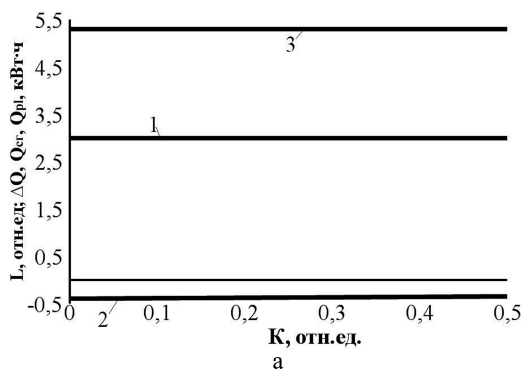


Рис. 5. Основные массовые и энергетические соотношения, характеризующие конверсию биогаза в функции от вводимого в реакцию количества воды К в нестехиометрическом режиме при L = 3 (обозначения графических зависимостей приведены в тексте статьи и соответствуют также рис.4).

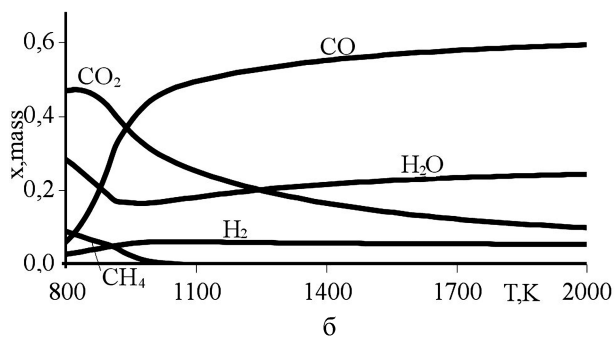
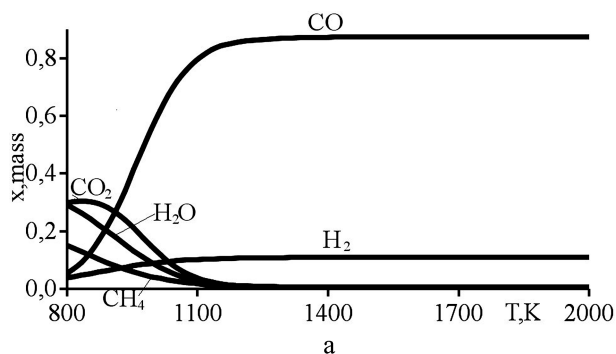


Рис. 6. Изменение компонентного состава продуктов реакции конверсии биогаза в зависимости от температуры в идеализированном стехиометрическом режиме при K = 0,25, L = 1,488 (а) и в нестехиометрическом режиме при K = 0,25, L = 3 (б).



**Таблица 6. Расчетные параметры, характеризующие нестехиометрический режим конверсии биогаза в синтез-газ с применением плазменной технологии**

Параметр	K, отн.ед.		
	0	0,25	0,5
L, отн.ед.	3	3	3
$\Delta Q$ , кВт·ч/кг	-0,390	-0,370	-0,351
$Q_{PL}$ , кВт·ч/кг	0	0,11	0,22
$Q_{O_2}$ , кВт·ч:			
0,35 кВт·ч/м <sup>3</sup>	0,125	0,121	0,118
1 кВт·ч/м <sup>3</sup>	0,357	0,345	0,337
$W_{CG}$ , кВт·ч/кг	5,3	5,3	5,3
$\eta$ , отн.ед.:			
при 0,35 кВт·ч/м <sup>3</sup>	0,048	0,046	0,044
при 1 кВт·ч/м <sup>3</sup>	0,134	0,13	0,128

дить избыточное количество кислорода. В условиях настоящей работы увеличение его количества производилось из соображений компенсации, как минимум, вышеупомянутого дефицита энергии  $\Delta Q$  ( $K = 0$ ). С этой целью включалось в рассмотрение содержание кислорода, соответствующее коэффициенту  $L = 3$ , при различных небольших значениях содержания воды ( $K = 0; 0,25; 0,5$ ). Результат соответствующих расчетов представлен в табл.6 и на рис.5. При этом среди продуктов реакции появлялись дополнительные вода и углекислый газ (рис.6), что несколько снижало показатели энергии получаемого синтез-газа  $W_{CG}$ .

В этом случае величины  $\Delta Q$  принимают отрицательное значение. Практически это соответствует тому, что в объеме реактора выделяется избыточная энергия, приводящая к некоторому повышению температуры. Однако она не должна фигурировать в таком качестве в формуле (50) для эффективности. Вместе с тем следует учесть дополнительные затраты энергии плазмотрона на нагрев так или иначе присутствующей влаги (или на витрификацию зольного остатка в случае, например, газификации твердых отходов), которые согласно с рис.5,6 могут составлять величину  $Q_{PL} \sim Q_{O_2}$ . Поэтому для определения здесь эффективности мы пользуемся вместо (50) соотношением:

$$\eta = 2 Q_{O_2} / W_{CG}. \quad (51)$$

Полученные показатели эффективности, как это следует из табл.6 и рис.5, особо привлекательны при небольших энергетических затратах на производство кислорода  $Q_{O_2}$ , для которых они близки к  $\eta \sim 0,05$ .

## Выводы

Количественная оценка энергетической эффективности пароплазменной конверсии, выполненная на модельном примере переработки биогаза, свидетельствует, что технологии на ее основе могут функционировать в режиме, близком к энергетическому самообеспечению. Действительно, теплотворность синтез-газа в таком процессе приближается к 7 кВт·ч/кг. Эта величина существенно превышает требуемые затраты электроэнергии на производство 1 кг синтез-газа в «идеальном» процессе, которые составляют 1–2 кВт·ч/кг.

Таким образом, даже с учетом относительно низкого коэффициента использования топлива около 35 % в процессах генерации электрической энергии энергетические затраты близки к уровню получаемой энергии синтез-газа. Это создает хорошие предпосылки для высокой энергетической эффективности процесса переработки различных отходов в условиях мобильных установок, так как практически исключается необходимость привлечения дополнительных источников энергии.

Дополнительное существенное повышение эффективности конверсии может быть достигнуто при частичном избыточном введении в число реагентов кислорода. Это позволяет реализовать полномасштабный процесс WTE — производство дополнительной электроэнергии в результате переработки отходов. В экономических реалиях национальной экономики это будет способствовать коммерциализации такого рода технологий.

*Выполнение настоящей работы поддержано Национальной академией наук Украины (программы «Перспективные исследования по физике плазмы, управляемому термоядерному синтезу и плазменным технологиям» и «Водород в альтернативной энергетике и новейших технологиях»).*

## Список литературы

1. Копытов В.В. Газификация твердых топлив : Ретроспективный обзор, современное состояние дел и перспективы развития // Альтернативная энергетика и экология. — 2012. — № 6. — С. 29–78.
2. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2011 році. — Київ : Міністерство екології та природних ресурсів України, LAT&K, 2012. — С. 139.
3. Патон Б.Е., Бондаренко Б.И., Жовтянский В.А. Новый источник возобновляемой энергии — твердые бытовые отходы // Проблемы развития энергетики : Погляд громадськості. — 2009. — № 6. — С. 249–253.
4. Бондар О.І., Лозовіцький П.С., Машков О.А., Лозовіцький А.П. Екологічний стан накопичених

- осадів стічних вод м. Києва // Екологічні науки. — 2014. — № 7. — С. 38–53.
5. Проблеми державного регулювання у сфері поводження з відходами та шляхи їх вирішення : Аналітична записка // Національний інститут стратегічних досліджень при Президенті України. — [Електронний ресурс]. — Режим доступу: <http://www.niss.gov.ua/articles/1386>.
  6. Бахтеєва Т. Україна по темпам распространения рака на втором месте в Европе // УНІАН. — [Електронний ресурс]. — Режим доступа: <http://www.unian.net/society/747565-ukraina-po-tempam-rasprostraneniya-raka-na-vtorom-meste-v-evrope.html>.
  7. Жовтянський В.А., Петров С.В., Колесник В.В. и др. Конверсия углеродсодержащего сырья с применением плазменных технологий // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2012. — № 5. — С. 15–32.
  8. Zhovtyansky V.A., Petrov S.V., Lelyukh Yu.I. et al. Efficiency of Renewable Organic Raw Materials Conversion Using Plasma Technology // IEEE Trans. Plasma Sci. — 2013. — Vol. 41, № 12. — P. 3233–3239.
  9. Шиллинг Г., Бонн Б., Краус У. Газификация угля. — М. : Недра, 1986. — 175 с.
  10. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. — М. : Химия, 1987. — 248 с.
  11. Розовский А.Я. Диметиловый эфир и бензин из природного газа // Рос. хим. журн. — 2003. — Т. 47, № 6. — С. 53–61.
  12. Равич М.Б. Эффективность использования топлива. — М. : Наука, 1977. — 258 с.
  13. Жовтянський В.А. Энергосбережение // Энергетика : История, настоящее и будущее. — 2010. — Т. 4. — С. 269–312, 481–484.
  14. Кружилин Г.Н., Худяков Г.Н., Целищев П.А. К вопросу о перспективе плазменной газификации низкосортных топлив // Химия твердого топлива. — 1983. — № 2. — С. 88–90.
  15. Douglas B. Gas from coal // Textile world. — 1976. — № 12. — P. 113.
  16. Жовтянський В.А., Дудник А.Н., Невзгляд И.О. Плазменная конверсия биоэтанола в сухой синтез-газ // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2010. — № 5. — С. 21–28.
  17. Rutberg Ph.G., Nakonechny Gh.V., Pavlov A.V., Popov S.D., Serba E.O. and Surov A.V. AC plasma torch with a H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mix as the working gas for methane reforming // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2015. — Vol. 48.-245204.
  18. Petitpas G., Rollier J.D., Darmon A. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. — 2007. — Vol. 32. — P. 2848–2867.
  19. Chernyak V.Ya., Nedybaliuk O.A., Martysh E.V. et al. Plasma catalysis of chemical reactions // Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics. — 2014. — № 6. — P. 124–129. — [Electronic resource]. — Available: [http://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT\\_2014\\_6/article\\_2014\\_6\\_124.pdf/](http://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2014_6/article_2014_6_124.pdf/)
  20. Петров С.В. Плазменная очистка воды и грунта от тяжелых металлов и радионуклидов // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2013. — № 5. — С. 38–45.
  21. Пат. 98271 Укр., МПК9 Н 05 Н 1/24. Электродуговой плазмотрон / С.В.Петров, С.Г.Бондаренко, В.А.Жовтянський, В.М.Коржик, В.В.Попов. — Опубл. 25.04.12, Бюл. № 8.
  22. Ducharme C. Technical and economic analysis of Plasma-assisted Waste-to-Energy processes // Earth Engineering Centre, Columbia University. — 2010. — Sept. — P. 50.
  23. Fabry F., Rehmet C., Rohani V.-J., Fulcheri Lt. Waste Gasification by Thermal Plasma : A Review // Waste and Biomass Valorization. — 2013. — doi: 10.1007/s12649-013-9201-7.
  24. Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration waste // Official Journal of the European Communities. — 2000. — Vol. 332. — P. 91–111.
  25. Laux C.O., Spence T.G., Kruger C.H., Zare R.N. Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasma // Plasma Sources Sci. Technol. — 2003. — Vol. 12. — P. 125–138.
  26. Dautov N.G., Starik A.M. On the choice of kinetic scheme in description of volume reaction of methane and air // Kinet. Catal. — 1997. — Vol. 38. — P. 168–172.
  27. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Пер. с англ. под ред. П.А. Власова. — М. : Физматлит, 2006. — 352 с.
  28. Arsentiev I.V., Starik A.M., Zhovtyansky V.A., Honcharuk Yu.A. Nonequilibrium processes of nitric oxides formation in plasma-assisted waste gasification: modeling study // Advances in Nonequilibrium Processes : Plasma, Combustion, and Atmosphere / Ed. A.M.Starik and S.M.Frolov. — Moscow : Torus Press, 2014. — P. 27–33.
  29. Попов А.В., Рыжков А.Ф. Управляемый процесс газификации биомассы // Промышленная энергетика. — 2008. — № 1. — С. 27–31.
  30. The European Centre for Renewable Energy. — 2012. — [Online]. — Available:<http://www.eee-info.net>.
  31. Пьяных К.Е., Антошук Т.А. Производство и использование генераторного газа для обеспечения работы парового котла // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Энергоэффективность–2012» (Санкт-Петербург, 29 мая – 1 июня 2012 г.). — СПб. : Ин-т электрофизики и электроэнергетики РАН, 2012. — С. 75–77. — [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.ingas.org.ua/index.files/Page18337.htm>
  32. Milne T.A., Evans R.J. Biomass Gasifier Tars : Their Nature, Formation, and Conversions. — Golden, Co. : National Renewable Energy Laboratory, 1998. — NREL/TP-570-25357.
  33. Brage C., Qizhuang U., Sjoström K. Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separa-

- ration // Fuel. — 1997. — Vol. 76, № 2. — P. 137–142.
34. Neeft J.P.A., Knoef H.A.M., Onaji P. Behaviour of tar in biomass gasification systems. Tar related problems and their solutions. November Report No. 9919. Energy from Waste and Biomass (EWAB), The Netherlands (1999).
35. Goeransson K., Soederlind U., He J., Zhang W. Review of syngas production via biomass DFBGs // Renew. and Sustainable Energ. Reviews. — 2011. — Vol. 15. — P. 482–492.
36. Zhovtyansky V., Dudnyk O., Petrov S. et al. Plasma-steam intensification of the hydrogen yield in the process of wood air gasification // High Temperature Material Processes. — 2013. — Vol. 17, № 1. — P. 25–35.
37. Mountouris A., Voutsas E., Tassios D. Solid waste plasma gasification: equilibrium model development and exergy analysis // Energy Convers Manage. — 2006. — Vol. 47. — P. 1723–1737.
38. Колесник В.В., Орлик В.Н., Олейник С.Ю., Россоха А.В. Термодинамический анализ процессов образования диоксинов // Укр. хим. журн. — 2008. — Т. 74, № 12. — С. 78–82.
39. Колесник В.В., Орлик В.Н., Олейник С.Ю., Россоха А.В. Термодинамический анализ процессов образования фуранов // Укр. хим. журн. — 2009. — Т. 75, № 10. — С. 99–102.
40. Герасимов Г. Я. Образование диоксинов при сжигании хлорсодержащих топлив // Физика горения и взрыва. — 2001. — Т. 37, № 2. — С. 148–152.
41. McGrath S. Persistent organic pollutants and metals from sewage sludge : Their effects, on soil plants and food chain // Workshop on Problems Around Sewage sludge / Eds. H.Langenkamp, L.Marmo; Italy Proceedings-European Commissions Joint Research Center, EUR 19657 EN. — 2000. — 242 p.
42. Balgaranova J. Plasma chemical gasification of sewage sludge // Waste Manag Res. — 2003. — Vol. 21. — P. 38. — DOI: 10.1177/ 0734242X0302100105. — [Online]. — Available: <http://wmr.sagepub.com/content/21/1/38>.
43. Cedzynska K., Kolacinski Z., Izydorczyk M., Sroczynski W. Plasma vitrification of waste incinerator ashes // International Ash Utilization Symposium. — Centre for Applied Energy Research, 1999.
44. Leal-Quiros E. Plasma Processing of Municipal Solid Waste // Brazilian Journal of Physics. — 2004. — Vol. 34, № 4B. — P. 1587–1593.
45. Полканов М.А. Установка «Плутон» : Плазменно-пиролитическая переработка твердых РАО. — 2013. — 5 с. — [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.radon.ru/files/images/plazma.pdf>
46. Пат. 2012112064 А1 ВО. Способ переработки твердых и жидких отходов производства и потребления в термической плазме и установка для его осуществления, «Creno Invest Sa», ООО «Плазис», Less. — Опулб. 23.08.12.
47. Тугов А.Н., Москвичев В.Ф. О целесообразности использования плазменных технологий // Твердые бытовые отходы. — 2014. — № 9–10. — [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [www.solidwaste.ru/publ/view/831.html](http://www.solidwaste.ru/publ/view/831.html)
48. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. — М. : Мир, 2002. — 461 с.
49. McAllister S., Chen J.Y., Fernandez-Pello A.C. Fundamentals of combustion processes (mechanical engineering series) // Springer Science and Business Media. — 2011. — DOI 10.1007/978-1-4419-7943-8\_2.
50. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. — М. : Наука, 1982. — Т. 1. — 824 с.
51. Barin J., Knacke O. Thermochemical properties of inorganic substances. — Berlin : Springer-Verlag, 1973. — 921 p.
52. Yaws CL, ed. Chemical Properties Handbook. McGraw-Hill, 1999. Available from [www.knovel.com](http://www.knovel.com) (last updated 10 March 2003). — 779 p.
53. Stull D.R., Prophet H. (eds). JANAF thermochemical tables. U.S. Department of Commerce, Washington, D. C., and addenda, 1971.
54. SANDIA Report SAND87-8215. The CHEMKIN thermodynamic data base / R.J.Kee, F.M.Rupley, J.A.Miller. — Livermore, CA : Sandia National Laboratories, 1987.
55. Burcat A. Thermochemical data for combustion // В: Combustion chemistry / W.C.Gardiner (ed). — N.Y. : Springer, 1984.
56. Chase M.W., Jr., Curnutt J.L., Downey J.R., Jr. et al. JANAF Thermochemical Tables. Supplement. — 1982. — 714 p.
57. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. — М. : Металлургия, 1994. — 353 с.
58. Переосмислення ступеня відповідальності перед майбутнім : Національна доповідь з питань реалізації державної політики у сфері енергоефективності за 2009 рік. — Київ : НАЕР-НАУ, 2010. — 254 с.
59. Якубович М.Н., Стружко В.Л., Стрижак П.Е. Влияние условий ведения процесса и состава катализатора на его производительность в синтезе Фишера-Тропша // Катализ в промышленности. — 2008. — № 1. — С. 14–19.
60. Arita K., Iizuka S. Plasma-assited conversion of carbon dioxide to methane by low-pressure pulse discharge // Proc. 31th Intern. Conf. on Partially Ionized Gases (Granada, Spain, July 14–19, 2013). — Granada, 2013.
61. Жовтянский В.А., Невзгляд И.О., Якимович М.В. Конверсия возобновляемого углеродсодержащего сырья с применением плазменных технологий // Відновлювальна енергетика. — 2013. — № 4. — С. 5–13.
62. Лавренченко Г.К. Современные технологии получения кислорода из воздуха // Сб. тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Энергоэффективность-2010» (Киев, 19–21 окт. 2010 г.). — Київ : Ин-т газа НАНУ, 2010. — С. 54–55.

**Жовтянський В.А.,** докт. фіз.-мат. наук, **Орлик В.М.,** канд. техн. наук,  
**Петров С.В.,** докт. техн. наук, **Якимович М.В.**

*Інститут газу НАН України, Київ*

*вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: zhovt@ukr.net*

## **Загальні принципи переробки відходів з вилученням їхнього енергетичного потенціалу на основі плазмових технологій. 1. Екологічні вимоги, термодинаміка процесу та його енергетична ефективність**

Цикл публікацій присвячено розвитку технологій переробки відходів, що містять вуглець, у тому числі небезпечних, із застосуванням плазмових джерел енергії з метою розширення перспектив їхнього використання, а також комерціалізації. Проаналізовано ситуацію в сфері поводження з небезпечними відходами в Україні. Представлено основні технології конверсії палив. Наведено найбільш загальні оцінки екологічних переваг та енергетичної ефективності процесів газифікації з застосуванням плазмово-парових технологій. У світовій науковій літературі плазмові технології переробки відходів представлені численними публікаціями, об'єднаними спільною ідеєю вилучення енергетичного потенціалу вуглецевмісних відходів у процесі їхньої переробки («plasma-assisted Waste to Energy»). Виконано загальний термодинамічний аналіз процесів газифікації вуглецевмісної сировини із застосуванням плазмових технологій. Наведено основні співвідношення та довідкові дані для типових реагентів технологічних процесів газифікації й одержуваних продуктів. Наведено конкретний приклад термодинамічних розрахунків стосовно переробки відходів кукурудзи. На його основі аналізується питання енергетичної ефективності технологій. У другій частині буде представлено результати досліджень газифікації мулових осадів станцій водоочищення як приклад можливої комерціалізації технологій, що обговорюються. *Бібл. 62, рис. 6, табл. 6.*

**Ключові слова:** альтернативні газові палива, плазмо-парова газифікація, плазмотрон, синтез-газ, сільськогосподарські та небезпечні відходи, біогаз.

*Zhovtyansky V.A., Doctor of Physical and Mathematical Sciences,  
Orlyk V.N., Candidate of Technical Sciences,*

*Petrov S.V., Doctor of Technical Sciences, Yakymovych M.V.*

*The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev*

*39, Degtaryivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: zhovt@ukr.net*

## **The General Principles of Waste Processing with Recovery of their Energy Potential on the Basis of Plasma Technologies. Part I. Environmental Requirements, the Thermodynamics of the Process and its Energy Efficiency**

The cycle of publications is devoted to the development of technologies for processing carbon-containing waste, including – dangerous one, using plasma energy in order to enhance prospects for their use and commercialization. The situation in the field of hazardous waste management in Ukraine is analyzed in the first part of this cycle. The main technologies of the fuel conversion are presented. The most general assessments of ecological benefits and energy efficiency of plasma-steam gasification technologies are given. The plasma technology for the waste processing are presented by numerous publications in the world scientific literature, united by a common idea extract the energy potential of the carbonaceous waste in the course of their processing («plasma-assisted Waste to En-

ergy»). A general thermodynamic analysis of the gasification processes of carbonaceous raw materials by using plasma technologies was done; basic ratio and reference data for typical reagents of gasification processes and obtained products are presented. A concrete example of thermodynamic calculations of waste corn processing were produced; the problem of technology energy efficiency is analyzed on this base. The second part will present the results of studies the of plasma-steam gasification of the sewage sludge of water treatment plants as an example of a possible commercialization of technologies discussed. *Bibl. 62, Fig. 6, Table 6.*

**Key words:** alternative gas fuel, plasma-steam gasification, plasma torch, synthesis gas, agricultural and hazardous waste, biogas.

### References

1. Kopytov V.V. [Gasification of solid fuels : A retrospective review, the current state of affairs and prospects of development]. *Al'ternativnaja energetika i ekologija*, 2012, (6), pp. 29–78. (Rus.)
2. National Report on the State of Environment in Ukraine in 2011. Kiev : Ministerstvo ekologii' ta pryrodnyh resursiv Ukrai'ny, LAT&K, 2012, 139 p. (Ukr.)
3. Paton B.E., Bondarenko B.I., Zhovtyansky V.A. [A new source of renewable energy is municipal solid waste]. *Problemy rozvytku energetyky : Pogljad gromads'kosti*, 2009, (6), pp. 249–253. (Rus.)
4. Bondar O.I., Lozovic'kyj P.S., Mashkov O.A., Lozovic'kyj A.P. [Ecological state of accumulated sewage sludge in Kiev]. *Ekologichni nauky*, 2014, (7), pp. 38–53. (Ukr.)
5. Problems of state regulation in the area of waste management and their solutions. Policy Brief // Nacional'nyj instytut strategichnyh doslidzen' pry Prezydentovi Ukrai'ny. — [Electronic resource]. — Available: <http://www.niss.gov.ua/articles/1386>. (Ukr.)
6. Bahteeva T. [Ukraine in terms of the spread of cancer in second place in Europe]. UNIAN. — [Electronic resource]. — Available: <http://www.unian.net/society/747565-ukraina-po-tempam-rasprostraneniya-rakana-vtorom-meste-v-evrope.html>. (Rus.)
7. Zhovtyansky V.A., Petrov S.V., Kolesnyk V.V., Orlyk V.N., Lelyukh Ju.Y., Nevzglyad Y.O., Goncharuk Ju.A., Iakymovych M.V. [Conversion of carbonaceous renewable raw materials by using plasma technology]. *Energotehnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2012, (5), pp. 15–32. (Rus.)
8. Zhovtyansky V.A., Petrov S.V., Lelyukh Yu.I., Nevzglyad I.O., Goncharuk Yu.A. [Efficiency of Renewable Organic Raw Materials Conversion Using Plasma Technology]. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2013, 41 (12), pp. 3233–3239.
9. Shilling G., Bonn B., Kraus U. [Coal gasification]. Moscow : Nedra, 1986, 175 p. (Rus.)
10. Sheldon R.A. [Chemical products based on synthesis gas]. Moscow : Himija, 1987, 248 p. (Rus.)
11. Rozovskij A.Ja. [Dimethyl ether and gasoline from natural gas]. *Rosijskij himicheskij zhurnal*, 2003, 47 (6), pp. 53–61. (Rus.)
12. Ravich M.B. [Efficiency of fuel use]. Moscow : Nauka, 1977, 258 p. (Rus.)
13. Zhovtyansky V.A. [Energy Saving]. *Energetika : Istorija, nastojashee i budushhee*, 2010, 4, pp. 269–312, 481–484. (Rus.)
14. Kruzhilin G.N., Hudjakov G.N., Celishhev P.A. [To a question about the prospect of plasma gasification of low-grade fuels]. *Himija tverdogo topliva*, 1983, (2), pp. 88–90. (Rus.)
15. Douglas B. Gas from coal. *Textile world*, 1976, (12), p. 113.
16. Zhovtyansky V.A., Dudnuk A.N., Nevzglyad I.O. [Plasma conversion of bioethanol into dry synthesis gas]. *Energotehnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2010, (5), pp. 21–28. (Rus.)
17. Rutberg Ph.G., Nakonechny Gh.V., Pavlov A.V., Popov S.D., Serba E.O. and Surov A.V. AC plasma torch with a H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mix as the working gas for methane reforming. *Journal of Rhysics D: Applied Physics*, 2015 (48), pp. 245204.
18. Petitpas G., Rollier J.D., Darmon A., Gonzalez-Aguilar J., Metkemeijer R., Fulcheri L., International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32, pp. 2848–2867.
19. Chernyak V.Ya., Nedybaliuk O.A., Martysh E.V., Iukhymenko V.V., Prysiazhnevych I.V., Solomenko O.I.V., Veremii Iu.P. Plasma catalysis of chemical reactions. *Problems of Atomic Science and Technology. Series: Plasma Physics*, 2014, 6 (20), pp. 124–129. — [Electronic resource]. — Available: [http://vant.kipt.kharkov.ua/ARTILE/VANT\\_2014\\_6/article\\_2014\\_6\\_124.pdf](http://vant.kipt.kharkov.ua/ARTILE/VANT_2014_6/article_2014_6_124.pdf)
20. Petrov S.V., [Plasma treatment of water and soil from heavy metals and radionuclides]. *Energotehnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2013, (5), pp. 38–45. (Rus.)
21. Pat. 98271 UA, MPK<sup>9</sup> H 05 H 1/24. [Plasma torch of electric arc], Petrov S.V., Bondarenko S.G., Zhovtyansky V.A., Korzhik V.M., Popov V.V., Zajavka a201105424 vid 28.04.2011, Publ. 25.04.2012, Bul. No. 8. (Ukr.)
22. Ducharne C., Technical and economic analysis of Plasma-assisted Waste-to-Energy processes, Earth Engineering Centre : Columbia University, 2010, Sept., p. 50.
23. Fabry F., Rehmet C., Rohani V.-J., Fulcheri Lt. Waste Gasification by Thermal Plasma: A Review. *Waste and Biomass Valorization*, 2013, doi: 10.1007/s12649-013-9201-7.

24. Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration waste, Official Journal of the European Communities, 2000, 332, pp. 91–111.
25. Laux C.O., Spence T.G., Kruger C.H., Zare R.N. Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasma, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2003, 12, pp. 125–138.
26. Dautov N.G., Starik A.M. On the choice of kinetic scheme in description of volume reaction of methane and air. *Kinet. Catal.*, 1997, 38, pp. 168–172.
27. Varnatc Ju., Maas U., Dibbl R. Combustion. Physical and chemical aspects, modeling, experiments, formation of pollutants. Moscow : Fizmatlit, 2006, 352 p. (Rus.)
28. Arsentiev I.V., Starik A.M., Zhovtyansky V.A. and Honcharuk Yu.A. Nonequilibrium processes of nitric oxides formation in plasma-assisted waste gasification: modeling study, *Advances in Nonequilibrium Processes : Plasma, Combustion, and Atmosphere*, Eds. A.M.Starik and S.M.Frolov. Moscow : Torus Press, 2014, pp. 27–33.
29. Popov A.V., Ryzhkov A.F. [Manage the process of biomass gasification]. *Promyshlennaja jenergetika*, 2008, (1), pp. 27–31. (Rus.)
30. The European Centre for Renewable Energy, 2012. — [Online]. — Available: <http://www.eee-info.net>.
31. P'janyh K.E., Antoshhuk T.A. Production and use of generator gas for the operation of the steam boiler // *Tez. dokl. mezhdunar. nauchno-tehn. konf. «Jenergojektivnost'-2012»*. SPb. : Institute jelektrofiziki i jelektrojenergetiki RAN, 2012, pp. 75–77. — [Electronic resource] — Available: <http://www.ingas.org.ua/inex.files/Page18337.htm> (Rus.)
32. Milne, T.A., Evans, R.J.: *Biomass Gasifier Tars: Their Nature, Formation, and Conversions*. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO. NREL/TP-570-25357 (1998)
33. Brage, C., Qizhuang, U., Sjostrom, K.: Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation. *Fuel*, 1997, 76 (2), pp. 137–142.
34. Neeft, J.P.A., Knoef, H.A.M., Onaji, P.: Behaviour of tar in biomass gasification systems. Tar related problems and their solutions. November Report No. 9919. *Energy from Waste and Biomass (EWAB)*, The Netherlands (1999).
35. Goeransson, K., Soederlind, U., He, J., Zhang, W.: Review of syngas production via biomass DFBGs. *Renew. and Sustainable Energ. Reviews*, 2011, 15, pp. 482–492.
36. Zhovtyansky V., Dudnyk O., Petrov S., Verbovsky V., Rubets D., Yakymovych M. Plasma-steam intensification of the hydrogen yield in the process of wood air gasification. *High Temperature Material Processes*, 2013, 17 (1), pp. 25–35.
37. Mountouris A., Voutsas E., Tassios D. Solid waste plasma gasification: equilibrium model development and exergy analysis. *Energy Convers Manage*, 2006, 47, pp. 1723–1737.
38. Kolesnik V.V., Orlyk V.N., Olejnik S.Ju., Rossoha A.V. [Thermodynamic analysis of processes of formation dioxins]. *Ukrainskij himicheskij zhurnal*, 2008, 74 (12), pp. 78–82. (Rus.)
39. Kolesnik V.V., Orlyk V.N., Olejnik S.Ju., Rossoha A.V. [Thermodynamic analysis of processes of formation furans]. *Ukrainskij himicheskij zhurnal*, 2009, 75 (10), pp. 99–102. (Rus.)
40. Gerasimov G.Ja. [The formation of dioxins by burning chlorine-containing fuels]. *Fizika gorenija i vzryva*, 2001, 37 (2), pp. 148–152. (Rus.)
41. McGrath, S. Persistent organic pollutants and metals from sewage sludge : Their effects, on soil plants and food chain. In: Langenkamp, H. & Marmo, L. (Eds) : *Workshop on Problems Around Sewage sludge 18–19 November, 1999 (NO) Italy Proceedings-European Commissions Joint Research Center, EUR 19657 EN*, 2000, pp. 242.
42. Balgaranova J. Plasma chemical gasification of sewage sludge. *Waste Manag. Res.*, 2003, 21, p. 38, DOI: 10.1177/0734242X0302100105. [Online]. Available: <http://wmr.sagepub.com/content/21/1/38>.
43. Cedzynska K., Kolacinski Z., Izydorczyk M. and Sroczynski W. Plasma vitrification of waste incinerator ashes. *International Ash Utilization Symposium. Centre for Applied Energy Research*, 1999.
44. Leal-Quiros E. Plasma Processing of Municipal Solid Waste. *Brazilian Journal of Physics*, 2004, 34 (4B), pp. 1587–1593.
45. Polkanov M.A. Equipment of «Pluton» : Plasma pyrolysis treatment of solid radioactive waste, 2013, 5 p. — [Electronic resource] — Available: <http://www.radon.ru/files/images/plazma.pdf>. (Rus.)
46. Pat. 2012112064 A1 WO. [Method for processing solid and liquid wastes of production and consumption in the thermal plasma and equipment for its implementation], «Creno Invest Sa», ООО «Plazis», Less. — Publ. 23.08.2012. (Rus.)
47. Tugov A.N., Moskvichev V.F. [On the feasibility of using plasma technology]. *Tverdye bytovye othody*, 2014, (9–10). — [Electronic resource] — Available: [www.solidwaste.ru/publ/view/831.html](http://www.solidwaste.ru/publ/view/831.html) (Rus.)
48. Prigozhin I., Kondepudi D. [Modern Thermodynamics. From Heat Engines to dissipative structures]. Moscow : Mir, 2002, 461 p. (Rus.)
49. McAllister, S., Chen, J.Y. and Fernandez-Pello, A.C. *Fundamentals of combustion processes (mechanical engineering series)*, Springer Science and Business Media, 2011. DOI 10.1007/978-1-4419-7943-8\_2,
50. Gurvich L.V., Vejc I.V., Medvedev V.A. *Thermodynamic properties of individual substances*. Moscow : Nauka, 1982, 1, 824 p. (Rus.)
51. Barin J., Knacke O. *Thermochemical properties of inorganic substances*. Berlin : Springer-Verlag, 1973, 921 p.
52. Yaws C.L., ed. *Chemical Properties Handbook*. McGraw-Hill, 1999. Available from [www.knovel.com](http://www.knovel.com) (last updated 10 March 2003). — 779 p.
53. Stull D.R., Prophet H. (eds). *JANAF thermochemical tables*. U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., and addenda, 1971.

54. Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. The CHEMKIN thermodynamic data base, SANDIA Report SAND87-8215, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 1987.
55. Burcat A. Thermochemical data for combustion, B: Combustion chemistry. Gardiner W.C. (ed). N.Y. : Springer, 1984.
56. Chase M.W., Jr., Curnutt J.L., Downey J.R., Jr., McDonald R.A., Syverud A.N., and Valenzuela E.A. JANAF Thermochemical Tables. Supplement, 1982, 714 p.
57. Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. [Thermodynamic modeling in high temperature inorganic systems]. Moscow : Metallurgy, 1994, 353 p. (Rus.)
58. [Rethinking the degree of responsibility before the future: national report on the implementation of the state policy on energy efficiency in 2009]. Kiev : NAER-NAU, 2010, 254 p. (Ukr.)
59. Iakubovich M.N., Struzhko V.L., Strizhak P.E. [The influence of conditions process and catalyst composition on its performance in synthesis Fischer-Tropsch]. Kataliz v promyshlennosti, 2008, (1), pp. 14–19. (Rus.)
60. Arita K., Iizuka S. Plasma-assited conversion of carbon dioxide to methane by low-pressure pulse discharge. Proc. 31th Intern. Conf. on Partially Ionized Gases (Spain, Granada, July 14–19, 2013). — Granada, 2013. — 4 pp.
61. Zhovtyansky V.A., Nevzglyad I.O., Iakymovych M.V. Conversion of carbonaceous renewable raw materials by using plasma technology. Vidnovljuval'na energetyka, 2013, (4), pp. 5–13. (Rus.)
62. Lavrenchenko G.K. Modern technologies of oxygen production from air. Sbornik tezisov dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferencii «Energojeffektivnost'–2010» (Kiev, 19–21 Okt. 2010). Kiev : Institute Gaza NASU, 2010, pp. 54–55.

Received October 26, 2015

УДК 666.884:621.783:662.951.2

**Пилипенко Р.А.<sup>1</sup>, канд. техн. наук, Пилипенко А.В.<sup>1</sup>,  
Логвиненко Д.М.<sup>2</sup>, канд. техн. наук**

**<sup>1</sup> Институт газа НАН Украины, Киев**

*ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: zhovt@ukr.net*

**<sup>2</sup> ГП «Укрметртестстандарт», Киев**

*ул. Метрологическая, 4, 0311356 Киев, Украина*

## **Опыт применения технологии точного нагрева при обжиге огнеупорных изделий**

В процессе обжига огнеупорных и теплоизоляционных изделий в туннельной печи применена технология точного нагрева, основанная на организации интенсивной внутренней рециркуляции газов между пакетами изделий. Движение газов происходит по расчетным геометрическим контурам внутри рабочего пространства за счет кинетической энергии скоростных струй продуктов сгорания. Источником таких струй являются скоростные горелки серии ГНБ. Благодаря интенсификации и равномерности нагрева устранены защитные муфели вокруг пакетов, повышена производительность печи, снижены удельные расходы топлива. *Библ. 6, рис. 4, табл. 1.*

**Ключевые слова:** огнеупоры, обжиг, равномерность нагрева, скоростные горелки, рециркуляция газов.

При обжиге объемных садок керамических и огнеупорных изделий в газовых туннельных печах наблюдается значительная неравномерность температур по высоте и ширине рабочего канала, что негативно сказывается на качестве обжигаемых изделий, времени обжига и затратах топлива. Одной из основных причин этого является ощутимый (иногда до 20 Па) градиент статических давлений по высоте канала, что требует максимального уплотнения стыков меж-

ду вагонетками и вдоль их состава для исключения подсосов холодного воздуха в рабочий канал. Другой причиной неравномерности нагрева является наличие относительно большой (по отношению к садке в несколько раз) массы футерованных вагонеток. Применение канализированного «теплого» пода, легковесных огнеупоров и теплоизоляции эту разницу в массах сокращает, но не исключает. При низких скоростях движения греющих газов вдоль канала это