

УДК 628.1 – 628.3; 621.365.43+001.891

О.В. ЛУНЕВА, аспирант

Донецкий национальный технический университет

Ю.П. ВАРХАЛЕВ, к.т.н., старший научный сотрудник

Донецкий государственный научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов, г. Донецк

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Рассчитаны термодинамические и массовые характеристики процесса высокотемпературного пиролиза твердых бытовых отходов (ТБО). Составлены уравнения материального баланса. Рассмотрены особые случаи, которые зависят от состава ТБО и режимов процессов горения и генерации газа.

высокотемпературный пиролиз, твердые бытовые отходы, синтез-газ, расчеты

Альтернативой источникам тепловой энергии (природный газ, уголь, нефтепродукты) может служить синтез-газ (генераторный), получаемый при высокотемпературном пиролизе твердых бытовых отходов (ТБО) или отходов промышленности, содержащих в достаточном количестве углеродистый остаток (угольные шламы, отходы ЦОФ, торфоразработок, нефтехимической промышленности и т.п.), на установках высокотемпературного пиролиза [1–4].

Перспективными в настоящее время являются высокотемпературные пиролизные установки (ВТУ), где в качестве стабилизирующего теплогенератора выступает шлаково-коксовый слой, нагреваемый за счет тепла при прохождении через него электрического тока. В ранее опубликованных статьях [5–7] предложена принципиальная схема процессов, происходящих в реакторе высокотемпературного пиролиза ТБО.

ТБО по своему элементарному составу состоят из горючей части (углерод, водород, сера) и негорючей, в которую входит внутренний балласт – азот, кислород и внешний – влага, а также минеральные негорючие примеси, включающие металлы, превращающиеся после высокотемпературной переработки в шлак и расплав металлов. За последнее время в составе ТБО стали учитывать содержание галогенов (хлора, фтора), которое увеличилось за счет новых видов пластмасс, искусственной кожи и других полимеров. Это связано с тем, что при термической переработке ТБО (сжигание на колосниках при температуре 700–900 °С) образуются особо опасные соединения: полихлорированные дибензодиоксины и дибензофураны, полиароматические галогеносодержащие соединения и т.п. [8].

В рамках Проекта регионального плана управления твердыми отходами в Донецкой области (проект Europe AID/113554/C/SV/UA) проводилось исследование по про-

грамме Tasis. Согласно опубликованному отчету [9], средний морфологический и элементарный состав ТБО (включая минеральный состав золы) приведен в табл. 1–3.

Таблица 1 – Средний морфологический состав ТБО Донецкой области, 2005 г.

| № п/п | Компонент ТБО | % массы |
|-------|-----------------------|---------|
| 1 | Пищевые отходы | 38,8 |
| 2 | Бумага | 4,5 |
| 3 | Металл черный | 2,4 |
| 4 | Металл цветной | 0,3 |
| 5 | Упаковка полимерная | 5,7 |
| 6 | Упаковка многослойная | 0,4 |
| 7 | Дерево | 1,1 |
| 8 | Текстиль | 2,3 |
| 9 | Стекло | 7,1 |
| 10 | Кожа, резина | 1,1 |
| 11 | Камни | 6,5 |
| 12 | Кости | 0,2 |
| 13 | Отсев (зола, пыль) | 24,5 |
| 14 | Строительный мусор | 4,6 |
| 15 | Опасные (прочие) | 0,9 |

Таблица 2 – Элементарный состав рабочей массы ТБО

| C, углерод | O, кислород | H, водород | N, азот | S, сера | A, зола | H ₂ O, влага |
|---------------|----------------|---------------|------------|------------|------------|----------------------------|
| 18,1 | 8,5 | 2,75 | 0,56 | 0,26 | 35,33 | 34,5 |

Таблица 3 – Состав золы ТБО Донецкой области, %

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | FeO | MnO | P ₂ O ₃ | Цв. металл |
|------------------|--------------------------------|-------|------|-------------------|-------|-----|-------------------------------|------------|
| 46,14 | 15,74 | 14,12 | 6,23 | 3,62 | 11,07 | 0,5 | 0,25 | 0,94 |

Галогены (хлор, фтор, йод) представлены как в органической составляющей ТБО, так и в минеральной – в



виде солей (NaCl , CaCl_2 , CaF_2 и др.). Согласно опубликованным данным [10], принимаем максимально допустимое количество хлора 0,09 % от массы ТБО и максимально допустимое количество фтора 0,005 % (остальные галогены отнесены к фтору). Цветные металлы и опасные вещества представлены медью – 0,4 %, цинком – 0,25 %, оловом – 0,25 %, ртутью – 0,00015 %, кадмием – 0,005 %, мышьяком – 0,0002 %, селеном – 0,0008 %.

Элементарный состав минеральной части ТБО по Донецкой области отличается от состава ТБО, приведенного по данным Академии коммунального хозяйства им. К.Д. Памфилова (Россия) в работах [8, 10], почти двукратным увеличением количества оксида кальция и уменьшением количества оксида кремния. После формирования и плавления шлака в нем преобладают анортит, фаялит, диопсид и дисиликат натрия. Примерный минералогический состав шлака приведен в табл. 4.

Таблица 4 – Примерный минералогический состав образующегося шлака

| $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ | $\text{CaMgSi}_2\text{O}_4$ | $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ | Fe_2SiO_4 | MnSiO_3 | P_2O_5 | Прочие* |
|--------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|---------------------------|------------------|------------------------|---------|
| 43,95 | 27,06 | 10,89 | 15,7 | 0,94 | 0,25 | 1,2 |

* – в основном метасиликаты цветных металлов.

Условно сумма составных частей элементарного состава ТБО, приведенного в табл. 1–3, выражается в процентах от общего веса

$$C^P + H^P + O^P + N^P + S^P + Cl^P + F^P + W^P + A^P = 100 \%,$$

где C^P – углерод, H^P – водород, O^P – кислород, N^P – азот, S^P – сера, Cl^P – хлор, F^P – фтор, W^P – влага, A^P – зола.

Введем безразмерную величину $a = V_{\text{возд.}} / V_{\text{пер.}}$, соответствующую отношению объема вдуваемого воздуха к объему водяного пара, образовавшегося из единицы ТБО при нормальных условиях (атмосферное давление, температура 25 °С). В этих условиях $V_{\text{пар}} = 22,4142W^P / M(\text{H}_2\text{O})$ м³, где $M(\text{H}_2\text{O})$ – молекулярный вес воды (кг/кмоль). В дальнейшем вместо величин, выражающих элементарный состав ТБО в процентах, рассмотрим отношение мольных долей этих составляющих, отнесенных к мольной доле влаги в единице ТБО

$$\{C^M, H^M, O^M, N^M, S^M, Cl^M, F^M\},$$

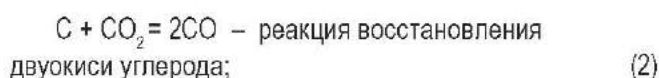
где, например, $C^M = C^P M(\text{H}_2\text{O}) / W^P M(C)$, $M(\dots)$ – молекулярный вес элемента; аналогично выражаются H^M , O^M , N^M , S^M , Cl^M , F^M .

В нижней части ВТУ происходят реакции горения, синтеза генераторного газа, образования шлака. Для составления материального баланса по исходному элемен-

тарному составу ТБО и продуктам реакций, протекающих в этой зоне, а также энергетического баланса нижней зоны реактора будем рассматривать две части данной зоны: горения твердого остатка ТБО и генерации газа. Такое условное разделение связано с преобладанием определенных химических реакций и существенным различием температуры в разных частях нижней зоны ВТУ.

1. Зона горения (1300–1700 °С). В процессе горения твердого остатка ТБО (полукокс) идут как гомогенные, так и гетерогенные реакции, протекающие на границе раздела фаз: газ – частицы полукокса – расплавленные капли шлака – шлаковая ванна. К числу гомогенных относятся реакции горения водорода, оксида углерода, свободной серы, конверсии оксида углерода. К гомогенным относятся также реакции полного разложения остатков углеводородов, содержащих серу и галогены, с освобождением свободного хлора, фтора и оксидов серы. К гетерогенным относятся реакции окисления пиритных остатков ТБО и хлоридов металлов с выделением оксидов серы и свободного хлора. Они активно протекают в присутствии паров воды.

Для материального баланса при избытке кислорода рассматриваются реакции, которые наиболее полно характеризуют процессы, происходящие в зоне горения и газификации углеродистого остатка ТБО



Сера в отходах присутствует как в виде органического элемента, так и в виде пиритной серы в минеральной части составляющей ТБО, хлор и фтор – как в органических составляющих ТБО, так и в виде солей металлов (в основном щелочных). Для составления материального баланса необходимо учесть основные соединения серы, хлора и фтора, поступающие в зону горения. В присутствии кислорода и водяного пара органическая и пиритная сера образуют в основном соединения SO_2 , SO_3 , H_2S . Органические составляющие ТБО, содержащие хлор, при высоких температурах (выше 1400 °С) разлагаются с выделением элементарного хлора Cl_2 . Соли металлов MeCl , MeCl_2 , MeCl_3 в присутствии серы и кислорода разлагаются с выделением свободного хлора, а в присутствии углерода и водяного пара – с выделением хлористого водорода (метод сегрегации). Катализаторами таких реакций являются соединения оксидов алюминия

и кремния (например $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) и оксидов марганца, которые в достаточном количестве присутствуют в ТБО. Реакции образования хлористого водорода из солей металлов начинают активно протекать при температурах выше 700 °С.

При высоких температурах в зоне горения необходимо учитывать реакции образования оксидов азота.

2. Зона генерации газа (1000–1300 °С). В процессе газификации основными являются гетерогенные реакции на границе газ–полукокс–шлаковая ванна. К числу гетерогенных относятся реакции восстановления двуокиси углерода, неполного горения углерода, разложения водяного пара. Также в этой зоне необходимо учитывать гомогенные реакции образования серосодержащих и галогеносодержащих газов, включая полихлорированные и полиароматические галогеносодержащие соединения. В этой зоне за счет высокого восстановительного потенциала газовой среды происходит обеднение расплавленного шлака черными и цветными металлами. Взаимодействие хлористого и фтористого водорода с оксидами щелочных металлов (K_2O , Na_2O , CaO , MgO), черными и цветными металлами существенно блокируется присутствием оксидов серы, водяного пара и свободного углерода.

Учитывая снижение температуры в данной зоне, необходимо рассматривать реакции образования хлоридов и фторидов металлов, а также взаимодействие сероводорода и оксидов серы с расплавом шлаковой ванны с образованием сульфатов и сульфидов щелочных металлов.

В этой зоне при снижении температуры возможны гомогенные реакции образования фуранов, диоксинов и других полихлорированных и полиароматических галогеносодержащих соединений. При снижении температуры до 900–1100 °С происходит выделение сернокислого и хлористого аммония за счет активного протекания реакции образования аммиака NH_3 .

Материальный баланс в зоне горения и генерации газа. Для составления уравнений материального баланса при термодинамическом равновесии химических реакций за независимые переменные принимаем парциальные давления следующих газов: оксида углерода CO , водорода H_2 , сероводорода H_2S , хлористого и фтористого водорода HCl , HF и азота N_2 , т.е. величины P_{CO} , P_{H_2} , P_{H_2S} , P_{HCl} , P_{HF} , P_{N_2} .

Согласно закону действующих масс все термодинамически допустимые соединения, образующиеся при взаимодействии указанных газов, выражаются через независимые переменные и константы равновесия химических реакций по парциальным давлениям K_p . Закон действующих масс для химической реакции типа $v_{A_1} A_1 + v_{A_2} A_2 + \dots = v_{B_1} B_1 + v_{B_2} B_2 + \dots$, где $A_1, A_2, \dots, B_1, B_2, \dots$

– химические символы исходных веществ и продуктов реакции, $v_{A_1}, v_{A_2}, \dots, v_{B_1}, v_{B_2}, \dots$ – стехиометрические коэффициенты, выражается в следующем виде:

$$p_{B_1}^{v_{B_1}} p_{B_2}^{v_{B_2}} \dots / (p_{A_1}^{v_{A_1}} p_{A_2}^{v_{A_2}} \dots) = K_p \quad (4)$$

Дополнительными условиями, связывающими независимые переменные P_{CO} , P_{H_2} , P_{H_2S} , P_{HCl} , P_{HF} , P_{N_2} , являются нелинейные уравнения

$$\begin{aligned} n_O / n_H &= A; n_N / n_H = B; n_C / n_H = C; n_S / n_H = D; \\ n_{Cl} / n_H &= E; n_F / n_H = F \end{aligned} \quad (5)$$

(отношение количества атомов кислорода, азота, углерода, серы, хлора и фтора к количеству атомов водорода в составе полученных газов) и линейное уравнение

$$\sum p_x = P \quad (6)$$

(сумма парциальных давлений, образующихся газообразных веществ, равна заданному давлению в зоне горения и генерации газа).

Константы A, B, C, D, E, F определяются из исходного элементарного состава ТБО и имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} A &= (A_1 + a \cdot A_2) / (1 + a \cdot B_3); \quad B = (B_1 + a \cdot B_2) / (1 + a \cdot B_3); \\ C &= C_1 / (1 + a \cdot B_3); \quad D = D_1 / (1 + a \cdot B_3); \quad E = E_1 / (1 + a \cdot B_3); \\ F &= F_1 / (1 + a \cdot B_3), \end{aligned}$$

где $A_1 = (O^M + 1) / (H^M + 2)$; $A_2 = (2 \cdot O_2^B + H_2O^B) / (H^M + 2)$; $B_1 = N^M / (H^M + 2)$; $B_2 = 2 \cdot N_2^B / (H^M + 2)$; $B_3 = 2 \cdot H_2O^B / (H^M + 2)$; $C_1 = C^M / (H^M + 2)$; $D_1 = S^M / (H^M + 2)$; $E_1 = Cl^M / (H^M + 2)$; $F_1 = F^M / (H^M + 2)$. Величины O_2^B, N_2^B, H_2O^B – доля кислорода, азота и влаги в составе воздушного дутья – принимаем равными $O_2^B = 0,207$; $N_2^B = 0,793$; $H_2O^B = 0,0$.

Исследуется система нелинейных уравнений материального баланса ТБО при условии термодинамического равновесия, содержащая 33 уравнения, полученных из закона действующих масс (4), для химических реакций образования соединений $CO, H_2, H_2S, HCl, HF, N_2, H_2O, CO_2, O_2, CH_4, C_2H_4, SO, SO_2, SO_3, S_2, CS_2, COS, S_2Cl_2, SCl_2, CCl_4, COCl_2, Cl_2, CF_4, COF_2, F_2, SF_6, NO, N_2O, NO_2, HCN, NH_3, CH_3Cl, CH_2O_2$ и дополнительных условий (5), (6). Добавление любого химического соединения, образование которого возможно в рассматриваемых условиях, не вошедшего в первоначальный состав 33 переменных, расширяет систему нелинейных уравнений. Расширение системы уравнений (4)–(6) для этой новой переменной (парциальное давление рассматриваемого соединения) происходит за счет добавления уравнения



согласно закону действующих масс (4) для химической реакции его образования.

На выбор и количество независимых переменных при решении полученной системы уравнений (4)–(6) влияет элементарный состав ТБО и режимы протекания процессов горения и генерации газа.

Общий случай. За независимые переменные принимаем P_{CO} , P_{H_2} , P_{H_2S} , P_{HCl} , P_{HF} , P_{N_2} , которые находятся из системы (5)–(6). Количество уравнений в системе (5)–(6) равно 7, а принятых независимых переменных 6 (P_{CO} , P_{H_2} , P_{H_2S} , P_{HCl} , P_{HF} , P_{N_2}). Таким образом, одно из уравнений системы ($n_N / n_H = B$) используется для нахождения необходимого (оптимального) значения коэффициента a , которое обозначим через a_1 .

Решая систему нелинейных уравнений (5)–(6), определяем значения парциальных давлений принятых независимых переменных и необходимое количество воздушного дутья a_1 при заданной температуре по известному элементарному составу ТБО. Парциальные давления остальных переменных (составляющих выходного газа из зон горения и генерации) определяется из закона (4).

Частный случай 1. Значение коэффициента a_1 при решении системы получается меньше нуля, что невозможно с точки зрения физического смысла данного коэффициента. Этот случай означает, что в составе ТБО имеется достаточно окислителей (O_2 , H_2O) и отпадает необходимость в постороннем воздушном дутье, т.е. вместо нахождения значения a_1 (принимается $a = 0$) вводится новая независимая переменная – парциальное давление H_2O . При этом уравнение, связывающее p_{H_2O} с остальными независимыми переменными, исключается из закона (4). Полученная таким образом система уравнений будет опять математически замкнутой. К этому случаю также относится режим дутья, когда принятое количество дутья меньше необходимого ($0 < a < a_1$).

Частный случай 2. Количество воздушного дутья a превышает необходимое a_1 для протекания процессов горения и генерации газов. Здесь необходимо рассмотреть два варианта:

- незначительное превышение необходимого количества воздушного дутья. При составлении системы уравнений исключается уравнение, определяющее a_1 и вводится дополнительная независимая переменная p_{H_2O} ;
- существенное превышение необходимого количества воздушного дутья. Здесь также при составлении системы исключается уравнение, определяющее a_1 , вместо независимых переменных p_{CO} , p_{H_2} вводятся новые независимые переменные p_{H_2O} , p_{CO_2} .

Частный случай 3. При расчетах состава газа на сухую массу ТБО значение a принимается заданным и из системы (5) исключается третье уравнение, связывающее баланс углерода по элементарному составу ТБО и продуктов выхода, т.е. предполагается, что углерода достаточно для заданного режима горения и газификации.

Энергетический баланс. Условия энергетического баланса определяются принятой температурой протекающих процессов в нижней зоне реактора. Уравнение энергетического баланса (на один килограмм ТБО) имеет следующий вид:

$$P_1 + P_2 + P_3 + P_4 = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4, \quad (7)$$

где P_1 – теплотворная способность ТБО с учетом их влажности; P_2 – теплосодержание исходных ТБО; P_3 – тепло, вносимое дутьем; P_4 – дополнительная энергия, подводимая за счет электронагрева шлаковой ванны; Q_1 – теплотворная способность образующегося синтез-газа; Q_2 – тепло, уносимое отходящими газами; Q_3 – теплосодержание образовавшегося коксово-шлакового слоя; Q_4 – тепловые потери реактора в окружающую среду.

Результаты математического моделирования. Исследуется состав выходного газа, получаемого из ТБО, элементарный состав которого приведен в табл. 2, пересчитанный на влажность 17 %. На языке программирования FORTRAN составлена программа решения системы нелинейных уравнений (4)–(6) итерационным методом.

В результате решения системы уравнений (4)–(6) с учетом энергетического баланса (7) построены зависимости основных характеристик процесса и процентного состава выходного газа от величины коэффициента a (рис. 1, 2).

Все характеристики процесса определены при переработке одного килограмма ТБО. Из рис. 1 видно, что при коэффициенте $a \approx 8,5$ процессы горения ТБО и генерации газа переходят в автогенный режим (без дополнительной внешней энергии).

На рис. 2 показан процентный состав основных компонентов генераторного газа в зависимости от коэффициента a при принятых условиях протекания высокотемпературного пиролиза ТБО.

На рис. 3 отражен процентный состав хлор-, азот-, серосодержащих соединений в составе выходного генераторного газа.

Анализ результатов расчетов показывает, что при уменьшении доли влаги в паровоздушном дутье увеличивается процентный состав элементарного хлора и серы. Для учета взаимодействия образующегося пиролизного газа с мелкодисперсными каплями шлака и поверхностью шлаковой ванны необходимо расширить систему (4) дополнительными уравнениями на основе закона дей-

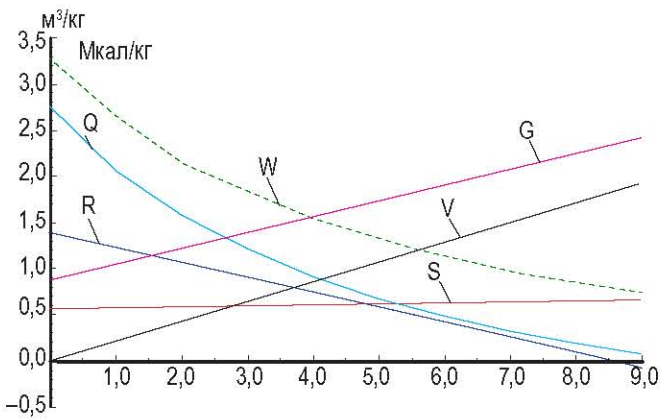


Рисунок 1 – Основные характеристики процесса в зависимости от коэффициента а:

R – необходимая дополнительная мощность для протекания процесса (кВт · час); Q – низшая теплота сгорания 1 м³ выходного газа (Мкал/м³); G – объем выходного газа (м³); V – необходимый объем дутья (м³); S – теплосодержание 1 м³ газа (Мкал/м³); W – внутренняя энергия газа (сумма S и Q)

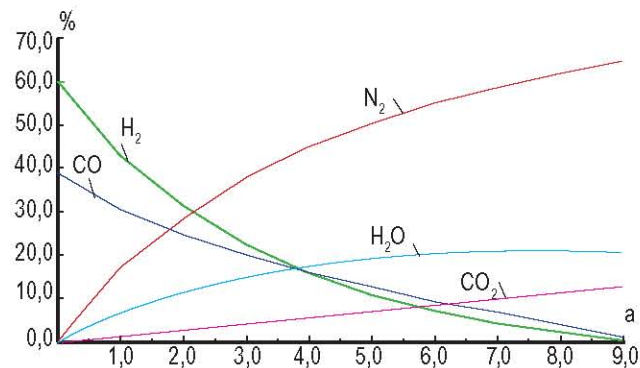


Рисунок 2 – Процентный состав основных компонентов генераторного газа в зависимости от коэффициента а

ствующих масс в условиях термодинамического равновесия, учитывающими реакции между компонентами газа и составляющими шлака (CaO, MgO, K₂O, Na₂O, оксиды черных и цветных металлов). При составлении дополнительных уравнений необходимо учитывать активности рассматриваемых компонентов шлака. Для замкнутости полной системы уравнений (4)–(6) необходимо в уравнения (5) добавить условия баланса по элементарному составу соответствующих шлаковых компонентов ТБО.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Патент № 35979А, Украина. Способ утилизации бытовых отходов [Текст] / Горда В.И. ; заявлен 16.06.99, опубликован 16.04.01., бюл. № 3.
2. Патент № 79548, Украина. Способ утилизации отходов [Текст] / Лунева О.В., Костенко В.К., Горда В.И., Матлак Е.С., Приходько С.Ю. ; заявлен 26.09.05, опубликован 10.04.07, бюл. № 4.

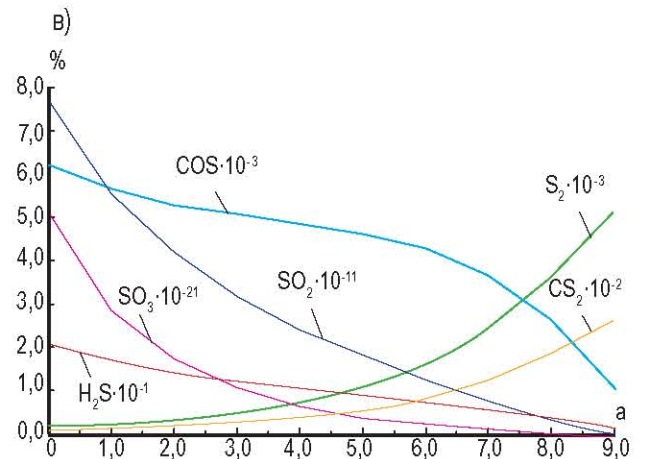
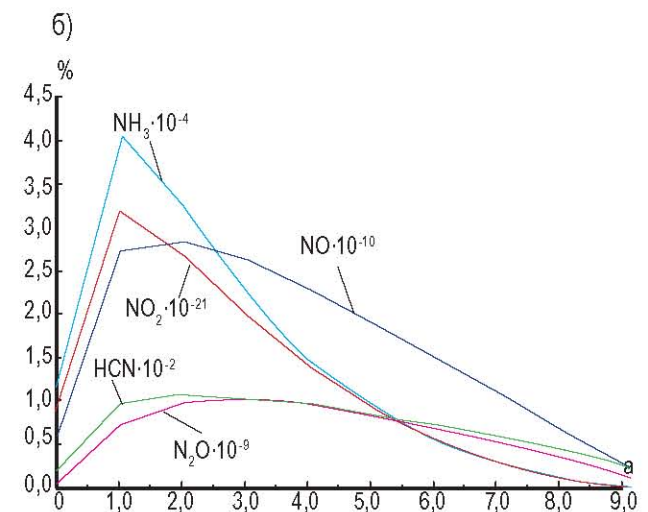
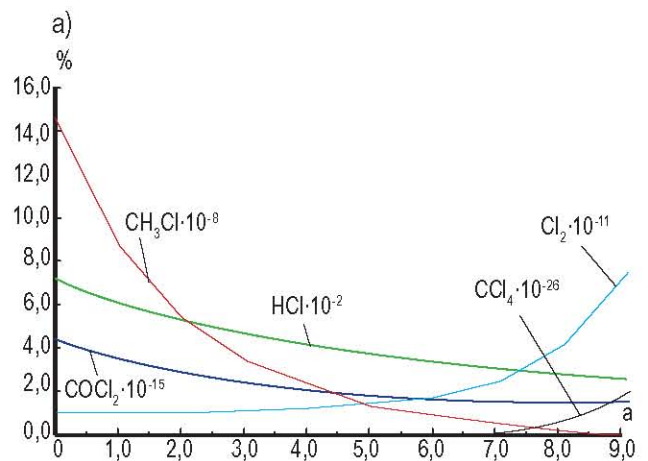


Рисунок 3 – Основные хлор- (а), азот- (б), серосодержащие (в) соединения в составе выходного генераторного газа

3. Патент № 44079А, Украина. Установка для термической переработки твердых отходов [Текст] / Горда В.И. ; заявлен 18.04.01, опубликован 15.01.02, бюл. № 1.
4. Патент № 18708, Украина. Установка для утилизации отходов [Текст] / Лунева О.В., Костенко В.К., Горда В.И.,



- Матлак Е.С. ; заявлен 29.05.06, опубликован 15.11.06, бюл. № 11.
5. **Лулева, О.В.** Математическая модель определения электрического сопротивления сыпного материала как нагревательного элемента в энергетических установках [Текст] / О.В. Лулева, Ю.П. Вархалев, А.И. Тесленко // Збірник наукових праць ДонНТУ, серія «Електротехніка і енергетика», вып. 112. – Донецьк : ДонНТУ, 2006. – С. 132–137.
 6. **Левшов, А.В.** Безотходная технология высокотемпературного пиролиза углеродосодержащей золы ТЭС [Текст] / А.В. Левшов, Ю.П. Вархалев // Збірник наукових праць ДонНТУ, серія «Електротехніка і енергетика», вип. 7 (128). – Донецьк : ДонНТУ, 2007.
 7. **Лулева, О.В.** Реактор высокотемпературного пиролиза твердых бытовых отходов [Текст] / О.В. Лулева, Ю.П. Вархалев, Е.С. Матлак, В.И. Горда // Сборник научных статей к Международной научно-практической конференции «Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов». – Одесса, 2007. – С. 88–91.
 8. **Гречко, А.В.** Обеспечение диоксиновой безопасности и ее обоснование при пирометаллургическом методе переработки бытовых и промышленных отходов [Текст] / А.В. Гречко, В.Ф. Денисов, В.Л. Кубасов // Цветные металлы. – 2001. – № 3. – 44–47 с.
 9. Проект Europe AID/113554/C/SV/UA. Краткий отчет по фракционному составу мусора двух этапов (лето, осень) [Текст]. – Донецьк, 2004. – 4 с.
 10. **Гречко, А.В.** Термодинамические параметры процесса переработки твердых бытовых отходов пирометаллургическим методом [Текст] / А.В. Гречко, В.С. Сорокина // Цветная металлургия. – 2006. – № 4. – С. 2–6.

Розраховані термодинамічні та масові характеристики процесу високотемпературного піролізу твердих побутових відходів (ТПВ). Складено рівняння матеріального балансу. Розглянуто певні випадки, які залежать від складу ТПВ і режимів процесів горіння та генерації газу.

Thermodynamic and weight characteristics of high-temperature pyrolysis of solid household waste (SHW) are calculated. Material balance equations are formulated. Special cases, which depend on SHW components, burning modes & gas generation process are considered.

Поступила в редакцію 25.03.2008