

**ЫСЫК-КУЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. К.ТЫНЫСТАНОВА**

*На правах рукописи*

УДК 536.7:662.769

**БАЛАН РЕНАТА КУЛУКЕЕВНА**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
ОГНЕВОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ**

**Специальность 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая  
теплотехника**

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**Научный руководитель:**

доктор физико-математических наук,  
профессор **Энгельшт В.С.**

**Каракол – 2010**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ .....	6
ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМА УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ .....	11
1.1. Классификация отходов .....	11
1.2. Разбраковка .....	14
1.3. Захоронение отходов .....	16
1.4. Биологическое разложение .....	19
1.5. Сжигание твердых бытовых отходов .....	20
1.6. Газификация твердых бытовых отходов .....	21
1.7. Переработка твердых бытовых отходов в огневом шлаке .....	24
1.8. Применение плазмы .....	27
1.9. Перспективы переработки твердых отходов. Постановка задачи .....	28
ГЛАВА 2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЖИГАНИЯ И ГАЗИФИКАЦИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ .....	32
2.1. Термодинамическая модель твердых бытовых отходов .....	32
2.2. Энтальпийный фактор огневой переработки твердых бытовых отходов .....	43
2.3. Влияние температуры на газификацию твердых бытовых отходов .....	54
2.4. Термодинамический анализ газификации и сжигания твердых бытовых отходов в атмосфере кислорода .....	62
ГЛАВА 3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГАЗИФИКАЦИИ И СЖИГАНИЯ ГРАФИТА .....	74
3.1. Баланс энергии при паровой газификации графита .....	74
3.2. Химическая термодинамика парокислородной газификации графита .....	84
ГЛАВА 4 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЖИГАНИЯ КРЕМНИЯ .....	104
4.1. Баланс энергии при сжигании забалластированного топлива .....	104
4.2. Термодинамический анализ взаимодействия кремния с водой и оксидом кальция .....	113
4.3. Экзотермический эффект при взаимодействии азота с кремнием .....	120
4.4. Термодинамический анализ сжигания кремния .....	133
ВЫВОДЫ. ....	141
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	142

## ВВЕДЕНИЕ

Жизнедеятельность человека и животных, любая технологическая деятельность неизбежно приводят к образованию различных видов отходов, оказывающих то или иное воздействие на окружающую среду.

Многие виды отходов представляют повышенную опасность для окружающей среды, городского и сельского населения из-за высокой токсичности. Даже их складирование или захоронение без соблюдения соответствующих предупредительных мер безопасности может привести к серьезным последствиям для природы и людей, экологическому ущербу. Особенно это относится к радиоактивным, взрывоопасным отходам, легколетучим отравляющим веществам.

В то же время некоторые отходы по своему химическому составу и физическому состоянию являются безвредными, их можно закапывать, затоплять в морях и океанах.

Экологическое благополучие территории во многом зависит от эффективности системы управления отходами. Основными задачами такой системы являются снижение количества образующихся отходов, их максимальное вовлечение в хозяйственный оборот и предотвращение негативного воздействия на окружающую среду. При этом повышенный интерес к использованию вторичного сырья в мире определяется не только ужесточающимся экологическим законодательством, но и экономическими соображениями [1,2,3].

При анализе проблем, связанные с отходами в Центрально - Азиатском регионе следует учитывать следующие специфические основные особенности, влияющие на трансграничные аспекты:

- значительная часть территории региона представляет собой высокогорную экологическую систему, особо уязвимую к природному и антропогенному воздействию;

- территория региона в значительной степени подвержена воздействию стихийных бедствий, таких как землетрясения, оползни, сели, паводки, прорывоопасные озера, камнепады, обвалы, подтопления, снежные лавины;

- кроме обычных проблем использования и образования отходов, в регионе существует проблема отходов, доставшихся по «наследству» от советской горнодобывающей и горноперерабатывающей промышленности.

В регионе сосредоточено большое количество хранилищ отходов переработки полиметаллических и радиоактивных руд. Существует постоянная угроза возможных экологических катастроф вследствие разрушения хранилищ, расположенных в районах с высокой сейсмичностью и активностью оползневых процессов. Размеры возможных экологических катастроф огромны, с охватом территорий Кыргызстана, Узбекистана, Таджикистана и бассейна Аральского моря.

Проведенный анализ состояния выявил следующие основные проблемы:

- в регионе отсутствуют мусороперерабатывающие заводы, что особенно актуально для республик, не имеющих резерва свободных территорий для размещения новых полигонов твердых отходов и расширения существующих;

- имеющиеся хранилища бытовых отходов (точнее будет их называть свалками) редко отвечают санитарным требованиям. На большинстве хранилищ не организована мойка транспортных средств после разгрузки. Не проводится ежедневная засыпка и уничтожение отходов, борьба с возгоранием хранилищ;

- особую тревогу вызывает отсутствие централизованных полигонов для захоронения токсичных промышленных отходов;

- практически не внедряются малоотходные и безотходные технологии по утилизации и повторному использованию отходов;

- не проводятся мероприятия по устранению потенциальной опасности хранилищ радиоактивных отходов и отходов металлургической промышленности, накопленные ранее.

На территории республик находится более 130 объектов с отходами горнодобывающих отраслей, которые содержат радионуклиды, вредные для здоровья соли тяжелых металлов (кадмий, свинец, цинк), а также токсичные вещества, используемые в качестве реагентов при переработке и обогащении руд. К числу последних относятся цианиды, кислоты, силикаты, нитраты, сульфаты и т.п. Занимая значительные площади, эти хранилища оказывают отрицательное влияние на окружающую среду даже после консервации, во многих случаях не проведенной или проведенной не в соответствии с современными требованиями.

Низкая эффективность системы управления отходами в значительной степени связана с недостатками информационного обеспечения процесса принятия решений. Система мониторинга должна обеспечивать получение точных данных о количестве и составе образующихся отходов, имеющихся в регионе установках по их утилизации, обеспечивать эффективное планирование на основе ключевых показателей деятельности [4,5,6].

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа относится к проблемам переработки твердых бытовых отходов (ТБО) с целью их утилизации.

### Актуальность темы

Проблема полного уничтожения или частичной утилизации ТБО актуальна, прежде всего, с точки зрения отрицательного воздействия на окружающую среду. Сложность непосредственной утилизации ТБО обусловлена, с одной стороны, их исключительной многокомпонентностью, с другой — повышенными санитарными требованиями к процессу их переработки.

Для решения этой проблемы проводятся многочисленные теоретические и экспериментальные исследования, на основе которых разработаны различные методы и технологии (термические, химические, биологические и др.), ряд которых реализован на практике.

Научно-исследовательские работы в данном направлении проводятся в Институте физико-технических проблем и материаловедения НАН КР (Жеенбаев Ж.Ж., Татыбеков А. и др.), Государственном научном центре РФ институте ГИНЦВЕТМЕТ (Гречко А.В., Денисов В.Ф., Калнин Е.И. и др.), Исследовательском центре им. М.В. Келдыша (Коротеев А.С., Альков Н.Г. и др.) и в других научных учреждениях.

Одним из перспективных является огневой способ переработки ТБО, он отличается высокой температурой, большой скоростью химических реакций. К числу недостатков этого способа относится выделение в атмосферу вредных веществ.

В данной работе приводятся результаты термодинамического анализа сжигания и газификации ТБО. Основную долю ТБО составляют углеводородные соединения. В работе проведен термодинамический анализ паровой и парокислородной газификации графита. Вычисляются адиабатическая температура, состав продуктов сгорания, энтальпия

системы, теплоты химических реакций и др. термодинамические параметры.

Огненный шлак является перспективной средой для переработки твердых бытовых отходов. Его можно получить, например, при сжигании кремния в кислороде с экзотермическими присадками, проведен термодинамический анализ сжигания кремния.

Термодинамический анализ позволяет ответить на ряд вопросов, представляющих интерес для оптимизации сжигания и газификации ТБО, чем и определяется актуальность данной работы.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Ысык-Кульского государственного университета им.К.Тыныстанова.

### **Цель работы**

Термодинамическое исследование процессов огневой переработки: твердых бытовых отходов, графита, как основного компонента ТБО, а также технического кремния в качестве альтернативного топлива.

### **Задачи исследования**

1. Разработать термодинамическую модель твердых бытовых отходов.
2. Термодинамический анализ сжигания и газификации ТБО.
3. Термодинамический анализ паровой и парокислородной газификации и сжигания графита.
4. Термодинамический анализ сжигания кремния

### **Метод исследования**

Термодинамический анализ процессов переработки ТБО, графита и кремния проводился с использованием программного комплекса ТЕРРА, разработанного МГТУ им. Н.Баумана (Б.Г.Трусов). В основу его алгоритма положен термодинамический метод определения характеристик

равновесия произвольных гетерогенных систем, основанный на принципе максимума энтропии (разработанный Г.Б.Синяревым, Н.А.Ватолиным, Л.С.Полаком). Этот метод позволяет описать состояния с помощью фундаментальных законов термодинамики, независимо от условий и способов достижения равновесия. Данная программная система успешно апробирована при исследовании различных высоко температурных процессов.

### **Научная новизна**

1. Разработана термодинамическая модель ТБО. Модель основана на группировке компонентов ТБО и использовании универсальной программы термодинамических расчетов ТЕРРА.
2. Проведен термодинамический анализ сжигания типичного состава ТБО г. Бишкек. Получены равновесные концентрации при адиабатической температуре.
3. Выявлены зависимость температуры и коэффициент избытка окислителя от затрат энергии на газификацию ТБО. Получены продукты реакции газификации.
4. Проведен термодинамический анализ паровой и парокислородной газификации графита.
5. Проведен термодинамический анализ сжигания кремния в кислороде, азоте, воздухе. Определены адиабатическая температура, состав продуктов реакции и доля прореагировавшего кремния.

### **Практическая значимость**

1. Разработанная методика термодинамического моделирования ТБО позволяет получать предварительную информацию об ожидаемых: уровне температуре процесса, газовых выбросах (в т.ч. токсичных), продуктах

реакции, что позволит оптимизировать процессы газификации и сжигания ТБО.

2. Практическую значимость имеет тот результат, что затраты на эндотермическую реакцию при наработке горючих газов не являются безвозвратными, они переходят в теплотворную способность горючих газов. КПД процесса газификации ТБО остается достаточно высоким при  $T=500 \text{ K} \div 4000 \text{ K}$ .

3. Показано, что наиболее экономичный способ получения огненного шлака – сжигание кремния в кислороде при  $\alpha=1$  с экзотермическими присадками. Одна из таких присадок - смесь диоксида кремния и оксида кальция, которые в конденсированном состоянии вступают в экзотермическую реакцию с выделением тепла

**Достоверность основных положений** и выводов обусловлена применением современных апробированных методов термодинамического анализа, и подтверждается внутренней логикой результатов и согласием с известными теоретическими и экспериментальными данными.

#### **Положения выносимые на защиту**

1. Методика создания термодинамической модели ТБО
2. Результаты термодинамического анализа сжигания и газификации ТБО.
3. Результаты термодинамического анализа сжигания и газификации графита.
4. Результаты термодинамического анализа сжигания кремния.

#### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Республиканской научной конференции посвященной Всемирному году физики и 80-летию профессора Л.В. Тузова (Бишкек, 2005), на

Международном семинаре «Проблемы моделирования и развития технологии получения керамики» (Бишкек, 2005), на научных семинарах в Ысык-Кульском государственном университете им. К.Тыныстанова, в Кыргызском государственном национальном университете им. Ж.Баласагына, в Институте физико-технических проблем и материаловедения НАН КР.

### **Публикации**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 11 печатных работах.

### **Личный вклад соискателя**

Все основные научные результаты получены автором лично. Автором проведен анализ известных работ по данной проблеме, определены исходные данные, проведены расчеты, обработаны и проанализированы полученные результаты, сформулированы выводы.

Совместно с А.Татыбековым обсуждались результаты по модели и термодинамическому анализу ТБО.

Инженер программист Н.Антонова участвовала при термодинамических расчетах.

Научный руководитель, доктор физико-математических наук, профессор В.С. Энгельшт поставил задачи исследований, определил метод реализации и принимал участие в обсуждении результатов.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 150 страниц текста, 36 таблиц и 26 рисунков. Список цитируемой литературы включает 81 наименование.

## ГЛАВА 1

# ПРОБЛЕМА УТИЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

### 1.1. Классификация отходов

*Отходы* - это остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, иных изделий или продуктов, которые, не являясь конечной целью производственного процесса, образовались при получении готовой продукции, или же полностью или частично утратили свои потребительские свойства. [4,5]

В процессе производства и потребления образуется большое количество отходов, которые при соответствующей обработке могут быть вновь использованы как сырье для производства промышленной продукции.

Отходы возникают как в результате производственной деятельности, так и при потреблении. В соответствии с этим они подразделяются на отходы производства и отходы потребления.

В процессе производства образуются сточные воды и их осадки, дымовые газы, тепловые выбросы и т.п.[6]

*Отходами производства* следует считать остатки сырья, материалов или полуфабрикатов, образовавшиеся при изготовлении продукции и полностью или частично утратившие свои потребительские свойства, а также продукты физико-химической или механической переработки сырья, получение которых не являлось целью производственного процесса и которые в дальнейшем могут быть использованы в народном хозяйстве как готовая продукция после соответствующей обработки или в качестве сырья для переработки.

*Отходами потребления* считаются различного рода изделия, комплектующие детали и материалы, которые по тем или иным причинам не пригодны для дальнейшего использования. Эти отходы можно разделить на отходы промышленного и бытового потребления. К первым относятся, например, металлолом, вышедшее из строя оборудование,

изделия технического назначения из резины, пластмасс, стекла и др. Бытовыми отходами (БО) являются пищевые отходы, изношенные изделия бытового назначения (одежда, обувь и пр.), различного рода использованные изделия (упаковки, стеклянная и другие виды тары), бытовые сточные воды и др. [7,8].

Классификация отходов возможна по разным показателям, но самым главным из них является степень опасности для человеческого здоровья. Вредными отходами, например, считаются инфекционные, токсичные и радиоактивные. Их сбор и ликвидация регламентируются специальными санитарными правилами. [9]

Согласно стандарту "Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности", все промышленные отходы (ПО) делятся на четыре класса опасности [9]:

Класс	Характеристика вещества (отходов)
Первый.....	чрезвычайно опасные
Второй.....	высоко опасные
Третий.....	умеренно опасные
Четвертый.....	малоопасные

Для примера можно привести класс опасности некоторых химических веществ, определяемый расчетным методом:

- наличие в отходах ртути, сулемы, хромовокислого калия, треххлористой сурьмы, оксида мышьяка и других высокотоксичных веществ позволяет отнести их к первому классу опасности;

- наличие в отходах хлористой меди, хлористого никеля, трехокисной сурьмы, азотнокислого свинца и других, менее токсичных веществ дает основание отнести эти отходы ко второму классу опасности;

- наличие в отходах сернокислой меди, щавелевокислой меди, хлористого никеля, оксида свинца, четыреххлористого углерода и других веществ позволяет отнести их к третьему классу опасности;

- наличие в отходах сернокислого марганца, фосфатов, сернокислого цинка, хлористого цинка дает основание отнести их к четвертому классу опасности.

Приведенная далее схема классифицирует отходы по сфере их использования (рис. 1.1). Отходы могут быть использованы до или после

обработки. На используемость влияет не только их качество, но и количество в данном месте, а также местные условия [8,9].

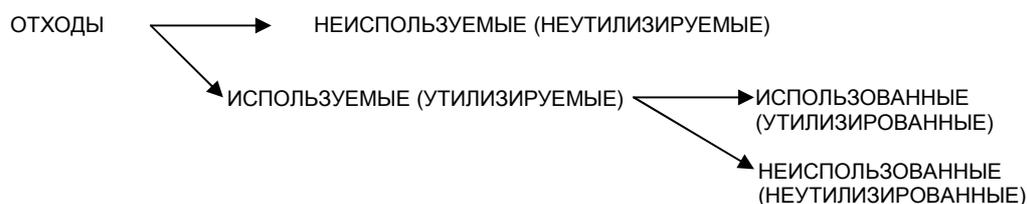


Рис.1.1. Классификация отходов по утилизации.

Утилизируемые отходы перерабатываются на месте их образования или на других предприятиях, имеющих соответствующую технологию. Некоторые не утилизируемые отходы в силу потери потребительских свойств в настоящее время не могут найти применения в современном производстве. Эти отходы захораниваются, если они не представляют опасности для окружающей среды.

В случае опасности с санитарно-гигиенической точки зрения отходы могут захораниваться только после предварительного обезвреживания [10,11,12].

*Твердые бытовые отходы* образуются в результате бытовой деятельности людей и состоят из пищевых отходов, использованной тары и упаковки, изношенной одежды и других вышедших из употребления текстильных изделий, отслуживших свой срок бытовых приборов, мебели, электро- и радиотехнических устройств.

По данным мэрии г. Бишкек, усредненный за 1998 год состав ТБО приведен в табл. 1.1

Табл. 1.1

ТБО	Бумага	Пищевые отходы	Дерево	Текстиль	Кости	Пластик	Металл	Стекло	Зола	Камни	Прочие*	Сумма
% вес	16,3	19,9	11,4	5,6	2,6	5,7	2	2	10,7	12,1	11,7	100

\* Половина «прочих» ТБО - горючие.

Масштабы образования ТБО характеризуются величиной около 200-500 кг в расчете на одного человека в год. [1,4,8]

## 1.2. Разбраковка

Проблематичность промышленной переработки ТБО состоит, прежде всего, в том, что этот вид отходов имеет сложный морфологический состав. Пока нет рациональной технологии переработки столь разных по своему составу материалов, содержащихся в ТБО, в одном технологическом процессе, а разделение смеси различных компонентов на составляющие на полигонах и свалках практически невозможно.

60-80% морфологического состава ТБО представляют собой потенциальное сырье для использования в промышленности (35-45%) или компостирования (25-35%). Однако сортировка предварительно смешанных и перевезенных в едином мусоровозе ТБО, позволяет извлечь из их состава не более 11-15% вторичных ресурсов. При этом оказывается практически невозможным использовать биоразлагаемые (органические) отходы [12].

Наиболее рациональным решением проблемы твердых бытовых отходов могла бы быть организация селективного сбора или хотя бы грубая предварительная сортировка перед их сжиганием или компостированием. Еще лучшей была бы технология комплексной переработки ТБО, предполагающая, в том числе, предварительную сортировку отходов с последующим сжиганием горючей фракции и утилизацией выделяемой при этом теплоты, компостированием, по возможности, органической фракции и переработкой остальных отходов, включая отходы сжигания. Следует отметить, что масштабы использования технологии комплексной переработки ТБО в мире пока незначительны [13].

Значительное развитие в мире получила технология селективного сбора компонентов ТБО: стекла, макулатуры, полимерных и металлических бутылок и банок, пищевых отходов.

В большинстве европейских стран предварительную сортировку твердых бытовых отходов (ТБО) проводит население. Для отдельного

сбора пластмассовых отходов, стеклотары, пищевых отходов и так далее устанавливаются контейнеры, населению выдают специальные мешки, ящики. Вывоз отходов осуществляется предприятиями коммунального хозяйства или перерабатывающими предприятиями[14,15].

**Гидросепарация.** Особенностью указанного способа является использование для сортировки и переработки ТБО оборудования, выпускаемого для бумажной промышленности [16,17,18]. Система гидросепарации ТБО была разработана фирмой «Блэк Клаусон» (США). Пластинчатым питателем отходы подавали из приемного бункера в заполненный водой смесительный резервуар «гидропульпатор», где они интенсивно перемешивались мешалками и частично измельчались.

Пульпа (шлам) шла в сепаратор, где от нее отделялись крупный металлолом и балласт, а далее - в циклон, в котором отделялись стекло, песок и мелкие фракции металла. В следующем циклоне отделялись текстиль, бумага и другие волокнистые фракции. Затем их обезвоживали и укладывали в кипы. После этих операций из пульпы отделялся осадок, пригодный для компостирования. Очищенную воду возвращали в гидропульпатор. Полный цикл переработки длился 90 мин.

При такой технологии не было необходимости в последующей очистке компоста от балластных фракций. На опытном заводе фирмы из ТБО извлекалось 13 % бумажной массы, 4 % стекла, 9 % черных и 0,3 % цветных металлов.

Учитывая трудности сбыта бумажной массы, фирма впоследствии предпочла использовать волокнистые фракции после обезвоживания для производства гранулированного топлива.

### 1.3. Захоронение отходов

Защита почвы, лесных угодий, поверхностных и грунтовых вод от загрязнения их твердыми и жидкими отходами проводится путем сбора и складирования промышленных и бытовых отходов на свалках и полигонах. Складирование отходов на полигонах является наиболее простым, дешевым и часто применяемым методом их обезвреживания.

Переработку промышленных отходов производят на специальных полигонах, создаваемых в соответствии с требованиями СНиП 2.01 28—85 и предназначенных для централизованного сбора, обезвреживания и захоронения токсичных отходов промышленных предприятий, НИИ и учреждений [19,20,21].

В верхнем слое отходов на глубине до 3 м обезвреживание завершается через пятнадцать - двадцать пять лет. В более глубоких слоях этот процесс протекает еще медленнее - 50 и даже 100 лет. Некоторые составляющие мусора разлагаются еще дольше или вообще не поддаются разрушению (по крайней мере в обозримом будущем), даже если находятся на поверхности земли.

Отходы складировать на грунт с соблюдением условий, обеспечивающих защиту от загрязнения атмосферы, почвы, поверхностных и грунтовых вод, препятствующих распространению болезнетворных микроорганизмов. На полигонах производится уплотнение ТБО, позволяющее увеличить нагрузку отходов на единицу площади, обеспечивая тем самым экономное использование земельных участков. После закрытия полигонов поверхность земли рекультивируется для последующего использования земельного участка. Все работы на полигонах по складированию, уплотнению, изоляции ТБО и последующей рекультивации участка полностью механизированы.

*Метод поверхностной засыпки.* Твердые отходы укладывают на поверхности земли, уплотняют и в конце каждого рабочего дня покрывают

слоем уплотненной земли (рис. 1.2). Применение метода поверхностной засыпки не зависит от топографических особенностей местности: равнинная или холмистая местность, каньоны, каменистые впадины и другие низины — все эти типы рельефа пригодны для использования.

*Метод траншейной земляной засыпки* применяют главным образом в районах с горизонтальной или слегка наклонной поверхностью почвы, когда водоносный горизонт расположен вблизи поверхности земли. По этому методу прокладывают траншеи, помещают туда твердые отходы, затем засыпают их землей, взятой из траншеи, и уплотняют.

Другой прием заключается в прокладывании траншей небольшими частями, что необходимо для обработки твердых отходов, поступающих в течение 1—3 суток (рис. 1.3). В конце дня с помощью бульдозера или какого-нибудь другого устройства траншею удлиняют, а вынутую землю используют в качестве материала для засыпки.

Третий прием — выкапывание траншеи параллельно уже существующей и использование вынутой из вновь прокладываемой траншеи земли в качестве материала засыпки. При таком способе новую траншею выкапывают к концу дня, отходы закладывают с помощью машин.

Достоинство траншейного метода состоит в том, что материал засыпки легко добывается в результате выкапывания траншей. Глубина траншей зависит от глубины залегания грунтовых вод или от характера почвы. По ширине траншея должна быть по крайней мере вдвое больше, чем уплотняющий механизм, чтобы его колеса или гусеницы могли утрамбовать весь материал: засыпки на поверхности рабочей зоны. Максимальная ширина траншеи не регламентируется; на практике сооружались траншеи шириной до 7,5—15 м.

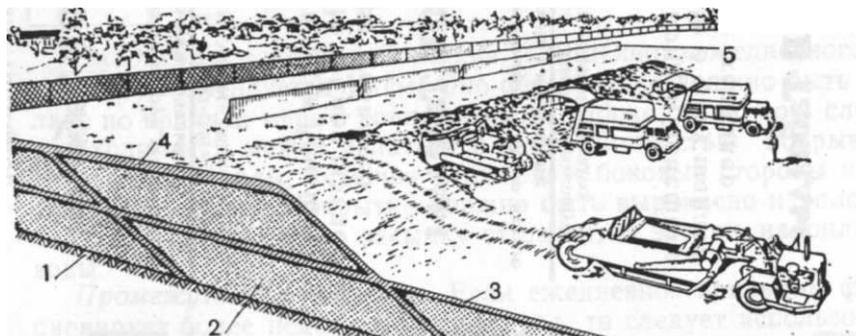


Рис.1.2 Метод поверхностной засыпки: 1 – первоначальный уровень почвы, 2 – уплотненные твердые отходы, 3 – ежедневное земляное покрытие (15 см), окончательное земляное покрытие (60 см), 5 – переносное ограждение для улавливания разлетающихся обрывков бумаги

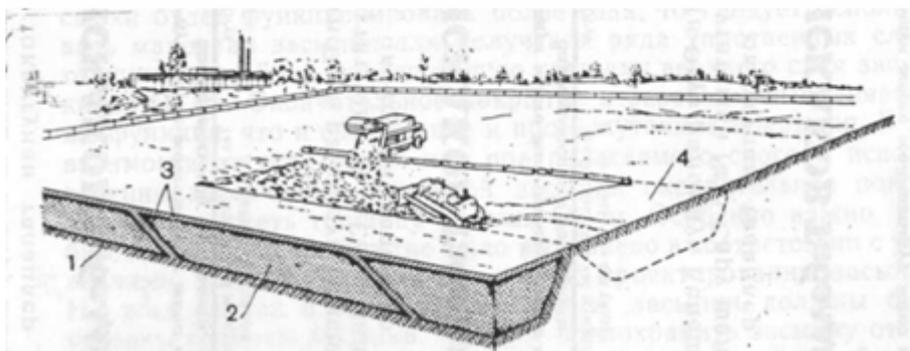


Рис.1.3 Метод траншейной засыпки: 1 – первоначальный уровень почвы, 2 – уплотненные твердые отходы, 3 – ежедневное земляное покрытие (15 см), 4 – земля для засыпки полученная при прокладывании траншеи.

**Высота секции.** Уплотненные отходы, засыпанные сплошным слоем уплотненной земли, составляют секцию (рис.1.4). Таким образом, санитарная земляная засыпка представляет собой ряд граничащих друг с другом секций. Те из них, которые примыкают друг к другу на одном уровне, образуют «слой». Законченная санитарная земляная засыпка имеет один или более слоев.

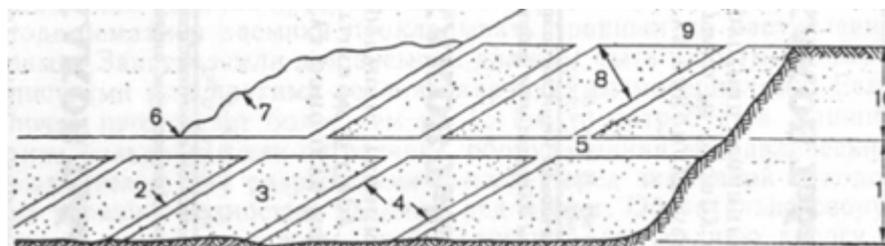


Рис. 1.4. Разрез санитарной земляной засыпки: 1 – первоначальный уровень почвы, 2 – наклон, 3 – секция, 4 – ежедневное земляное покрытие, 5 – промежуточное покрытие, 6 – основание рабочей зоны, 7 – рабочая поверхность, 8 – толщина секции, 9 – окончательное покрытие отходов, 10 – высота секции, 11 – высота слоя

#### 1.4. Биологическое разложение

Одним из методов обезвреживания бытового мусора является *биологическая переработка* с получением компоста и биотоплива. Процесс обезвреживания и переработки осуществляется за счет самовозгорания мусора, и поэтому называется биотермическим. Этот процесс происходит в результате роста и развития разнообразных, в основном теплолюбивых микроорганизмов в аэробных условиях (т.е. при достаточном доступе воздуха). Компосты из отходов применяются в пригородном овощеводстве, сельском хозяйстве, при озеленении городов и т. д. Компостирование также способствует организации естественного круговорота веществ в природе.

Совершенно надежным методом обезвреживания, не допускающего вредных выбросов и отходов и не оказывающего вредного последствия, является переработка мусора в компост. [17,18]

Метод механизированного биотермического компостирования мировой практике начали применять в двадцатые годы, когда была доказана возможность обезвреживания ТБО за 20...30 сут в аэробных условиях. Выделяющееся под влиянием жизнедеятельности термофильных микроорганизмов тепло приводит к «саморазогреву» компостируемого материала в штабеле. При этом наружные слои компостируемого материала разогреваются меньше, чем внутренние, и служат теплоизоляцией для внутренних саморазогревающихся слоев отходов. Поэтому для надежного обезвреживания всей массы материала в штабеле его «перелопачивают», в результате чего наружные слои оказываются внутри штабеля, а внутренние — снаружи. Кроме того «перелопачивание» способствует лучшей аэрации всей массы компостируемого материала.

Предпринимаются разработки концепций получения синтетического газообразного и жидкого топлива для автотранспорта из продуктов компостирования, выделенных на мусороперерабатывающих заводах. Например, предполагается реализовать получаемый компост в качестве полуфабриката для дальнейшей его переработки в газ.

### 1.5. Сжигание твердых бытовых отходов

Сжигание отходов является гигиеническим средством уменьшения их объема и веса, что снижает потенциальную опасность загрязнения. Но не все отходы можно сжигать. Остатки образующиеся в процессе сжигания, должны быть захоронены в специально предназначенных для этого местах. [22,23,24,25]

Идея получения электроэнергии, обеспечения горячей водой или паром, как побочного продукта сжигания, имеет двойное преимущество: заменяется энергия образующаяся из топлива, и улучшается экономика сжигания отходов, требующая значительных капитальных вложений [26,27,28,29].

Несмотря на разнородность состава твердых бытовых отходов, их можно рассматривать как низкосортное топливо (тонна отходов дает при сжигании 1000—1200Гкал тепла)[30,31,32]. Термическая переработка ТБО не только их обезвреживает [33,34], но и позволяет получать тепловую и электрическую энергию, а также извлекать имеющийся в них черный металлолом.

Слоевое сжигание ТБО в котлоагрегатах. При данном способе обезвреживания сжигаются все поступающие на завод отходы без какой-либо предварительной подготовки или обработки. Метод слоевого сжигания исходных отходов наиболее распространен и изучен. Однако при сжигании выделяется большое количество загрязняющих веществ [35,36], поэтому все современные мусоросжигательные заводы оборудованы высокоэффективными устройствами для улавливания твердых и газообразных загрязняющих веществ, стоимость их достигает 30% кап. затрат на строительство МСЗ.

Сжигание ТБО требует высокой степени очистки отходящих газов, поскольку в них могут присутствовать опасные продукты разложения хлор- и фторсодержащих полимерных и иных материалов, продукты окисления цветных металлов, диоксины и т.д.

### 1.6. Газификация твердых бытовых отходов

Газификация предназначена для переработки твердых, жидких и пастообразных отходов с получением горючего газа, смолы и шлака. Газификацию осуществляют на воздушном, паровоздушном и парокислородном дутье в механизированных шахтных газогенераторах с вращающимися колосниковыми решетками и твердым шлакоудалением; в газогенераторах с псевдоожиженным слоем; в шахтных газогенераторах с фурменной подачей дутья и жидким шлакоудалением (горновой метод) [21,41,42,43,44].

Переработка отходов газификацией имеет следующие преимущества по сравнению с методом сжигания: получаемые горючие газы могут быть использованы в качестве энергетического и технологического топлива, в то время как при сжигании практически возможно только энергетическое использование теплоты отходов (получение водяного пара или горячей воды); получаемая смола может быть использована как жидкое топливо и как химическое сырье; сокращаются выбросы золы и сернистых соединений в атмосферу.

При газификации на воздушном и паровоздушном дутье получают генераторный газ с низкой теплотой сгорания - 3,5-6 МДж/м<sup>3</sup>. Такой газ непригоден для транспортировки и может быть использован на месте производства в низкотемпературных огнетехнических установках. При парокислородной газификации получают генераторный газ с повышенной теплотой сгорания - до 16 МДж/м<sup>3</sup>. Его можно транспортировать потребителям, расположенным на значительных расстояниях от газогенераторной станции. Парокислородный генераторный газ имеет высокую адиабатическую температуру горения, поэтому может быть использован для отопления высокотемпературных печей. Он является также ценным химическим сырьем (содержание Н<sup>2</sup> и СО доходит до 70 %).

Газификацию отходов подразделяют на прямую и обращенную-соответственно с противоточным и прямоточным движением отходов и дутья.

Процесс прямой газификации связан с образованием значительного количества смолопродуктов. Для их выделения применяют сложную и дорогостоящую технологию очистки, в процессе которой появляются загрязненные различными соединениями сточные воды, подлежащие очистке или термическому обезвреживанию. Все это усложняет и удорожает газификацию, а при получении низкокачественной смолы прямая газификация становится нерентабельной.

Для получения бессмольного генераторного газа применяют обращенный процесс газификации. В этом случае пары смолы проходят через высокотемпературную кислородную зону газогенератора, а затем через восстановительную зону, где подвергаются термическому разложению и частичному окислению. При этом увеличиваются выход горючего газа и его теплота сгорания, отпадает необходимость в очистке газа от смолы. Обращенный метод газификации позволяет без увеличения уноса интенсифицировать процесс путем форсирования дутья, однако условия сушки и разложения отходов неблагоприятны. Тепло в зоны передается в основном теплопроводностью и частично излучением, поэтому для газификации по обращенной схеме пригодны отходы с повышенной теплопроводностью, предварительно подсушенные.

При повышенном содержании серы в отходе газификация позволяет перевести серу в газовую фазу в основном в виде сероводорода, от которого генераторный газ можно очистить, предотвратив выброс сернистых соединений в атмосферу. Газификация содержащих серу отходов в псевдоожиженном слое извести позволяет уловить до 90% серы.

Газификация отходов, содержащих легкоплавкую золу, в газогенераторах с твердым шлакоудалением вызывает серьезные затруднения при эксплуатации последних (нарушение газопроницаемости

слоя, образование прогаров и т. п.)[41]. При шлаковании снижается производительность газогенератора, ухудшается качество газа; для налаживания нормального режима работы требуются значительные затраты тяжелого ручного труда. Отходы, содержащие легкоплавкую золу, целесообразно газифицировать в газогенераторах с жидким шлакоудалением, работающих при повышенных температурах. Для проведения такого процесса к отходам добавляют уголь, воздух подогревают до  $T=1300\text{ K}$ , воздушное дутье обогащают кислородом; все это существенно усложняет и удорожает процесс газификации.

При жидком шлакоудалении шлак абсолютно стерилен и после гранулирования может быть использован для строительства дорог и для других целей. Однако наблюдается повышенный вынос с генераторным газом тяжелых металлов, загрязняющих атмосферный воздух или воду. При твердом шлакоудалении тяжелые металлы фиксируются в шлаке.

Процесс газификации пригоден для переработки ограниченного числа отходов, причем только дробленых, сыпучих, газопроницаемых. Пастообразные, крупногабаритные твердые отходы, плавящиеся при низких температурах (банки, бидоны с засохшими красками и другими продуктами и т. п.) и подобные отходы трудно перерабатывать методом газификации.

За рубежом процесс газификации производственных отходов находится в стадии освоения опытно-промышленных и промышленных установок и пока не получил широкого распространения.

### **1.7. Переработка твердых бытовых отходов в огневом шлаке**

Огненный шлак является перспективной средой для переработки твердых бытовых отходов. Возможна утилизация особо опасных твердых, жидких и газовых отходов, в т.ч. медицинских, биологических, радиоактивных.

**Термическая переработка ТБО в доменном шлаке.** Утилизация ТБО достигается тем, что сжигание и расплавление отходов производят в среде огненно-жидкого доменного шлака [42,43,44].

Способ реализуется следующим образом.

В предварительно нагретый шлаковозный ковш загружают твердые неорганические остатки бытовых отходов и выдерживают их в течение 50-60 мин при 300-400°С.

Подготовленный таким образом шлаковозный ковш подают к выпуску доменного шлака из плавильного агрегата и заливают его огненно-жидким шлаком с температурой 1500-1550° С .

Под действием падающей струи шлака производится перемешивание и расплавление отходов за счет использования физического тепла шлака. Полученный шлак направляет для изготовления шлаковой продукции – например минеральной ваты.

Реализация предлагаемого способа позволяет сократить энергозатраты на переработку твердых неорганических остатков бытовых отходов, интенсифицировать процесс переработки, исключить строительство специализированных мусоросжигающих установок и получить дополнительно шлаковую продукцию, идущую в различные отрасли народного хозяйства.

**Переработка ТБО в барботируемом расплаве шлака.** Институтом Гинцветмет совместно с кафедрой металлургии тяжелых цветных металлов Московского института стали и сплавов и Академией коммунального хозяйства им. К.Д. Памфилова разработана технология переработки ТБО в барботируемом расплаве шлака, которая лишена основных недостатков,

присущих сжиганию на колосниковых решетках [43,44,45,46]. Новая технология прошла крупномасштабные (полупромышленные) испытания на специально переоборудованной для этих отходов печи Ванюкова (ПВ). Печь имеет производительность порядка 50 т/сут и служит для поиска технологий переработки как различного металлургического сырья, так и нетрадиционных для металлургии материалов.

При испытаниях мусор непосредственно от жилых домов поставлялся в цех и без особой подготовки (сортировки, сушки и пр.) грузился в ПВ. Это особо важно подчеркнуть, поскольку в наших условиях (России и стран СНГ) вряд ли удастся в обозримом будущем организовать сортировку ТБО и другие подготовительные операции на уровне населения (жилых домов), как это делается в некоторых странах. В то же время это обстоятельство имеет весьма большое значение для некоторых других методов переработки. Так, для технологии сжигания ТБО в кипящем слое основным недостатком является более тщательная по сравнению со слоевыми топками подготовка отходов, так как организация гидроаэродинамически кипящего слоя в печи требует определенных качественных и количественных характеристик загружаемых материалов. Естественно, следует иметь в виду, что для этой подготовки отходов требуется специальное оборудование с соответствующими затратами, в том числе энергетическими.

К преимуществам новой технологии кроме названных относятся:

- повышенная температура процесса и, следовательно, гарантированное разложение сложных хлорорганических соединений до простых составляющих;

- отсутствие вторичных твердых отходов (перевод всех составляющих ТБО в жидкое состояние) и получение экологически чистых продуктов плавки — шлака (минеральной части, легкой фазы расплава) и металл о-содержащего продукта (тяжелой донной фазы). Шлак направляют в стройиндустрию для производства цемента, бетонов, шлаковаты,

изготовления стеновых панелей, фундаментных плит и пр., металлосодержащий продукт — на металлургические заводы для извлечения ценных металлов (меди, никеля и др.);

- сравнительно высокая удельная производительность и соответственно меньшие площади для перерабатывающего (плавильного) агрегата;

- малый вынос пыли и меньший объем отходящих газов (обогащение дутья кислородом), следовательно, облегчение процесса пылегазоулавливания и сокращение металлоемкости оборудования;

- утилизация вторичного тепла за счет котла-утилизатора на отходящих газах и испарительного охлаждения кессонированных элементов печи (получение пара энергетических параметров).

Полезнее использование продуктов плавки, возврат на плавку летучей золы (пыли) и шламов системы пылегазоочистки, использование в обороте стоков этой очистки (от трубы Вентури, мокрого электрофилтра) делают технологию практически безотходной.

Переработка ТБО в крупных промышленных агрегатах типа ПВ обеспечивается за счет собственной теплотворной способности  $q=6,8\div 7,2$  МДж/кг, т.е. без дополнительного ввода постороннего топлива (автогенность режима). При указанных температурах это достигается путем обогащения дутья кислородом.

В заключение следует отметить, что новая технология переработки ТБО в барботируемом расплаве шлака характеризуется высокой экологической эффективностью и безотходностью, а плавильная установка представляет собой эффективный энерготехнологический комплекс, который по своим показателям находится на уровне существующих мусоросжигающих установок.

## 1.8. Применение плазмы

Плазменный метод применяют для обезвреживания жидких и газообразных отходов двумя путями: плазмохимической ликвидацией особо опасных высокотоксичных отходов; плазмохимической переработкой отходов с целью получения товарных продуктов [41].

Особо токсичные, канцерогенные и другие опасные отходы, на которые установлены жесткие нормы ПДК в воздухе, воде и почве, могут подвергаться обезвреживанию в плазме [47,48,49,50]. При температурах выше 4000 °С за счет энергии электрической дуги в плазматроне молекулы кислорода и отходов расщепляются на атомы, радикалы, электроны и положительные ионы. При остывании в плазме протекают реакции с образованием простых соединений  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{P}_4\text{O}$  и др. Степень разложения полихлорбифенилов, метилбромида, фенилртуть-ацетата, хлор- и фосфорсодержащих пестицидов, полнаромати-ческих красителей достигает 99,9998%. Испытания, включающие деструкцию смесей ССЦ с метилэтилкетонем и водой и деструкцию трансформаторного масла, содержащего 13—18% полихлорированных бифенилов и столько же трихлорбензола, показали, что эффективность уничтожения хлорсодержащих компонентов превысила 99,99995%. Отходящие из плазмо-химического реактора газы перед выбросом в атмосферу необходимо очищать от кислот и ангидридов известными способами.

Высокая степень разложения указанных веществ может быть достигнута и при огневом обезвреживании отходов в окислительной среде. Высокие затраты энергии и сложность проблем, связанных с плазмохимической технологией, определяют ее применение для ликвидации только тех отходов, огневое обезвреживание которых не удовлетворяет экологическим требованиям. Более перспективно применение плазменного метода для переработки отходов в восстановительной среде с целью получения ценных товарных продуктов.

## 1.9. Перспективы переработки твердых отходов.

### Постановка задачи

В настоящее время в технологии переработки твердых отходов с целью их утилизации решается задача создания новых экологически надежных методов. Сжигание отходов является гигиеническим средством уменьшения их объема и веса, что снижает, в свою очередь потенциальную опасность загрязнения окружающей среды.

Для оптимизации способов огневой переработки ТБО необходимо провести термодинамический анализ ТБО. Реальные ТБО чрезвычайно сложны по составу, содержат десятки различных веществ. Включить их все в термодинамический анализ невозможно. Необходимо как-то сгруппировать компоненты ТБО, уменьшить их общее количество. Однако составленная так «проба» должна отражать основные черты реальных ТБО.

Нами развита модель термодинамического анализа огневой переработки твердых бытовых отходов. Модель основана на группировке компонентов ТБО и использовании универсальной программы термодинамических расчетов TERPA [51].

Важным параметром является адиабатическая температура сгорания ТБО, от которой зависит скорость протекания процессов и состав продуктов переработки, в том числе наличие в нем токсичных веществ. Для ускорения процесса переработки и гарантии отсутствия некоторых токсичных выбросов, таких как диоксины, принято поддерживать  $T_{ад}=2000$  К. При  $T_{ад} < 2000$  К необходим подвод энергии, это может быть некое топливо, или подогретый окислитель, например отходящими газами или плазмой [7,52].

Перспективными представляются методы, основанные на предварительной газификации ТБО с получением высококалорийного горючего газа. Газификация требует затрат энергии, которая может быть введена в систему за счет внешнего сжигания дополнительного топлива,

нагрева электрической дугой и т.п. Затраты на эндотермическую реакцию при наработке горючих газов не являются безвозвратными, они переходят в теплотворную способность горючих газов [53,54].

Огневое преобразование ТБО сопровождается окислением углеродных соединений многочисленными сопутствующими химическими реакциями присутствующих веществ. Чтобы раскрыть и проанализировать химические реакции газификации, упростим модель ТБО. Основную долю отходов составляют углеродные соединения и вода, поэтому были детально исследованы процессы паровой и парокислородной газификации графита [55,56,57].

Огненный шлак является перспективной средой для переработки твердых бытовых отходов, поскольку эта технология характеризуется высокой экологической эффективностью и безотходностью, отсутствием вторичных твердых отходов (перевод всех составляющих ТБО в жидкое состояние) и получение экологически чистых продуктов плавки — шлака (минеральной части, легкой фазы расплава) и металло-содержащего продукта (тяжелой донной фазы). Шлак направляют в стройиндустрию для производства цемента, бетонов, шлаковаты, изготовления стеновых панелей, фундаментных плит и пр., металлосодержащий продукт — на металлургические заводы для извлечения ценных металлов (меди, никеля и др.);

Возможна утилизация особо опасных твердых, жидких и газовых отходов, в т.ч. медицинских, биологических, радиоактивных. Нами предложен способ получения огненного шлака [58,59,60,61]. Его можно получить, например, при сжигании кремния в кислороде с экзотермическими присадками или при взаимодействии кремния с оксидом.

Термодинамический анализ ТБО необходим при разработке и оптимизации способов огневой переработки ТБО, получения

предварительной информации о температуре горения, газовых выбросах, продуктах реакции и т.д.

Расчет адиабатической температуры и продуктов сгорания проводится по универсальной программе ТЕРРА [8]. Программа ТЕРРА основана на принципе максимума энтропии, имеет обширную базу данных по термодинамическим свойствам веществ и позволяет получить полную информацию термодинамического анализа.

Адиабатическая температура при вычисленных компонентах равновесной системы находится на основе закона сохранения энергии

$$I_{np}(T_{ad})=I_{ucx}(T_0),$$

$$I_{ucx}(T_0)=\sum_j M_j \Delta_f H_j^0, \quad I_{np}(T_{ad})=\sum_i M_i \Delta_f H_i^0 + \sum_i M_i \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{pi}(T) dT.$$

Здесь  $I_{ucx}(T_0)$  – сумма энтальпий образования исходных компонентов  $\Delta_f H^0$  с учетом их мольной доли  $M$ ,  $I_{np}(T_{ad})$  – сумма энтальпий образования продуктов переработки и энтальпий их нагрева от начальной температуры  $T_0=298,15$  K до адиабатической  $T_{ad}$ ,  $C_p$  – удельная теплоемкость.

Формулировка задачи термодинамического моделирования требует назначить два условия равновесия изучаемой системы с окружающей средой. Для описания самой системы, как материального объекта, необходимо знать лишь содержание образующих ее химических элементов и энтальпий образования входящих в систему веществ.

В результате получаем следующую информацию – адиабатическую температуру, продукты реакции (в т.ч. горючие газы, токсичные выбросы, минеральную часть). Находим теплосодержание системы, энергозатраты на эндотермические реакции при газификации и т.д.

## Выводы по Главе 1.

1. Анализ состояния вопроса позволяет констатировать, что обезвреживание ТБО в мире превратилось в наиболее социально значимую и проблемную часть сферы обращения с отходами.
2. Захоронение на полигонах – основной метод обращения с ТБО во многих странах мира, что объясняется их конструктивной простотой и дешевизной. Однако с полигонами связано множество экологических и экономических проблем.
3. Альтернативные (активные) методы обезвреживания отходов (мусоросжигание, мусоропереработка) отличаются большой скоростью обработки отходов и малой площадью занимаемых земель, но, как и полигонам, им присущи экологические и экономические недостатки.
4. ТБО содержат до 60% углеводородного сырья, которое может послужить дополнительным источником тепла для городского хозяйства и компенсировать затраты на их переработку. Сжигание ТБО является гигиеническим средством уменьшения их объема и веса, что снижает, в свою очередь, потенциальную опасность загрязнения. К числу недостатков этого способа относится выделение в атмосферу вредных веществ, а также уничтожение ценных органических и других компонентов, содержащихся в составе бытового мусора.
5. Термодинамический анализ ТБО необходим при разработке и оптимизации способов огневой переработки ТБО.
6. Огненный шлак является перспективной средой для переработки твердых бытовых отходов, поскольку эта технология характеризуется высокой экологической эффективностью и безотходностью, отсутствием вторичных твердых отходов.

## ГЛАВА 2

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЖИГАНИЯ И ГАЗИФИКАЦИИ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

#### 2.1. Термодинамическая модель твердых бытовых отходов

*Развита модель термодинамического анализа огневой переработки твердых бытовых отходов [51]. Модель основана на группировке компонентов ТБО и использовании универсальной программы термодинамических расчетов TEPRA. Для входа в программу TEPRA теплотворная способность горючих компонентов ТБО пересчитана в стандартную энтальпию образования. По модели вычисляются состав продуктов переработки, адиабатическая температура, необходимая дополнительная энергия.*

Термодинамический анализ ТБО необходим при разработке и оптимизации способов огневой переработки ТБО. Важным параметром является адиабатическая температура сгорания ТБО, от которой зависит скорость протекания процессов и состав продуктов переработки, в том числе наличие в нем токсичных веществ. Используются два способа оценки адиабатической температуры ( $T_{ad}$  для изолированной системы).

Первый из них [41] основан на соотношении

$$Q_{np}(T_{ad}) = Q_{ucx}(T_0) + Q_{xp}, \quad (2.1)$$

$$Q_{ucx}(T_0) = \sum_i x_i C_{pi}(T_0 - 273), \quad Q_{np}(T_{ad}) = \sum_j x_j \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{pj}(T) dT,$$

$$Q_{xp} = \sum_s x_s q_s.$$

Здесь  $Q_{ucx}(T_0)$  - тепловая энергия исходных веществ при начальной температуре  $T_0$ ,  $Q_{np}(T_{ad})$  - тепловая энергия продуктов переработки при адиабатической температуре  $T_{ad}$ ,  $Q_{xp}$  - тепловой эффект химических превращений,  $x$  - мольные доли соответствующих компонентов,  $C_p$  - удельная теплоемкость,  $q$  - тепловой эффект химической реакции.

Затруднения при использовании формулы (2.1) связаны с необходимостью учитывать возможный недожог из-за диссоциации, а также побочные экзо- и эндотермические реакции.

Другой способ определения адиабатической температуры также основан на законе сохранения энергии, но записан в ином, чем (2.1), виде [62,63]

$$I_{np}(T_{ad})=I_{ucx}(T_0), \quad (2.2)$$

$$I_{ucx}(T_0)=\sum_i x_i \Delta_f H_i^0, \quad I_{np}(T_{ad})=\sum_j x_j \Delta_f H_j^0 + \sum_j x_j \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{Pj}(T) dT.$$

Здесь  $I_{ucx}(T_0)$  – сумма энтальпий образования исходных компонентов  $\Delta_f H^0$  с учетом их мольной доли  $x$ ,  $I_{np}(T_{ad})$  – сумма энтальпий образования продуктов переработки и энтальпий их нагрева. При таком подходе автоматически учитываются все возможные компоненты и реакции. Для сложных исходных веществ энтальпии образования чаще всего неизвестны, однако есть информация об их элементном составе и теплотворной способности (см. напр.[21]). Это позволяет по известной методике [62] найти для них энтальпии образования. Тогда можно войти в программу ТЕРРА [8] для вычисления состава продуктов переработки и адиабатической температуры. Программа ТЕРРА основана на принципе максимума энтропии, имеет обширную базу данных по термодинамическим свойствам веществ и позволяет получить полную информацию термодинамического анализа.

Программа отличается высоким быстродействием и простотой в использовании. Это открывает возможность при соответствующей предварительной подготовке исходных данных проводить анализ огневой переработки ТБО при вариации их состава, влажности и других параметров.

Распространенный метод расчета продуктов переработки [64] основан на использовании закона действующих масс. Соответствующий

алгоритм сложен, что обуславливает длительность процесса вычислений и иногда плохую сходимость решения. Кроме того, соответствующие алгоритм и программа требуют корректировки для каждого нового исходного состава, в чем нет необходимости при работе с программой TERRA. Авторы [64] при теоретическом исследовании огневой переработки гидрохлорида кокаина не имели в своем распоряжении энтальпию образования или теплотворную способность гидрохлорида кокаина, и поэтому не смогли найти адиабатическую температуру и ограничились косвенной оценкой необходимых энергозатрат.

**Модель.** Моделирование огневой переработки ТБО с использованием программы TERRA предполагает задание исходного состава и соответствующих энтальпий образования. Предлагаемая модель может быть ориентирована на ТБО любого состава, но для конкретности изложена здесь на примере ТБО г. Бишкек. По данным мэрии г. Бишкек, усредненный за 1998 год состав ТБО приведен в табл. 2.1.

Табл. 2.1

ТБО	Бумага	Пищевые отходы	Дерево	Текстиль	Кости	Пластик	Металл	Стекло	Зола	Камни	Прочие*	Сумма
% вес	16,3	19,9	11,4	5,6	2,6	5,7	2	2	10,7	12,1	11,7	100

\* Половина «прочих» ТБО - горючие.

Реальные ТБО чрезвычайно сложны по составу, содержат десятки различных веществ. Включить их все в термодинамический анализ невозможно. Необходимо как-то сгруппировать компоненты ТБО, уменьшить их общее количество. Однако составленная так «проба» должна отражать основные черты реальных ТБО. С другой стороны, в состав ТБО желательно включить вещества, не указанные в табл. 2.1, которые могут давать токсичные выбросы, чтобы попытаться найти пути устранения этих выбросов.

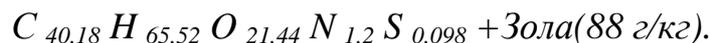
В табл. 2.2 приведен элементный состав горючих бытовых отходов, их теплотворная способность и влажность, найденные экспериментально в калориметрической бомбе [21].

Табл. 2.2

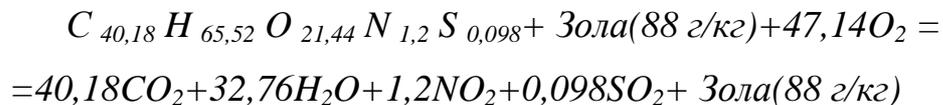
№	Компоненты	Углерод	Водород	Кислород	Азот	Сера	Зола	Сумма	Влажность %	Теплотв. способ. на сухую основу, q, кДж/кг
1	Газеты	49,14	6,1	43,03	0,05	0,16	1,52	100	5,97	19724
2	Грубая оберточная бумага	44,9	6,08	47,34	0	0,11	1,07	99,5	5,83	17924
3	Журналы	32,91	4,95	38,55	0,07	0,09	23,43	100	4,11	12746
4	Коробки из гофрированной бумаги	43,73	5,7	44,93	0,09	0,21	5,34	100	5,2	17280
5	Бумага, покрытая пластиком	45,3	6,17	45,5	0,18	0,08	2,77	100	4,71	17917
6	Вошенная бумага молочных пакетов	59,18	9,25	30,13	0,12	0,1	1,22	100	3,45	27289
7	Оберточная бумага продуктов питания	44,74	6,1	41,92	0,15	0,16	6,93	100	6,11	17980
8	Отходы почтовой корреспонденции	37,87	5,41	42,74	0,17	0,09	13,72	100	4,56	14835
9	Отходы растительной пищи	49,06	6,62	37,55	1,68	0,2	4,89	100	78,29	19236
10	Кожура и зерна цитрусовых	47,96	5,68	41,67	1,11	0,12	3,46	100	78,7	18643
11	Остатки обработанного мяса	59,59	9,47	24,65	1,02	0,19	5,08	100	38,74	29942
12	Жир от жарения	73,14	11,54	14,82	0,43	0,07	0	100	0	38300
13	Кожаная обувь	42,01	5,32	22,83	5,98	1	22,86	100	7,46	18203
14	Резиновые каблуки и подметки	53,22	7,09	7,76	0,5	1,34	30,09	100	1,15	25646
15	Мусор из пылесоса	35,69	4,73	20,08	6,26	1,15	32,09	100	5,47	15714
16	Обрезки вечнозеленых кустарников	48,51	6,54	40,44	1,71	0,19	2,61	100	69	20318
17	Еловый бальзам	53,3	6,66	35,17	1,49	0,2	3,18	100	74,35	22192
18	Цветы садовых растений	46,65	6,61	40,18	1,21	0,26	5,09	100	53,94	18671
19	Трава зеленых газонов	46,18	5,96	36,43	4,46	0,42	6,55	100	75,24	19334
20	Опавшие листья деревьев	52,15	6,11	30,34	6,99	0,16	4,25	100	9,97	20629
<b>Средние значения</b>		<b>48,26</b>	<b>6,6</b>	<b>34,3</b>	<b>1,68</b>	<b>0,315</b>	<b>8,8</b>	<b>100</b>	<b>26,6</b>	<b>20626</b>
ММ, г/моль		12,011	1,008	16	14	32,066				
М, моль/кг		40,18	65,52	21,44	1,2	0,098				

Горючие компоненты отходов (бумага, древесина, остатки растительной и животной пищи) имеют широкие пределы изменения внешнего вида и плотности, но их химический состав весьма близок, ибо все они являются производными целлюлозы ( $[C_6H_{12}O_6]_n$ ). В связи с этим мы усреднили элементный состав сухой основы, золы, влажности и теплотворной способности. (Средние значения табл. 2.2). Поделив средние значения (в граммах) на соответствующий молекулярный вес (ММ, г/моль), получим количество молей элементов на кг сухой основы (М, моль/кг).

Т.о. обобщенная формула одного килограмма горючих отходов следующая



Формула окисления при стандартных условиях



Необходимое количество кислорода при стехиометрическом соотношении ( $\alpha=1$ )

$$O_2 40,18[CO_2] + 16,38[H_2O] + 1,2[NO_2] + 0,098[SO_2] - 10,72[O_2 \text{ в отходах}] = 47,14 O_2.$$

Или  $47,14 * 32 / 1000 = 1,5$  кг  $O_2$  на 1 кг горючих отходов.

Энтальпия образования горючих отходов (ГО) [62]

$$\Delta_f H^0(ГО) = M_{CO_2} * \Delta_f H^0_{CO_2} + M_{H_2O} * \Delta_f H^0_{H_2O} + M_{NO_2} * \Delta_f H^0_{NO_2} + M_{SO_2} * \Delta_f H^0_{SO_2} + M_{зола} * \Delta_f H^0_{зола} + q = \\ = -40,18 * 393,51 - 32,76 * 241,81 + 1,2 * 34,19 - 0,098 * 296,81 - (88/1000) * 16141 + 20626 = \\ = -4517 \text{ кДж/кг ГО вместе с золой.}$$

Здесь и ниже стандартные энтальпии образования  $\Delta_f H^0$  для неорганических веществ взяты из справочника [62].

В качестве золы для горючих отходов, за неимением конкретных данных, взята зола бурого угля Кара-Киче [65] (табл. 2.3)

Табл. 2.3

	Si O <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca O	Mg O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
%	35,7	20,7	0,5	18,0	48,3	5,4	0,7	0,6
ММ, г/моль	60,08	101,96	79,9	159,7	56,08	40,30	94,2	62
М, моль/кг	5,94	2,03	0,063	1,13	8,61	1,34	0,074	0,097
$\Delta_f H^0$ , кДж/моль	-910,7	-1675,7	-944,0	-824,26	-635,09	-601,5	-361,7	-414,6
$M^* \Delta_f H^0$	-5410,47	-3401,67	-59,09	-928,94	-5468,13	-806,01	-26,77	-40,21
Элементы	Si	Al	Ti	Fe	Ca	Mg	K	Na
М, моль/кг	5,94	4,06	0,063	2,26	8,61	1,34	0,148	0,194
Кислород O, М, моль/кг	11,88	6,09	0,126	3,39	8,61	1,34	0,074	0,097
Сумма O=31,6 моль/кг золы								
$\Delta_f H^0(\text{Зола}) = \sum M^* \Delta_f H^0 = -16141$ кДж/кг								

Обобщенная формула одного килограмма золы



Сведения о стекле приведены в табл. 2.4 [66]

Табл. 2.4

	Na <sub>2</sub> O	Ca O	6Si O <sub>2</sub>
%	12,95	11,72	75,32
ММ, г/моль	62	56,08	60,084*6= 360,6
М, моль/кг	2,09	2,09	12,54
$\Delta_f H^0$ , кДж/моль	-414,57	-635,09	-910,7
$M^* \Delta_f H^0$	-866,4513	-1327,3381	-11416,338
$\Delta_f H^0(\text{Стекло}) = \sum M^* \Delta_f H^0 = -13610$ кДж/кг			

Сведения о камнях 75% (Si O<sub>2</sub>) + 25% (Na<sub>2</sub> O Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 4Si O<sub>2</sub>) =

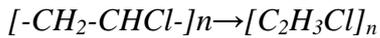
= 89,86%(Si O<sub>2</sub>)+3,83%(Na<sub>2</sub> O)+6,31%(Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>) приведены в табл. 2.5 [67]

Табл. 2.5

	Si O <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%	89,86	3,83	6,31
ММ, г/моль	60,084	62	101,96
М, моль/кг	14,956	0,618	0,619
$\Delta_f H^0$ , кДж/моль	-910,7	-414,57	-1675,7
$M^* \Delta_f H^0$	-13620,2	-256,097	-1037,04
$\Delta_f H^0(\text{Камни}) = \sum M^* \Delta_f H^0 = -14913$ кДж/кг			

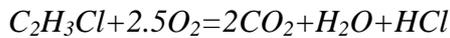
Зола, камни, и стекло (см табл. 2.3-2.5) имеют близкий химический состав и энтальпии образования. Мы объединим их весовые доли, добавим к ним металл и представим золой угля Кара-Киче под общим названием *минералы*.

Полагаем, что пластик – поливинилхлорид (ПВХ).



$$MM=62,5 \text{ г/моль}, q=40700 \text{ кДж/моль}=651 \text{ кДж/моль} [21]$$

Формула окисления при стандартных условиях



Энтальпия образования

$$\Delta_f H^0([C_2H_3Cl]_{n=1}) = 2 * (-393.51) - 241.81 - 92.31 + 651 = -470 \text{ кДж/моль} = -7520 \text{ кДж/кг}$$

Количество окислителя  $O_2 = 2.5 O_2/\text{моль ПВХ} = 1,28 \text{ кг } O_2/\text{кг ПВХ}$ .

К половине «прочих» (5,85%) отнесем химикаты:

фосфорный ангидрид  $P_4O_{10}$   $\Delta_f H^0 = -10590 \text{ кДж/кг}, 3 \%$

борная кислота  $H_3BO_3$   $\Delta_f H^0 = -17690 \text{ кДж/кг}, 2,85 \%$ .

**Т.о. модельный состав ТБО г. Бишкек можно представить следующим**

**образом:**

- Горючие отходы с детализировкой золы — 61,65 %  
 $C_{40.18}H_{65.52}O_{24.22}N_{1.2}S_{0.098}Si_{0.52}Al_{0.36}Ti_{0.006}Fe_{0.2}Ca_{0.76}Mg_{0.12}K_{0.013}Na_{0.006}$   $\Delta_f H^0 = -4517 \text{ кДж/кг}$   
 (бумага-16,3%, пищ.отх.-19,9%, дерево-11,4%, текстиль-5,6%, кости-2,6%  
 «прочие»- 5,85%)
  - Минералы  $Si_{5.94}A_{14.06}Ti_{0.063}Fe_{2.26}Ca_{8.61}Mg_{1.34}K_{0.148}Na_{0.194}O_{31.6}$  — 26,8%  
 -16141 кДж/кг  
 (зола 10,7%, камни 12,1%, стекло 2%, металл 2%)
  - Пластик – ПВХ  $C_2H_3Cl$  — 5,7%  
 -7520 кДж/кг
  - Химикаты Фосфорный ангидрид  $P_4O_{10}$  — 3 %  
 -10590 кДж/кг  
 Борная кислота  $H_3BO_3$  — 2,85 %  
 -17690 кДж/кг
  - Окислитель -  $O_2 = 0.6165 * 1.5 + 0,057 * 1,28 = 1 \text{ кг } O_2 \text{ на } 1 \text{ кг сухих ТБО}$
  - Окислитель – воздух = 4,26 кг на 1 кг сухих ТБО
- Зададим влажность ТБО  $W=25\%$ , т.е. на 1 кг сухих ТБО 0,333 кг  $H_2O$
- Вода  $H_2O$  -15870 кДж/кг

Теплотворная способность ТБО с влажностью 25%  $q=11,28$  МДж/кг.

Модельный состав ТБО (г.Бишкек) на 1 кг общей смеси с окислителем кислородом приведен в табл. 2.6.

В табл. 2.7 то же самое, но окислитель - воздух.

Табл. 2.6

Компоненты	Вес, кг	Вес, кг, м	$\Delta_f H^0$ , кДж/кг	$m \cdot \Delta_f H^0$ , кДж
ГО	0,6165	0,264	-4517	-1193,63
Минералы	0,268	0,115	-16141	-1854,21
ПВХ	0,057	0,0244	-7520	-183,73
$P_4O_{10}$	0,03	0,0129	-10590	-136,18
$H_3BO_3$	0,0285	0,0122	-17690	-216,1
$H_2O$	0,333	0,143	-15870	-2265,2
$O_2$	1	0,429	0	0
$\Sigma$	2,333	1		-5850 кДж/кг

Табл. 2.7

Компоненты	Вес, кг	Вес, кг, м	$\Delta_f H^0$ , кДж/кг	$m \cdot \Delta_f H^0$ , кДж
ГО	0,6165	0,11	-4517	-497,9
Минералы	0,268	0,048	-16141	-773,43
ПВХ	0,057	0,01	-7520	-76,639
$P_4O_{10}$	0,03	0,005	-10590	-56,803
$H_3BO_3$	0,0285	0,005	-17690	-90,142
$H_2O$	0,333	0,059	-15870	-944,88
$N_{54.63}O_{14.67}$	4,26	0,76	0	0
$\Sigma$	5,593	1		-2440 кДж/кг

## Примеры расчета по программе ТЕРРА.

### 1. Окислитель - кислород (табл. 2.6).

Давление  $P=0,1$  МПа. Энтальпия  $I= -5850$  кДж/кг,

#### Исходный состав системы

	<i>Химическая формула вещества</i>	<i>Содержание, кг</i>
1.	$C_{40.18}H_{65.52}O_{24.22}N_{1.2}S_{0.098}Si_{0.52}Al_{0.36}Ti_{0.006}Fe_{0.2}Ca_{0.76}Mg_{0.12}K_{0.013}Na_{0.006}$	0,264
2.	$Si_{5.94}Al_{12.06}Ti_{0.063}Fe_{2.26}Ca_{8.61}Mg_{1.34}K_{0.148}Na_{0.194}O_{31.6}$	0,115
3.	$C_2H_3Cl$	0,0244
4.	$P_4O_{10}$	0,0129
5.	$H_3BO_3$	0,0122
6.	$H_2O$	0,143
7.	$O_2$	0,429

#### Основные результаты расчета

$$T_{ад}=2535 \text{ К}$$

#### Равновесные концентрации (моль/кг):

O = 0.12704	O <sub>2</sub> = 1.7371	H = 0.11298	H <sub>2</sub> = 0.47153
OH = 0.81321	HO <sub>2</sub> = 0.4651e-3	H <sub>2</sub> O = 15.872	Cl = 0.03502
HCl = 0.20853	SO <sub>2</sub> = 0.02521	N <sub>2</sub> = 0.13953	NO = 0.02959
NO <sub>2</sub> = 0.1316e-4	PO = 0.02866	PO <sub>2</sub> = 0.15301	CO = 1.7582
CO <sub>2</sub> = 9.3568	BO <sub>2</sub> = 0.01004	HBO <sub>2</sub> = 0.17968	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (c) = 0.02732
FeOH = 0.09952	FeO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = 0.0631	FeCl = 0.01244	FeCl <sub>2</sub> = 0.00307
MgO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = 0.01034	MgOHCl = 0.00284	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (c) = 0.14138	CaO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = 0.07018
CaCl <sub>2</sub> = 0.00901	CaOHCl = 0.08743	CaSiO <sub>3</sub> (c) = 0.41364	Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (c) = 0.13423
CaTiO <sub>3</sub> (c) = 0.00737	Na = 0.00435	NaOH = 0.00216	NaCl = 0.01294
K = 0.8020e-3	KOH = 0.00186	KCl = 0.00686	KBO <sub>2</sub> = 0.00749

(с)- конденсированное состояние.

## 2. Окислитель - воздух (табл. 2.7).

Давление  $P=0,1$  МПа. Энтальпия  $I= -2440$  кДж/кг,

## Исходный состав системы

	<i>Химическая формула вещества</i>	<i>Содержание, кг</i>
1.	$C_{40.18}H_{65.52}O_{24.22}N_{1.2}S_{0.098}Si_{0.52}Al_{0.36}Ti_{0.006}Fe_{0.2}Ca_{0.76}Mg_{0.12}K_{0.013}Na_{0.006}$	0,11
2.	$Si_{5.94}Al_{12.06}Ti_{0.063}Fe_{2.26}Ca_{8.61}Mg_{1.34}K_{0.148}Na_{0.194}O_{31.6}$	0,048
3.	$C_2H_3Cl$	0,01
4.	$P_4O_{10}$	0,005
5.	$H_3BO_3$	0,005
6.	$H_2O$	0,059
7.	$N_{54.63}O_{14.67}$	0,76

## Основные результаты расчета

$$T_{ад}=1760 \text{ К.}$$

## Равновесные концентрации (моль/кг):

O = 0.2761e-3	O2 = 0.32387	H = 0.7678e-4	H2 = 0.00265
OH = 0.01221	HO2 = 0.5645e-5	H2O = 7.0489	Cl = 0.00309
HCl = 0.13922	SO2 = 0.01054	N2 = 20.877	NO = 0.02328
NO2 = 0.1376e-4	PO = 0.1568e-3	PO2 = 0.07051	CO = 0.00644
CO2 = 4.6357	BO2 = 0.1715e-3	HBO2 = 0.07872	Fe3O4(c) = 0.03605
FeOH = 0.1857e-4	FeO2H2 = 0.1825e-3	FeCl = 0.4075e-5	FeCl2 = 0.5548e-3
MgO2H2 = 0.0016	MgOHC = 0.00394	MgAl2O4(c) = 0.05919	CaO2H2 = 0.2901e-5
CaCl2 = 0.4967e-4	CaOHCl = 0.4716e-4	CaSiO3(c) = 0.03388	Ca3Si2O7(c) = 0.12586
CaTiO3(c) = 0.00309	Na = 0.5336e-5	NaOH = 0.3453e-4	NaCl = 0.00812
K = 0.8270e-6	KOH = 0.4090e-4	KCl = 0.00487	KBO2 = 0.00222

Обратим внимание на высокую температуру горения ТБО ( $T_{ад}=1760$  К в воздухе,  $T_{ад}=2535$  К в кислороде), что обусловлено большой теплотворной способностью данного состава ТБО ( $q=11,3$  МДж/кг). Это указывает на то, что практически не требуется дополнительный подогрев. В случае необходимости можно увеличить  $T_{ад}$  в воздухе обогащением его кислородом [65].

Следует также отметить наличие токсичных газовых примесей (NO, CO, PO, PO<sub>2</sub>, HCl и др.), которые необходимо удалить перед выхлопом газов в атмосферу. Часть токсичных примесей может быть обезврежена непосредственно в печи введением конденсирующих присадок [67], другая – очисткой выхлопных газов [68].

Т.о. в работе:

1. развита модель огневой переработки ТБО с группировкой однотипных компонентов, переходом от теплотворной способности к энтальпии образования и термодинамическим анализом по универсальной программе TEPRA;
2. проведен расчет огневой переработки модельного состава ТБО г. Бишкек.;
3. получены равновесные концентрации при адиабатической температуре. Адиабатическая температура равна  $T_{ад} = 2535$  К при сжигании ТБО в кислороде и  $T_{ад} = 1760$  К при сжигании ТБО в воздухе.

## 2.2. Энтальпийный фактор огневой переработки твердых бытовых отходов

*На основе термодинамического анализа модельного состава твердых бытовых отходов (ТБО) с различной минеральной долей определены адиабатическая температура и необходимые дополнительные энергозатраты для поддержания температуры на уровне  $T=2000\text{ K}$  [52].*

Термодинамический анализ ТБО необходим при разработке и оптимизации способов огневой переработки ТБО. Важным параметром является адиабатическая температура сгорания  $T_{ад}$ , от которой зависит скорость протекания процессов и состав продуктов переработки, в том числе наличие в нем токсичных веществ.

Современный метод расчета равновесного состава основан на принципе максимума энтропии, который справедлив в соответствии со вторым началом термодинамики для любой равновесной системы независимо от пути, по которому система достигла равновесия. Определение параметров равновесного состояния заключается в нахождении значений всех зависимых переменных, включая число молей компонентов и фаз, при которых величина энтропии достигает максимума. При отыскании экстремума на величины искомым неизвестных налагаются дополнительные связи, отражающие условия существования системы: постоянство полной внутренней энергии, ибо система по условию является изолированной, постоянство массы химических элементов для замкнутой системы и условия общей электронейтральности. Для проведения расчетов необходимо задать состав исходных веществ системы и энтальпии их образования, а также два термодинамических параметра, например, давление  $P$  и температуру  $T$ , или давление  $P$  и энтальпию  $I$ .

Адиабатическая температура при вычисленных компонентах равновесной системы находится на основе закона сохранения энергии [63]

$$I_{np}(T_{ad})=I_{ucx}(T_0),$$

$$I_{ucx}(T_0)=\sum_i x_i \Delta_f H_i^0, \quad I_{np}(T_{ad})=\sum_j x_j \Delta_f H_j^0 + \sum_j x_j \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{p_j}(T) dT.$$

Здесь  $I_{ucx}(T_0)$  – сумма энтальпий образования исходных компонентов  $\Delta_f H^0$  с учетом их мольной доли  $x$ ,  $I_{np}(T_{ad})$  – сумма энтальпий образования продуктов переработки и энтальпий их нагрева от начальной температуры  $T_0$ ,  $C_p$  – удельная теплоемкость. При таком подходе автоматически учитываются все возможные компоненты и реакции. Для сложных исходных веществ энтальпии образования чаще всего неизвестны, однако есть информация об их элементном составе и теплотворной способности (см. напр.[21]). Это позволяет по известной методике [63] найти для них энтальпии образования.

Для термодинамического анализа нами использован программный комплекс ТЕРРА [8]. Программа ТЕРРА основана на принципе максимума энтропии, имеет обширную базу данных по термодинамическим свойствам веществ и позволяет получить полную информацию термодинамического анализа. Программа отличается высоким быстродействием и простотой в использовании. Это открывает возможность при соответствующей предварительной подготовке исходных данных проводить анализ огневой переработки ТБО при вариации их состава, влажности и других параметров.

В данной работе проведен термодинамический анализ модельного состава ТБО г. Бишкек при вариации теплотворной способности ТБО. Определены состав продуктов переработки, адиабатическая температура и необходимые дополнительные энергозатраты для поддержания температуры на уровне  $T=2000$  К.

**Модельный состав ТБО.** За основу взят состав ТБО г. Бишкек, усредненный за 1998 г. (табл. 2.1)

Табл. 2.1

ТБО	Бумага	Пищевые отходы	Дерево	Текстиль	Кости	Пластик	Металл	Стекло	Зола	Камни	Прочие*	Сумма
% вес	16,3	19,9	11,4	5,6	2,6	5,7	2	2	10,7	12,1	11,7	100

\* Половина «прочих» ТБО - горючие.

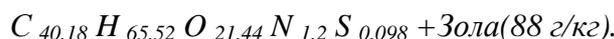
Реальные ТБО чрезвычайно сложны по составу, содержат десятки различных веществ. Включить их все в термодинамический анализ невозможно. Необходимо как-то сгруппировать компоненты ТБО, уменьшить их общее количество. Однако составленная так «проба» должна отражать основные черты реальных ТБО. С другой стороны, в состав ТБО желательно включить вещества, не указанные в табл. 2.1, которые могут давать токсичные выбросы, чтобы попытаться найти пути устранения этих выбросов.

В монографии [21] приведен элементный состав двадцати горючих бытовых отходов, их теплотворная способность и влажность, найденные экспериментально в калориметрической бомбе. Горючие компоненты отходов (бумага, древесина, остатки растительной и животной пищи) имеют широкие пределы изменения внешнего вида и плотности, но их химический состав весьма близок, ибо все они являются производными целлюлозы ( $[C_6H_{12}O_6]_n$ ). В связи с этим мы усреднили элементный состав сухой основы, золы, влажности и теплотворной способности [21] (табл. 2.8).

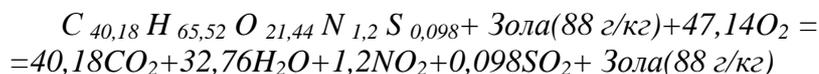
Табл. 2.8

Компоненты	Углерод	Водород	Кислород	Азот	Сера	Зола	Сумма	Влажность %	Теплотв. способ. на сухую основу, q, МДж/кг
<b>Средние значения</b>	<b>48,26</b>	<b>6,6</b>	<b>34,3</b>	<b>1,68</b>	<b>0,315</b>	<b>8,8</b>	<b>100</b>	<b>26,6</b>	<b>20,6</b>

Отсюда с учетом атомных весов получена следующая обобщенная формула одного килограмма горючих отходов (ГО)



Формула окисления при стандартных условиях



Необходимое количество кислорода при стехиометрическом соотношении

$$(\alpha=1) 40,18[CO_2] + 16,38[H_2O] + 1,2[NO_2] + 0,098[SO_2] - 10,72[O_2 \text{ в отходах}] = 47,14 O_2.$$

Или 1,5 кг  $O_2$  на 1 кг сухих горючих отходов.

Энтальпия образования сухих горючих отходов (ГО) [62]

$$\Delta_f H^0(ГО) = M_{CO_2} * \Delta_f H^0_{CO_2} + M_{H_2O} * \Delta_f H^0_{H_2O} + M_{NO_2} * \Delta_f H^0_{NO_2} + M_{SO_2} * \Delta_f H^0_{SO_2} + M_{зола} * \Delta_f H^0_{зола} + q = \\ = -40,18 * 393,51 - 32,76 * 241,81 + 1,2 * 34,19 - 0,098 * 296,81 - (88/1000) * 16141 + 20626 = -4517 \text{ кДж/кг} \approx \\ \approx -4,5 \text{ МДж/кг} \quad \text{ГО вместе с золой.}$$

Здесь и ниже стандартные энтальпии образования  $\Delta_f H^0$  для неорганических веществ взяты из справочника [62].

В качестве золы для горючих отходов, за неимением иных данных, взята зола бурого угля Кара-Киче [65] (табл. 2.9)

Табл.2.9

Компоненты	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
% вес	35,7	20,7	0,5	18,0	48,3	5,4	0,7	0,6

Обобщенная формула 1кг золы с учетом молекулярных весов



Энтальпия образования золы (расчет согласно [62])  $\Delta_f H^0(\text{Зола}) = -16,1 \text{ МДж/кг}$ .

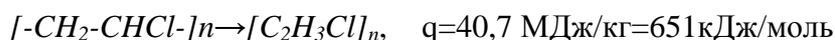
Стекло  $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ ,  $\Delta_f H^0(\text{Стекло}) = -13,6 \text{ МДж/кг}$  [43].

Камни  $75\% (SiO_2) + 25\% (Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2)$ ,  $\Delta_f H^0(\text{Камни}) = -14,9 \text{ МДж/кг}$  [62].

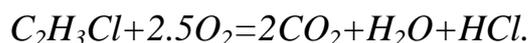
Зола, камни, и стекло имеют близкие химический состав и энтальпии образования. Мы объединим их весовые доли, добавим к ним

металл и представим золой угля Кара-Киче под общим названием *минералы*.

Полагаем, что пластик – поливинилхлорид (ПВХ).



Формула окисления при стандартных условиях



Энтальпия образования

$$\Delta_f H^0([C_2H_3Cl]_{n=1}) = 2 * (-393.51) - 241.81 - 92.31 + 651 = -470 \text{ кДж/моль} = -7,5 \text{ МДж/кг}.$$

Количество окислителя  $2.5 O_2/\text{моль ПВХ} = 1,28 \text{ кг } O_2/\text{кг ПВХ}$ .

К половине «прочих» (5,85%) отнесем химикаты:

фосфорный ангидрид  $P_4O_{10}$   $\Delta_f H^0 = -10,6 \text{ МДж/кг}$ , 3 %

борная кислота  $H_3BO_3$   $\Delta_f H^0 = -17,7 \text{ МДж/кг}$ , 2,85 %.

**Модельный состав ТБО г. Бишкек можно представить следующим образом:**

• Горючие отходы с детализировкой золы	$C_{40.18}H_{65.52}O_{24.22}N_{1.2}S_{0.098}Si_{0.52}Al_{0.36}Ti_{0.006}Fe_{0.2}Ca_{0.76}Mg_{0.12}K_{0.013}Na_{0.006}$	<b>61,65 %</b>	$\Delta_f H^0 = -4,5 \text{ МДж/кг}$
• Минералы	$Si_{5.94}Al_{14.06}Ti_{0.063}Fe_{2.26}Ca_{8.61}Mg_{1.34}K_{0.148}Na_{0.194}O_{31.6}$	<b>26,8%</b>	$\Delta_f H^0 = -16,1 \text{ МДж/кг}$
• Пластик – ПВХ	$C_2H_3Cl$	<b>5,7%</b>	$\Delta_f H^0 = -7,5 \text{ МДж/кг}$
• Химикаты	Фосфорный ангидрид $P_4O_{10}$	<b>3 %</b>	$\Delta_f H^0 = -10,6 \text{ МДж/кг}$
	Борная кислота $H_3BO_3$	<b>2,85 %</b>	$\Delta_f H^0 = -17,7 \text{ МДж/кг}$
• Вода $H_2O$ (влажность 25%)		<b>0,333кг</b>	$\Delta_f H^0 = -15,9 \text{ МДж/кг}$

Задана типичная влажность 25%, т.е. 0,333 кг  $H_2O$  на 1 кг сухих ТБО.

Окислитель -  $O_2 = 0.6165 * 1.5 + 0,057 * 1,28 = 1 \text{ кг } O_2$  на 1 кг сухих ТБО.

Окислитель – воздух = 4,26 кг на 1 кг сухих ТБО.

Теплотворная способность ТБО с влажностью 25% и минералами 26.8%,  
 $q = 11,3 \text{ МДж/кг}$ .

Для варьирования теплотворной способности ТБО будем изменять долю минеральной части, сохраняя прежними другие компоненты ТБО, и полагая, что влажность равна 25%. В табл. 2.10 продемонстрирована процедура компоновки ТБО с теплотворной способностью  $q=8$  МДж/кг.

Табл. 2.10

Компоненты	кг	кг	m, кг	$q^*m$ , МДж/кг
ГО	0,6165	0,44	0,33	6,8
Минералы	0,675	0,48	0,36	0
ПВХ	0,057	0,04	0,029	1,2
$P_4O_{10}$	0,03	0,021	0,016	0
$H_3BO_3$	0,0285	0,019	0,015	0
Сумма	1,407	1		8
$H_2O$		0,333	0,25	
$\Sigma$		1,333	1	

Здесь минеральная часть составляет 0,675 кг, так что сумма всех сухих ТБО равна 1,407 кг (второй столбец табл.). В третьем столбце даны компоненты сухих ТБО, приведенные к 1 кг делением на 1,407, здесь же указано количество воды 0,333 кг, чтобы получить влажность 25%. Теперь эта сумма равна 1,333 кг. Разделив весовые части сухих компонентов и воды на 1,333, получим весовой состав компонентов (влажных 25%) ТБО (4 столбец). В пятом столбе дан вклад в общую теплотворную способность ГО и ПВХ с учетом их весовой доли и теплотой сгорания.

Аналогично, путем изменения минеральной части, определяется состав влажных (25%) ТБО для  $q=12, 10, 6, 4, 3$  МДж/кг (табл. 2.11).

Табл.2.11

Минералы, кг/кг	0,17	0,26	0,36	0,46	0,55	0,6
q, МДж/кг	12	10	8	6	4	3

В табл. 2.12 показана процедура конструирования топливной смеси ( $q=8$  МДж/кг) с окислителем кислородом.

Табл.2.12

Компоненты	Вес, кг	Вес, кг, m	$\Delta_f H^0$ , МДж/кг	$m^* \Delta_f H^0$ , кДж
ГО	0,44	0,215	-4,5	-1
Минералы	0,48	0,235	-16,1	-3,8
ПВХ	0,04	0,02	-7,5	-0,1
$P_4O_{10}$	0,02	0,01	-10,6	-0,1
$H_3BO_3$	0,02	0,01	-17,7	-0,2
$H_2O$	0,33	0,163	-15,9	-2,6
$O_2$	0,71	0,35	0	0
$\Sigma$	2,04	1		-7,8

Количество кислорода определяется по приведенной в табл. 2.12 весовой доле ГО (0,44) и весовой доле ПВХ (0,04) с учетом необходимого количества кислорода ( $\alpha=1$ ), 1,5 кг O<sub>2</sub> на 1 кг ГО и 1.28 кг O<sub>2</sub> на 1 кг ПВХ. Во втором столбце табл. 2.12 суммарное количество кислорода равно 0,71 кг O<sub>2</sub> на 1 кг сухих ТБО. Общая масса смеси, включая 1 кг сухих ТБО, 0,333 H<sub>2</sub>O, 0,71 O<sub>2</sub>, равна 2,04 кг. Разделив на 2,04 все компоненты второго столбца, получим весовые доли этих компонентов в пересчете на 1 кг общей смеси (столбец 3). В столбце 4 даны указанные выше энтальпии образования этих компонентов, в столбце 6 произведение весовых долей на энтальпии образования и внизу их сумма I=-7,8 МДж/кг – энтальпия образования 1 кг топливной смеси. Аналогично komponуются топливные смеси для других q, а также для воздуха-окислителя. При использовании воздуха принимается что 1 кг O<sub>2</sub> содержится в 4,26 кг воздуха.

В табл. 2.13 сведены энтальпии образования (МДж/кг) топливной смеси для теплотворной способности q исходных ТБО с 25% влажностью

Табл.2.13

q, МДж/кг	12	10	8	6	4	3
Окислитель-O <sub>2</sub>	-5,5	-6,55	-7,78	-9,27	-11,06	-12,09
Окислитель-воздух	-2,25	-2,85	-3,65	-4,8	-6,56	-7,82

**Результаты расчета.** Для вхождения в программу ТЕРРА задаются весовые доли компонентов топливной смеси и суммарная энтальпия.

Пример расчета при q=8 МДж/кг. Окислитель – кислород. Давление P=0,1 МПа. Энтальпия I= -7,78 МДж/кг.

Исходный состав системы

	Химическая формула вещества	Содержание, кг
8.	$C_{40.18}H_{65.52}O_{24.22}N_{1.2}S_{0.098}Si_{0.52}Al_{0.36}Ti_{0.006}Fe_{0.2}Ca_{0.76}Mg_{0.12}K_{0.013}Na_{0.006}$	0,215
9.	$Si_{5.94}Al_{2.06}Ti_{0.063}Fe_{2.26}Ca_{8.61}Mg_{1.34}K_{0.148}Na_{0.194}O_{31.6}$	0,235
10	$C_2H_3Cl$	0,02
11	$P_4O_{10}$	0,01
12	$H_3BO_3$	0,01
13	$H_2O$	0,163
14	$O_2$	0,35

## Основные результаты расчета

$$T_{ад}=2139 \text{ К}$$

Равновесные концентрации (моль/кг):

O = 0.0102	O2 = 1.1541	H = 0.00508	H2 = 0.06034
OH = 0.17184	HO2 = 0.1128e-3	H2O = 16.205	Cl = 0.01399
HCl = 0.22774	SO2 = 0.02021	N2 = 0.11871	NO = 0.00997
NO2 = 0.6266e-5	PO = 0.00318	PO2 = 0.13873	CO = 0.16647
CO2 = 8.7618	BO2 = 0.00181	HBO2 = 0.14774	Fe3O4(c) = 0.1496
FeOH = 0.00279	FeO2H2 = 0.0079	FeCl = 0.3931e-3	FeCl2 = 0.00182
MgO2H2 = 0.02779	MgOHCl = 0.01752	MgAl2O4(c) = 0.22873	CaO2H2 = 0.0013
CaCl2 = 0.00108	CaOHCl = 0.00435	CaSiO3(c) = 0.15927	Ca3Si2O7(c) = 0.5265
CaTiO3(c) = 0.01297	Na = 0.6484e-3	NaOH = 0.00138	NaCl = 0.0353
K = 0.9698e-4	KOH = 0.00119	KCl = 0.01721	KBO2 = 0.01172

(с)- конденсированное состояние.

На рис. 2.1 приведена зависимость адиабатической температуры от теплотворной способности влажных 25% исходных ТБО.

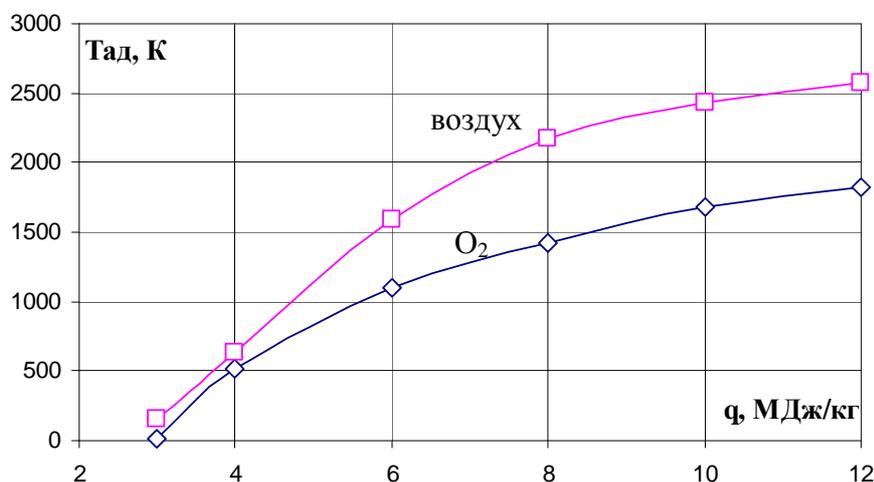


Рис. 2.1 Адиабатическая температура  $T_{ад}$  как функция теплотворной способности

Энтальпийный фактор огневой переработки ТБО – дополнительный подогрев (теплоотвод) для поддержания температуры топливной смеси на уровне  $T=2000 \text{ К}$  находился следующим образом. Были проведены расчеты равновесного состава компонентов при  $T=2000 \text{ К}$  и  $P=0,1 \text{ МПа}$  и

определены соответствующие энтальпии I. Вычисления необходимого подогрева (теплоотвода), в том числе на 1 кг исходных ТБО, показаны в табл. 2.14.

Табл. 2.14

q, МДж/кг	12	10	8	6	4	3
Кислород						
T <sub>ад</sub> , К	2574	2430	2175	1590	631	150
I <sub>ад</sub> , МДж/кг	-5,50	-6,55	-7,78	-9,27	-11,06	-12,09
I <sub>2000</sub> , МДж/кг	-7,65	-7,92	-8,19	-8,50	-8,88	-9,09
ΔI, МДж/кг	-2,15	-1,37	-0,41	0,77	2,18	3,00
ΔI, кВт·ч/кг	-0,60	-0,38	-0,11	0,21	0,61	0,83
Доля ТБО, кг	0,56	0,6	0,65	0,71	0,79	0,83
ΔI, кВт·ч/кг ТБО	-1,07	-0,63	-0,18	0,30	0,77	1,00
Воздух						
T <sub>ад</sub> , К	1819	1680	1426	1105	515	17
I <sub>ад</sub> , МДж/кг	-2,25	-2,85	-3,65	-4,80	-6,56	-7,82
I <sub>2000</sub> , МДж/кг	-1,95	-2,33	-2,76	-3,42	-4,45	-5,16
ΔI, МДж/кг	0,30	0,52	0,89	1,38	2,11	2,66
ΔI, кВт·ч/кг	0,083	0,144	0,247	0,383	0,586	0,739
Доля ТБО, кг	0,23	0,26	0,31	0,37	0,47	0,54
ΔI, кВт·ч/кг ТБО	0,36	0,56	0,80	1,04	1,25	1,37

На рис. 2.2 дана зависимость дополнительного подогрева (теплоотвода) для поддержания температуры топливной смеси на уровне T=2000 К.

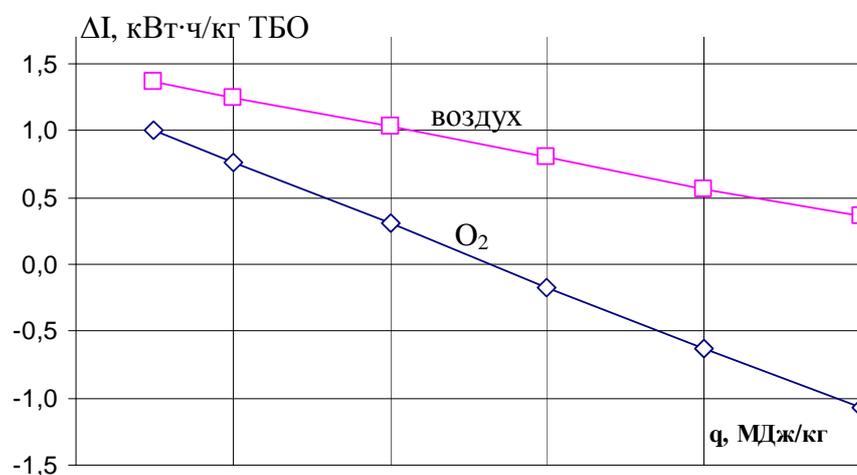


Рис. 2.2 Энтальпийный фактор огневой переработки ТБО

**Анализ результатов.** Прежде всего, обсудим результаты расчета адиабатической температуры. Термодинамический анализ предполагает определение состояния системы в термодинамическом равновесии. Термодинамическое равновесие – это предельное состояние, к которому стремится термодинамическая система, изолированная от внешних воздействий, т.е. в каждой точке системы устанавливается термическое, механическое и химическое равновесие и в системе отсутствуют потоки (происходит выравнивание температуры и давления, и все возможные химические реакции протекают до конца). Как показали многочисленные исследования, допущение о достижении равновесия в подавляющем большинстве случаев справедливо, если процессы протекают при достаточно высокой температуре ( $T > 1500$  К) или время для установления равновесия достаточно велико [69].

По данным [68] характерные уровни температур при сжигании ТБО реализуются в диапазоне  $T = 1125-1475$  К, а при газификации в диапазоне  $T = 1075-1275$  К. Можно полагать, что начало горения ТБО с учетом выхода летучих соответствует  $T = 1000$  К. Начиная с этой температуры, мы примем рассчитанные адиабатические температуры, реалистичными. Отсюда следует, что полученные адиабатические температуры превышающие  $T \approx 1000$  К, можно полагать адекватными реальным. Тогда как меньшие  $T_{ад}$  могли бы быть получены при достаточно большом времени установления равновесия. Термодинамический анализ дает именно эти равновесные состояния, как будто горение уже произошло.

Из рис.2.1 следует, что адиабатическая температура возрастает в воздухе от  $T_{ад} = 1000$  К ( $q = 6$  МДж/кг) до  $T_{ад} = 1800$  К ( $q = 12$  МДж/кг), и от  $T_{ад} = 1000$  ( $q = 5$  МДж/кг) до  $T_{ад} = 2500$  К ( $q = 12$  МДж/кг) в кислороде. Для ускорения процесса переработки и гарантии отсутствия некоторых токсичных выбросов, таких как диоксины, принято поддерживать  $T_{ад} = 2000$  К [64,68]. При  $T_{ад} < 2000$  К необходим подвод энергии, это может быть некое топливо, или подогретый окислитель, например

отходящими газами или плазмой. Соответствующие энергозатраты показаны в табл. 2.14 и на рис. 2.2. Эти энергозатраты сравнительно невелики, даже при малых  $q$ . Естественно, что в кислороде они меньше чем в воздухе. Причем в кислороде при  $q > 7$ , где  $T_{ад} > 2000$  часть тепла может быть отведена. Определение необходимых энергозатрат проведено здесь корректно, ибо при этом учитывается реальная энтальпия образования исходных продуктов в стандартных условиях, а при дополнительном подогреве до  $T = 2000$  К горение произойдет в том числе для ТБО с низким  $q$ .

**Т.о. получены результаты:**

1. разработана методика компоновки модельного состава ТБО с вариацией теплотворной способности путем изменения минеральной доли отходов. Методика может быть использована при решении подобных задач с вариацией влажности, горючих и других компонентов отходов;
2. вычислены стандартные энтальпии образования для горючих компонентов ТБО г. Бишкек по известной теплотворной способности. Проведен термодинамический анализ с использованием программного комплекса ТЕРРА . Определены компонентный состав продуктов переработки и адиабатические температуры. Реалистичная  $T_{ад}$  возрастает от 1000 К ( $q = 6$  МДж/кг) до  $T = 1800$  К ( $q = 12$  МДж/кг) в воздухе , и от  $T = 1000$  К ( $q = 5$  МДж/кг) до  $T = 2500$  К ( $q = 12$  МДж/кг) в кислороде;
3. вычислены необходимые энергозатраты для поддержания температуры огневой переработки ТБО на уровне  $T = 2000$ . Эти затраты не превышают 1 кВт·ч на 1 кг ТБО в кислороде и 1,4 кВт·ч на 1 кг ТБО в воздухе.

### 2.3. Влияние температуры на газификацию твердых бытовых отходов

*Проведен термодинамический анализ газификации твердых бытовых отходов (ТБО) при атмосферном давлении в диапазоне температур от 300 К до 4000 К. Определены температурная зависимость компонентов разложения ТБО, внешние затраты энергии на газификацию, которые идут на компенсацию эндотермического эффекта реакции, увеличение физической теплоты газов и минералов, испарение воды. Найден термический коэффициент полезного действия как отношение полной тепловой энергии при сжигании горючих газов и их физического тепла к затраченной энергии – теплотворной способности ТБО и внешних затрат [53].*

Газификация твердых бытовых отходов позволяет органическую массу ТБО перевести в высококалорийный горючий газ. Газификация требует затрат энергии, которая может быть введена в систему за счет внешнего сжигания дополнительного топлива, нагрева электрической дугой, непосредственно электрическим током или теплом атомного реактора. В работе [70] приведены результаты термодинамического анализа паровой газификации петрококса. Дан компонентный состав при температуре  $T=300\div 4000\text{ К}$ . Показано, что процесс газификации завершается при  $T>1050\text{ К}$ . Вычислена температурная зависимость удельных энергозатрат на процесс газификации.

Сформулирована [68] проблема огневой переработки ТБО, основанная на паро-воздушной газификации органических компонентов. Энергетическая эффективность процесса достигается за счет образования высокотемпературных горючих газов ( $1000-1500\text{ К}$ ) при одновременном сокращении (удалении) негорючих компонентов.

Вслед за [68,70] здесь также исследуется паровая газификация. Отличие заключается в том, что изучается типичный состав ТБО, содержащий углеродные и минеральные компоненты с избытком воды. Развита методика определения компонентов баланса энергии газификации, в том числе нахождения коэффициента полезного действия газификации (КПД).

**Метод исследования.** Расчет компонентов газификации ТБО в равновесных условиях для изолированной системы проводится по универсальной программе ТЕРРА [8]. Программа ТЕРРА основана на принципе максимума энтропии, имеет обширную базу данных по термодинамическим свойствам веществ и позволяет получить полную информацию термодинамического анализа. Энтропия системы выражается через полную энтальпию

$$I(T) = \Delta_f H^0(T) + \Delta H(T), \quad (2.4)$$

где  $\Delta_f H^0(T)$  - сумма стандартных энтальпий образования продуктов переработки,  $\Delta H(T)$  сумма энтальпий их нагрева от начальной температуры  $T_0 = 298,15 \text{ K}$  до заданной температуры  $T$ . Выражение (2.4) является расчетным балансом термодинамического анализа.

За основу взят состав ТБО г. Бишкек, усредненный за 1998 г. (табл. 2.1)

Табл. 2.1

ТБО	Бумага	Пищевые отходы	Дерево	Текстиль	Кости	Пластик	Металл	Стекло	Зола	Камни	Прочие*	Сумма
% вес	16,3	19,9	11,4	5,6	2,6	5,7	2	2	10,7	12,1	11,7	100

\* Половина «прочих» ТБО - горючие.

Модельный состав ТБО представлен в работе [51] в виде компоновки:

#### Модельный состав ТБО

Химическая формула	Содержание, кг	$\Delta_f H^0$ кДж/кг
Горючие отходы (бумага, пища, дерево, текстиль, кости) $C_{40.18}H_{65.52}O_{24.22}N_{1.2}S_{0.098}Si_{0.52}Al_{0.36}Ti_{0.006}Fe_{0.2}Ca_{0.76}Mg_{0.12}K_{0.013}Na_{0.006}$	0,49	-2216,14
Минералы (стекло, зола, камни) $Si_{5.94}Al_{4.06}Ti_{0.063}Fe_{2.26}Ca_{8.61}Mg_{1.34}K_{0.148}Na_{0.194}O_{31.6}$	0,167	-2700,26
Пластик (ПВХ) $C_2H_3Cl$	0,045	-344,13
Химикаты (фосфорный ангидрид) $P_4O_{10}$ (борная кислота) $H_3BO_3$	0,024 0,023	-254,22 -398,12
Вода (влажность 25%) $H_2O$	0,25	-3964,52
	$\Sigma = 1 \text{ кг}$	$\Sigma \Delta_f H^0 = I_0 = -9877$

Здесь  $\Delta_f H^0$  - энтальпия образования компонентов ТБО и их сумма  $I_0$ .

Теплотворная способность ТБО с влажностью 25% и минералами 16,7%  
 $q = 12 \text{ МДж/кг}$ .

В программе ТЕРРА задаются исходный состав ТБО, давление  $P=0,1$  МПа и температура  $T=300\div 4000$  К.

Методика оценки баланса энергии на примере газификации ТБО при температуре  $T=2000$  К,  $P=0,1$  МПа представлена в табл.2.15 (Основные компоненты реакции и результаты анализа.).

Табл. 2.15

Вещество	$M$ моль/кг	$\Delta h_{2000}$ кДж/моль	$\Delta H = M^* \Delta h_{2000}$ кДж/кг	$\Delta_f h^0$ кДж/моль	$\Delta_f H^0 = M^* \Delta_f h^0$ кДж/кг	$q_{гг}$ кДж/моль	$Q_{гг} = M^* q_{гг}$ кДж/кг
H	0,06	35,38	2,1	217,997	13,1	-338,9	20,3
H <sub>2</sub>	26,31	52,92	1392,3	0	0	-241,815	6361,7
H <sub>2</sub> O	4,39	72,13	316,7	-241,815	-1061,6		
HCl	0,36	54,97	19,8	-92,30	-33,2		
N <sub>2</sub>	0,29	57,13	16,6	0	0		
PO	0,33	60,86	20,1	-27,979	-9,2		
CO	19,93	56,74	1130,8	-110,5	-2202,8	-283,04	5641
CO <sub>2</sub>	0,72	91,51	65,9	-393,54	-283,4		
HBO <sub>2</sub>	0,36	113,94	41,1	-563,318	-202,8		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4(c)</sub>	0,03	488,38	14,7	-1113	-33,4		
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4(c)</sub>	0,22	302,72	67,9	-2300,8	-516,2		
CaSiO <sub>3(c)</sub>	0,13	277,23	36	-1634,94	-212,5		
Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7(c)</sub>	0,45	506,99	228,2	-3961	-1782,5		
FeOH	0,17	81,83	14	24,458	4,2		
FeCl	0,14	70,21	9,8	159,411	22,3		
Σ			3376		-6298		12023

Здесь  $\Delta_f h^0$  – энтальпия образования вещества при стандартных условиях, [кДж/моль],  $\Delta h_{2000}$  – теплосодержание вещества при температуре  $T=2000$  К, [кДж/моль],  $\Delta_f H^0$  и  $\Delta H$  – соответствующие величины с учетом мольной доли вещества, [кДж/кг],  $q_{гг}$  – теплотворная способность продуктов реакции, [кДж/моль]. Величины  $q_{гг}$  определяются по соответствующим реакциям при стандартных условиях:



Эндотермическая реакция разложения воды



В квадратных скобках под химическими символами вещества указаны стандартные энтальпии образования, [кДж/моль]. Все термодинамические параметры заимствованы из базы данных программы TEPRA [8]. Как принято в современной термодинамике, тепловой эффект экзотермической реакции имеет знак минус, эндотермической – плюс.

Расчетный баланс (2.4) программы TEPRA выполняется практически точно:

$$I(T_{2000}) = \sum_i \Delta_f H_i^0 + \sum_i \Delta H_i(T_{2000}) \\ -2973 \approx -6298 + 3376 = -2922$$

Здесь  $I(T_{2000}) = -2973$  кДж/кг - энтальпия продуктов переработки из расчета программы TEPRA.

КПД процесса паровой газификации определяется как отношение полной тепловой энергии при сжигании горючих газов ( $Q_{zz}$ ) и их физического тепла ( $\Delta H$ ) к затраченной энергии – теплотворной способности ТБО ( $Q_{ТБО}$ ) и внешних затрат энергии ( $\Delta I = I(T) - I_0$ ,  $I_0$ -энтальпия исходной смеси).

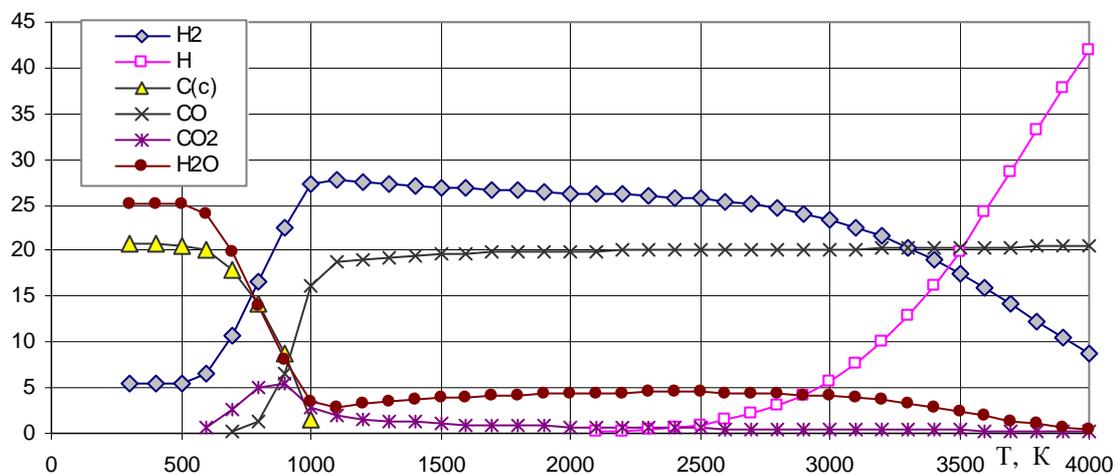
$$\eta = \frac{|Q_{zz}| + \Delta H}{|Q_{ТБО}| + \Delta I} \quad (2.5)$$

При  $T=2000$  К,  $P=0,1$  МПа  $\eta = \frac{|Q_{zz}| + \Delta H}{|Q_{ТБО}| + \Delta I} = \frac{12023 + 3376}{12000 + 6904} * 100\% = 81,5\%$ ,

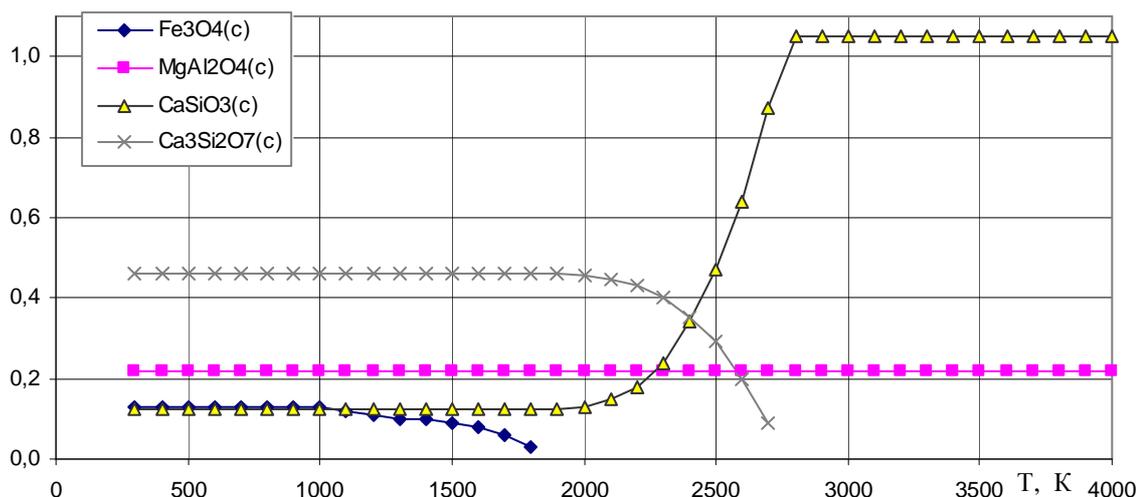
где  $\Delta I = -2973 - (-9877) = 6904$  кДж/кг.

## Результаты расчета. Анализ.

На рис.2.3 приведены *основные компоненты* газификации ТБО при  $T=300\div 4000$  К.



а)



б)

Рис. 2.3. Температурная зависимость концентраций компонентов а) основные газовые компоненты и конденсированный углерод, б) конденсированные компоненты

На рис. 2.3 показана температурная зависимость концентраций газовых (а) и конденсированных (б) состояний. Газификация ТБО завершается при  $T=1100$  К. При  $T=1100\div 4000$  К концентрация  $CO$  постоянна и максимальна. Количество  $H_2$  достигает максимального значения при  $T=1000\div 2500$  К, при  $T>2500$  К молекулярный водород диссоциирует и образуется атомарный водород  $H$ .

Концентрация конденсированной части компонентов – огненного шлака – до температуры  $T=4000\text{ K}$  практически не меняется (рис. 2.3 (б)).  
 Массовая доля конденсированного состояния – огненного шлака составляет 15-20 % от ТБО.

Компоненты баланса энергии газификации ТБО приведены в табл.2.16.

Табл. 2.16

$T$ К	$\Delta_f H^0$ МДжэ/кг	$\Delta H$ МДжэ/кг	$I$ МДжэ/кг	$\Delta_f H^0 + \Delta H$ МДжэ/кг	$Q_{zz} C_{(c)}$ МДжэ/кг	$Q_{zz} CO$ МДжэ/кг	$Q_{zz} H_2$ МДжэ/кг	$Q_{zz} H$ МДжэ/кг	$Q_{zz}$ МДжэ/кг	$Q_{zz} + \Delta H$ МДжэ/кг	$\Delta I$ МДжэ/кг	$\eta$ %
300	-9,1	0	-9,17	-9,10	8,13		1,35		9,48	9,48	0,71	74,6
400	-9,02	0,3	-9,03	-8,72	8,13		1,34		9,47	9,77	0,85	76
600	-9,04	0,47	-8,65	-8,57	7,89		1,61		9,5	9,97	1,23	75,4
800	-8,45	0,87	-7,67	-7,58	5,62	0,39	4,03		10,04	10,91	2,21	76,8
1000	-6,72	1,3	-5,47	-5,41	0,59	4,59	6,6		11,78	13,08	4,41	79,7
1200	-6,46	1,7	-4,81	-4,76		5,39	6,65		12,04	13,74	5,07	80,5
1400	-6,43	2,1	-4,38	-4,33		5,5	6,55		12,05	14,15	5,49	80,7
1600	-6,4	2,51	-3,95	-3,89		5,57	6,49		12,06	14,57	5,93	81,2
1800	-6,36	2,92	-3,47	-3,44		5,61	6,42		12,03	14,95	6,41	81,2
2000	-6,31	3,38	-2,97	-2,94		5,64	6,36		12	15,37	6,9	81,5
2200	-6,23	3,81	-2,47	-2,42		5,66	6,32	0,07	12,05	15,86	7,41	81,7
2400	-6,08	4,27	-1,89	-1,81		5,68	6,26	0,20	12,14	16,41	7,99	82,1
2600	-5,85	4,79	-1,13	-1,06		5,69	6,15	0,49	12,33	17,12	8,75	82,5
2800	-5,45	5,3	-0,18	-0,15		5,70	5,96	1,02	12,68	17,98	9,70	82,9
3000	-4,79	5,8	1	1,01		5,71	5,66	1,95	13,32	19,12	10,88	83,6
3200	-3,67	6,32	2,63	2,66		5,72	5,21	3,40	14,33	20,65	12,51	84,3
3400	-2,04	6,89	4,86	4,85		5,74	4,61	5,48	15,83	22,72	14,73	85
3600	0,18	7,47	7,67	7,65		5,65	3,85	8,19	17,69	5,16	17,55	85,5
3800	2,68	8,21	10,78	10,88		5,79	2,98	11,26	20,03	28,24	20,66	86,5
4000	4,95	8,61	13,69	13,56		5,81	2,13	14,18	22,12	30,73	23,56	86,4

Некоторые компоненты баланса энергии для наглядности представлены на рис.2.4

Теплосодержание (физическое тепло)  $\Delta H$  продуктов газификации монотонно увеличивается с температурой. Теплотворная способность горючих газов  $Q_{гг}$  примерно постоянна при  $T=1000\div 2500\text{ K}$ , при  $T=300\div 1000\text{ K}$  она возрастает за счет перехода конденсированного углерода  $C_{(c)}$  в более энергоемкие оксид углерода  $CO$  и водород  $H_2$ , при  $T>2500\text{ K}$  из-за перехода (диссоциации) молекулярного водорода  $H_2$  в более энергоемкий атомарный водород  $H$ . Внешние затраты на газификацию  $\Delta I$  синхронно изменяются с величиной  $(Q_{гг}+\Delta H)$ , что и обуславливает практически постоянный КПД процесса наработки горючего газа.

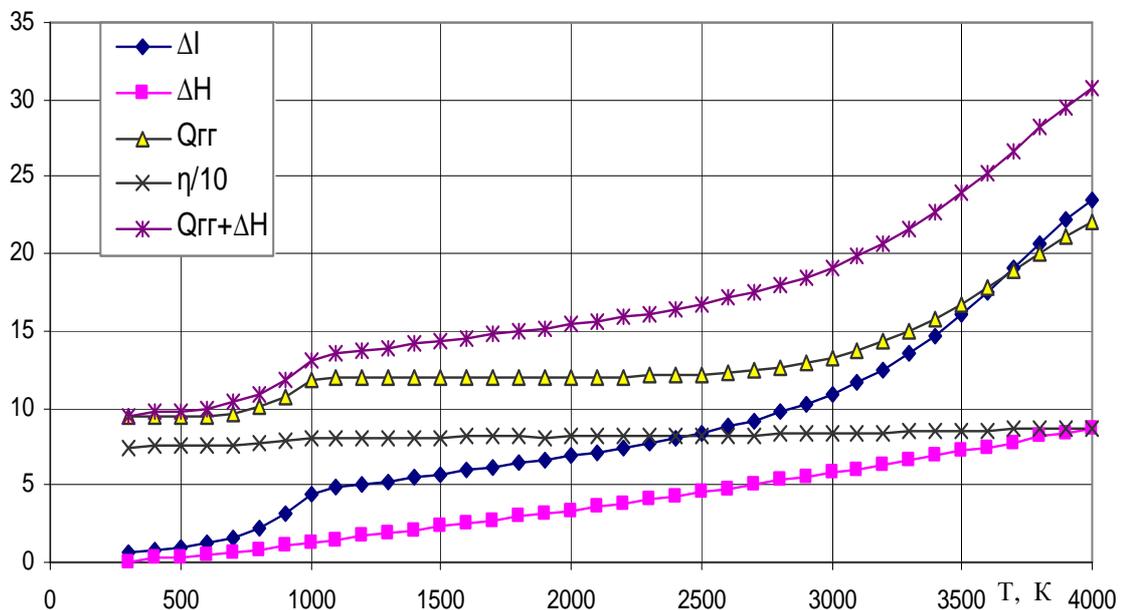


Рис.2.4. Основные компоненты баланса энергии. КПД газификации  $\eta$ , %, теплотворная способность горючих газов  $Q_{гг}$ , [МДж/кг], затраты на реакцию газификации  $\Delta I$ , [МДж/кг], теплосодержание (физическое тепло) продуктов газификации  $\Delta H$ , [МДж/кг],  $Q_{гг} + \Delta H$  – полученное тепло, [МДж/кг].

При сжигании высокотемпературного горючего газа для получения максимальной теплоты сгорания необходимо понизить адиабатическую температуру путем введения какого-либо балласта в топливную смесь (кислород или воздух в сверхстехиометрическом соотношении, пары воды и т.п.) [7,38].

Т.о. получены следующие результаты:

1. процесс газификации завершается при температуре  $T=1100\text{ K}$ . Концентрация горючего газа ( $CO+H_2+H$ ) в интервале температур  $T=1100\div 4000\text{ K}$  практически постоянна;
2. массовая доля конденсированных компонентов – огненного шлака – составляет 15-20% от ТБО при температуре  $T=1000\div 4000\text{ K}$ ;
3. внешние затраты на газификацию  $\Delta I$  синхронно изменяются с величиной физического тепла  $\Delta H$  и теплотворной способностью горючих газов  $Q_{22}$ ;
4. КПД процесса газификации остается достаточно высоким  $\eta=74,6\div 86,4\%$  при  $T=300\div 4000\text{ K}$ .

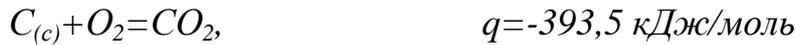
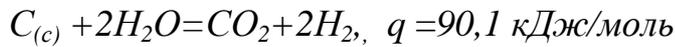
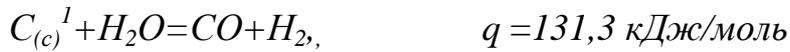
## 2.4. Термодинамический анализ газификации и сжигания твердых бытовых отходов в атмосфере кислорода

*Проведен термодинамический анализ газификации и сжигания твердых бытовых отходов (ТБО) при вариации коэффициента избытка окислителя  $\alpha$ . Исследовано влияние концентрации окислителя на адиабатическую температуру при частичном сжигании ТБО. Определены компоненты горючих газов ( $CO+H_2+H$ ), продуктов горения ( $CO_2+H_2O$ ), конденсированных компонентов (огненного шлака). Найдены составляющие баланса энергии – теплотворная способность горючих газов, физическое тепло компонентов горючих газов, продуктов горения и шлака. Показано, что КПД сжигания ТБО при стехиометрическом количестве кислорода,  $\alpha=1$ , равен  $\eta=56\%$ , КПД газификации отходов составляет примерно  $70\%$  [54].*

В работе [64] рассматривается термическая деструкция токсичных веществ. Приведены результаты расчета равновесного состава продуктов разложения в интервале температур  $T=1000\div 3500\text{ K}$  при изменении коэффициента избытка воздуха. В работе [68] сформулирована проблема огневой переработки ТБО, основанная на паровоздушной газификации органических компонентов. В монографии [71] рассмотрены процессы получения тепла и горючих газов при окислении угля, приведены оценки энергетической эффективности конверсии угля.

Вслед за [64,68,71] здесь исследуется газификация и горение типичного состава ТБО, содержащего углеродные и минеральные компоненты с избытком воды. Развита методика определения компонентов баланса энергии газификации, в том числе нахождения коэффициента полезного действия газификации (КПД).

В зависимости от коэффициента избытка кислорода при участии углерода и кислорода, в стандартных условиях, протекают следующие реакции:



**Метод исследования.** Расчет адиабатической температуры и продуктов сгорания проводится по универсальной программе ТЕРРА [8]. Программа ТЕРРА основана на принципе максимума энтропии, имеет обширную базу данных по термодинамическим свойствам веществ и позволяет получить полную информацию термодинамического анализа. Программа отличается высоким быстродействием и простотой в использовании.

Адиабатическая температура при вычисленных компонентах равновесной системы находится на основе закона сохранения энергии [63]

$$I_{np}(T_{ad}) = I_{исх}(T_0),$$

$$I_{исх}(T_0) = \sum_j M_j \Delta_f H_j^0, \quad I_{np}(T_{ad}) = \sum_i M_i \Delta_f H_i^0 + \sum_i M_i \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{p_i}(T) dT.$$

Здесь  $I_{исх}(T_0)$  – сумма энтальпий образования исходных компонентов  $\Delta_f H^0$  с учетом их мольной доли  $M$ ,  $I_{np}(T_{ad})$  – сумма энтальпий образования продуктов переработки и энтальпий их нагрева от начальной температуры  $T_0 = 298,15 \text{ К}$  до адиабатической  $T_{ad}$ ,  $C_p$  – удельная теплоемкость.

В данной работе проведен термодинамический анализ модельного состава ТБО при вариации коэффициента избытка окислителя  $\alpha$ .

<sup>1</sup> (с) – конденсированное состояние

За основу взят усредненный состав ТБО г. Бишкек за 1998 г. (табл. 2.1)

Табл. 2.1

ТБО	Бумага	Пищевые отходы	Дерево	Текстиль	Кости	Пластик	Металл	Стекло	Зола	Камни	Прочие*	Сумма
% вес	16,3	19,9	11,4	5,6	2,6	5,7	2	2	10,7	12,1	11,7	100

\* Половина «прочих» ТБО - горючие.

Модельный состав ТБО представлен в работе [51] в виде компоновки

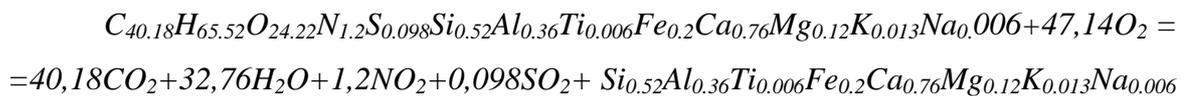
Модельный состав ТБО

Химическая формула	кг	$\Delta H^0$ , кДж/кг
Горючие отходы (бумага, пища, дерево, текстиль, кости) $C_{40,18}H_{65,52}O_{24,22}N_{1,2}S_{0,098}Si_{0,52}Al_{0,36}Ti_{0,006}Fe_{0,2}Ca_{0,76}Mg_{0,12}K_{0,013}Na_{0,006}$	0,654	-4517
Минералы (стекло, зола, камни) $Si_{5,94}Al_{14,06}Ti_{0,063}Fe_{2,26}Ca_{8,61}Mg_{1,34}K_{0,148}Na_{0,194}O_{31,6}$	0,223	-16141
Пластик (ПВХ) $C_2H_3Cl$	0,061	-7520
Химикаты (фосфорный ангидрид) $P_4O_{10}$ (борная кислота) $H_3BO_3$	0,032 0,03	-10590
$\Sigma=$	1	
Вода (влажность 25%) $H_2O$	0,333	-17690

Здесь даны компоненты сухих ТБО (1 кг), также указано количество воды 0,333 кг, необходимое для получения типичной влажности 25%.

$\Delta H^0$ -энтальпия образования компонентов ТБО. Теплотворная способность сухих ТБО равна  $q=12$  МДж/кг.

Формула окисления одного килограмма горючих отходов при стандартных условиях:

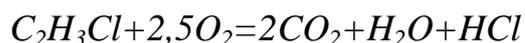


Необходимое количество кислорода при стехиометрическом соотношении ( $\alpha=1$ )



Или  $47,14 \cdot 32 / 1000 = 1,5$  кг  $O_2$  на 1 кг горючих отходов.

Формула окисления ПВХ при стандартных условиях



Количество окислителя  $O_2 = 2,5 O_2 / \text{моль ПВХ} = 1,28 \text{ кг } O_2 \text{ на } 1 \text{ кг ПВХ}$ .

Итого окислитель -  $O_2 = 0,654 * 1,5 + 0,061 * 1,28 = 1,06 \text{ кг } O_2 \text{ на } 1 \text{ кг сухих ТБО}$ .

Сохраняя прежними массовые доли компонентов сухих ТБО с влажностью 25%, варьируем коэффициент избытка окислителя  $\alpha$ .

В табл. 2.17 продемонстрирована процедура компоновки ТБО с коэффициентом избытка окислителя  $\alpha = 0,5$

Табл. 2.17

<i>Компоненты</i>	<i>кг</i>	<i>m, кг</i>	<i><math>\Delta H^0</math>, кДж/кг</i>
Горючие отходы	0,654	0,351	-1586,2
Минералы	0,223	0,120	-1932,6
ПВХ	0,061	0,033	-246,3
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	0,032	0,017	-181,9
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,03	0,016	-284,9
H <sub>2</sub> O	0,333	0,179	-2837,4
O <sub>2</sub>	0,53	0,284	0
<b><math>\Sigma</math></b>	<b>1,863</b>	<b>1</b>	<b><math>I_{исх} = -7069,3</math></b>

Во втором столбце сумма сухих ТБО, воды и окислителя  $O_2$  равна 1,863 кг. В третьем столбце дана топливная смесь, приведенная к 1 кг делением на 1,863, с влажностью 25% и коэффициентом избытка кислорода  $\alpha = 0,5$ . В столбце 4 приведено произведение весовых долей на энтальпии образований и результирующая сумма этих произведений  $I_{исх} = -7069,3 \text{ кДж/кг}$  – энтальпия образования 1 кг топливной смеси.

В программе ТЕРРА задаются исходный состав системы, давление  $P = 0,1 \text{ МПа}$  и энтальпия образования  $I_{исх} = -7069,3 \text{ кДж/кг}$ .

Методика оценки баланса энергии на примере парокислородной газификации ТБО представлена в табл. 2.18.

Табл. 2.18

Вещество	$M$ моль/кг	$\Delta h_{1585}$ кДж/моль	$\Delta H = M \cdot \Delta h_{1585}$ кДж/кг	$\Delta h^0$ кДж/моль	$\Delta_f H^0 = M \cdot \Delta h^0$ кДж/кг	$q_{22}$ кДж/моль	$Q_{22} = M \cdot q_{22}$ кДж/кг
H <sub>2</sub>	7,054	39,06	275,53	0	0	-241,815	-1705,88
H <sub>2</sub> O	14,91	52,36	780,90	-241,815	-3606,19		
HCl	0,447	40,42	18,09	-92,3	-41,31		
SO <sub>2</sub>	0,033	67,05	2,25	-296,86	-9,95		
N <sub>2</sub>	0,205	41,36	8,49	0	0		
PO	0,175	45,37	7,93	-27,98	-4,89		
PO <sub>2</sub>	0,065	66,04	4,27	-281,61	-18,21		
CO	8,631	41,83	361,05	-110,5	-953,94	-283,04	-2442,86
CO <sub>2</sub>	6,173	66,7	411,68	-393,5	-2429,13		
HBO <sub>2</sub>	0,254	82,6	20,94	-563,32	-142,83		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4(c)</sub>	0,088	263,2	23,23	-1113	-98,24		
FeCl <sub>2</sub>	0,0187	80,13	1,5	-141,74	-2,65		
MgOHCl	0,0082	100,36	0,82	-475,67	-3,9		
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4(c)</sub>	0,1609	219,44	35,3	-2300,8	-370,1		
CaSiO <sub>3(c)</sub>	0,088	162,03	14,26	-1634,94	-143,84		
Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7(c)</sub>	0,3312	371,59	123,07	-3961	-1311,88		
CaTiO <sub>3(c)</sub>	0,0081	165,57	1,35	-1659,92	-13,5		
NaCl	0,0207	48,59	1,01	-181,53	-3,76		
KCl	0,0135	48,95	0,66	-214,62	-2,89		
KBO <sub>2</sub>	0,0052	95,29	0,5	-669,16	-3,49		
Σ			2093,05		-9161,3		-4148,75

Здесь  $\Delta h^0$  – энтальпия образования вещества при стандартных условиях, [кДж/моль],  
 $\Delta h_{1585}$  – теплосодержание вещества при температуре  $T_{ad}=1585$  К, [кДж/моль],  
 $q_{22}$  – теплотворная способность продуктов реакции, [кДж/моль],  
 $\Delta_f H^0$ ,  $\Delta H$  и  $Q_{22}$  – соответствующие величины с учетом мольной доли вещества, [кДж/кг].

Расчет по программе TEPRA выполняется согласно равенству

$$\Delta H(T_{ad}) + \Delta_f H^0 \equiv I_{исх}.$$

Результаты, приведенные в табл. 2.18, показывают, что это условие выполнено.

Теплоты сгорания  $q_{CO}$  и  $q_{CO_2}$  непосредственно не могут быть найдены по известным компонентам  $CO$ ,  $CO_2$ . Необходимо учесть реакции  $C_{(c)} + 0,5O_2 = CO$ ,  $C_{(c)} + O_2 = CO_2$ ,  $C_{(c)} + H_2O = CO + H_2$ ,  $C_{(c)} + 2H_2O = CO_2 + H_2$ ,  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ , которые изменяют состав и соответственно теплотворную способность продуктов. Также затрудняется оценка теплоты реакции  $H_2 + 0,5O_2 = H_2O$ , ибо нужно учесть компонентный состав

исходной и образованной воды. В связи с этим  $qCO$  и  $qCO_2$  не представлены в тексте. В то же время теплосодержание – физическое тепло –  $\Delta H$  продуктов реакции есть результат всех завершенных эндо- и экзо- процессов и представляет собой результирующий тепловой эффект реакций. Физическое тепло  $\Delta H$  и адиабатическая температура  $T_{ad}$  взаимосвязаны между собой. Поэтому коэффициент полезного действия (КПД) сжигания отходов  $\eta_{\Delta H}$  может быть определен как отношение физического тепла ( $\Delta H$ ) продуктов реакции к затраченной энергии – теплотворной способности ТБО ( $Q_{ТБО}$ )

$$\eta_{\Delta H} = \frac{\Delta H}{|Q_{ТБО}|} \quad (2.6)$$

При  $\alpha=0,5$  теплотворная способность 1 кг смеси с учетом окислителя равна

$$Q_{ТБО} = -(1-0,284) \cdot 12000 = -8592 \text{ кДж/кг}, \quad \Delta H = 2093 \text{ кДж/кг},$$

что дает в данном случае

$$\eta_{\Delta H} = \frac{\Delta H}{|Q_{ТБО}|} = 24\%$$

Коэффициент полезного действия (КПД) потенциальной теплоты горючих газов равен отношению потенциального тепла горючих газов  $Q_{zz}$  к затраченной энергии - теплотворной способности ТБО ( $Q_{ТБО}$ )

$$\eta_{Q_{zz}} = \frac{|Q_{zz}|}{|Q_{ТБО}|} \quad (2.7)$$

При  $\alpha=0,5$  имеем  $Q_{zz} = -4148,75 \text{ кДж/кг}$ ,  $Q_{ТБО} = -8592 \text{ кДж/кг}$ ,

$$\eta_{Q_{zz}} = \frac{|Q_{zz}|}{|Q_{ТБО}|} = 48\%$$

Если продукты реакции не охлаждаются при последующем сжигании горючих газов, т.е. используются как потенциальное тепло горючих газов, так и физическое тепло продуктов реакции, то КПД горючих газов определяется соотношением

$$\eta_{Q_{zz}+\Delta H} = \frac{|Q_{zz}| + \Delta H}{|Q_{ТБО}|} \quad (2.8)$$

В данном случае ( $\alpha=0,5$ ) имеем,  $Q_{zz}=-4148,75 \text{ КДж/кг}$ ,  $\Delta H=2093 \text{ КДж/кг}$ ,  
 $Q_{ТБО} = -8592 \text{ кДж/кг}$ ,

$$\eta_{Q_{zz}+\Delta H} = \frac{|Q_{zz}| + \Delta H}{|Q_{ТБО}|} = 72\%$$

### Результаты расчета. Анализ

В табл. 2.19 приведены *основные компоненты* газификации и сжигания ТБО при  $\alpha=0,3 \div 1$ . Компоненты веществ [моль/кг] представлены в последовательности распечатки по программе ТЕРРА.

Табл. 2.19

$\alpha$	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$T_{ад}$	860	1130	1585	2040	2330	2510	2565	2580
O					0,0041	0,0445	0,111	0,165
O <sub>2</sub>					0,0136	0,2659	0,966	1,882
H				0,024	0,0968	0,1612	0,166	0,149
H <sub>2</sub>	14,908	11,897	7,054	3,653	2,129	1,1636	0,7647	0,559
OH				0,012	0,1315	0,4901	0,7879	0,949
H <sub>2</sub> O	9,881	11,39	14,91	16,95	17,365	17,087	16,434	15,776
Cl				0,0019	0,0107	0,0252	0,0335	0,037
HCl	0,538	0,501	0,447	0,4038	0,3298	0,2588	0,2209	0,196
SO <sub>2</sub>	0,0379	0,036	0,033	0,0311	0,0301	0,029	0,0273	0,026
N <sub>2</sub>	0,232	0,218	0,205	0,1904	0,1833	0,1692	0,1549	0,143
NO					0,0021	0,0121	0,0244	0,034
PO	0,228	0,212	0,175	0,1295	0,0917	0,0634	0,0447	0,033
PO <sub>2</sub>	0,0396	0,042	0,065	0,0984	0,1199	0,1478	0,1523	0,149
C <sub>(с)</sub>	3,052							
CO	4,698	8,46	8,631	6,961	5,477	3,77	2,767	2,144
CO <sub>2</sub>	8,96	7,23	6,173	6,793	7,801	8,863	9,285	9,387
BO <sub>2</sub>					0,0018	0,0067	0,0101	0,0124
HBO <sub>2</sub>	0,289	0,271	0,254	0,2387	0,2181	0,2126	0,1933	0,1911
Fe <sub>3</sub> O <sub>4(с)</sub>	0,107	0,099	0,088	0,0541	0,0022			
FeOH				0,0539	0,1541	0,1515	0,1418	0,1312
FeO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>				0,0205	0,0572	0,0654	0,0702	0,0726
FeCl				0,0131	0,0285	0,0219	0,0181	0,0155
FeCl <sub>2</sub>		0,0056	0,0187	0,0208	0,0114	0,0046	0,0032	0,0028
MgO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>				0,004	0,0054	0,0059	0,006	0,0057
MgOHCl	0,0105	0,0098	0,0082	0,0054	0,0031	0,0019	0,0016	0,0014
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4(с)</sub>	0,181	0,1703	0,1609	0,151	0,1447	0,1369	0,1311	0,125
CaO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>					0,0114	0,0591	0,0931	0,1008
CaCl <sub>2</sub>				0,0016	0,007	0,0112	0,0112	0,0099
CaOHCl				0,0029	0,032	0,0898	0,11209	0,1093
CaSiO <sub>3(с)</sub>	0,0989	0,0929	0,0880	0,093	0,1799	0,3947	0,5045	0,5081
Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7(с)</sub>	0,373	0,3507	0,3312	0,3085	0,2477	0,1216	0,0536	0,0372
CaTiO <sub>3(с)</sub>	0,0092	0,0086	0,0081	0,0077	0,0073	0,0069	0,0066	0,0063
NaCl	0,0234	0,0219	0,0207	0,0184	0,0147	0,0115	0,0103	0,0097
KCl	0,0192	0,0166	0,0135	0,0108	0,0087	0,0067	0,0059	0,0053
KBO <sub>2</sub>	0,0017	0,0032	0,0052	0,0063	0,0067	0,0069	0,0067	0,0066

Табл. 2.19 показывает, что при огневой переработке ТБО в реакциях проявляются разнообразные вещества в широком диапазоне концентраций газовых и конденсированных компонентов.

На рис. 2.5 показана зависимость основных компонентов газовых (а) и конденсированных (б) состояний от коэффициента избытка кислорода.

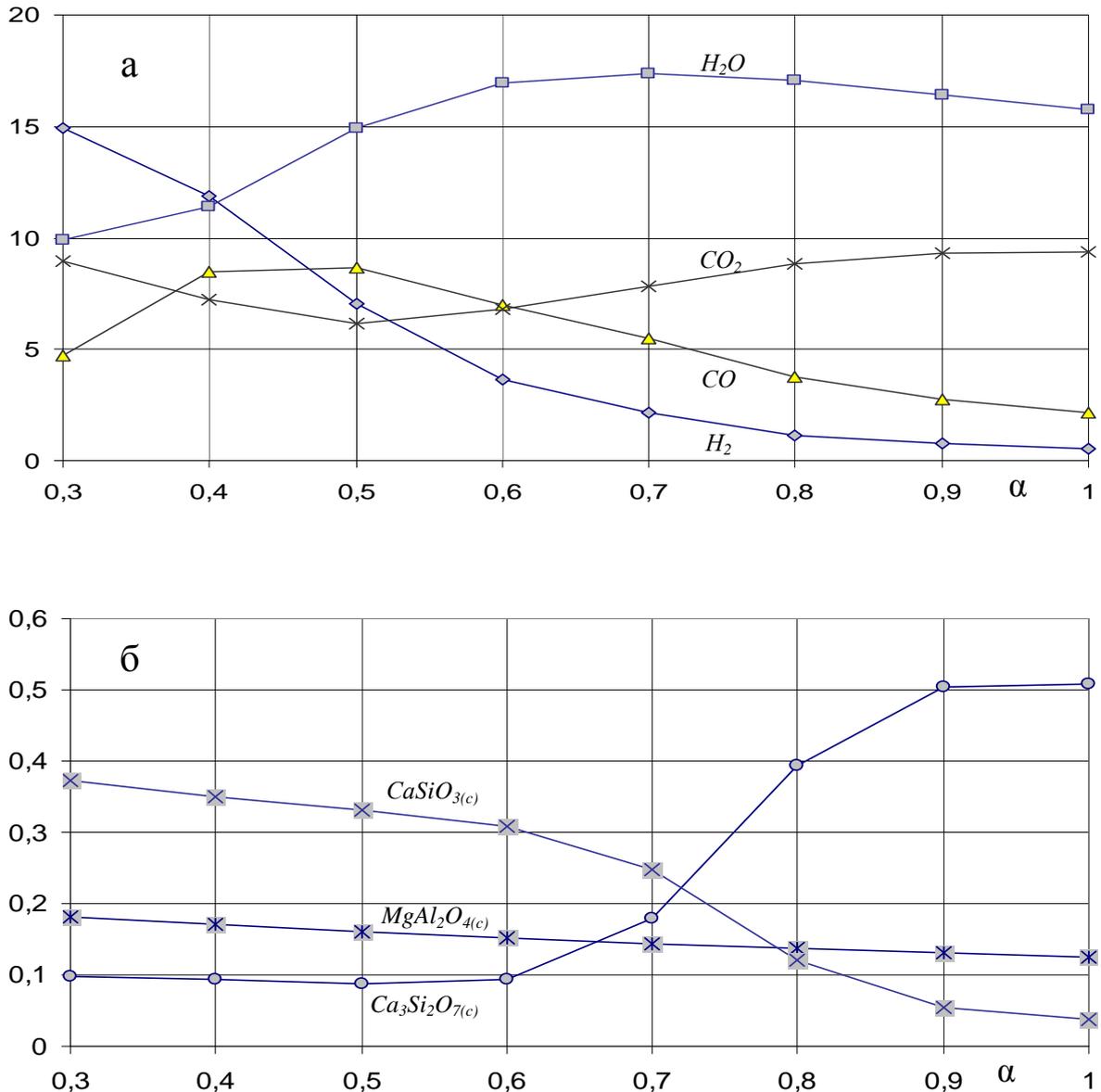


Рис.2.5. Основные компоненты газовых (а) и конденсированных (б) состояний в зависимости от коэффициента избытка кислорода, [моль/кг]

Количество водорода  $H_2$  уменьшается с ростом окислителя  $\alpha$ , концентрация оксида углерода  $CO$  немонотонно зависит от  $\alpha$  и уменьшается при стремлении  $\alpha=1$ , концентрация диоксида углерода  $CO_2$  также немонотонно зависит от  $\alpha$ , и возрастает при стремлении  $\alpha=1$ ,

количество воды  $H_2O$  возрастает с увеличением  $\alpha$ . В целом, при  $\alpha=0.3\div 0.6$ , преимущественно происходит разложение воды с образованием  $CO$  и  $H_2$ , а при дальнейшем увеличении  $\alpha$  - сжигание  $H_2$  и  $CO$  с образованием воды  $H_2O$  и диоксида углерода  $CO_2$ .

Концентрация конденсированной части компонентов – огненного шлака – практически не зависит от  $\alpha$  (рис. 2.5 (б)). Массовая доля конденсированного состояния – огненного шлака составляет 15-20 % от ТБО.

Компоненты баланса энергии газификации и сжигания ТБО приведены в табл. 2.20 и рис. 2.6

Табл. 2.20

$\alpha$	$T_{ад}$ К	$\Delta_f H^0$ МДж/кг	$\Delta H$ МДж/кг	$I$ МДж/кг	$\Delta_f H^0 + \Delta H$ МДж/кг	$Q_{сг}$ МДж/кг	$\Delta H_{цел}$ МДж/кг	$Q_{ТБО}$ МДж/кг	$Q_{сг} + \Delta H$ МДж/кг	$\eta_{ЛН} = \Delta H / Q_{ТБО}$ %	$\eta_{Q_{сг}} = Q_{сг} / Q_{ТБО}$ %	$\eta_{Q_{сг} + \Delta H} = (Q_{сг} + \Delta H) / Q_{ТБО}$ %
0,3	860	-8,8	0,9	-7,9	-7,9	-6,1	0,47	9,7	7	9	63	72,6
0,4	1130	-8,8	1,3	-7,5	-7,5	-5,3	0,47	9,11	6,6	14	58	72,6
0,5	1585	-9,2	2,1	-7,1	-7,1	-4,1	0,44	8,59	6,2	24	48	72,6
0,6	2040	-9,6	2,9	-6,7	-6,7	-2,9	0,42	8,12	5,7	36	36	70,6
0,7	2330	-9,7	3,4	-6,3	-6,3	-2,1	0,38	7,72	5,5	44	27	70,9
0,8	2510	-9,7	3,7	-6	-6	-1,4	0,38	7,33	5,1	50	19	69,5
0,9	2565	-9,5	3,8	-5,8	-5,7	-1	0,38	6,99	4,8	54	15	68,4
1	2580	-9,2	3,7	-5,5	-5,5	-0,7	0,38	6,68	4,5	56	12	67,8

Расчетный баланс программы ТЕРРА  $\Delta H(T_{ад}) + \Delta_f H^0 \equiv I_{исх.}$  для всех  $\alpha$  выполняется практически точно.

Адиабатическая температура изменяется от  $T_{ad} = 860 \text{ K}$  до  $T_{ad} = 2580 \text{ K}$  при возрастании  $\alpha = 0,3$  до  $\alpha = 1$ . Теплосодержание смеси  $\Delta H$  повышается увеличением  $\alpha$  и насыщается при стремлении  $\alpha$  к 1. Теплотворная способность горючих газов  $Q_{zz}$  уменьшается с увеличением  $\alpha$ .

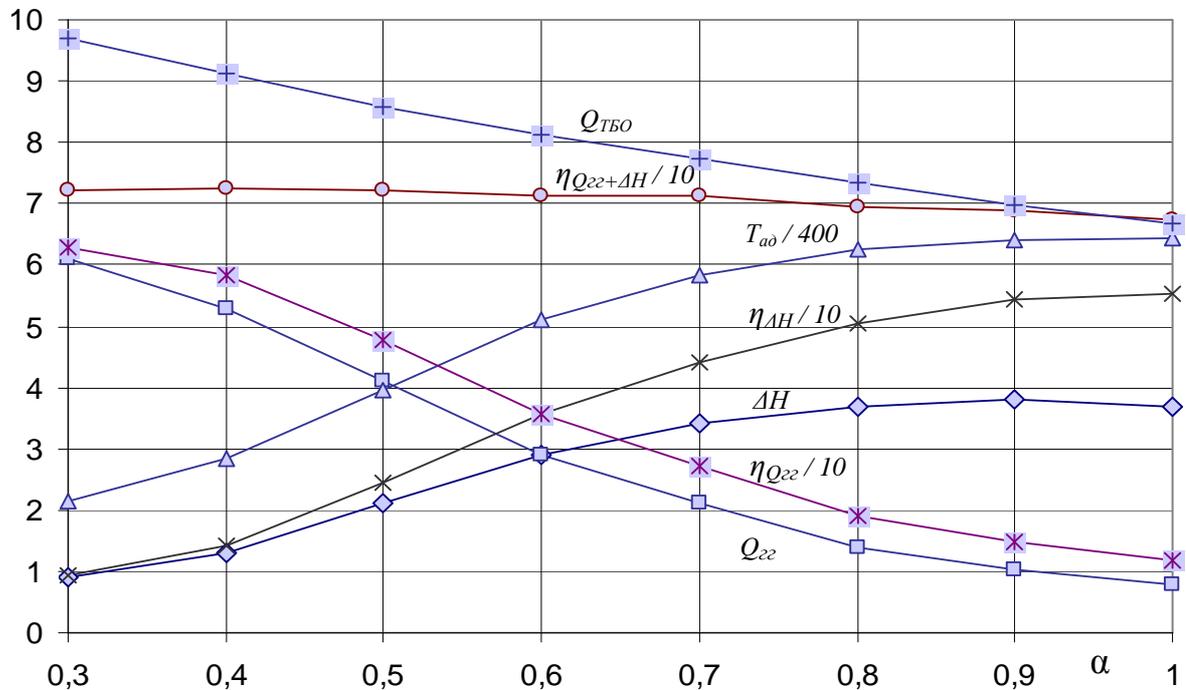


Рис 2.6. Баланс энергии при газификации и сжигании ТБО в зависимости от коэффициента  $\alpha$  избытка кислорода,  $P=0,1 \text{ МПа}$ .  $T_{ad} \text{ K}$  - адиабатическая температура,  $Q_{TBO}$  - теплотворная способность ТБО,  $\Delta H$  - теплосодержание продуктов реакции,  $Q_{zz}$  - потенциальное теплота горючих газов,  $\eta_{Q_{zz}}$  - КПД потенциальной теплоты горючих газов,  $\eta_{\Delta H}$  - КПД физического тепла продуктов реакции,  $\eta_{Q_{zz}+\Delta H}$  - КПД горячих горючих газов. Размерность теплоты -  $[МДж/кг]$

Сумма  $Q_{zz}+\Delta H$  - потенциального тепла горючих газов  $Q_{zz}$  и физического тепла реакции  $\Delta H$  несущественно уменьшается с возрастанием  $\alpha$ . КПД

сжигания отходов  $\eta_{\Delta H} = \frac{\Delta H}{|Q_{TBO}|}$  возрастает с увеличением  $\alpha$  и достигает

величины  $\eta_{\Delta H}=55\%$ . КПД потенциальной теплоты охлажденных горючих

газов  $\eta_{Q_{zz}} = \frac{|Q_{zz}|}{|Q_{TBO}|}$  уменьшается от  $63\%$  до  $12\%$  при возрастании от  $\alpha=0,3$

до  $\alpha=1$ . КПД потенциальной теплоты горючих газов  $Q_{zz}$  включая

физическое тепло  $\Delta H$  -  $\eta_{Q_{zz}+\Delta H} = \frac{|Q_{zz}| + \Delta H}{|Q_{TBO}|}$  практически не зависит от величины  $\alpha$

и равна  $\eta \approx 70\%$ .

**Т.о.** термодинамический анализ огневой переработки ТБО показывает высокую информативность результата. Несмотря на чрезвычайно сложный состав сырья - рассмотрен типичный состав ТБО, удается получить адиабатическую температуру, компоненты газов и минеральной части (огненный шлак), теплосодержание продуктов, теплотворную способность горючих газов, КПД теплотворной способности горючих газов, как горячих так и охлажденных, КПД сгорания ТБО. Подобный детальный анализ огневой переработки ТБО, по-видимому, представлен впервые. Такой анализ целесообразно проводить в ходе подготовки огневой переработки ТБО, оптимизации его состава путем введения специальных добавок, контролировать экспериментально технологический процесс.

При сжигании ТБО с избытком окислителя  $\alpha=0,3\div 1$ , адиабатическая температура изменяется в диапазоне  $T_{ad}=860\div 2580\text{ K}$ . Соответственно возрастает теплосодержание продуктов  $\Delta H=0,9\div 3,7\text{ МДж/кг}$ , что отражает с увеличением  $\alpha$  степени сгорания углерода. КПД сжигания отходов  $\eta_{\Delta H}$  зависит от величины  $\alpha$ , и изменяется в диапазоне  $\eta_{\Delta H}=9\div 55\%$ . Сравнительно низкий КПД сжигания ТБО, даже при  $\alpha=1$ , обусловлен затратами энергии на эндотермические реакции (разложение и испарение воды, недожог и др.). Детальный анализ энергетических затрат затруднен из-за протекания большого количества сложных перекрывающихся экзо- и эндотермических реакций.

Наработка горючих газов ( $CO+H_2$ ) при окислении ТБО кислородом и разложении воды уменьшается с возрастанием  $\alpha$ . Максимальная величина потенциальной теплоты сгорания горючих газов соответствует при коэффициенте избытка кислорода  $\alpha=0,3$ , КПД газификации отходов равен  $\eta_{Q_{22}}=63\%$ . При дальнейшем увеличении  $\alpha$  наработка горючих газов снижается, уменьшается  $Q_{22}$  и соответственно КПД газификации. Если продукты реакции не охлаждаются при последующем сжигании горючих газов, то КПД горючих газов  $\eta_{Q_{22}+\Delta H}$  мало меняется от  $\alpha$  и достигает величины порядка 70%.

## Выводы по Главе 2.

1. Развита модель огневой переработки ТБО с группировкой однотипных компонентов, переходом от теплотворной способности к энтальпии образования и термодинамическим анализом по универсальной программе ТЕРРА. Получены равновесные концентрации при адиабатической температуре. Адиабатическая температура равна  $T_{ад} = 2535$  К при сжигании ТБО в кислороде и  $T_{ад} = 1760$  К при сжигании ТБО в воздухе.
2. Разработана методика компоновки модельного состава ТБО с вариацией теплотворной способности путем изменения минеральной доли отходов. Методика может быть использована при решении подобных задач с вариацией влажности, горючих и других компонентов отходов. Вычислены необходимые энергозатраты для поддержания температуры огневой переработки ТБО на уровне  $T = 2000$ . Эти затраты не превышают 1 кВт·ч на 1 кг ТБО в кислороде и 1,4 кВт·ч на 1 кг ТБО в воздухе.
3. КПД процесса газификации остается достаточно высоким  $\eta = 74,6 \div 86,4\%$  при  $T = 300 \div 4000$  К. Процесс газификации ТБО завершается при температуре  $T = 1100$  К. Массовая доля конденсированных компонентов – огненного шлака – составляет 15-20% от ТБО при температуре  $T = 1000 \div 4000$  К.
4. При сжигании ТБО с избытком окислителя  $\alpha = 0,3 \div 1$ , адиабатическая температура изменяется в диапазоне  $T_{ад} = 860 \div 2580$  К. Нарботка горючих газов ( $CO + H_2$ ) при окислении ТБО кислородом и разложении воды уменьшается с возрастанием  $\alpha$ . КПД не охлажденных горючих газов  $\eta_{Q_{гг} + \Delta H}$  не зависит от  $\alpha$  и достигает величины порядка 70%.

## ГЛАВА 3

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### ГАЗИФИКАЦИИ И СЖИГАНИЯ ГРАФИТА

#### 3.1. Баланс энергии при паровой газификации графита

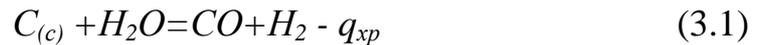
*Проведен термодинамический анализ паровой газификации графита при атмосферном давлении в диапазоне температур от 500 К до 4000 К. Определены внешние затраты энергии на газификацию, которые идут на компенсацию эндотермического эффекта реакции, увеличение физической теплоты горючих газов, испарение воды. Затраты на эндотермическую реакцию при наработке горючих газов не являются безвозвратными, они переходят в теплотворную способность горючих газов. Найден термический коэффициент полезного действия как отношение полной тепловой энергии при сжигании горючих газов и их физического тепла к затраченной энергии – теплотворной способности графита и внешних затрат. Термический КПД в исследованном диапазоне температур составляет величину 90-96%, причем его отличие от 100% связано лишь с потерей тепла на испарение воды [55].*

Паровая газификация углеродсодержащих материалов широко используется в производстве технологического синтез-газа – сырья для химической промышленности, горючего газа для непосредственного сжигания и получения тепловой энергии. Паровая газификация требует затрат энергии, которая может быть введена в систему за счет внешнего сжигания дополнительного топлива, нагрева электрической дугой, непосредственно электрическим током или теплом атомного реактора [68,71,72,73]. Несмотря на многочисленные исследования процесса паровой газификации, вопрос о КПД термической газификации и его зависимости от температуры, каналы распределения внешней энергии, недостаточно раскрыт. В частности, бытует мнение, что затраты энергии на эндотермическую реакцию являются невозвратными, т.е. это просто потери. С этим, с некоторыми оговорками, можно согласиться, когда речь идет о синтез-газе, из которого производятся какие – либо химические продукты. Если, однако, при паровой газификации графита вырабатывают

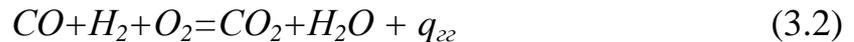
горючий газ для дальнейшего сжигания и получения тепловой энергии, то затраты на эндотермическую реакцию не являются безвозвратными. Эти затраты компенсируются возрастанием теплотворной способности горючего газа по сравнению с теплотворной способностью графита.

Действительно, при стандартных условиях можно записать:

Паровая газификация графита:



Сжигание горючих газов:



Брутто-реакция – сумма (3.1) и (3.2):



С другой стороны, при непосредственном сжигании графита:



Из сравнения (3.3) и (3.4), имеем:

$$q_{\Sigma} - q_{xp} = q_c, \quad q_{\Sigma} = q_c + q_{xp} \quad (3.5)$$

Как видно из формулы (3.5), теплотворная способность горючего газа  $q_{\Sigma}$  возрастает по сравнению с теплотворной способностью графита  $q_c$  на величину эндотермического эффекта реакции газификации  $q_{xp}$ .

Кроме того, КПД наработки горючего газа:

$$\eta = \frac{\text{энергия полученная}}{\text{энергия затраченна я}} = \frac{q_{\Sigma}}{q_c + q_{xp}} = \frac{q_c + q_{xp}}{q_c + q_{xp}} = 100\% \quad (3.6)$$

Т.о. в этом идеализированном случае, когда нет затрат на испарение воды и нагрев газа, КПД равен 100%.

Ниже мы убедимся в правильности этих результатов на примере паровой газификации графита при высокой температуре  $T=500 \div 4000$  К, выявим каналы распределения дополнительной внешней энергии, определим КПД производства горючего газа с учетом затрат на испарение воды.

**Метод исследования.** Расчет компонентов паровой газификации графита в равновесных условиях для изолированной системы проводится по универсальной программе TERPA [8]. Программа TERPA основана на принципе максимума энтропии, имеет обширную базу данных по термодинамическим свойствам веществ и позволяет получить полную информацию термодинамического анализа. Энтропия системы выражается через полную энтальпию

$$I(T) = \Delta_f H^0(T) + \Delta H(T),$$

где  $\Delta_f H^0(T)$  - сумма стандартных энтальпий образования продуктов переработки,  $\Delta H(T)$  сумма энтальпий их нагрева от начальной температуры  $T_0 = 298,15 \text{ K}$  до заданной температуры  $T$ . Это выражение является расчетным балансом термодинамического анализа. Для вхождения в программу TERPA задается температура  $T = 500 \div 4000 \text{ K}$ , давление  $P = 0,1 \text{ МПа}$  и исходный состав сырья  $0,4 \text{ кг } C_{(c)} + 0,6 \text{ кг } H_2O_{(c)}$ , или в мольных долях  $33,3 \text{ моль/кг } C_{(c)} + 33,3 \text{ моль/кг } H_2O_{(c)}$ ,

Рассмотрим методику оценки баланса энергии на примере паровой газификации графита при температуре  $T = 2000 \text{ K}$ ,  $P = 0,1 \text{ МПа}$ . Основные компоненты реакции и результаты анализа приведены в табл.3.1.

Табл. 3.1

Вещество	$M$ , моль/кг	$\Delta h_{2000}$ кДж/моль	$\Delta H = M * \Delta h_{2000}$ кДж/кг	$\Delta_f h^0$ , кДж/моль	$\Delta_f H^0 = M * \Delta_f h^0$ кДж/кг	$q_{22}$ кДж/моль	$Q_{22} = M * q_{22}$ кДж/кг
H <sub>2</sub>	33,254	52,92	1759,8	0	0	-241,815	-8041
CO	33,295	56,748	1889,2	-110,5	-3679,098	-283,04	-9424
H <sub>2</sub> O	0,00711	73,03	0,52	-241,815	-1,719		
CO <sub>2</sub>	0,00154	91,52	0,141	-393,54	-0,606		
H	0,07665	35,38	2,71	218	16,709	-338,9	-26
CH <sub>4</sub>	0,002	128,52	0,257	-74,62	-0,149	-802,55	-1,6
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,00207	116,54	0,241	227,34	0,471	-1256,23	-2,6
$\Sigma$			3652,9		-3664,4		-17495

В табл.3.1:  $\Delta_f h^0$  - энтальпия образования вещества при стандартных условиях, [кДж/моль],

$\Delta h_{2000}$  – теплосодержание вещества при температуре  $T=2000$  К, [кДж/моль],

$\Delta_f H^0$  и  $\Delta H$  – соответствующие величины с учетом мольной доли вещества, [кДж/кг],

$q_{22}$  – теплотворная способность продуктов реакции, [кДж/моль].

Величины теплот соответствуют реакциям при стандартных условиях:

$C_{(c)} + H_2O = CO + H_2$ [0] [-241,815] [-110,5] [0]	$q=131,315$ кДж/моль
$C_{(c)} + O_2 = CO_2$ [0] [0] [-393,54]	$q=-393,54$ кДж/моль
$H_2 + 0,5O_2 = H_2O$ [0] [0] [-241,815]	$q= -241,815$ кДж/моль
$CO + 0,5O_2 = CO_2$ [-110,5] [0] [-393,54]	$q=-283,04$ кДж/моль
$H + 0,5O_2 = 0,5H_2O,$ [218] [0] $0,5*[-241,815]$	$q= -338,9$ кДж/моль
$CH_4 + 2O_2 = CO + 2H_2O$ [-74,621] [0] [-110,5] $2*[-241,815]$	$q= -802,55$ кДж/моль
$C_2H_2 + 5/2O_2 = 2CO_2 + H_2O,$ [227,34] [0] $2*[-393,54]$ [-241,815]	$q_6=-1256,23$ кДж/моль

В квадратных скобках под химическими символами вещества указаны стандартные энтальпии образования, [кДж/моль]. Все термодинамические параметры заимствованы из базы данных программы ТЕРРА [8]. Как принято в современной термодинамике, тепловой эффект экзотермической реакции имеет знак минус, эндотермической – плюс.

Расчетный баланс программы ТЕРРА выполняется практически точно:

$$I(T_{2000}) = \sum_i \Delta_f H_i^0 + \sum_i \Delta H_i(T_{2000})$$

$$-11,9 \approx -3664,4 + 3652,9 = -11,5$$

Здесь  $I(T_{2000}) = -11,9$  кДж/кг - энтальпия продуктов переработки из расчета программы ТЕРРА.

В соответствии с компонентным составом продуктов (табл.3.1) результирующая реакция имеет вид



Отсюда тепловой эффект реакции паровой газификации графита [63]

$$Q_{xp} = 33,254 \cdot \Delta_f h^0(H_2) + 0,00711 \Delta_f h^0(H_2O) + 0,07665 \Delta_f h^0(H) + 33,295 \Delta_f h^0(CO) + 0,00154 \Delta_f h^0(CO_2) + \\ + 0,00207 \Delta_f h^0(C_2H_2) + 0,002 \Delta_f h^0(CH_4) - 33,3 \Delta_f h^0(C_{(c)}) - 33,3 \Delta_f h^0(H_2O_{(c)}) \approx 4388 \text{ кДж/кг},$$

Таковы затраты на проведение эндотермической реакции при паровой газификации графита ( $T=2000 \text{ К}$ ,  $P=0,1 \text{ МПа}$ ). Отсюда

$$|Q_{zz}| = |Q_c| + Q_{xp} = 13105 + 4388 = 17493 \text{ кДж/кг}, \quad (3.7)$$

что практически совпадает с найденной по компонентам продуктов (табл.3.1)  $|Q_{zz}| = 17495 \text{ кДж/кг}$ .

Здесь  $Q_c$  – теплотворная способность 400 г графита в килограммовой исходной смеси  $Q_c = -393,54 \cdot 33,3 = -13105 \text{ кДж/кг}$ .

Изменение энтальпии  $\Delta I = I(T_{2000}) - I_0 = -11,9 + 9531 = 9519 \text{ кДж/кг}$ , где  $I(T_{2000}) = -11,9 \text{ кДж/кг}$  – энтальпия продуктов переработки,  $I_0$  – энтальпия исходной смеси  $I_0 = M_{H_2O} \cdot \Delta_f h^0[H_2O, c, 298.15] = 33,3 \text{ [моль/кг]} \cdot [-286,2 \text{ кДж/моль}] = -9531 \text{ кДж/кг}$ . Здесь, как и всюду, все величины отнесены к 1 кг смеси.

Энтальпия системы повысилась на величину  $\Delta I = 9519 \text{ кДж/кг}$ . Энергия затрачивается на испарение воды  $\Delta H_{исп} = 33,3 \cdot 44,4 = 1478,5 \text{ кДж/кг}$ , осуществление химической реакции  $Q_{xp} = 4388 \text{ кДж/кг}$  и нагрев газа  $\Delta H = 3652,9 \text{ кДж/кг}$  до температуры  $T = 2000 \text{ К}$ .

$\Delta H_{исп} + Q_{xp} + \Delta H = 1478,5 + 4388 + 3652,9 = 9519,4 \text{ кДж/кг}$ , что практически совпадает с полученным из расчета изменением  $\Delta I = 9519 \text{ кДж/кг}$ . Таким образом

$$\Delta I = Q_{xp} + \Delta H + \Delta H_{исп} \quad (3.8)$$

КПД процесса паровой газификации при  $T=2000\text{ K}$ ,  $P=0,1\text{ МПа}$  равен

$$\eta = \frac{|Q_{zz}| + \Delta H}{|Q_c| + \Delta I} = \frac{17495 + 3653}{13105 + 9519,4} * 100\% = 93\%, \quad (3.9)$$

В числителе приведена полная полученная энергия, в знаменателе - затраченная

С учетом сказанного (3.7), (3.8), КПД можно представить в виде

$$\eta = \frac{|Q_c| + Q_{xp} + \Delta H}{|Q_c| + \Delta H + Q_{xp} + \Delta H_{исп}} \quad (3.10)$$

Термический КПД процесса высок  $\eta=93\%$ . Отличие его от 100% обусловлено, как видно из формулы (3.10), наличием потерь тепла на испарение воды.

### Результаты расчета

На рис.3.1 приведены основные компоненты реакции паровой газификации графита при  $T=500\div 4000\text{ K}$ .

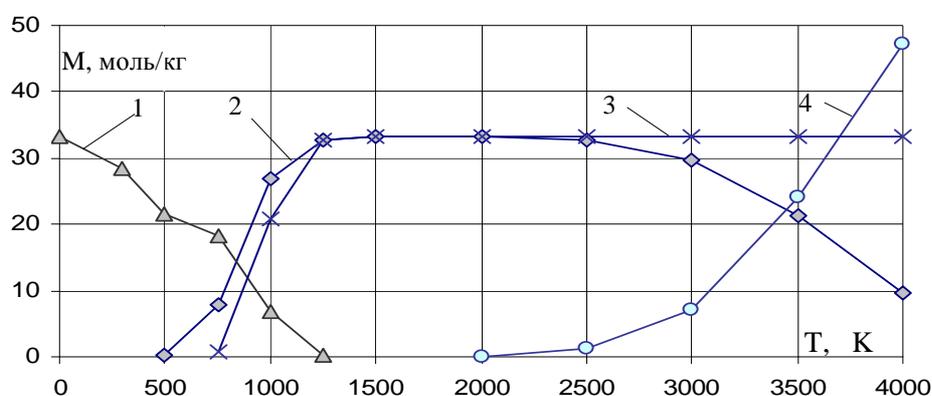


Рис. 3.1. Основные компоненты паровой газификации графита. 1-графит  $C_{(c)}$ , 2-молекулярный водород  $H_2$ , 3- оксид углерода  $CO$ , 4-атомарный водород  $H$

Паровая газификация графита завершается при  $T=1250\text{ K}$ . При  $T=1250\div 2500\text{ K}$  сумма  $(CO+H_2)$  постоянна и максимальна, при  $T>2500\text{ K}$  молекулярный водород частично диссоциирует, образуется атомарный водород.

Компоненты баланса энергии паровой газификации графита (Т = 500÷4000 К) приведены в табл.3.2.

Табл.3.2.

T, К	$I$ кДж/кг	$\Delta_f H^0$ кДж/кг	$\Delta H$ кДж/кг	$\Delta_f H^0 + \Delta H$ кДж/кг	$\Delta I$ кДж/кг	$\Delta H_{исп}$ кДж/кг	$Q_{xp}$ кДж/кг	$\Delta H_{исп} + Q_{xp} + \Delta H$ кДж/кг	$Q_{гг}$ кДж/кг	$Q_c$ кДж/кг	$Q_c - Q_{xp}$ кДж/кг	$\eta$ %
500	-7652	-7950,4	298,4	-7652,1	1878	1478,5	102,3	1879,1	-13216,7	-13105	-13207,3	90,2
1000	-3642	-5025,4	1395,5	-3629,8	5888	1478,5	3027,3	5901,3	-16136,7	-13105	-16132,3	92,3
1500	-1188	-3689,3	2501,5	-1187,8	8342	1478,5	4363,4	8343,4	-17469,5	-13105	-17468,4	93,1
2000	-11,9	-3664,4	3652,7	-11,53	9518,1	1478,5	4387,9	9519,7	-17495,1	-13105	-17493,3	93,5
2500	1435	-3423,5	4858,0	1434,6	10965	1478,5	4629,2	10965,8	-17733,7	-13105	-17734,2	93,9
3000	4047	-2100,5	6147,5	4047,1	13577	1478,5	5952,2	13578,2	-19036,6	-13105	-19057,2	94,4
3500	9215	1587,7	7624,5	9212,3	18744	1478,5	9640,4	18743,4	-22743,6	-13105	-22745,4	95,6
4000	15860	6630,2	9223,6	15853,8	25389	1478,5	14683	25385	-27761,3	-13105	-27787,9	96,1

Прежде всего, обратим внимание на то, что расчетный баланс  $I = \Delta_f H^0 + \Delta H$  при всех температурах выполняется с высокой точностью, что подтверждает надежность полученных результатов расчета. Из табл.3.2 также следует, что  $\Delta I = \Delta H_{исп} + \Delta H_{xp} + \Delta H$ , и, главное,  $|Q_{гг}| = |Q_c| + Q_{xp}$ . КПД паровой газификации  $\eta$  практически не зависит от температуры проведения процесса и равен  $\eta = 90-96\%$ . Его отличие от 100% связано лишь с потерей тепла на испарение воды.

Некоторые компоненты баланса энергии для наглядности представлены на рис.3.2.

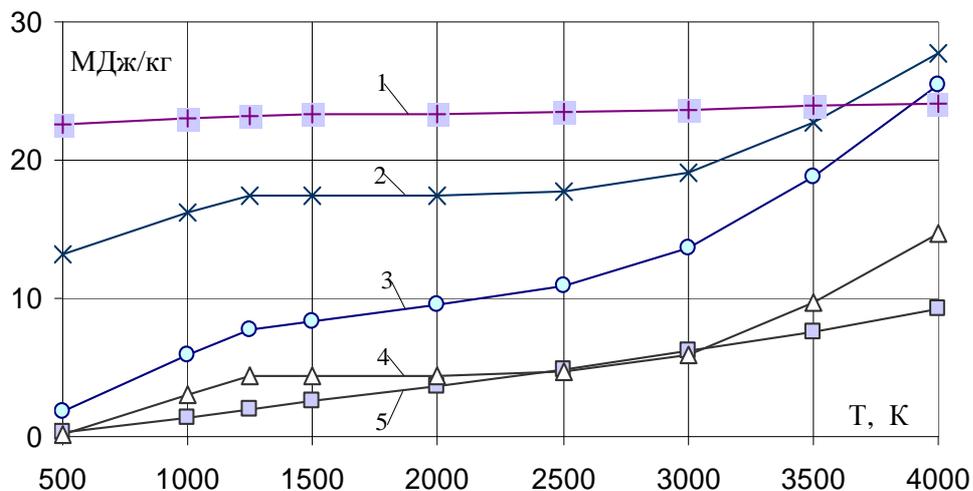


Рис.3.2. Основные компоненты баланса энергии. 1-КПД газификации  $\eta$ , %, 2- теплотворная способность горючих газов  $Q_{гг}$ , [МДж/кг], 3-затраты на реакцию газификации  $\Delta I$ , [МДж/кг], 4-эндотермический эффект реакции газификации  $Q_{xp}$ , [МДж/кг], 5-теплосодержание (физическое тепло) продуктов газификации  $\Delta H$ , [МДж/кг]

Затраты на эндотермический эффект  $Q_{xp}$  возрастают до  $T < 1250$  вследствие увеличения газификации графита (см. рис.3.1). Величина  $Q_{xp}$  практически постоянна при  $T = 1250 \div 2500$  К, где максимальна концентрация продуктов газификации ( $CO + H_2$ ). Далее эндотермический эффект  $Q_{xp}$  возрастает из-за затрат на диссоциацию водорода. Теплотворная способность горючих газов  $Q_{гг}$  также примерно постоянна при  $T = 1250 \div 2500$  К, при  $T = 500 \div 1250$  К она возрастает за счет перехода конденсированного углерода  $C_{(c)}$  в более энергоемкие оксид углерода  $CO$  и водород  $H_2$ , при  $T > 2500$  К из-за перехода (диссоциации) молекулярного водорода  $H_2$  в более энергоемкий атомарный водород  $H$ . Теплосодержание (физическое тепло)  $\Delta H$  продуктов газификации монотонно увеличивается с температурой. Испарение воды происходит раньше процесса газификации, и поэтому затраты на испарение не зависят от температуры процесса. Общие затраты на газификацию  $\Delta I = Q_{xp} + \Delta H + \Delta H_{исп}$  синхронно изменяются с величиной  $(Q_{гг} + \Delta H) = (Q_c + Q_{xp} + \Delta H)$ , что и обуславливает практически постоянный КПД процесса наработки горючего газа.

При сжигании высокотемпературного горючего газа для получения максимальной теплоты сгорания необходимо понизить адиабатическую температуру путем введения какого-либо балласта в топливную смесь (кислород или воздух в сверхстехиометрическом соотношении, пары воды и т.п.) [7,58].

На рис. 3.3 дана зависимость адиабатической температуры  $T_{ад}$  и отношение теплоты сгорания к теплотворной способности горючих газов  $i$  от коэффициента избытка кислорода  $\alpha$  для горючих газов паровой

газификации графита при  $T=4000$  К,  $P=0,1$  МПа. Полнота сгорания высокотемпературных (4000 К) горючих газов достигается при  $\alpha > 15$ .

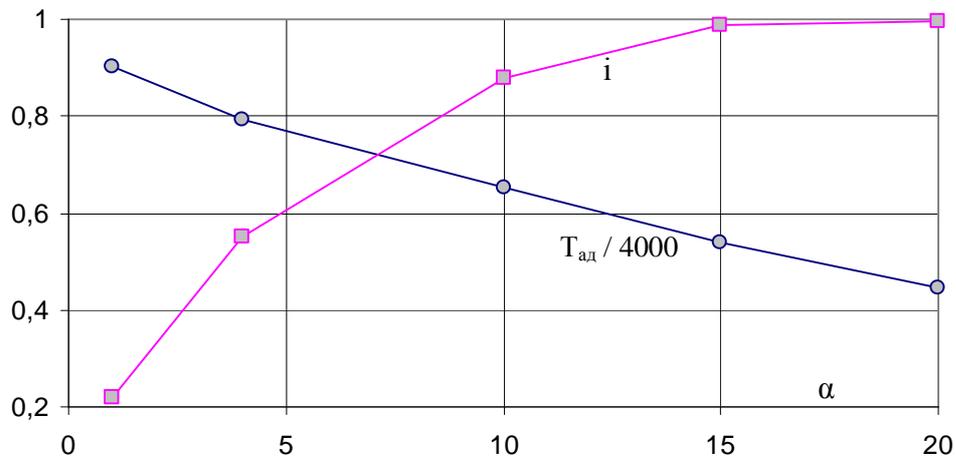


Рис.3.3. Адиабатическая температура  $T_{ад}$  и доля сгоревшего топлива  $i$  как функция избытка кислорода для горючих газов паровой газификации графита при  $T=4000$  К,  $P=0,1$  МПа

При получении синтез-газа как *химического реагента* необходимо применять иной, традиционный, критерий оценки эффективности газификации, а именно максимальную наработку продукта на единицу затраченной внешней энергии. На рис. 3.4 приведены зависимости от температуры объема синтез-газа ( $CO+H_2+H$ ) в стандартных условиях на 1 кг графита и на единицу затраченной энергии, полученные на основе данных табл.3.1 и рис.3.1.

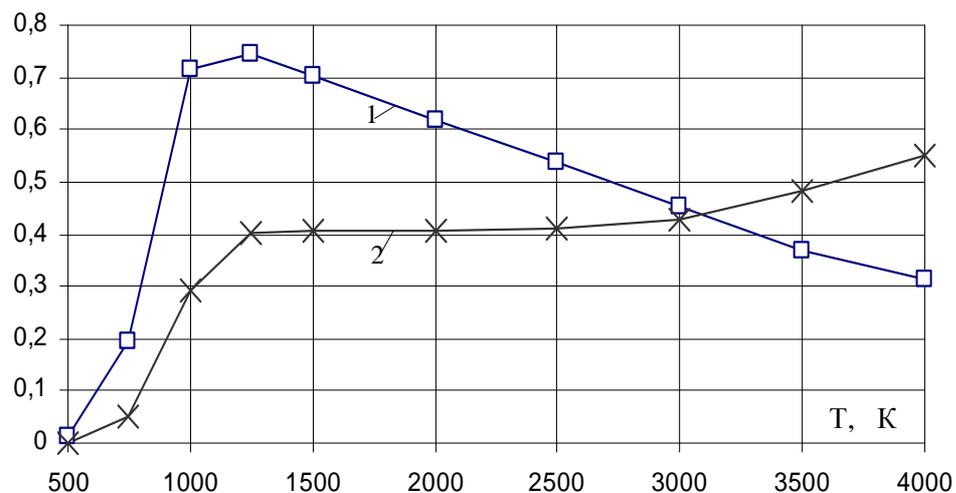


Рис.3.4. Наработка технологического синтез-газа ( $CO+H_2+H$ ) на 1 кг графита – 1, [( $nm^3/kg$ ):10] и на единицу затраченной энергии – 2, [ $nm^3/kWt\cdot ch$ ]

Как видно из рис. 3.4, при наработке технологического синтез-газа оптимальной с точки зрения минимальных затрат энергии является температура  $T=1000\div 1500$  К. Здесь проявляется принципиальное отличие от наработки горючего газа для последующего сжигания, где высокий КПД сохраняется вплоть до  $T=4000$  К.

**Т.о.** при паровой газификации графита для получения горючего газа затраты энергии на эндотермическую реакцию являются возвратными: теплотворная способность горючего газа возрастает по сравнению с теплотворной способностью графита на величину эндотермического эффекта реакции. Это приводит к тому, что несмотря на увеличение затрат энергии с ростом температуры, КПД процесса остается достаточно высоким  $\eta=90-96\%$  при  $T=500\div 4000$  К. Результат является важным в том смысле, что нет необходимости выдерживать какую-то определенную температуру процесса. Кроме того, она может быть достаточно высокой, как это имеет место при плазменной газификации.

При сжигании высокотемпературного горючего газа для максимального использования его теплотворной способности необходимо понизить температуру пламени путем введения в топливную смесь какого-либо инертного балласта.

### **3.2. Химическая термодинамика парокислородной газификации графита**

*Проведен термодинамический анализ парокислородной газификации и сжигания графита при вариации избытка окислителя  $\alpha$ . Раскрыты химические реакции, протекающие в процессе газификации и горения графита. Определены компоненты горючих газов, продуктов горения. Выявлены каналы распределения энергии экзо- и эндотермических процессов. Энергия экзотермических реакций идет на компенсацию эндотермического эффекта реакции, увеличение физической теплоты системы. Затраты на эндотермическую реакцию при наработке горючих газов не являются безвозвратными, они переходят в теплотворную способность горючих газов. Исследовано влияние концентрации окислителя на адиабатическую температуру при частичном сжигании графита. Найден термический коэффициент полезного действия (КПД) как отношение полной тепловой энергии при сжигании горючих газов и их физического тепла к затраченной энергии – теплотворной способности графита. Термический КПД составляет величину порядка 100% [56,57].*

Уголь – это не только топливо для энергетики и промышленности, это, кроме того, сырье для получения широкого набора ценных топлив и химических веществ. Особую роль играет сжигание и неполное сгорание угля, в т.ч. для получения горючих газов и синтез газов. Известны многочисленные монографии и обзоры посвященные конверсии угля.

В работе [53] приведены результаты термодинамического анализа газификации твердых бытовых отходов (ТБО) при атмосферном давлении в диапазоне температур от 300 К до 4000 К. Определены температурная зависимость компонентов разложения ТБО, внешние затраты энергии на газификацию, которые идут на компенсацию эндотермического эффекта реакции, увеличение физической теплоты газов и минералов, испарение

воды. В работе [54] исследовано влияние концентрации окислителя на адиабатическую температуру при частичном сжигании ТБО. Определены компоненты горючих газов ( $CO+H_2+H$ ), продуктов горения ( $CO_2+H_2O$ ), конденсированных компонентов (огненного шлака). Найдены составляющие баланса энергии – теплотворная способность горючих газов, физическое тепло компонентов горючих газов, продуктов горения и шлака.

В работе [55] проведен термодинамический анализ паровой газификации графита при атмосферном давлении в диапазоне температур от 500 К до 4000 К. Паровая газификация углеродсодержащих материалов широко используется в производстве технологического синтез-газа – сырья для химической промышленности, горючего газа для непосредственного сжигания и получения тепловой энергии.

В работе [70] приведены результаты термодинамического анализа паровой газификации петрококка. Дан компонентный состав при температуре  $T=300\div 4000$  К. Показано, что процесс газификации завершается при  $T>1050$  К. Вычислена температурная зависимость удельных энергозатрат на процесс газификации.

В монографии [71] рассмотрены процессы получения тепла и горючих газов при окислении угля, приведены оценки энергетической эффективности конверсии угля.

Вслед за [53,54,55,70,71] здесь исследуется парокислородная газификация графита.

Огневое преобразование угля, как природного объекта, сопровождается не только и не столько окислением углерода (графита), но и многочисленными сопутствующими химическими реакциями присутствующих в угле веществ. Все это затрудняет изучение кинетики и

термодинамики процессов преобразования угля. Даже в наиболее полных исследованиях указанные затруднения ограничивают рассмотрение реакций при стандартных условиях, т.е. без учета эволюции состава при влиянии температуры.

Насколько нам известно, даже в простейшем случае реакции чистого графита с парами воды и кислородом не исследованы детально. В данной работе восполнен этот пробел. Разработана теория парокислородной газификации графита при вариации избытка окислителя  $\alpha$ . Раскрыты химические реакции, протекающие в процессе газификации и горения графита. Выявлены каналы распределения энергии экзо- и эндотермических процессов. Показано, что энергия экзотермических реакций идет на компенсацию эндотермического эффекта реакции, увеличение физической теплоты системы. Затраты на эндотермическую реакцию при наработке горючих газов не являются безвозвратными, они переходят в теплотворную способность горючих газов. Определен термический КПД газификации и сжигания графита.

### **Метод исследования**

Расчет адиабатической температуры и продуктов сгорания проводится по универсальной программе TERPA [8]. Программа TERPA основана на принципе максимума энтропии, имеет обширную базу данных по термодинамическим свойствам веществ и позволяет получить полную информацию термодинамического анализа. Программа отличается высоким быстродействием и простотой в использовании.

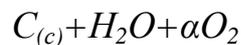
Адиабатическая температура при вычисленных компонентах равновесной системы находится на основе закона сохранения энергии [63]

$$I_{np}(T_{ad})=I_{ucx}(T_0),$$

$$I_{ucx}(T_0)=\sum_j M_j \Delta_f H_j^0, \quad I_{np}(T_{ad})=\sum_i M_i \Delta_f H_i^0 + \sum_i M_i \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{p_i}(T) dT.$$

Здесь  $I_{ucx}(T_0)$  – сумма энтальпий образования исходных компонентов  $\Delta_f H^0$  с учетом их мольной доли  $M$ ,  $I_{np}(T_{ad})$  – сумма энтальпий образования продуктов переработки и энтальпий их нагрева от начальной температуры  $T_0=298,15$  К до адиабатической  $T_{ad}$ ,  $C_p$  – удельная теплоемкость.

В данной работе проведен термодинамический анализ парокислородной газификации графита при вариации коэффициента избытка окислителя  $\alpha$  при исходном составе



где  $C_{(c)}$  – графит,  $(c)$  – конденсированное состояние,  $H_2O$  – пары воды,  $O_2$  – молекулярный кислород. Для вхождения в программу TEPRA задается исходный состав сырья в мольных долях, давление  $P=0,1$  МПа и энтальпия образования  $I_{ucx}$ .

### **Исходные компоненты и продукты реакции парокислородной газификации**

В табл. 3.3 приведены исходные компоненты и продукты реакции парокислородной газификации графита при вариации коэффициента

избытка окислителя  $\alpha=0\div 4$ ,  $P=0,1$  МПа. Компоненты веществ представлены в последовательности распечатки по программе ТЕРРА.

Табл. 3.3

$\alpha$	$I_{исх}$	$C_{(c)исх}$	$H_2O_{исх}$	$O_{2\text{ исх}}$	$C_{(c)}$	$CO$	$CO_2$	$CH_4$	$H_2O$	$H_2$	$H$	$OH$	$O_2$	$O$	$T_{ад}$
0	-8060	33,3	33,3		29,56		1,86	1,86	29,59						272
0,1	-7284	30,1	30,1	3,01	14,55	0,79	10,41	4,34	14,51	6,89					747
0,2	-6643	27,45	27,45	5,5	7,66	6,19	11,45	2,14	9,34	13,82					869
0,3	-6106	25,23	25,23	7,6	0,28	10,3	13,41	1,23	6,36	16,41					929
0,4	-5650	23,34	23,34	9,35		15,83	7,5		11,18	12,16					1342
0,5	-5227	21,72	21,72	10,9		14,56	7,16		14,58	7,13	0,012				1881
0,6	-4915	20,31	20,31	12,19		12,09	8,21		16,07	4,11	0,154	0,102	0,004	0,0026	2341
0,7	-4615	19,07	19,07	13,36		9,49	9,57		16,11	2,44	0,403	0,622	0,176	0,066	2618
0,8	-4349	17,97	17,97	14,39		7,63	10,34		15,46	1,678	0,4892	1,17	0,797	0,216	2721
0,9	-4113	16,99	16,99	15,31		6,32	10,67		14,74	1,265	0,481	1,5	1,672	0,3596	2757
1	-3900	16,11	16,11	16,13		5,32	10,79		14,05	0,999	0,442	1,68	2,629	0,469	2770
1,5	-3100	12,81	12,81	19,23		2,48	10,33		11,43	0,402	0,232	1,72	7,173	0,63	2725
2	-2573	10,63	10,63	21,28		1,19	9,43		9,71	0,187	0,11	1,36	10,77	0,515	2635
2,5	-2198	9,08	9,08	22,73		0,56	8,52		8,48	0,089	0,045	0,983	13,56	0,351	2529
3	-1919	7,93	7,93	23,81		0,251	7,68		7,55	0,041	0,02	0,66	15,76	0,211	2414
3,5	-1703	7,04	7,04	24,65		0,105	6,93		6,8	0,018	0,016	0,42	17,51	0,114	2295
4	-1530	6,32	6,32	25,32		0,041	6,28		6,18	0,008	0,0024	0,259	18,93	0,057	2175

Здесь  $I_{исх}$  - энтальпия образования [кДж/кг], компоненты исходного состава: графит  $C_{(c)исх}$ , пары воды  $H_2O_{исх}$ , молекулярный кислород  $O_{2\text{ исх}}$ , продукты реакции водород  $H_2$ , вода  $H_2O$ , графит  $C_{(c)}$ , оксид углерода  $CO$ , диоксид углерода  $CO_2$ , метан  $CH_4$ , атомарный водород  $H$ , атомарный кислород  $O$  и  $OH$  [моль/кг], адиабатическая температура  $T_{ад}$  [K].

На рис.3.5(а, б) графически представлены продукты реакции парокислородной газификации графита  $C_{(c)}+H_2O+\alpha O_2$  как функции от коэффициента избытка кислорода  $\alpha$ . Здесь же показана концентрация исходных компонентов  $C_{(c)исх}$ ,  $H_2O_{исх}$ ,  $O_{2\text{ исх}}$ , адиабатическая температура  $T_{ад}$ . Давление системы  $P=0,1$  МПа.

С увеличением  $\alpha$ , увеличивается доля экзотермических реакций сгорания углерода до  $CO$  и  $CO_2$ , адиабатическая температура растет и достигает максимального значения при  $\alpha=1$  ( $T_{ad}=2770\text{ K}$ ), далее идет спад температуры ( $T_{ad}=2770\div 2175\text{ K}$  при  $\alpha=1\div 4$ ) вследствие того, что избыточный кислород является балластом снимающим температуру.

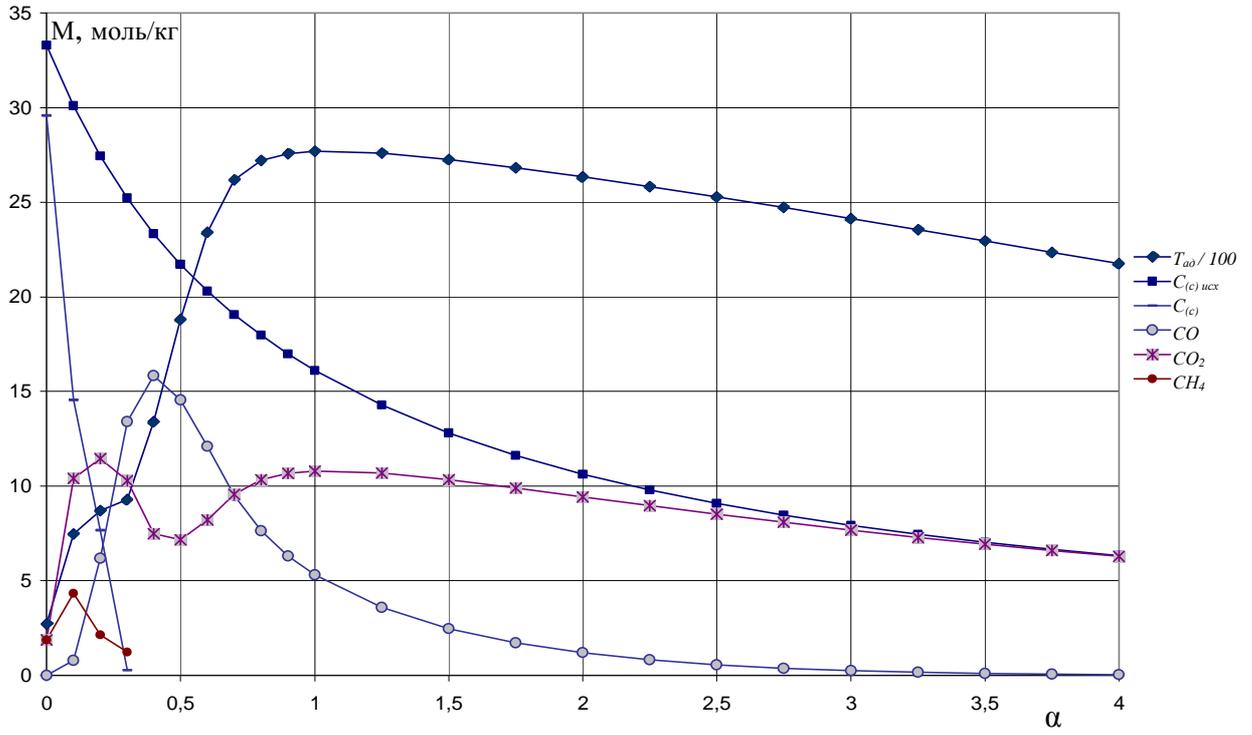
В 1 кг исходной смеси с увеличением  $\alpha$ , концентрации исходных графита  $C_{(c)исх}$  и воды  $H_2O_{исх}$  монотонно убывают из-за увеличения количества окислителя кислорода  $O_{2\text{исх}}$ .

При достижении коэффициента окислителя значения  $\alpha=0,3$  весь графит  $C_{(c)}$  вступает в химические реакции.

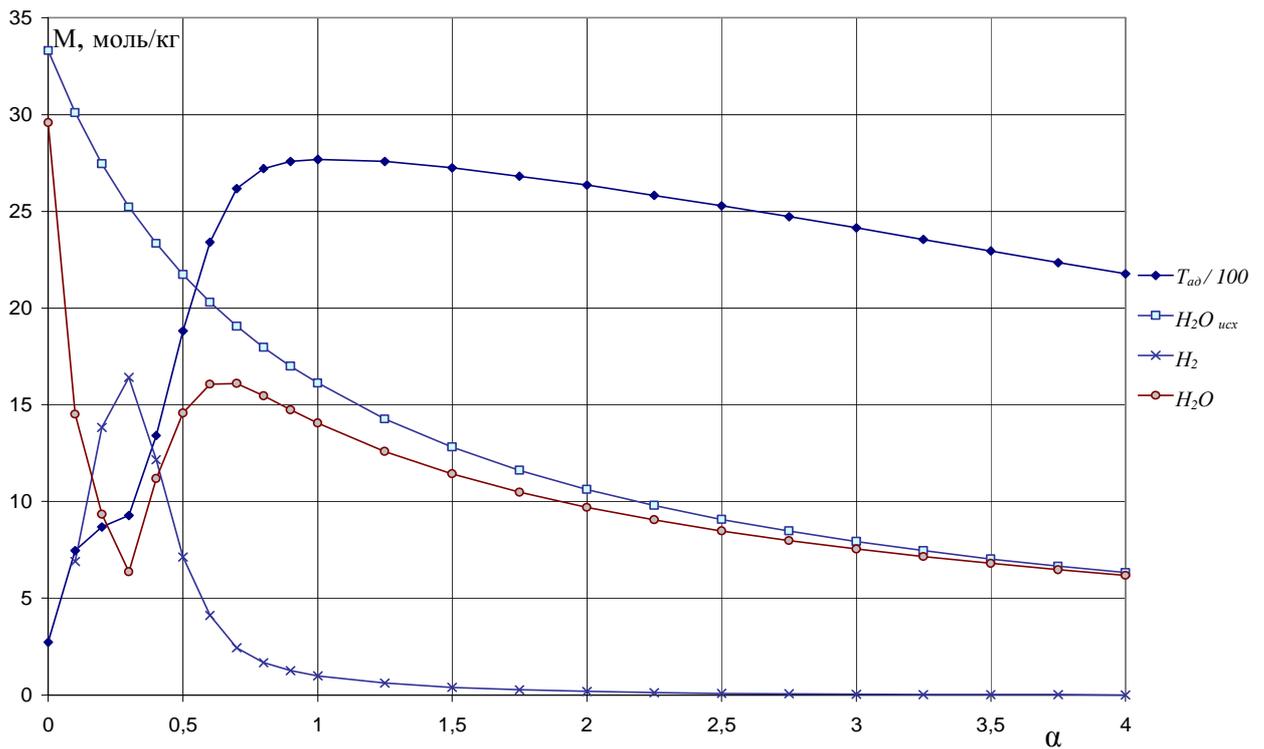
В диапазоне  $\alpha=0,1\div 0,4$ , происходит разложение воды углеродом с выделением молекулярного водорода  $H_2$  и оксида углерода  $CO$ . Количество продуктов газификации составляет примерно 60% исходного графита, при адиабатической температуре  $T_{ad}=930\div 1340\text{ K}$ .

Как уже сказано при  $\alpha=0,1\div 0,4$  концентрация  $CO$  увеличивается в основном за счет реакции разложения воды графитом, далее основная доля  $CO$  получается из реакции горения  $C_{(c)}$  до  $CO$ . Продукт диоксид углерода есть результат горения  $C_{(c)}$  до  $CO_2$ , и догорания  $CO$  до  $CO_2$ .

Метан  $CH_4$  появляется при  $\alpha=0\div 0,4$ . Максимальная концентрация  $CH_4$  достигается при  $\alpha=0,1$  и адиабатической температуре  $T_{ad}=750\text{ K}$ , составляет примерно 15% от исходного графита. В процессе Хоффмана [5] наработка метана достигает 50%, это обусловлено применением никелевого катализатора и большей температурой ( $T=1200\text{ K}$ ).



а)



б)

Рис.3.5. Концентрация исходного графита  $C_{\text{исх}}$ , исходной воды  $H_2O_{\text{исх}}$  и компоненты продуктов реакции парокислородной газификации графита: графит  $C_{(c)}$ , оксида углерода  $CO$ , диоксид углерода  $CO_2$ , метан  $CH_4$ , вода  $H_2O$ , водород  $H_2$ , [моль/кг].

Адиабатическая температура -  $T_{ad}$ , К, коэффициент избытка окислителя - кислорода  $\alpha$ . Давление -  $P=0,1 \text{ МПа}$

### Химизм парокислородной газификации графита

На основе полученного при расчете мольного состава продуктов реакции получим результирующие (брутто) реакции. Расцепим брутто-реакцию на составляющие (нетто) реакции. Методику анализа брутто- и нетто-реакций рассмотрим на примерах при  $\alpha=0, 0.1, 0.5, 1$ .

$$\alpha=0, T_{ad}=272 \text{ K}, P=0,1 \text{ МПа}$$

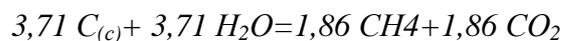
В соответствии с компонентным составом парокислородной газификации имеем:

Компоненты	$C_{(c)исх}$	$H_2O_{исх}$	$O_{2исх}$	$C_{(c)}$	$CO_2$	$CH_4$	$H_2O$
моль/кг	33,3	33,3	0	29,59	1,86	1,86	29,59

Исходя из компонентного состава  $3,71$  моль/кг графита ( $C_{(c)исх}-C_{(c)}=33,3-29,59=3,71$ ) и  $3,71$  моль/кг воды ( $H_2O_{исх}-H_2O=33,3-29,59=3,71$ ) вступили в химические реакции.

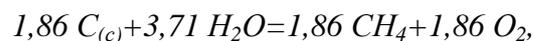
Также имеем продукты реакции  $CH_4=1,86$  моль/кг,  $CO_2=1,86$  моль/кг.

Отсюда результирующая (брутто) реакция:



Расцепим брутто-реакцию на составляющие реакции:

реакция образования метана:



кислород  $O_2$ , полученный в реакции образования метана окисляет углерод:



$\alpha=0,1$ ,  $T_{ad}=747$  К,  $P=0,1$  МПа

Компонентный состав:

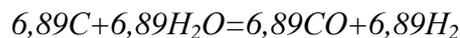
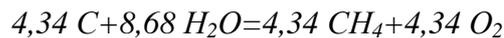
Компоненты	$C_{(c)исх}$	$H_2O_{исх}$	$O_{2исх}$	$C_{(c)}$	$CO_2$	$CO$	$CH_4$	$H_2O$	$H_2$
моль/кг	30,1	30,1	3,01	14,55	10,41	0,79	4,34	29,59	6,89

Есть дефицит углерода  $C_{(исх)}-C_{(c)}=30,1-14,55=15,55$  моль/кг и воды  $H_2O_{исх}-H_2O=30,1-14,51=15,59$  моль/кг, имеем продукты реакции  $CH_4=4,34$  моль/кг,  $H_2=6,89$  моль/кг,  $CO=0,79$  моль/кг,

Отсюда брутто-реакция:



Имеем следующие нетто-реакции:



Во второй реакции происходит разложение воды углеродом с выделением оксида углерода и водорода. Здесь получили 6,89 моль/кг CO, но в компонентном составе  $CO=0,79$  моль/кг, это означает что  $6,89-0,79=6,1$  моль/кг CO сгорело до  $CO_2$ :



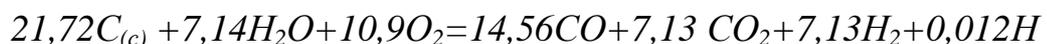
В компонентном составе  $CO_2$  -10,41 моль/кг,  $10,41-6,1=4,31$  моль/кг  $CO_2$  получено в результате реакции:



$\alpha=0,5$ ,  $T_{ad}=1881$  К,  $P=0,1$  МПа

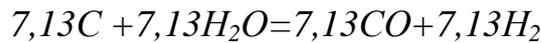
Компоненты	$C_{(c)исх}$	$H_2O_{исх}$	$O_{2исх}$	$CO_2$	$CO$	$H_2O$	$H_2$	$H$
моль/кг	21,72	21,72	10,9	7,16	14,56	14,58	7,13	0,012

Брутто-реакция:

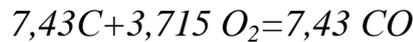


Нетто-реакции:

реакция разложения воды углеродом:



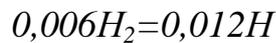
В компонентном составе  $CO = 14,56$  моль/кг, это означает что  $14,56 - 7,13 = 7,43$  моль/кг графита сгорело до  $CO$ :



Имеем диоксид углерода  $CO_2$   $7,16$  моль/кг, который получен в результате горения:



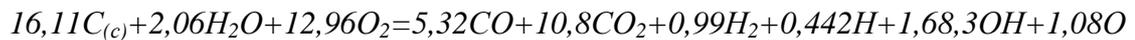
Реакция диссоциации водорода:



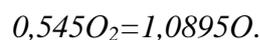
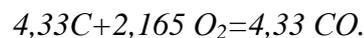
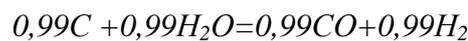
$\alpha = 1$ ,  $T_{ad} = 2770$  К,  $P = 0,1$  МПа

Компоненты	$C_{(c)уex}$	$H_2O_{уex}$	$O_{2уex}$	$CO_2$	$CO$	$H_2O$	$H_2$	$H$	$OH$	$O_2$	$O$
моль/кг	16,11	16,11	16,13	10,8	5,32	14,05	0,99	0,442	1,683	2,63	0,446

Брутто-реакция:



Нетто-реакции:



Аналогично рассуждая найдем брутто- и нетто-реакции для всех  $\alpha$ .  
Продукты полученные в результате нетто-реакций представлены на рис 3.6.

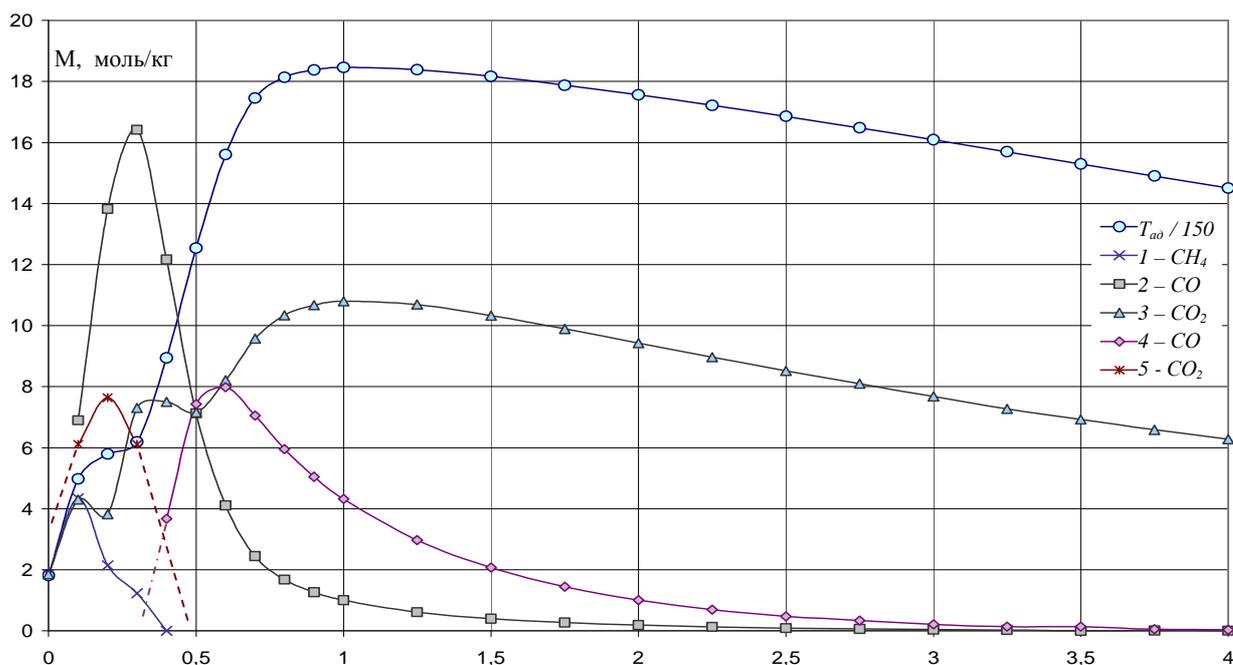


Рис. 3.6. Продукты полученные в процессе реакций 1 -  $C_{(c)}+2H_2O=CH_4+O_2$ , 2 -  $C_{(c)}+H_2O=CO+H_2$ ; 3 -  $C_{(c)}+O_2=CO_2$ , 4 -  $C_{(c)}+0,5O_2=CO$ , 5 -  $CO+0,5O_2=CO_2$ ,  $T_{ад}$  - адиабатическая температура [K], давление -  $P=0,1$  МПа,  $\alpha$  - коэффициент избытка окислителя - кислорода

Продукт газификации CO получается в результате двух реакций – разложение воды углеродом  $C_{(c)}+H_2O=CO+H_2$ , и горения  $C_{(c)}+0,5O_2=CO$

В диапазоне  $0,1 < \alpha < 0,3$  CO полученное в результате реакции  $C_{(c)}+H_2O=CO+H_2$  возрастает и достигает максимума. В диапазоне  $0,4 < \alpha < 0,6$  возрастает массовая доля CO полученного из реакции  $C_{(c)}+0,5O_2=CO$ , далее идет снижение.

С увеличением  $\alpha$ , увеличивается доля экзотермических реакций сгорания углерода до CO и CO<sub>2</sub>, адиабатическая температура растет и достигает максимального значения при  $\alpha=1$  ( $T_{ад}=2770$  K), далее идет спад температуры ( $T_{ад}=2770 \div 2175$  K при  $\alpha=1 \div 4$ ) как уже отмечалось выше, вследствие того, что избыточный кислород является балластом снимающим температуру.

Метан CH<sub>4</sub> полученный в результате реакции  $C_{(c)}+2H_2O=CH_4+O_2$  появляется при  $\alpha=0 \div 0,4$ . Максимальная концентрация CH<sub>4</sub> достигается при  $\alpha=0,1$  и адиабатической температуре  $T_{ад}=750$  K.

Т.о. в результате парокислородной газификации графита  $C_{(c)}+H_2O+\alpha O_2$  происходят следующие реакции: разложение воды углеродом и наработка синтез газа  $CO$  и  $H_2$ , частичное сжигание  $C_{(c)}$  до  $CO$ , диоксид углерода есть результат горения  $C_{(c)}$  до  $CO_2$ , и догорания  $CO$  до  $CO_2$ .

### Энергетика химических реакций

Рассмотрим методику оценки энергетики химических реакций на примере парокислородной газификации графита при коэффициенте избытка окислителя  $\alpha=0,5$  и давлении  $P=0,1$  МПа,  $I_{исх.}=-5227$  кДж/кг. Основные продукты реакции и результаты анализа в табл. 3.4.

Табл. 3.4

Вещество	$M$ моль/кг	$\Delta h_{1881}$ кДж/моль	$\Delta H = M * \Delta h_{1881}$ кДж/кг	$\Delta_f h^0$ кДж/моль	$\Delta_f H^0 = M * \Delta_f h^0$ кДж/кг	$q_{гг}$ кДж/моль	$Q_{гг} = M * q_{гг}$ кДж/кг
$H$	0,012	32,9	0,41	217,997	2,6	-338,9	-4,07
$H_2$	7,13	48,9	348,7	0	0	-241,815	-1719,3
$H_2O$	14,58	66,96	976,3	-241,815	-3525,7		
$CO$	14,56	52,4	759,8	-110,5	-1609,1	-283,04	-4121,06
$CO_2$	7,16	84,3	603,6	-393,54	-2816,84		
$\Sigma$			2689		-7950		-5845

В табл. 3.4  $\Delta_f h^0$  - энтальпия образования вещества при стандартных условиях, [кДж/моль],

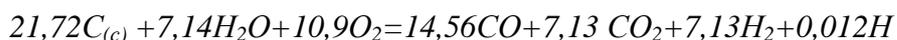
$\Delta h_{1881}$  – теплосодержание вещества при температуре  $T_{ад}=1881$  К, [кДж/моль],

$q_{гг}$  – теплотворная способность продуктов реакции, [кДж/моль],

$\Delta_f H^0$ ,  $\Delta H$  и  $Q_{гг}$  – соответствующие величины с учетом мольной доли вещества, [кДж/кг].

Расчет по программе ТЕРРА выполняется согласно равенству  $\Delta H + \Delta_f H^0 \equiv I_{исх.}$ . Результаты, приведенные в табл. 3.4, показывают, что это условие выполнено.

В соответствии с компонентным составом продуктов результирующая реакция имеет вид



Отсюда тепловой эффект реакции паровой газификации графита

$$Q_{xp} = 14,56\Delta_f h^0(CO) + 7,13\Delta_f h^0(CO_2) + 7,13*\Delta_f h^0(H_2) + 0,012\Delta_f h^0(H) - 21,72\Delta_f h^0(C_{(c)}) - 7,14\Delta_f h^0(H_2O) - 10,9\Delta_f h^0(O_2) \approx 2698 \text{ кДж/кг},$$

$Q_{xp}$  – тепловой эффект химической реакции, который дает в результате физическое тепло (теплосодержание) системы  $\Delta H$ , т.е. нагрев компонентов системы с учетом их мольной доли и теплоемкости,  $\Delta H \equiv |Q_{xp}|$ . Величины  $\Delta H$ ,  $Q_{xp}$  вычисляются точно на основе расчетов по программе ТЕРРА.

Найдем каналы распределения экзо- и эндотермических процессов. Имеем следующие эндотермические реакции - *разложение воды графитом*:

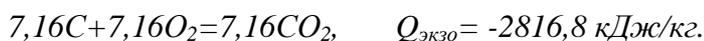


$$Q_{\text{эндо}} = 7,13*\Delta_f h^0(CO) + 7,13*\Delta_f h^0(H_2) - 7,13*\Delta_f h^0(H_2O) \approx 963 \text{ кДж/кг}.$$

*диссоциация водорода*:



Экзотермические реакции - *сгорание графита до окиси и двуокиси углерода*:



Суммируем теплоты экзо- и эндотермических реакций  $Q_{xp}' = -2697 \text{ кДж/кг}$ .

Т.о.  $Q_{xp}' \equiv Q_{xp}$ , что подтверждает правильность рассуждений о проходящих химических процессах.

Коэффициент полезного действия (КПД) физического тепла системы  $\eta_{\Delta H}$  может быть определен как отношение физического тепла ( $\Delta H$ )

продуктов реакции к затраченной энергии – теплотворной способности графита ( $Q_C$ )

$$\eta_{\Delta H} = \frac{\Delta H}{|Q_C|} \quad (3.8)$$

При  $\alpha=0,5$  теплотворная способность 1 кг смеси с учетом окислителя равна

$$Q_C = -8547,7 \text{ кДж/кг}, \quad \Delta H = 2688,8 \text{ кДж/кг},$$

что дает в данном случае

$$\eta_{\Delta H} = \frac{\Delta H}{|Q_C|} = 31,5\%$$

Коэффициент полезного действия (КПД) потенциальной теплоты горючих газов равен отношению потенциального тепла горючих газов  $Q_{zz}$  к затраченной энергии - теплотворной способности графита ( $Q_C$ )

$$\eta_{Q_{zz}} = \frac{|Q_{zz}|}{|Q_C|} \quad (3.9)$$

При  $\alpha=0,5$  имеем  $Q_{zz} = -5849 \text{ кДж/кг}$ ,  $Q_C = -8547 \text{ кДж/кг}$ ,

$$\eta_{Q_{zz}} = \frac{|Q_{zz}|}{|Q_{ТБО}|} = 68,4\%$$

Если продукты реакции не охлаждаются при последующем сжигании горючих газов, т.е. используются как потенциальное тепло горючих газов, так и физическое тепло продуктов реакции, то термический КПД газификации определяется соотношением

$$\eta = \frac{|Q_{zz}| + \Delta H}{|Q_{ТБО}|} \quad (3.10)$$

В данном случае ( $\alpha=0,5$ ) имеем,

$$\eta = \frac{|Q_{zz}| + \Delta H}{|Q_{ТБО}|} = 99,9\%$$

Компоненты баланса энергии парокислородной газификации графита,  $\alpha=0\div 4$ , приведены в табл.3.5.

Табл. 3.5.

$\alpha$	$T_{ad}$ K	$\Delta_f H^0$ кДж/кг	$\Delta H$ кДж/кг	$I_{исх}$ кДж/кг	$\Delta_f H^0 + \Delta H$ кДж/кг	$Q_{гг}$ кДж/кг	$Q_{xp}$ кДж/кг	$Q_{xp}'$ кДж/кг	$Q_{экзо}$ кДж/кг	$Q_{эндо}$ кДж/кг	$\eta_{\Delta H} = \Delta H / Q_C$ %	$\eta_{Q_{гг}} = Q_{гг} / Q_C$	$\eta = (Q_{гг} + \Delta H) / Q_C$
0	272	-8025	-36	-8060	-8061	13134	-29	30	-730	760	-0,3	100,2	99,9
0,1	747	-8017	740	-7284	-7277	11103	740	-739	-3421	2681	6,2	93,7	99,9
0,2	869	-7610	966	-6643	-6644	9829	973	-972	-3663	2690	8,9	91	99,9
0,3	929	-7167	1060	-6106	-6107	8862	1067	-1066	-3723	2657	10,7	89,2	99,9
0,4	1342	-7407	1758	-5650	-5649	7421	1763	-1762	-3359	1596	19,1	80,8	99,9
0,5	1881	-7950	2689	-5227	-5257	5845	2698	-2696	-3638	941	31,5	68,4	99,9
0,6	2341	-8415	3496	-4915	-4919	4469	3505	-3513	-4114	601	43,7	55,9	99,6
0,7	2618	-8582	3968	-4615	-4614	3415	3972	-3972	-4545	573	52,9	45,5	98,4
0,8	2721	-8444	4094	-4349	-4350	2731	4099	-4099	-4726	627	57,9	38,6	96,5
0,9	2757	-8209	4097	-4113	-4112	2257	4100	-4100	-4759	658	61,3	33,8	95,1
1	2770	-7955	4056	-3900	-3899	1896	4055	4194	-4726	532	64	29,9	93,9
1,5	2725	-6829	3733	-3100	-3096	876	3732	-3903	-4296	392	74	17,4	91,4
2	2635	-5985	3414	-2573	-2571	421	3415	-3482	-3823	341	81,6	10,1	91,7
2,5	2529	-5329	3133	-2198	-2196	196	3132	-3239	-3404	165	87,7	5,5	93,2
3	2414	-4791	2871	-1919	-1920	0	2873	-2935	-3044	109	92	0	92
3,5	2295	-4339	2634	-1703	-1705	0	2637	-2682	-2737	54	95,1	0	95,1
4	2175	-3948	2416	-1530	-1532	0	2418	-2452	-2475	23	97,1	0	97,1

Здесь  $T_{ad}$  - адиабатическая температура продуктов реакции [K],  $\Delta_f H^0$  – энтальпия образования продуктов реакции с учетом их мольной доли,  $\Delta H$  – физическое тепло – теплосодержание продуктов реакции при адиабатической температуре  $\Delta H = \sum_i \Delta H_i(T_{ad})$ ,  $Q_{xp}$  – тепловой эффект химической реакции, который дает в результате физическое тепло (теплосодержание) системы  $\Delta H$ , т.е. нагрев компонентов системы с учетом их мольной доли и теплоемкости,  $\Delta H \equiv |Q_{xp}|$ . Величины  $\Delta H$ ,  $Q_{xp}$  вычисляются точно на основе расчетов по программе ТЕРРА.  $I_{исх}$  - энтальпия образования исходных продуктов. Расчетный баланс  $I = \Delta_f H^0 + \Delta H$  выполняется точно (ср. компоненты расчетного баланса в табл. 3.5), что

подтверждает надежность получения результатов термодинамического анализа по программному комплексу ТЕРРА, [кДж/кг],

$Q_{xp}'$  – сумма теплоты экзо- и эндотермических реакций вычисленная исходя из химических реакций,  $Q_{xp}' \equiv Q_{xp}$ , [кДж/кг]

Некоторые компоненты баланса энергии для наглядности представлены на рис.3.7, 3.8

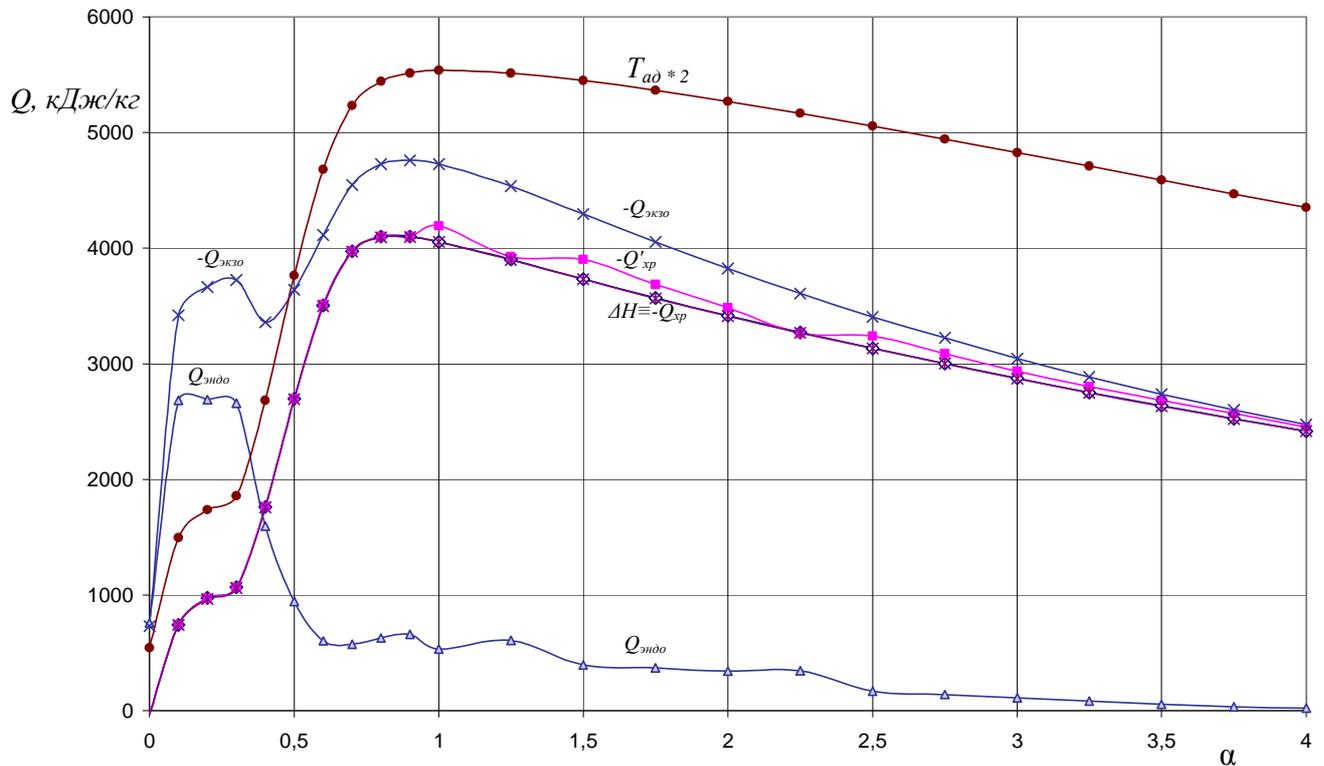


Рис.3.7. Компоненты энергии химической реакции парокислородной газификации графита.  $\Delta H$  - физическое тепло (теплосодержание) системы,  $Q_{xp}$  - теплота химической реакции,  $Q'_{xp} = Q_{экзо} + Q_{эндо}$ ,  $Q_{экзо}$  - теплота экзотермических реакций,  $Q_{эндо}$  - теплота эндотермических реакций, [кДж/кг].

$T_{ад}$  - адiabатическая температура [K], давление  $P = 0,1$  МПа,  $\alpha$  - коэффициент избытка окислителя - кислорода

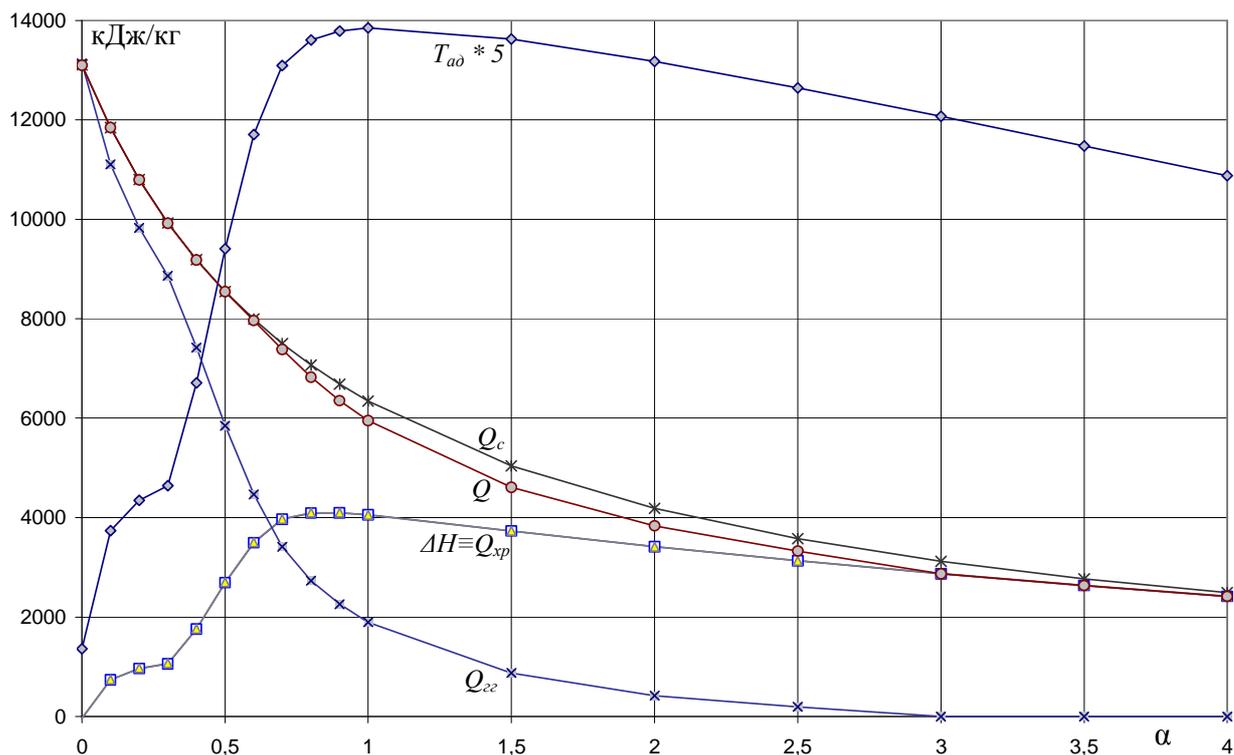


Рис.3.8. Основные компоненты баланса энергии. Потенциальная теплота горючих газов  $Q_{oz}$ ,  $\Delta H$  - физическое тепло (теплосодержание) системы,  $Q = \Delta H + Q_{oz}$  - полная теплота,  $Q_c$  - теплотворная способность графита, [кДж/кг].  $T_{ad}$  - адиабатическая температура [K], давление -  $P=0,1$  МПа,  $\alpha$  - коэффициент избытка окислителя - кислорода

С увеличением  $\alpha$ , увеличивается доля экзотермических реакций, что дает повышение адиабатической температуры  $T_{ad}$ . Максимального значения  $T_{ad}$  достигает при  $\alpha=1$ , далее идет снижение температуры из-за отбора тепла избыточным кислородом.

$\Delta H \equiv |Q_{xp}| \equiv |Q_{xp}'|$ , некоторое расхождение  $Q_{xp}$  и  $Q_{xp}'$  обуславливается тем что, вероятно, не все реакции диссоциации учтены.

Теплотворная способность горючих газов  $Q_{oz}$  уменьшается с увеличением  $\alpha$ . Сумма  $Q = Q_{oz} + \Delta H$  - потенциального тепла горючих газов  $Q_{oz}$  и физического тепла реакции  $\Delta H$  несущественно отличается от теплотворной

способности графита  $Q_c$ . Отличие обусловливается тем что не учтены процессы диссоциации  $O_2$  и  $H_2$ .

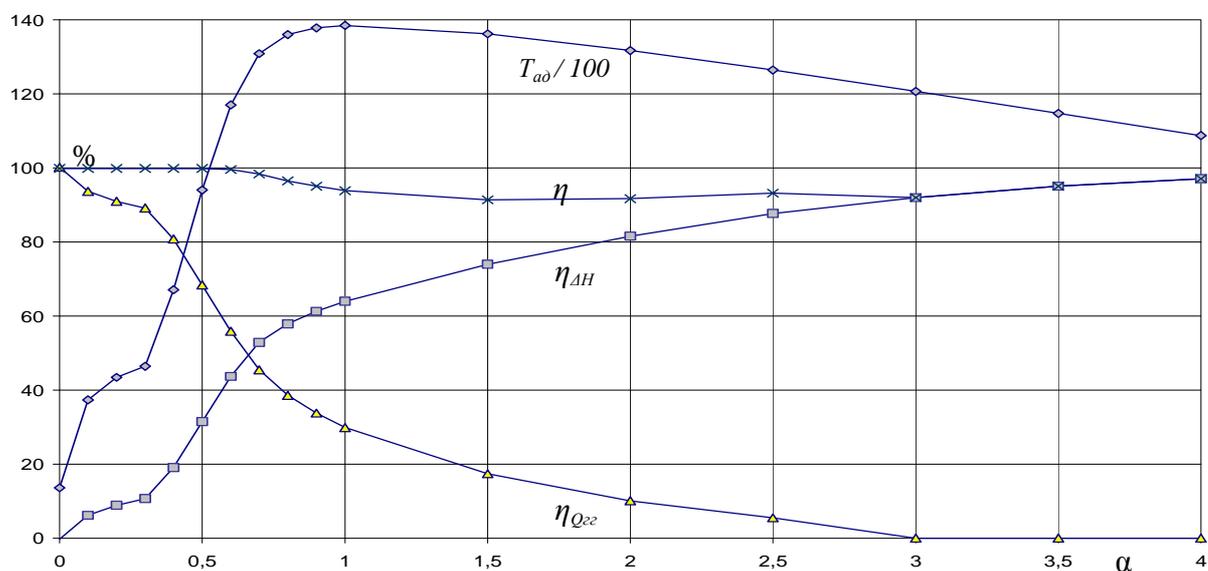


Рис.3.9. Термический КПД парокислородной газификации графита –  $\eta$  %, КПД сжигания графита –  $\eta_{\Delta H}$  %, КПД потенциальной теплоты горючих газов  $\eta_{Q_{cz}}$

КПД физического тепла системы  $\eta_{\Delta H} = \frac{\Delta H}{|Q_c|}$  возрастает с увеличением  $\alpha$  и достигает величины  $\eta_{\Delta H}=97\%$ .

КПД потенциальной теплоты горючих газов  $\eta_{Q_{cz}} = \frac{|Q_{cz}|}{|Q_c|}$  уменьшается от 100% до 5,5% при возрастании от  $\alpha=0$  до  $\alpha=2,5$ . КПД потенциальной теплоты горючих газов  $Q_{cz}$  включая физическое тепло  $\Delta H$  –  $\eta_{Q_{cz}+\Delta H} = \frac{|Q_{cz}| + \Delta H}{|Q_c|}$  составляет величину порядка 100%. Его отличие от 100% связано с потерей тепла на процессы диссоциации кислорода и водорода.

**Т.о.** разработана теория парокислородной газификации графита при вариации избытка окислителя  $\alpha$ . Получены адиабатическая температура, основные компоненты реакции, теплосодержание продуктов, теплотворная способность горючих газов, КПД физического тепла системы, КПД

теплотворной способности горючих газов, как горячих так и охлажденных. Раскрыты и проанализированы химические реакции, проходящие в процессе парокислородной газификации графита. Выявлены каналы распределения энергии экзо- и эндотермических процессов. Энергия экзотермических реакций идет на компенсацию эндотермических реакций и увеличение физической теплоты системы.

В результате парокислородной газификации графита  $C_{(c)}+H_2O+\alpha O_2$  происходят следующие реакции: разложение воды углеродом и наработка синтез газа  $CO$  и  $H_2$ , частичное сжигание  $C_{(c)}$  до  $CO$ , диоксид углерода есть результат горения  $C_{(c)}$  до  $CO_2$ , и догорания  $CO$  до  $CO_2$ .

При парокислородной газификации графита с избытком окислителя  $\alpha=0\div 1$ , адиабатическая температура изменяется в диапазоне  $T_{ad}=272\div 2770$  К. Соответственно возрастает теплосодержание продуктов  $\Delta H=36\div 4056$  кДж/кг, что отражает с увеличением  $\alpha$  степени сгорания углерода. Далее идет снижение температуры из-за отбора тепла избыточным кислородом. КПД физического тепла системы  $\eta_{\Delta H}$  зависит от величины  $\alpha$ , и изменяется в диапазоне  $\eta_{\Delta H}=0,3\div 97\%$  при  $\alpha=0\div 4$ .

Наработка горючих газов ( $CO+H_2$ ) при окислении графита кислородом и разложении воды уменьшается с возрастанием  $\alpha$ . Максимальная величина потенциальной теплоты сгорания горючих газов соответствует при коэффициенте избытка кислорода  $\alpha=0,4$ , КПД газификации графита равен  $\eta_{Q_{22}}=80,8\%$ . При дальнейшем увеличении  $\alpha$  наработка горючих газов снижается, уменьшается  $Q_{22}$  и соответственно КПД газификации. Если продукты реакции не охлаждаются при последующем сжигании горючих газов, то КПД горючих газов  $\eta_{Q_{22}+\Delta H}$  мало меняется от  $\alpha$  и достигает величины порядка 100%.

**Выводы по Главе 3.**

1. Разработана теория паровой и парокислородной газификации графита при вариации избытка окислителя  $\alpha$ .
2. При паровой газификации графита для получения горючего газа затраты энергии на эндотермическую реакцию являются возвратными: теплотворная способность горючего газа возрастает по сравнению с теплотворной способностью графита на величину эндотермического эффекта реакции.
3. КПД процесса газификации графита остается достаточно высоким  $\eta=90-96\%$  при  $T=500\div 4000$  К.
4. Раскрыты и проанализированы химические реакции, проходящие в процессе парокислородной газификации графита. Энергия экзотермических реакций идет на компенсацию эндотермических реакций и увеличение физической теплоты системы.
5. При парокислородной газификации графита с избытком окислителя  $\alpha=0\div 1$ , адиабатическая температура изменяется в диапазоне  $T_{ad}=272\div 2770$  К.
6. Если продукты реакции не охлаждаются при последующем сжигании горючих газов, то КПД горючих газов  $\eta_{Q_{22}+\Delta H}$  мало меняется от  $\alpha$  и достигает величины порядка 100%.

## ГЛАВА 4

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЖИГАНИЯ КРЕМНИЯ

### 4.1. Баланс энергии при сжигании забалластированного топлива

*На основе термодинамического анализа развита методика оценки составляющих баланса энергии при сжигании забалластированного топлива, включая теплотворную способность, теплоту сгорания, физическое тепло, потери на испарение воды, диссоциацию и недожог топлива, а также теплоту побочных эндо- и экзотермических реакций, происходящих с балластом.[58]*

Общие соображения о тепловом балансе при сжигании топлива рассмотрены в монографии [71]. При сгорании топлива в адиабатических условиях, когда система замкнута и изолирована от окружающей среды по тепло- и массообмену, основными составляющими теплового баланса являются следующие. Приход теплоты: теплота сгорания топлива и теплота других, отличных от горения, экзотермических реакций, протекающих в системе. Расход теплоты: физическая теплота продуктов сгорания, теплота сгорания недожженного топлива, теплота парообразования, теплота, поглощенная эндотермическими реакциями. Автор [71] не указывает возможные потери на диссоциацию, нет иллюстрации расчета некоторых составляющих баланса.

В работе [34] введено понятие потерь тепла на диссоциацию. Речь идет об образовании веществ с затратой энергии. В случае водород-кислородной топливной смеси:  $O$ ,  $H$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ . В стехиометрической смеси водород-кислород потери на диссоциацию могут достигать 15%. Кроме того, показано, что даже при стехиометрическом ( $\alpha=1$ ) соотношении

топлива и окислителя часть топлива при высокой температуре оказывается несгоревшим из-за реакции, обратной окислению. Другими словами, реальная теплота сгорания  $q_e$  оказывается меньше теплотворной способности  $q_{e_{max}}$ , и при высоких температурах потери от недожога могут быть существенными.

В данной работе [58] выписаны все необходимые формулы для расчета составляющих теплового баланса. Приведены примеры, иллюстрирующие методику, в том числе для балластов нейтральных, с эндотермическими и экзотермическими реакциями. Указанное балластирование позволяет управлять составляющими теплового баланса, и может быть использовано в практике сжигания топлива.

Рассматривается сжигание водород-кислородной смеси при атмосферном давлении в адиабатических условиях. Балластами являются кислород  $O_2$  (сверх стехиометрического), гематит  $Fe_2O_{3(c)}$ , смесь оксидов кальция  $CaO_{(c)}$  и кремния  $SiO_{2(c)}$ .

### Метод исследования

Расчет адиабатической температуры и продуктов сгорания проводится по универсальной программе ТЕРРА [8]. Программа ТЕРРА основана на принципе максимума энтропии, имеет обширную базу данных по термодинамическим свойствам веществ и позволяет получить полную информацию термодинамического анализа. Программа отличается высоким быстродействием и простотой в использовании.

Адиабатическая температура при вычисленных компонентах равновесной системы находится на основе закона сохранения энергии [63]

$$I_{np}(T_{ad}) = I_{ucx}(T_0),$$

$$I_{ucx}(T_0) = \sum_j M_j \Delta_f H_j^0, \quad I_{np}(T_{ad}) = \sum_i M_i \Delta_f H_i^0 + \sum_i M_i \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{Pi}(T) dT.$$

Здесь  $I_{исх}(T_0)$  – сумма энтальпий образования исходных компонентов  $\Delta_f H^0$  с учетом их мольной доли  $M$ ,  $I_{пр}(T_{ад})$  – сумма энтальпий образования продуктов переработки и энтальпий их нагрева от начальной температуры  $T_0=298,15$  К до адиабатической  $T_{ад}$ ,  $C_p$  – удельная теплоемкость.

*Основные формулы* баланса энергии для водород-кислородной топливной смеси.

Максимальная теплота сгорания (теплотворная способность)

$$q_{гmax}=[H_2]_{исх}*\Delta_f H^0(H_2O, z), \quad \text{кДж/кг.} \quad (4.1)$$

Реальная теплота сгорания (выделенное тепло)

$$q_z=[H_2O]*\Delta_f H^0(H_2O, z), \quad \text{кДж/кг.} \quad (4.2)$$

Недожог водорода

$$q_{нж} = |q_{гmax} - q_z|, \quad \text{кДж/кг.} \quad (4.3)$$

Затраты на диссоциацию

$$q_{дисс}=[O]*\Delta_f H^0(O)+[H]*\Delta_f H^0(H)+[OH]*\Delta_f H^0(OH)+[HO_2]*\Delta_f H^0(HO_2), \quad \text{кДж/кг.} \quad (4.4)$$

Здесь  $[H_2]_{исх}$  - содержание водорода в исходной топливной смеси,  $[H_2O, z]$  - содержание паров воды от сгоревшего водорода,  $[O]$ ,  $[H]$ ,  $[OH]$ ,  $[HO_2]$  - содержание соответствующих веществ в продуктах сгорания, моль/кг.

Физическое тепло продуктов сгорания

$$\Delta H = \sum_i M_i * \Delta H_i, \quad (4.5)$$

где  $M_i$  - мольные доли продуктов сгорания, моль/кг,  $\Delta H_i$  - энтальпия нагрева  $i$ -компонента от начальной температуры  $T_0$  до температуры горения  $T_{ад}$ .

Теплота реакции с участием балласта

$$q_{xp} = \sum_k M_k * \Delta_f H_k^0 - \sum_n M_n * \Delta_f H_n^0, \quad (4.6)$$

где индекс  $k$  относится к продуктам реакции балласта, а индекс  $n$  к его исходным компонентам.

*Тепловой баланс* в целом можно записать в виде

$$-q_{\text{гmax}} = \Delta H + q_{\text{нж}} + q_{\text{дисс}} + q_{\text{хр}} + \Delta H_{\text{исп}}, \quad -q_{\text{г}} = \Delta H + q_{\text{дисс}} + q_{\text{хр}} + \Delta H_{\text{исп}}, \quad (4.7)$$

где  $\Delta H_{\text{исп}}$  - теплота испарения воды, если таковая присутствует в топливной смеси.

В термодинамике принято, что теплоты химических и физических экзотермических превращений имеют знак минус, эндотермических – плюс.

Необходимые для расчета стандартные энтальпии образования и энтальпии нагрева брались из базы данных программного комплекса ТЕРРА.

## Результаты расчета. Интерпретация

### 1. Сжигание водорода в стехиометрической смеси с кислородом ( $\alpha=1$ ) - $H_2 + 0,5O_2$

Результаты расчета продуктов сгорания приведены в табл. 4.1.

Табл.4.1.

Вещество	Содержание $M_i$ , моль/кг	Энтальпия образования $\Delta_f H_i^0$ , кДж/моль	Энтальпия нагрева $\Delta H_i$ ( $T_{\text{ад}}=3080$ К), кДж/моль	$M_i * \Delta_f H_i^0$ , кДж/кг	$M_i * \Delta H_i$ , кДж/кг
O	2,2239	249,18	58,21	554,14	129,46
O <sub>2</sub>	3,4146	0	101,24	0	345,7
H	5,1798	218	57,77	1129,18	299,26
H <sub>2</sub>	10,019	0	91,56	0	917,38
OH	7,1026	39,35	92,63	279,46	657,92
HO <sub>2</sub>	0,00303	9,6	143,63	0,029	0,435
H <sub>2</sub> O	39,347	-241,815	132,19	-9514,7	5201,4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,000175	-136	189,88	-0,0238	0,033
				$\Delta_f H^0 = -7,55$ МДж/кг	$\Delta H = 7,55$ МДж/кг

Здесь  $\Delta_f H_i^0$  - стандартная энтальпия образования  $i$ -го вещества,  $\Delta H_i(T_{ad})$  - энтальпия нагрева от исходной температуры  $T_0=298,15\text{ K}$  до адиабатической температура  $T_{ad}=3080\text{ K}$ ,  $\Delta_f H^0$  - суммарная стандартная энтальпия образования продуктов сгорания,  $\Delta H(T_{ad})$  - суммарная энтальпия нагрева продуктов сгорания. Исходный состав  $H_2+0,5O_2$  имеет, по определению, энтальпию образования, равную нулю. Поэтому при входе в программу задаем энтальпию  $I=0$ . Расчет по программе ТЕРРА выполняется согласно условию  $\Delta H(T_{ad}) + \Delta_f H^0 \equiv I$ . Результаты, приведенные в табл.4.1, показывают, что это условие выполнено.

Максимальная теплота сгорания (теплотворная способность)

$$q_{\text{гмакс}} = [H_2]_{\text{исх}} * \Delta_f H^0 (H_2O, \text{г}) = -55,585 * 241,815 \text{ кДж/кг} = -13,42 \text{ МДж/кг}.$$

Реальная теплота сгорания (выделенное тепло)

$$q_{\text{г}} = [H_2O] * \Delta_f H^0 (H_2O, \text{г}) = -39,347 * 241,815 \text{ кДж/кг} = -9,51 \text{ МДж/кг}.$$

Недожог водорода  $q_{\text{нж}} = |q_{\text{гмакс}} - q_{\text{г}}| = 3,91 \text{ МДж/кг}.$

Энтальпия диссоциации (образование  $O$ ,  $H$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ) – реакции идущие с поглощением тепла, дают в сумме, согласно табл.4.1,  $q_{\text{дисс}} = 1,96 \text{ МДж/кг}.$

Суммарная энтальпия нагрева продуктов горения  $\Delta H(T_{ad}) = 7,55 \text{ МДж/кг}.$

Баланс энергии в данном примере  $-q_{\text{гмакс}} = \Delta H + q_{\text{дисс}} + q_{\text{нж}}$ , причем

$$\frac{q_{\text{нж}}}{-q_{\text{гмакс}}} = 29\%, \quad \frac{q_{\text{дисс}}}{-q_{\text{гмакс}}} = 14,6\%, \quad \frac{\Delta H}{-q_{\text{гмакс}}} = 56,3\% = \eta.$$

Фактически  $\eta$  – это КПД нагрева продуктов при горении с учетом недожога топлива и затрат на диссоциацию. Отметим, что химическая энергия, связанная с недожогом и диссоциацией может быть возвращена при охлаждении продуктов горения (например до  $T=1500\text{ K}$ , как это будет видно из следующего примера) – происходит догорание и рекомбинация. При этом выделяется тепло и в пределе  $\Delta H = -q_{\text{гмакс}}.$

## 2. Сжигание водорода с избытком кислорода. Исходная

топливная смесь



Избыточный кислород является балластом, снижающим адиабатическую температуру. Результаты расчета приведены в табл. 4.2

Табл. 4.2.

Вещество	Содержание $M_i$ , моль/кг	Энтальпия образования $\Delta_f H_i^0$ , кДж/моль	Энтальпия нагрева $\Delta H_i$ ( $T_{ад}=1460$ К), кДж/моль	$M_i * \Delta_f H_i^0$ , кДж/кг	$M_i * \Delta H_i$ , кДж/кг
O	0,000069	2498,176	24,405	0,173	0,0017
O <sub>2</sub>	28,09	0	39,087	0	1097,876
H <sub>2</sub>	0,000006	0	34,955	0	0,00021
OH	0,0033	39,346	35,472	0,129	0,117
HO <sub>2</sub>	0,0000222	9,599	52,426	0,00021	0,0012
H <sub>2</sub> O	5,62	-241,815	46,35	-1358,03	260,30
				$\Delta_f H^0 = -1,36$ МДж/кг	$\Delta H = 1,36$ МДж/кг

Из-за сравнительно низкой температуры ( $T_{ад}=1460$  К) отсутствуют недожог и диссоциация. В результате физическое тепло точно равно теплоте сгорания

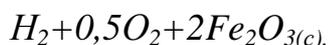
$$\Delta H = -q_2 = -\Delta_f H^0(H_2O, g) = -q_{2max}$$

Энтальпия образования исходных веществ  $I=0$ . Расчетный баланс

$$I = \Delta_f H^0 + \Delta H \quad \text{выполнен.}$$

## 3. Сжигание водорода в кислороде с присадкой гематита $Fe_2O_{3(c)}$ .

Исходный состав



Результаты расчета приведены в табл. 4.3

Табл.4.3.

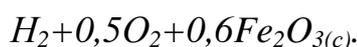
Вещество	Содержание $M_i$ , моль/кг	Энтальпия образования $\Delta_f H_i^0$ , кДж/моль	Энтальпия нагрева $\Delta H_i$ ( $T_{ад}=1050$ К), кДж/моль	$M_i * \Delta_f H_i^0$ , кДж/кг	$M_i * \Delta H_i$ , кДж/кг
H <sub>2</sub> O	2,96	-241,815	28,064	-716,69	83,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (с)	5,93	-823,001	106,886	-4878,50	633,59
				$\Delta_f H^0 = -5,6$ МДж/кг	$\Delta H = 0,72$ МДж/кг

Продуктами горения являются вода и  $Fe_2O_{3(c)}$ . Химического превращения балласта не произошло. Теплота сгорания водорода равна  $q_2 = -0,72$  МДж/кг. Физическая теплота равна  $\Delta H = 0,72$  МДж/кг,  $-q_2 \equiv \Delta H$ .

Энтальпия образования исходных веществ  $I = -4,88$  МДж/кг. Расчетный баланс  $I = \Delta_f H^0 + \Delta H$  выполнен.

#### 4. Сжигание водорода в кислороде с присадкой гематита $Fe_2O_{3(c)}$ .

Исходный состав



Результаты расчета приведены в табл. 4.4

Табл.4.4.

Вещество	Содержание $M_i$ , моль/кг	Энтальпия образования $\Delta_f H_i^0$ , кДж/моль	Энтальпия нагрева $\Delta H_i$ ( $T_{ад}=1815$ К), кДж/моль	$M_i * \Delta_f H_i^0$ , кДж/кг	$M_i * \Delta H_i$ , кДж/кг
O	0,00041	2498,18	31,868	1,033	0,013
O <sub>2</sub>	0,87	0	52,3	0	45,75
H <sub>2</sub>	0,0018	0	46,698	0	0,085
OH	0,018	39,35	47,433	0,70	0,85
H <sub>2</sub> O	8,77	-241,82	63,702	-2121,66	558,91
Fe <sub>3</sub> O <sub>4(c)</sub>	3,51	-1113	309,689	-3910,97	1088,216
Fe(OH) <sub>2</sub>	0,00029	-305,21	147,006	-0,088	0,042
				$\Delta_f H^0 = -6$ МДж/кг	$\Delta H = 1,7$ МДж/кг

Адиабатическая температура ( $T_{ад}=1815$  К) существенно выше, чем в предыдущем примере. Как видно из табл. 4.4, произошла эндотермическая реакция с образованием магнетита  $Fe_3O_{4(c)}$



Теплота сгорания водорода  $q_2 = -2,1$  МДж/кг. Физическая теплота продуктов сгорания равна  $\Delta H = 1,7$  МДж/кг. Отсюда следует, что затраты на химические реакции  $q_{xp} = -q_2 - \Delta H = 0,4$  МДж/кг. Такая же величина получается непосредственно из реакции (4.8) по вычисленному составу продуктов горения  $[Fe_3O_{4(c)}] = 3,5$  моль/кг,

$q_{xp}=123*3,5 \text{ кДж/кг}=0,43 \text{ МДж/кг}$ . Затраты на эндотермическую реакцию уменьшают физическое тепло на величину  $q_{xp}$ , при этом

$$\frac{\Delta H}{-q_z}=81\%, \quad \frac{q_{xp}}{-q_z}=19\%.$$

Недожог водорода и затраты на диссоциацию практически отсутствуют.

Энтальпия образования исходных веществ  $I= -4,3 \text{ МДж/кг}$ . Расчетный

баланс  $I=\Delta_f H^0 + \Delta H$  выполнен.

### 5. Сжигание водорода в кислороде с присадкой оксидов кальция $CaO_{(c)}$ и кремния $SiO_{2,(c)}$ Исходный состав

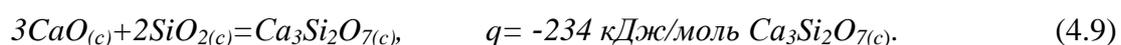


Результаты расчета приведены в табл. 4.5

Табл.4.5

Вещество	Содержание $M_i$ , моль/кг	Энтальпия образования $\Delta_f H_i^0$ , кДж/моль	Энтальпия нагрева $\Delta H_i$ ( $T_{ад}=1460 \text{ К}$ ), кДж/моль	$M_i * \Delta_f H_i^0$ , кДж/кг	$M_i * \Delta H_i$ , кДж/кг
$O_2$	0,0001	0	39,222	0	0,004
$H_2$	0,00023	0	21,9	0	0,0051
$H_2O$	1,68	-241,815	46,523	-406,47	78,20
$CaO_{(c)}$	0,0009	-635,091	60,336	-0,575	0,055
$Ca_3Si_2O_7_{(c)}$	3,36	-3961,003	331,829	-13317,3	1115,64
				$\Delta_f H^0 = -13,72 \text{ МДж/кг}$	$\Delta H = 1,19 \text{ МДж/кг}$

Как видно из табл. 4.5, при сжигании водорода произошла экзотермическая реакция с выделением тепла



Теплота сгорания водорода  $q_z = -0,41 \text{ МДж/кг}$ , физическая теплота

$\Delta H = 1,19 \text{ МДж/кг}$ , теплота химической реакции  $q_{xp} = -q_z$

$-\Delta H = -0,78 \text{ МДж/кг}$ . Такая же величина получается непосредственно из реакции (4.9) по вычисленному составу продуктов горения

$$[Ca_3Si_2O_{7(c)}]=3,36 \text{ моль/кг}, \quad q_{xp} = -234 * 3,36 \text{ кДж/кг} = -0,79 \text{ МДж/кг}.$$

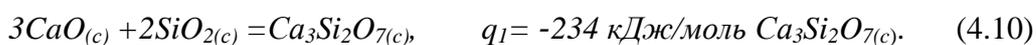
Как видно, физическая теплота  $\Delta H=1,19 \text{ МДж/кг}$  почти в три раза превышает теплоту сгорания водорода. Обусловлено это тем, что при экзотермической реакции с образованием  $Ca_3Si_2O_{7(c)}$  выделяется тепла примерно в два раза больше, чем при сгорании водорода. Ситуация подобна той, что происходит при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС). Энтальпия образования исходных веществ  $I = -12,53 \text{ МДж/кг}$ . Расчетный баланс  $I = \Delta_f H^0 + \Delta H$  выполнен.

**Т.о.** развитый метод принципиально может быть применен для прогноза режима горения и составляющих теплового баланса любых топлив и топливных систем. Он позволяет, в случае необходимости, корректировать режим горения путем введения соответствующего балласта. Например, увеличение содержания окислителя или другого нейтрального газа позволяет уменьшить адиабатическую температуру, устранить потери тепла из-за диссоциации и недожога. Особый интерес представляют присадки, проявляющие экзотермический эффект. Как, например, в данной работе смесь оксидов кальция и кремния. Этот экзотермический эффект увеличивает тепловыделение в системе и позволяет соответственно уменьшить количество необходимого топлива. Целесообразно расширить поиск доступных и дешевых присадок с экзотермическим эффектом. Важное применение эти присадки могут найти в металлургии с жидким шлакообразованием при выделении металлов из руд, а также при переработке твердых бытовых отходов [56].

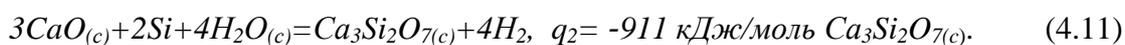
## 4.2. Термодинамический анализ взаимодействия кремния с водой и оксидом кальция

*Вычислена адиабатическая температура и состав продуктов химической реакции взаимодействия кремния с оксидом кальция и водой при коэффициенте избытка воды  $x=0,25 \div 2$ . Давление - атмосферное -  $P=0,1$  МПа. Адиабатическая температура продуктов изменяется от  $T_{ад}=1370$  К до  $T_{ад}=2340$  К. Основным продуктом реакции ( $60 \div 97\%$ ) является пироксиликат  $Ca_3Si_2O_{7(c)}$ , типа минерала Ранкинит с температурой плавления  $T_{пл}=1750 \div 2000$  К. Теплота химической реакции до 50-70% находится в огненном шлаке. Получаемый ранкинит может использоваться в качестве огненного шлака для переработки отходов. Другая компонента продуктов - газ водород  $H_2$  с теплотворной способностью примерно равной теплоте химической реакции.[59]*

Ранее нами было обнаружено [58], что при изучении забалластированного топлива проявляется экзотермический эффект взаимодействия оксида кальция и оксида кремния



Здесь мы усиливаем экзотермический эффект за счет использования элементного кремния  $Si$ . Брутто - реакция для стехиометрической смеси в стандартных условиях при давлении  $P=0,1$  МПа, температуре  $T=298,15$  К представляется в виде:



Проведен термодинамический анализ, определена адиабатическая температура и состав продуктов реакции для взаимодействия кремния с оксидом кальция и водой при изменении коэффициента избытка воды  $x=0,25 \div 2$ . Давление газа -  $P=0,1$  МПа.

Показано, что адиабатическая температура смеси в зависимости от количества воды изменяется от  $T_{ад}=1370$  К до  $T_{ад}=2340$  К. Основным

продуктом реакции (60÷97%) является пирросиликат  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{c})$  типа минерала Ранкинит с температурой плавления  $T_{\text{пл}}=1750\div 2000 \text{ K}$ . Теплота химической реакции до 50-70% находится в огненном шлаке. Получаемый Ранкинит может использоваться в качестве огненного шлака для переработки отходов. Другая компонента продуктов - газ водород  $\text{H}_2$  с теплотворной способностью примерно равной теплоте химической реакции.

### Метод исследования

Расчет адиабатической температуры и продуктов сгорания проводится по универсальной программе ТЕРРА [8]. Программа ТЕРРА основана на принципе максимума энтропии, имеет обширную базу данных по термодинамическим свойствам веществ и позволяет получить полную информацию термодинамического анализа.

Адиабатическая температура при вычисленных компонентах равновесной системы находится на основе закона сохранения энергии [63]

$$I_{\text{np}}(T_{\text{ад}}) = I_{\text{исх}}(T_0),$$

$$I_{\text{исх}}(T_0) = \sum_j M_j \Delta_f H_j^0, \quad I_{\text{np}}(T_{\text{ад}}) = \sum_i M_i \Delta_f H_i^0 + \sum_i M_i \int_{T_0}^{T_{\text{ад}}} C_{p_i}(T) dT$$

Здесь  $I_{\text{исх}}(T_0)$  – сумма энтальпий образования исходных компонентов  $\Delta_f H^0$  с учетом их мольной доли  $M$ ,  $I_{\text{np}}(T_{\text{ад}})$  – сумма энтальпий образования продуктов переработки и энтальпий их нагрева от начальной температуры  $T_0=298,15 \text{ K}$  до адиабатической  $T_{\text{ад}}$ ,  $C_p$  – удельная теплоемкость.

### Основные результаты расчета. Анализ

Исходные данные  $0,75 CaO + 0,5 Si + x H_2O$  для расчетов показаны в табл. 4.6, где  $x$  коэффициент избытка воды, [моль/кг]

Табл.4.6

$x$	0,25	0,5	1	2	Энтальпия образования $\Delta_f H_i^0$ , кДж/моль
$CaO_{(c)}$	12,375	11,519	10,12	8,14	-635,091
$Si_{(c)}$	8,25	7,679	6,75	5,427	0
$H_2O_{(c)}$	4,125	7,6795	13,49	21,708	-286,215
$I_{\text{исх}}$ , кДж/кг	-9040	-9514	-10288	-11383	

Методика оценки баланса энергии при  $x=1$ . Основные компоненты реакции и результаты анализа представлены ниже в табл. 4.7

Табл. 4.7.

Вещество	$M_i$ , моль/кг	Вес, $m_i$ , г	Энтальпия образования $\Delta_f H_i^0$ , кДж/моль	Энтальпия нагрева $\Delta H_i$ ( $T_{ad}=2340$ K), кДж/моль	$M_i * \Delta_f H_i^0$ , кДж/кг	$M_i * \Delta H_i$ , кДж/кг
$Ca_3Si_2O_7_{(c)}$	3,36	967,87	-3961,003	628,979	-13292,73	2110,791
$H_2$	13,34	1,21	0	64,738	0	863,864
$H_2O$	0,0669	26,90	-241,815	90,906	-16,175	6,081
$H$	0,1599	0,16	217,997	42,421	34,853	6,782
$SiO$	0,0343	1,51	-98,843	72,99	-3,386	2,501
$CaOH$	0,0015	0,08	-177,452	113,275	-0,263	0,168
$CaO_{(c)}$	0,0169	0,95	-635,091	109,657	-10,733	1,853
$Ca$	0,0327	1,31	177,798	42,595	5,814	1,393
		$m=1000$			$\Delta_f H^0 = -13282,62$	$\Delta H = 2993,432$

Здесь  $\Delta_f H_i^0$  - стандартная энтальпия образования  $i$ -го вещества,  $\Delta H_i(T_{ad})$  - энтальпия нагрева от исходной температуры  $T_0=298,15$  K до адиабатической температуры  $T_{ad}=2340$  K,  $\Delta_f H^0$  - суммарная стандартная энтальпия образования продуктов реакции,  $\Delta H$  - суммарная энтальпия нагрева продуктов реакции. Все термодинамические параметры заимствованы из базы данных программы TEPRA [8]. Энтальпия



Адиабатическая температура возрастает от  $T_{ад}=1370\text{ K}$  при  $x=0,25$  до  $T_{ад}=2340\text{ K}$  при  $x=1$ , и уменьшается при  $x=2$  до  $T_{ад}=1580\text{ K}$ .

Табл.4.8.

$x$	0,25	0,5	1	2
$T_{ад},\text{ K}$	1366	1752	2340	1579
$Ca_3Si_2O_7(c)$	2,0625	2,3047	3,36	2,7135
$H_2$	4,125	7,683	13,34	10,854
$H_2O$	0	0	0,0669	10,854
$H$	0	0	0,1599	0
$SiO$	0	0	0,0343	0
$CaOH$	0	0	0,0015	0
$CaO(c)$	2,0625	3,0646	0,0169	0
$Ca$	0	0,00577	0,0327	0
$CaSi(c)$	4,125	1,5345	0	0
$Ca_3Si_2O_7(c),\ %$	59,5	66,5	96,8	78,3
$\sum M, \text{ моль/кг}$	12,375	14,5907	17,0126	24,4216
$H_2/\sum M, \%$	33	53	78	44

Весовая доля огненного шлака – Ранкинита увеличивается от 60% при  $x=0,25$  до 97% при  $x=1$ , а мольная доля водорода от 33% до 78%.

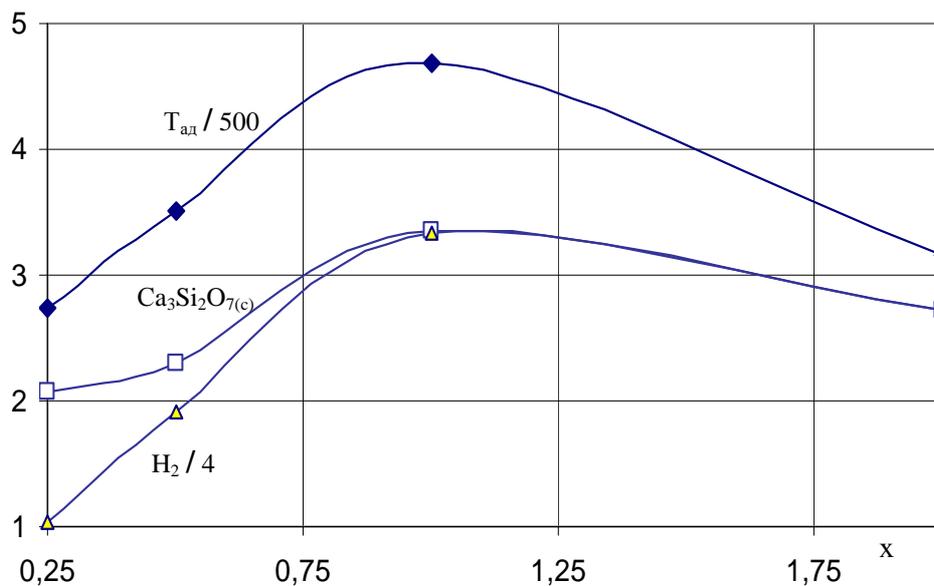


Рис 4.1. Основные компоненты [моль/кг] продуктов:  $Ca_3Si_2O_7(c)$  – ранкинит и водород  $H_2$  при адиабатической температуре  $T_{ад}$  в зависимости от коэффициента избытка воды  $x$

Компоненты баланса энергии, [кДж/кг] для  $x=0,25 \div 2$  показаны в табл.4.9 и на рис.4.2

Табл.4.9.

$x$	0,25	0,5	1	2
$T_{ад}, K$	1366	1752	2340	1579
$I$	-9040	-9514	-10288	-11383
$\Delta_f H^0$	-10101	-11305	-13283	-13373
$\Delta H$	1061	1791	2993	1990
$\Delta_f H^0 + \Delta H$	-9040	-9514	-10290	-11383
$Q_{H_2}$	-997	-1858	-3144	-2625
$Q_{xp}$	-1061	-1792	-2994	-1990
$\Delta H Ca_3Si_2O_7(c)$	622	982	2111	1003
$\Delta H Ca_3Si_2O_7(c) / \Delta H, \%$	59	55	70	50

Баланс энергии  $\Delta H(T_{ад}) + \Delta_f H^0 \equiv I$  и соотношение  $\Delta H \approx Q_{xp}$  для всех  $x$  выполняется практически точно, что указывает на надежность процедуры термодинамического анализа. Наибольший вклад 50-70 % в физическое тепло вносит Ранкинит  $Ca_3Si_2O_7(c)$ . Теплотворная способность (потенциальное тепло) водорода  $H_2$  примерно равна теплоте химической реакции.

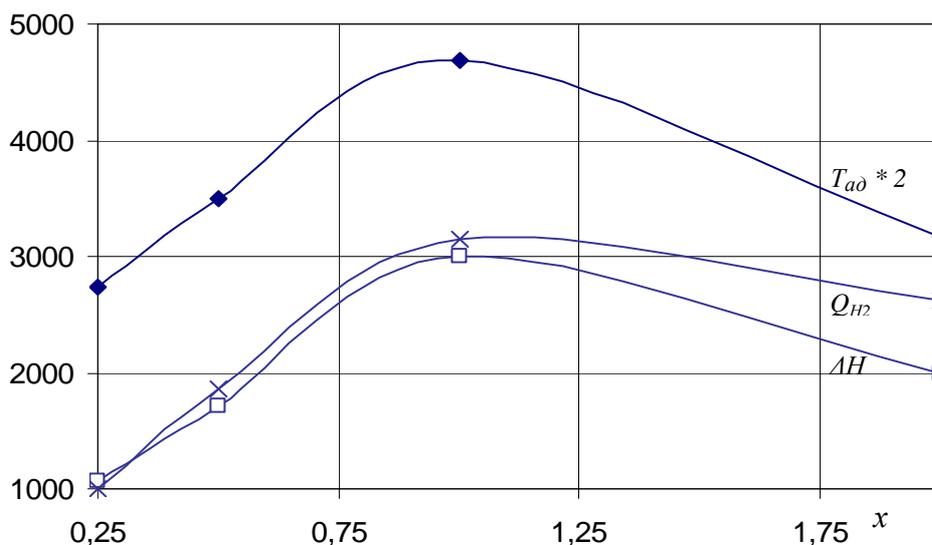


Рис.4.2 Компоненты баланса энергии при адиабатической температуре  $T_{ад}$  в зависимости от коэффициента избытка воды  $x$ : физическое тепло  $\Delta H \equiv Q_{xp}$  - теплота химической реакции, теплотворная способность водорода  $Q_{H_2}$ , [кДж/кг]

Т.о. проведен термодинамический анализ взаимодействия кремния с оксидом кальция и водой при исходном составе  $0,75 CaO + 0,5 Si + x H_2O$ , где  $x = 0,25 \div 2$  - коэффициент избытка воды. Давление -  $P = 0,1$  МПа. Выявлен высокий экзотермический эффект реакции. Адиабатическая температура варьируется от  $T_{ad} = 1370$  К до  $T_{ad} = 2340$  К. Основным продуктом реакции - пиросиликат  $Ca_3Si_2O_7(c)$  типа минерала Ранкинит. Теплосодержание пиросиликата от тепла химической реакции составляет 50-70 %. Весовая доля пиросиликата - 60-97% от продуктов реакции. Другим продуктом реакции является молекулярный водород  $H_2$ , теплотворная способность которого велика, и примерно равна теплоте химической реакции.

Пиросиликат может быть использован для разложения отходов путем помещения их в огненный шлак. Возможна утилизация особо опасных твердых, жидких и газовых отходов, в т.ч. медицинских, биологических, радиоактивных [42]. Жидкий шлак извлекается истечением в виде остеклованных гранул или монолитов.

Огненный шлак оптимального состава может быть использован для наработки высокотемпературной керамики ( $T_{пл} = 1750 \div 2000$  К). Нарботка керамики проходит практически без затрат энергии из-за проявления экзотермического эффекта.

Выделенный водород  $H_2$  из продуктов реакции может использоваться как теплоноситель. Водород и другие газовые примеси стравливаются через выходное отверстие, и дожигаются в специальном устройстве.

### 4.3. Экзотермический эффект при взаимодействии азота с кремнием

*Проведен термодинамический анализ синтеза нитрида кремния в реакции конденсированного кремния с газообразным азотом. Исследовано влияние коэффициента избытка азота и теплообмена реагирующей системы с окружающей средой. Расчеты проведены при давлении азота  $P=0,1, 10, 100$  МПа. Обсуждаются возможные технологические решения.[60]*

Реакция азота с кремнием при образовании нитрида кремния



идет с выделением тепла [63], т.е. с проявлением экзотермического эффекта. Представляют интерес закономерности влияния экзотермического эффекта на синтез нитрида кремния. Нами проведен термодинамический анализ синтеза нитрида кремния на основе программного комплекса «АСТРА. 4 / рс» [75]. Программа АСТРА по заданному исходному составу, давлению, энтальпии образования и энтальпии нагрева позволяет вычислить адиабатическую температуру и равновесный состав продуктов реакции. Все необходимые для расчета термодинамические функции имеются в базе данных программы АСТРА. В программе АСТРА реализован современный метод расчета равновесного состава, основанный на принципе максимума энтропии, который справедлив в соответствии со вторым началом термодинамики для любой равновесной системы независимо от пути, по которому система достигла равновесия. Определение параметров равновесного состояния заключается в нахождении значений всех зависимых переменных, включая число молей компонентов и фаз, при которых величина энтропии достигает максимума. При отыскании экстремума на величины искомым неизвестных налагаются дополнительные связи, отражающие условия существования системы: постоянство полной внутренней энергии, ибо система по условию является

изолированной, постоянство массы химических элементов для замкнутой системы и условия общей электронейтральности. Для проведения расчетов необходимо задать состав исходных веществ системы и энтальпии их образования, а также два термодинамических параметра, например, давление  $P$  и температуру  $T$ , или давление  $P$  и энтальпию  $I$ . Адиабатическая температура при вычисленных компонентах равновесной системы находится на основе закона сохранения энергии [63]

$$I_{np}(T_{ad})=I_{ucx}(T_0),$$

$$I_{ucx}(T_0)=\sum_i x_i \Delta_f H_i^0, \quad I_{np}(T_{ad})=\sum_j x_j \Delta_f H_j^0 + \sum_j x_j \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{pj}(T) dT.$$

Здесь  $I_{ucx}(T_0)$  – сумма стандартных энтальпий образования исходных компонентов  $\Delta_f H^0$  с учетом их мольной доли  $x$ ,  $I_{np}(T_{ad})$  – сумма энтальпий образования продуктов и энтальпий их нагрева от начальной температуры  $T_0$ ,  $C_p$  – удельная теплоемкость.

Ниже показано, что для стехиометрической смеси (4.13) адиабатическая температура высока из-за выделения большого количества тепла, и степень превращения кремния в нитрид составляет величину 50-70%. В связи с этим исследовано влияние теплообмена с окружающей средой и теплосъема избыточным (сверхстехиометрическим) азотом. Расчеты проведены при давлении азота  $P=0,1, 10, 100$  МПа. Обсуждаются возможные технологические решения.

**Влияние внешнего теплообмена.** Предполагается, что в систему может быть введено или отведено от нее какое-то количество тепла. Доля отведенного (подведенного) тепла  $I$  задается в процентах от максимальной теплоты реакции (4.13)  $q=-4$  МДж/кг. Принят следующий исходный состав



т.е. с двойным запасом азота,  $\alpha=2$ . Давление азота  $P=10$  МПа. Основные результаты расчета приведены в табл. 4.10 и на рис. 4.3.

Табл.4.10

$I$	$T_{ad}$	$K$	$\eta$	$Si_{(c)исх}$ моль/кг	$Si_3N_{4(c)}$ моль/кг	$Si_{(c)}$ моль/кг	$N_2$ моль/кг	$\Delta H(Si_3N_{4(c)})$ кДж/моль	$\Delta H(Si_{(c)})$ кДж/моль	$\Delta H(N_2)$ кДж/моль	$\Delta H(Si_3N_{4(c)})$ кДж/кг	$\Delta H(Si_{(c)})$ кДж/кг	$\Delta H(N_2)$ кДж/кг	$\Sigma \Delta H$ кДж/кг	$I + \Sigma \Delta H$ кДж/кг	$q$ кДж/кг	$(I + \Delta H(N_2)) / q = \gamma$
-4000	315	1,00	15,28	5,09	0,00	10,19	1,6	0,33	0,48	8	0	5	13	4013	-4013	1,00	
-3600	743	1,00	15,28	5,09	0,00	10,19	54,6	10,43	13,25	278	0	135	413	4013	-4013	0,93	
-3200	1107	1,00	15,28	5,09	0,00	10,19	109,6	19,97	24,98	559	0	254	813	4013	-4013	0,86	
-2800	1441	1,00	15,28	5,09	0,00	10,19	165,4	29,21	36,34	843	0	370	1213	4013	-4013	0,79	
-2400	1758	1,00	15,28	5,09	0,00	10,19	221,7	88,41	47,47	1129	0	484	1613	4013	-4013	0,72	
-2000	2063	1,00	15,28	5,09	0,00	10,19	278,4	96,71	58,40	1418	0	595	2013	4013	-4013	0,65	
-1600	2359	1,00	15,28	5,09	0,00	10,19	335,4	104,77	69,16	1708	0	705	2413	4013	-4013	0,57	
-1200	2429	0,93	15,28	4,76	1,01	10,86	97,8	106,67	71,70	1660	108	779	2547	3747	-3747	0,53	
-800	2429	0,85	15,28	4,31	2,34	11,75	349,0	106,67	71,70	1505	250	842	2597	3397	-3398	0,48	
-400	2429	0,76	15,28	3,87	3,67	12,64	349,0	106,67	71,70	1350	392	906	2648	3048	-3049	0,43	
0	2429	0,67	15,28	3,43	5,00	13,52	349,0	106,67	71,70	1196	534	970	2699	2699	-2699	0,36	
100	2429	0,65	15,28	3,32	5,33	13,75	349,0	106,67	71,70	1157	569	985	2712	2612	-2612		
1000	2429	0,46	15,28	2,32	8,33	15,74	349,0	106,67	71,70	809	888	1129	2826	1826	-1826		
2000	2429	0,24	15,28	1,21	11,65	17,96	349,0	106,67	71,70	422	1243	1287	2952	952	-953		
3000	2429	0,02	15,28	0,10	14,98	20,17	349,0	106,67	71,70	35	1598	1446	3079	79	-80		
3250	2565	0,00	15,28	0,00	15,28	20,38	375,9	110,37	76,68	0	1686	1562	3249	0	0		
3500	2778	0,00	15,28	0,00	15,27	20,38	418,4	116,15	84,49	0	1774	1722	3496	0	0		
3750	2986	0,00	15,28	0,00	15,25	20,37	460,7	121,81	92,18	0	1858	1878	3736	0	0		
4000	3185	0,00	15,28	0,00	15,20	20,37	501,7	127,22	99,55	0	1934	2028	3962	0	0		

В табл. 4.10 приведены  $I$  – подведенное (+), отведенное (-) тепло, адиабатическая температура  $T_{ad}$ ,  $Si_{(c)исх}$  – исходное содержание кремния,  $Si_3N_{4(c)}$ ,  $Si_{(c)}$ ,  $N_2$  – содержание компонентов реакции,  $\Delta H(Si_3N_{4(c)})$ ,  $\Delta H(Si_{(c)})$ ,

$\Delta H(N_2)$ - теплосодержание (энтальпия) компонентов реакции при нагреве от  $T=298,15\text{ K}$  до  $T_{ад}$  в  $\text{кДж/моль}$ ,  $\Delta H(Si_3N_{4(c)})$ ,  $\Delta H(S_{(c)i})$ ,  $\Delta H(N_2)$  – то же в  $\text{кДж/кг}$  смеси,  $\sum\Delta H$  - сумма энтальпий нагрева всех компонентов. При этом, например,  $\Delta H(N_2)[\text{кДж/кг}] = \Delta H(N_2)[\text{кДж/моль}] * N_2[\text{моль/кг}]$ . Теплота реакции  $q = \Delta_f H^0 [Si_3N_{4(c)}, 298,15] * Si_3N_{4(c)}$ , где  $\Delta_f H^0 [Si_3N_{4(c)}, 298,15] = -787,8\text{ кДж/моль}$

стандартная энтальпия образования нитрида кремния.

$\gamma = \frac{I + \Delta H(N_2)}{q}$  - относительный теплосъем азотом и теплоотводом.

Доля образовавшегося нитрида кремния вычисляется по формуле

$$\eta = \frac{Si_3N_{4(c)}}{Si_{(c)исх} / 3}$$

По условию решения задачи здесь должно быть

$$I + \sum\Delta H = -q, \quad (4.15)$$

что, как видно из табл. 4.1, выполняется во всех случаях с высокой точностью.

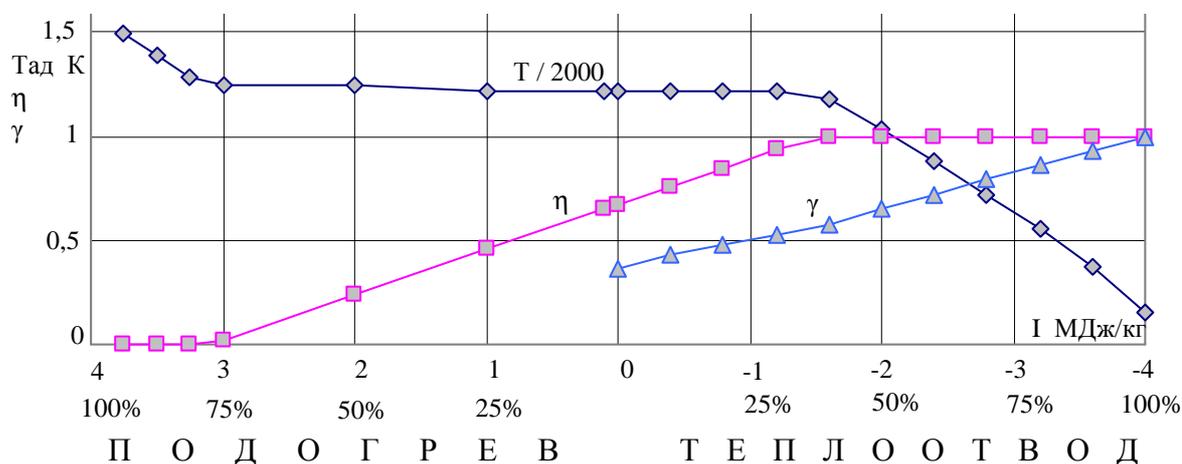


Рис. 4.3. Адиабатическая температура  $T_{ад}$ , доля образовавшегося нитрида кремния  $\eta$  и относительный теплосъем азотом и теплоотводом  $\gamma$  в зависимости от энтальпии  $I$ , отведенной из системы (теплоотвод) и введенной в систему (подогрев).  $P=10\text{ МПа}$ ,  $\alpha=2$

Для изолированной по теплу системе ( $I=0$ ), доля образовавшегося нитрида кремния от максимально возможного равна  $\eta=0,67$ . Полное

преобразование кремния в нитрид происходит при теплоотводе  $I=1600$  кДж/кг~40%, а с учетом теплосъема азотом - суммарный относительный теплосъем  $\gamma=0,57$ .

В области образования нитрида кремния ( $0,02 < \eta < 1$ ) наблюдается предельная температура  $T_{пред} = T_{ад} = 2429$  К. Эта предельная температура примерно равна температуре разложения  $T_{разл.}$  нитрида кремния в азоте при  $P = 10$  МПа [76] (см. ниже рис. 4.4). Превышение адиабатической температуры  $T_{ад}$  над температурой разложения  $T_{разл.}$  невозможно вследствие протекания реакции, обратной синтезу. При увеличении теплоотвода свыше 40% температура уменьшается и при 100% теплоотводе, как и следовало ожидать, равна комнатной. При подогреве до 75% температура системы остается без изменения, и не превышает предельной  $T_{пред} = 2429$  К. Подводимое тепло расходуется на развал нитрида кремния. И только когда концентрация нитрида кремния становится равной нулю, подводимое тепло увеличивает температуру системы выше температуры разложения. Технологически в подогреве нет необходимости. Он рассмотрен здесь для полноты картины.

**Влияние коэффициента избытка азота.** Рассматривается исходная система



при давлении азота  $P = 0,1$  МПа и  $P = 100$  МПа. Коэффициент избытка  $\alpha$  варьировался в диапазонах  $\alpha = 0 \div 1$  и  $\alpha = 1 \div 10$  при  $P = 0,1$  МПа,  $\alpha = 1 \div 16$  при  $P = 100$  МПа.

Основные результаты приведены в табл. 4.11 ( $P=0,1$  МПа), 4.12 ( $P=100$  МПа) и на рис. 4.5,4.6.

Табл. 4.11

$\alpha$	$T_{ad}$ К	$\eta$	$Si_{(c)_{max}}$ моль/кг	$Si_3N_{4(c)}$ моль/кг	$Si_{(c)}$ моль/кг	$N_2$ моль/кг	$\Delta H(Si_3N_{4(c)})$ кДж/моль	$\Delta H(Si_{(c)})$ кДж/моль	$\Delta H(N_2)$ кДж/моль	$\Delta H(Si_3N_{4(c)})$ кДж/кг	$\Delta H(Si_{(c)})$ кДж/кг	$\Delta H(N_2)$ кДж/кг	$\Sigma \Delta H$ кДж/кг	$q$ кДж/кг	$\Delta H(N_2)/q = \gamma$
0,025	583	0,03	35,01	0,29	34,13	0,00	32,8	6,5	8,4	9,6	220,2	0,0	230	-230	0,00
0,05	829	0,05	34,44	0,57	32,72	0,00	67,0	12,6	16,0	38,5	413,7	0,0	452	-452	0,00
0,1	1261	0,10	33,37	1,11	30,03	0,00	134,8	24,2	30,2	150,0	726,2	0,0	876	-876	0,00
0,15	1631	0,15	32,36	1,62	27,51	0,00	198,8	34,6	43,0	321,6	952,8	0,0	1274	-1275	0,00
0,2	1690	0,20	31,41	2,09	25,13	0,00	209,3	36,3	45,0	438,3	913,2	0,0	1352	-1650	0,00
0,25	1690	0,25	30,52	2,54	22,89	0,00	209,4	86,6	45,1	532,6	1981,4	0,0	2514	-2003	0,00
0,3	1691	0,30	29,67	2,97	20,77	0,00	209,5	86,6	45,1	621,8	1798,4	0,0	2420	-2338	0,00
0,4	2016	0,36	28,11	3,39	17,96	0,72	269,5	95,4	56,7	912,8	1713,5	41,1	2667	-2668	0,02
0,5	2017	0,37	26,71	3,33	16,73	2,25	269,7	95,5	56,7	897,6	1596,6	127,5	2622	-2622	0,05
0,6	2017	0,39	25,44	3,28	15,62	3,63	269,7	95,5	56,7	883,3	1490,7	205,8	2580	-2580	0,08
0,7	2017	0,40	24,29	3,23	14,61	4,88	269,7	95,5	56,7	870,3	1394,4	276,9	2542	-2542	0,11
0,8	2017	0,41	23,23	3,18	13,69	6,03	269,7	95,5	56,7	858,4	1306,5	341,9	2507	-2507	0,14
0,9	2017	0,42	22,27	3,14	12,84	7,08	269,7	95,5	56,7	847,5	1225,8	401,5	2475	-2475	0,16
1	2017	0,44	21,38	3,10	12,06	8,04	269,7	95,5	56,7	837,4	1151,6	456,4	2445	-2446	0,19
2	2017	0,56	15,28	2,85	6,73	14,67	269,7	95,5	56,7	768,4	642,6	832,7	2244	-2244	0,37
3	2017	0,68	11,89	2,71	3,77	18,36	269,7	95,5	56,7	730,0	359,5	1041,9	2131	-2132	0,49
4	2017	0,81	9,73	2,62	1,88	20,71	269,7	95,5	56,7	705,6	179,3	1175,1	2060	-2061	0,57
5	2017	0,93	8,23	2,55	0,57	22,33	269,7	95,5	56,7	688,7	54,5	1267,3	2011	-2011	0,63
6	1927	1,00	7,14	2,38	0,00	23,78	252,8	93,0	53,5	601,1	0,0	1272,1	1873	-1874	0,68
7	1752	1,00	6,30	2,10	0,00	25,18	220,6	88,2	47,3	463,0	0,0	1190,0	1653	-1653	0,72
8	1612	1,00	5,63	1,88	0,00	26,29	195,4	34,1	42,3	366,9	0,0	1112,2	1479	-1479	0,75
9	1497	1,00	5,10	1,70	0,00	27,19	175,1	30,8	38,3	297,6	0,0	1040,8	1338	-1339	0,78
10	1401	1,00	4,65	1,55	0,00	27,93	158,5	28,1	35,0	245,9	0,0	976,1	1222	-1222	0,80

По условию решения задачи здесь должно быть

$$\sum \Delta H = -q, \quad (4.17)$$

что, как видно из табл. 4.11, выполняется с высокой точностью.

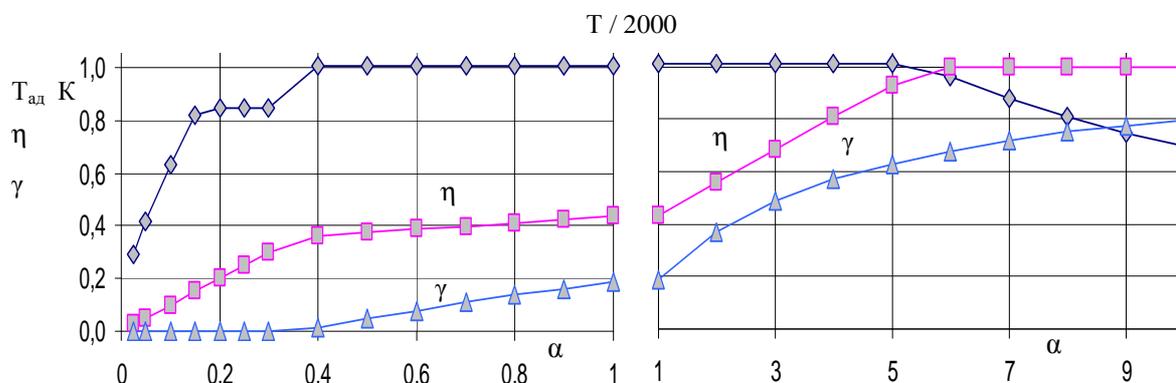


Рис. 4.5. Адиабатическая температура  $T_{ад}$ , доля образовавшегося нитрида кремния  $\eta$  и относительный теплосъем азотом  $\gamma$  в зависимости от коэффициента избытка азота  $\alpha$ .  $P=0,1$  МПа.

Адиабатическая температура  $T_{ад}$  возрастает при увеличении  $\alpha$  и достигает предельного значения  $T_{пред} = T_{ад} = 2017$  К для  $0,4 \leq \alpha \leq 5$ . Предельная температура  $T_{ад} = 2017$  К =  $T_{разл}$  равна температуре, выше которой нитрид кремния разлагается в азоте при  $P=0,1$  МПа [76] (см. ниже. рис.4.7) Полочка на кривой  $T_{ад}=1690$  К соответствует температуре плавления кремния. При увеличении  $\alpha > 5$  температура понижается из-за отбора тепла азотом.

Доля кремния  $\eta$ , образовавшего нитрид, сложным образом зависит от  $\alpha$ . При изменении  $0 < \alpha < 0,4$  величина  $\eta$  пропорциональна  $\alpha$ , весь азот идет на образование нитрида, выделяющегося тепла недостаточно для нагрева системы до  $T_{пред}$ . При изменении  $0,4 < \alpha < 1$  наблюдается медленное увеличение  $\eta$ , температура уже достигла предельной, и выделяющееся тепло идет на нагрев непрореагировавшего азота, полнота использования азота 75-55%. В диапазоне  $1 < \alpha < 6$  концентрация нитрида кремния быстро возрастает и достигает 100%, адиабатическая температура здесь также не превышает предельную, теплота реакции идет на нагрев избыточного азота. Величина  $\eta=1$  соответствует относительному теплосъему азотом  $\gamma=0,68$ . Т.о. для системы 100% превращение кремния в нитрид возможно

лишь при избыточном содержании азота  $\alpha > 6$ , который необходим для отбора тепла реакции.

Табл. 4.12

$\alpha$	$T_{ad}$ К	$\eta$	$Si_{(c)_{исх}}$ моль/кг	$Si_3N_{4(c)}$ моль/кг	$Si_{(c)}$ моль/кг	$N_2$ моль/кг	$\Delta H(Si_3N_{4(c)})$ кДж/моль	$\Delta H(Si_{(c)})$ кДж/моль	$\Delta H(N_2)$ кДж/моль	$\Delta H(Si_3N_{4(c)})$ кДж/кг	$\Delta H(Si_{(c)})$ кДж/кг	$\Delta H(N_2)$ кДж/кг	$\sum \Delta H$ кДж/кг	$q$ кДж/кг	$\Delta H(N_2) / q = \gamma$
1	2710	0,57	21,39	4,06	9,20	6,14	404,76	114,31	82,01	1643,7	1051,9	503,1	3198,7	-3199	0,16
2	2710	0,75	15,28	3,84	3,76	12,69	404,76	114,31	82,01	1554,6	429,7	1041,0	3025,3	-3026	0,34
3	2710	0,94	11,89	3,72	0,73	16,34	404,76	114,31	82,01	1505,1	83,7	1340,0	2928,8	-2929	0,46
4	2450	1,00	9,73	3,24	0,00	19,46	353,11	107,24	72,45	1145,1	0,0	1409,7	2554,8	-2555	0,55
5	2151	1,00	8,23	2,74	0,00	21,95	295,13	99,10	61,58	809,9	0,0	1351,9	2161,8	-2162	0,63
6	1927	1,00	7,14	2,38	0,00	23,79	252,86	93,01	53,50	601,4	0,0	1272,4	1873,9	-1874	0,68
7	1752	1,00	6,30	2,10	0,00	25,19	220,63	88,25	47,26	463,1	0,0	1190,3	1653,3	-1654	0,72
8	1612	1,00	5,63	1,88	0,00	26,29	195,42	84,09	42,31	367,0	0,0	1112,3	1479,3	-1479	0,75
16	1045	1,00	3,06	1,02	0,00	30,59	99,86	18,31	22,93	101,8	0,0	701,3	803,1	-803	0,87

о условию решения задачи здесь должно быть

$$\sum \Delta H = -q$$

что, как видно из табл. 4.12, выполняется с высокой точностью.

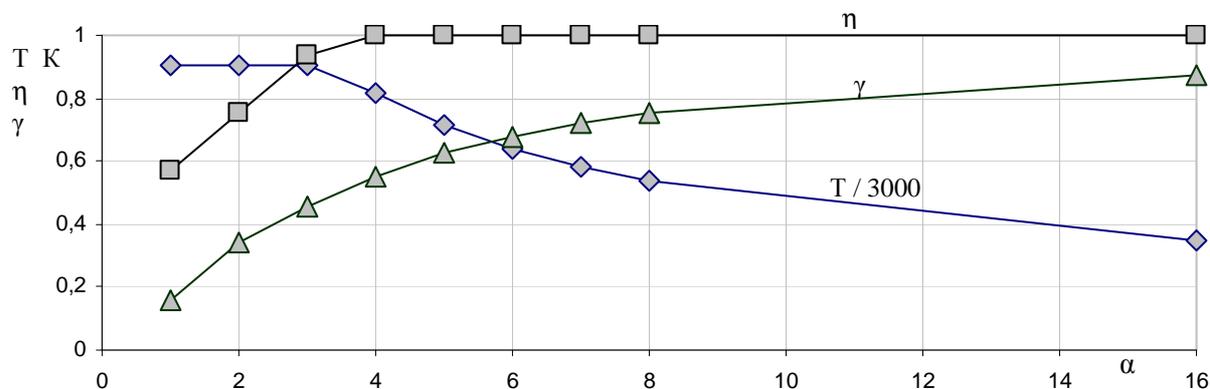
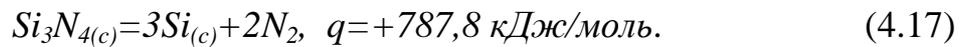


Рис. 4.6. Адиабатическая температура  $T_{ad}$ , доля образовавшегося нитрида кремния  $\eta$  и относительный теплосъем азотом  $\gamma$  в зависимости от коэффициента избытка азота  $\alpha$ .  $P=100$  МПа.

При давлении азота  $P=100$  МПа адиабатическая температура также достигает предельной  $T_{ad}=T_{пред}=2710$  К ( $\alpha=1, 2, 3$ .  $\eta=0,57, 0,75, 0,94$ ), когда полного преобразования кремния в нитрид не происходит. Здесь также предельная температура близка к температуре разложения нитрида кремния при  $P=100$  МПа (см. ниже рис. 4.7). Полное преобразование

кремния в нитрид ( $\eta=1$ ) происходит когда относительный теплосъем азотом составляет 55% теплоты реакции ( $\gamma=0,55$ ).

**Скачок концентрации нитрида кремния и энтальпии в окрестности адиабатической температуры.** Температура разложения находилась по программе АСТРА на основании расчета компонентов системы при заданном исходном составе и давлении и пошаговом возрастании температуры. Результаты расчета в области температуры разложения приведены на рис. 4.7. Разложение нитрида кремния идет по реакции



Диапазон температур от начала до конца разложения нитрида кремния ( $\eta=1 \rightarrow \eta=0$ ) чрезвычайно узок и составляет  $\Delta T = 3 \div 7$  К. Температура половинного разложения нитрида кремния возрастает с увеличением давления согласно прогнозу [76] и равна  $T_{0,5разл} = 2017$  К при  $P = 0,1$  МПа,  $T_{0,5разл} = 2429$  К при  $P = 10$  МПа,  $T_{0,5разл} = 2710$  К при  $P = 100$  МПа. Характерно, что адиабатическая температура соответствует примерно половине разложения нитрида кремния ( $\eta=0,5$ ). Этому может быть дано следующее феноменологическое объяснение. Если случайно из-за флуктуации температура увеличится ( $T > T_{ад}$ ), то разложится больше нитрида кремния. На это будет затрачена тепловая энергия, и температура системы понизится ( $T \rightarrow T_{ад}$ ). Если, наоборот, случайно из-за флуктуации температура уменьшится ( $T < T_{ад}$ ), то часть кремния и азота рекомбинируют. При этом выделится тепловая энергия, и температура системы повысится ( $T \rightarrow T_{ад}$ ). Средняя по  $\eta$  точка в области температур разложения является наиболее эффективной для максимальных флуктуаций.

В области температур разложения нитрида кремния наблюдается не только скачок концентрации нитрида, но и скачок энтальпии (см. рис. 4.7). Скачок энтальпии обусловлен затратой тепловой энергии на разложение нитрида и изменение энтальпии нагрева компонентов. Для примера в

табл.4.13 приведен расчет баланса энергии разложения нитрида кремния для  $P=0,1$  МПа и  $\alpha=1$ .

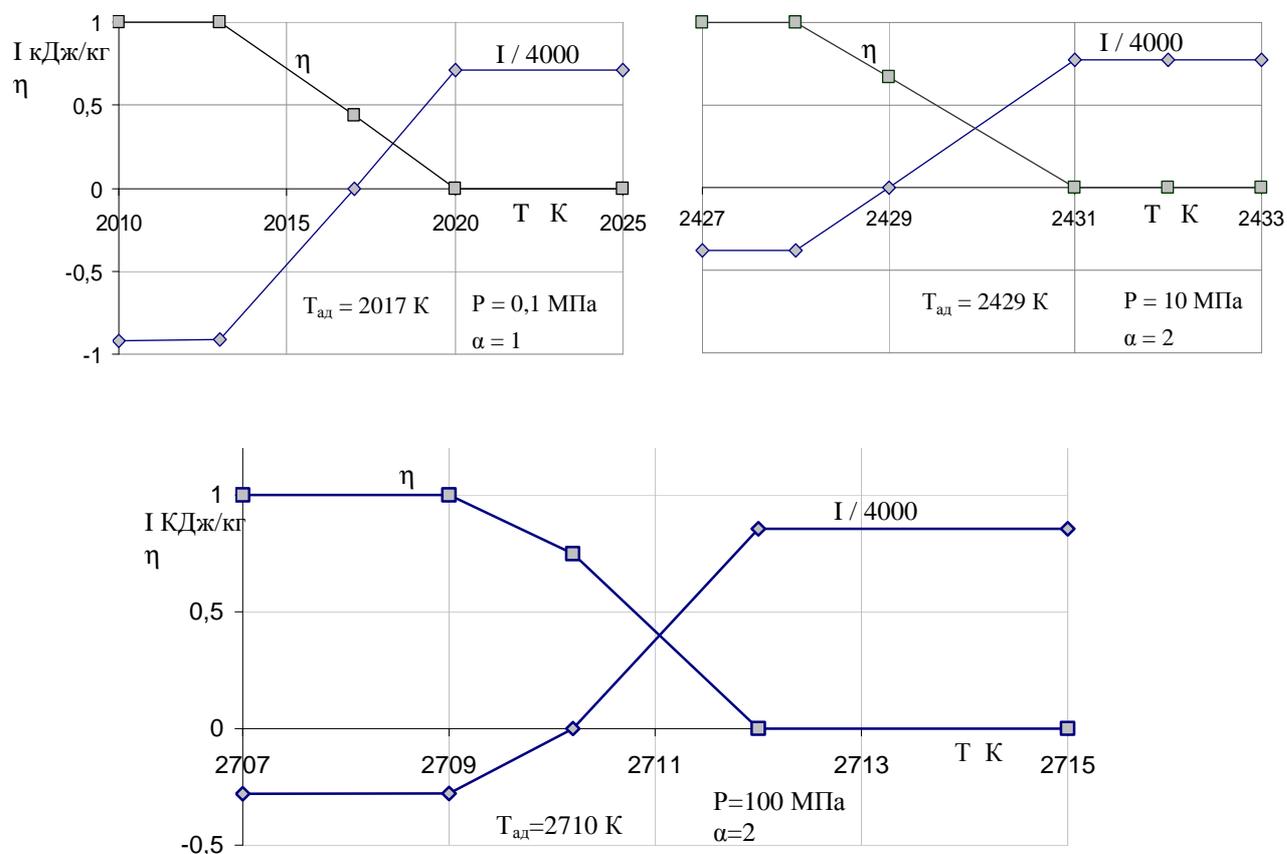


Рис.4.7. Скачок концентрации нитрида кремния и энтальпии в окрестности адиабатической температуры

Табл.4.13

	$\text{Si}_3\text{N}_{4(c)}$	$\text{Si}_{(c)}$	$\text{N}_2$	$I$ , кДж/кг
$T=2013$ К				
Компоненты моль/кг	7,064	0,19	0,13	-3640
$\Delta H$ кДж/моль	269	95,35	56,8	
$\Delta H$ кДж/кг	1900	18	7,4	
$\sum \Delta H$ кДж/кг	1925			
$T=2020$ К				
Компоненты моль/кг	0	21,28	14,25	2854
$\Delta H$ кДж/моль	270	95,54	56,85	
$\Delta H$ кДж/кг	0	2033	810	
$\sum \Delta H$ кДж/кг	2843			
$\Delta(\sum \Delta H)$ кДж/кг	918			
$q$ кДж/кг	5565			$\Delta I = 6494$
$q + \Delta(\sum \Delta H) = 6483 \approx \Delta I = 6494$				

Здесь  $q$  - тепловой эффект реакции разложения нитрида кремния,  $\Delta(\sum \Delta H)$  - изменение теплосодержания компонентов. Эта величина

составляет примерно 15% от  $\Delta I$ . Основной вклад в скачок энтальпии вносит теплота разложения.

**Возможные технологические решения.** В системах с экзотермическим эффектом может реализоваться самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) при локальном иницировании реакции. Температура начала реакции (4.13) синтеза нитрида кремния по данным [77] составляет величину  $T \approx 1000$  К.

При атмосферном давлении  $P=0,1$  МПа целесообразно получать мелкодисперсный нитрид кремния с последующим спеканием для образования монолитных изделий. Реактор - протяженная труба с футеровкой - гарнисажом из нитрида кремния. В реактор подается порошок кремния в потоке азота. Реакция иницируется плазматроном на входе в трубу. Для получения  $\eta=1$  реакция проводится при  $\alpha \geq 6$  и  $T=1600-1900$  К.

Другой вариант подобен известной технологии [77], но отличается высоким давлением азота. Пористая заготовка заданной формы из порошкового кремния помещается в капсулу. Пористая заготовка может быть изготовлена из оплавленных частиц кремния ( $T_{пл}=1690$  К) в пресс-форме с обогревом. Капсула заполняется азотом при высоком давлении  $P=500$  МПа. При  $P=500$  МПа заготовка насыщена стехиометрическим количеством азота. После насыщения заготовки азотом капсулу заливают жидким легкоплавким металлом. Подходящим металлом является олово Sn ( $T_{пл}=500$  К,  $T_{кип}=2630$  К), которое практически не реагирует с кремнием и нитридом кремния при температурах до  $T=1800$  К [78]. Металл удерживает

газ-азот в порах и обеспечивает теплоотвод избыточного тепла реакции. Реакция идет в режиме горения (кремний сгорает в азоте с образованием нитрида), т.е. предельно быстро. Инициирование реакции осуществляется каким – либо нагревателем с температурой  $T \approx 1000$  К. Далее процесс идет автотермично. Давление азота  $P=500$  МПа технически осуществимо. В справочном издании [63] приводится информация об экспериментальных исследованиях газообразного азота при давлениях до  $P=800$  МПа и температурах до  $T=1800$  К.

Величина давления азота  $P=500$  МПа выбрана из следующих соображений. Компактный (безпористый) нитрид кремния  $Si_3N_{4(c)}$  имеет плотность  $\rho=3,2$  г/см<sup>3</sup>. Плотность азота при стандартных условиях  $\rho=1,15 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>. В одном кубическом сантиметре  $Si_3N_{4(c)}$  содержится 1,9 г  $Si_{(c)}$  и 1,3 г  $N_2$ . Плотность кремния  $Si_{(c)}$   $\rho=2,4$  г/см<sup>3</sup>. Кремний (1,9 г) занимает в 1 см<sup>3</sup> заготовки объем 0,8 см<sup>3</sup>. Насыпная масса  $Si_{(c)}$  из-за пористости должна быть  $\rho=1,9$  г/см<sup>3</sup>. Стехиометрическое количество азота (1,3 г) в 1 см<sup>3</sup> заготовки должно иметь объем 0,2 см<sup>3</sup>. Плотность азота и соответственно давление при этом равны

$$\rho = \frac{1,3\text{г}}{0,2\text{см}^3} = 6,5\text{г/см}^3, \quad P = 0,1[\text{МПа}] \frac{6,5[\text{г/см}^3]}{1,15 \cdot 10^{-3}[\text{г/см}^3]} = 565\text{МПа}.$$

При меньших давлениях, когда нет насыщения заготовки нужным количеством азота, процесс переходит в значительной мере к диффузионному, растянутому во времени.

**Т.о.** при синтезе нитрида кремния из конденсированного кремния и газообразного азота проявляется экзотермический эффект и выделяется большое количество тепла. Процесс синтеза нитрида кремния идет в режиме горения. При стехиометрическом соотношении система нагревается до высокой температуры, при этом адиабатическая температура оказывается на уровне температуры разложения. Так что степень превращения кремния в нитрид составляет всего 50-70%. Для понижения температуры, и соответственно повышения степени превращения до 100%, необходим либо внешний теплоотвод либо теплосъем за счет избыточного (сверхстехиометрического) количества азота. Теплоотвод и теплосъем должны составлять не менее 60% от выделяемого в реакции тепла.

Возможны автотермические быстротечные процессы синтеза нитрида кремния. Один из них - непрерывный процесс при атмосферном давлении и температуре  $T=1600-1900\text{ K}$  для получения порошкообразного нитрида кремния в потоке азота с мелкодисперсным кремнием, в теплоизолированной трубе, с инициированием реакции плазматроном. Другой процесс – получение непосредственно монолитного изделия. Пористая заготовка из кремния помещается в капсулу и насыщается газообразным азотом при давлении  $P=500\text{ МПа}$ . Реакция локально иницируется каким – либо нагревателем с температурой  $T=1000\text{ K}$ .

#### 4.4. Термодинамический анализ сжигания кремния

*Проведен термодинамический анализ сжигания кремния в кислороде, азоте, воздухе. Определены адиабатическая температура, состав продуктов реакции и доля прореагировавшего кремния при давлении  $P=0,1$  МПа и вариации коэффициента избытка окислителя. Выявлены условия достижения высшей теплоты сгорания. [61]*

Кремний, самый распространенный на Земле после кислорода элемент (содержание в земной коре 27,6 %), до недавнего времени использовался главным образом в составе песка как строительный материал, сейчас стал стратегическим сырьем для полупроводниковой электроники, солнечной энергетики, волоконной оптики [79]. Добавим сюда широкое применение кремния в металлургии для извлечения некоторых металлов из их оксидов и производства ряда специальных сплавов, а также для изготовления керамики.

Кремний в свободном состоянии в природе не встречается, находится преимущественно в виде диоксида кремния или силикатов. Технический кремний производят восстановлением расплава диоксида кремния углеродом в дуговых печах при температуре  $T=2100$  К, при затратах электрической энергии  $\approx 13$  кВт·ч/кг Si [80].

При сжигании кремния с использованием газообразного азота получают материалы нитридной керамики, а в кислороде и воздухе - оксидной керамики [81]. Авторы [81] экспериментально наблюдали и исследовали самораспространяющийся высокотемпературный синтез на порошках кремния сверхнизкой плотности в воздухе при давлении 1 - 6 атм.

Нами ранее [60] проведен термодинамический анализ взаимодействия азота с кремнием. В частности было установлено, что при синтезе нитрида кремния из конденсированного кремния и газообразного азота проявляется экзотермический эффект и выделяется большое количество тепла. Процесс синтеза нитрида кремния идет в режиме горения. При стехиометрическом соотношении система нагревается до высокой температуры, при этом адиабатическая температура оказывается на уровне температуры разложения. Так что степень

превращения кремния в нитрид составляет всего 50-70%. Для понижения температуры, и соответственно повышения степени превращения до 100%, необходим либо внешний теплоотвод либо теплосъем за счет избыточного (сверхстехиометрического) количества азота. Теплоотвод и теплосъем должны составлять не менее 60% от выделяемого в реакции тепла.

Здесь мы продолжаем эти исследования и развиваем их применительно к сжиганию кремния в кислороде и воздухе. Интерес к таким исследованиям основан не только на возможности получения при сжигании кремния оксидной и нитридной керамики, но и в не меньшей мере на применении сравнительно недорогого технического кремния в качестве высококалорийного топлива. Отличительной особенностью сжигания кремния в кислороде или воздухе является то, что продукты горения могут быть как в газовой, так и в конденсированной фазе. Образование продуктов сгорания в конденсированной фазе может представить интерес для получения огненного шлака. Огненный шлак является перспективной средой для переработки твердых бытовых отходов [42,43], каменного литья и производства минеральной ваты [72].

**Метод исследования.** Расчет адиабатической температуры и продуктов сгорания проводится по универсальной программе АСТРА [75]. Программа АСТРА основана на принципе максимума энтропии, имеет обширную базу данных по термодинамическим свойствам веществ и позволяет получить полную информацию термодинамического анализа. Программа отличается высоким быстродействием и простотой в использовании. Адиабатическая температура равновесной системы находится на основе закона сохранения энергии.

$$I_{np}(T_{ad})=I_{ucx}(T_o),$$

$$I_{ucx}(T_0)=\sum_j M_j \Delta_f H_j^0, \quad I_{np}(T_{ad})=\sum_i M_i \Delta_f H_i^0 + \sum_i M_i \int_{T_0}^{T_{ad}} C_{pi}(T) dT.$$

Здесь  $I_{ucx}(T_0)$  – сумма энтальпий образования исходных компонентов  $\Delta_f H^0$  с учетом их мольной доли  $M$ ,  $I_{np}(T_{ad})$  – сумма энтальпий образования продуктов переработки и энтальпий их нагрева от начальной

температуры  $T_0=298,15$  К до адиабатической  $T_{ад}$ ,  
 $C_p$  – удельная теплоемкость.

*Теплоты сгорания вычисляются по формулам:*

Для реакции  $Si(c) + \alpha O_2 \rightarrow SiO_2(c, z)$

максимальная теплота сгорания (теплотворная способность)

$$Q_{max} = y [Si]_{исх} * \Delta_f H^0 (SiO_2, c, z), \quad y = \begin{cases} \alpha \text{ при } \alpha < 1 \\ 1 \text{ при } \alpha \geq 1 \end{cases}$$

реальная теплота сгорания (выделенное тепло)

$$Q = [SiO_2, c, z] * \Delta_f H^0 (SiO_2, c, z).$$

Для реакции  $3Si(c) + \alpha 2N_2 \rightarrow Si_3N_4(c)$

максимальная теплота сгорания (теплотворная способность)

$$Q_{max} = y [Si]_{исх} * \Delta_f H^0 (Si_3N_4, c, z), \quad y = \begin{cases} \alpha \text{ при } \alpha < 1 \\ 1 \text{ при } \alpha \geq 1 \end{cases}$$

реальная теплота сгорания (выделенное тепло)

$$Q = [Si_3N_4, c] * \Delta_f H^0 (Si_3N_4, c).$$

Здесь  $[Si]_{исх}$  - содержание кремния в исходной топливной смеси,  $[SiO_2, c, z]$ ,  $[Si_3N_4, c]$  - содержание продуктов сгорания кремния. Обозначены:  $z$  - газовая фаза,  $c$  - конденсированная. Максимальная теплота сгорания  $Q_{max}$  соответствует сгоранию всего кремния до конденсированного состояния. Коэффициент  $y$  учитывает недостаток окислителя при  $\alpha < 1$ . Отличие реальной теплоты сгорания  $Q$  от максимальной  $Q_{max}$  обусловлено неполнотой сгорания кремния (недожог), а в случае реакции с кислородом, кроме того, тем, что большая или меньшая часть оксида кремния может находиться в газовой фазе, т.е. теряется теплота конденсации.

**Сжигание кремния в азоте.** Рассматривается исходная система



Основные результаты приведены на рис. 4.8 и 4.9.

Адиабатическая температура  $T_{ад}$  возрастает при увеличении  $\alpha$  и достигает предельного значения  $T_{пред} = T_{ад} = 2017$  К для  $0,4 \leq \alpha \leq 5$ . Предельная температура  $T_{ад} = 2017$  К =  $T_{разл}$  равна температуре, выше

которой нитрид кремния разлагается в азоте при  $P=0,1$  МПа [58]. Полочка на кривой  $T_{ад}=1690$  К соответствует температуре плавления кремния. При увеличении  $\alpha > 5$  температура понижается из-за отбора тепла азотом.

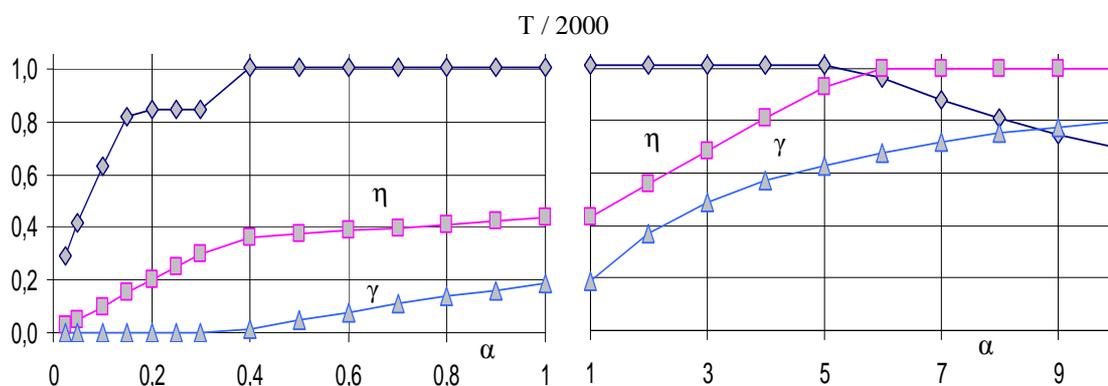


Рис. 4.8. Адиабатическая температура  $T_{ад}$ , доля образовавшегося нитрида кремния  $\eta$  и относительный теплосъем азотом  $\gamma$  в зависимости от коэффициента избытка азота  $\alpha$ .  $P=0,1$  МПа

Доля кремния  $\eta$ , образовавшегося нитрид, сложным образом зависит от  $\alpha$ . При изменении  $0 < \alpha < 0,4$  величина  $\eta$  пропорциональна  $\alpha$ , весь азот идет на образование нитрида, выделяющегося тепла недостаточно для нагрева системы до  $T_{пред}$ . При изменении  $0,4 < \alpha < 1$  наблюдается медленное увеличение  $\eta$ , температура уже достигла предельной, и выделяющееся тепло идет на нагрев непрореагировавших кремния и азота, полнота использования азота 75-55%. В диапазоне  $1 < \alpha < 6$  концентрация нитрида кремния быстро возрастает и достигает 100%, адиабатическая температура здесь также не превышает предельную, теплота реакции идет на нагрев избыточного азота. Величина  $\eta=1$  соответствует относительному теплосъему азотом  $\gamma=0,68$ . Т.о. 100% превращение кремния в нитрид возможно лишь при избыточном содержании азота  $\alpha > 6$ , который необходим для отбора тепла реакции. При  $\alpha=1$  адиабатическая температура  $T_{ад}=2017$  К, коэффициент использования кремния  $\eta=0,44$ .

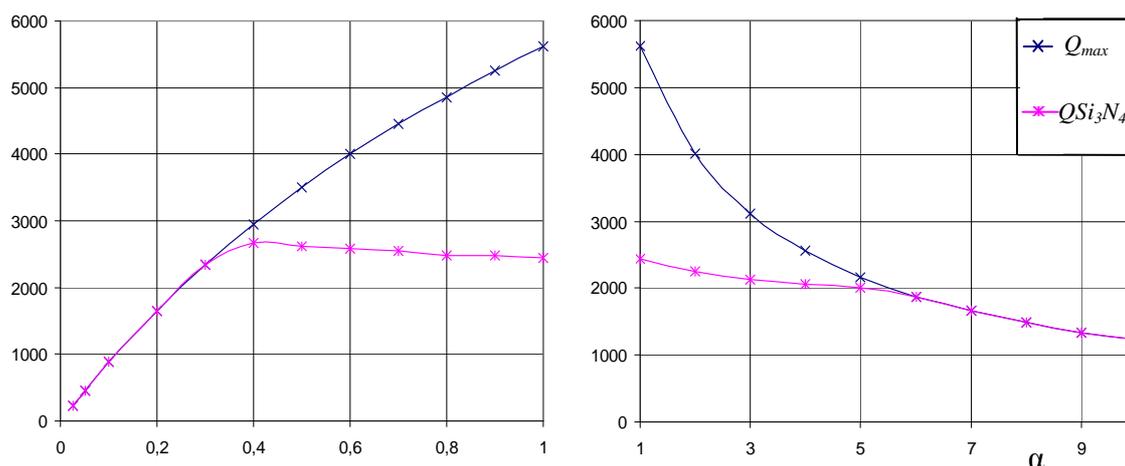


Рис. 4.9. Реальная теплота сгорания  $Q$  и высшая теплота  $Q_{\max}$  при сгорании кремния в азоте с образованием конденсированного нитрида кремния  $Si_3N_4(c)$ , [кДж/кг смеси].  $P=0,1$  МПа

На рис. 4.9 приведены реальная и высшая теплоты сгорания кремния в азоте. Как видно, высшая теплота сгорания  $Q_{\max}$  достигается лишь при  $\alpha > 6$ . Для стехиометрической смеси ( $\alpha=1$ )  $Q_{\max}=5614$  кДж/кг смеси, тогда как реальная  $Q=2446$  кДж/кг смеси.

**Сжигание кремния в кислороде.** Исследуется реакция



На рис. 4.10 приведены зависимости от  $\alpha$  адиабатической температуры  $T_{ad}$ , доли кремния образующего при сгорании конденсированную фазу  $\eta_c$ , газовую фазу  $\eta_g$  и суммы использованного кремния  $\sum \eta$ . Адиабатическая температура сложным образом

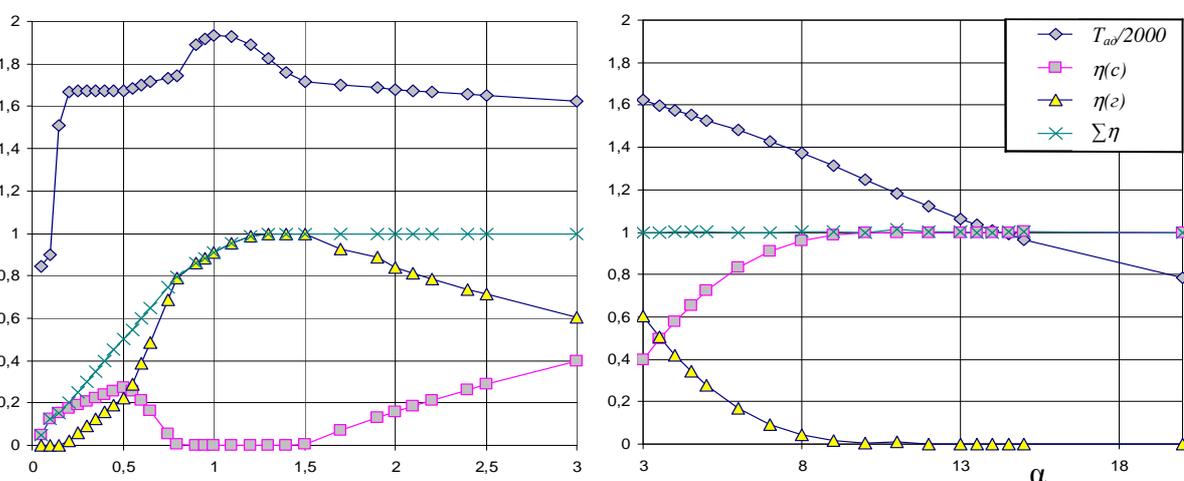


Рис. 4.10. Адиабатическая температура  $T_{ad}$ , доля кремния образующего при сгорании  $SiO_2(c)$ -конденсированную фазу  $\eta_c$ ,  $SiO_2(g)$  - газовую фазу  $\eta_g$  и сумма использованного кремния  $\sum \eta$  как функции коэффициента избытка кислорода  $\alpha$ .  $P=0,1$  МПа

изменяется с увеличением  $\alpha$ . Такой ход температуры обусловлен наличием в продуктах сгорания как паровой, так и конденсированной фаз диоксида кремния, имеющих теплоты сгорания различающиеся примерно в три раза. Полнота сгорания кремния ( $\sum \eta$ ) достигается при  $\alpha=1,3$ . В диапазоне  $0,8 < \alpha < 1,3$  наблюдается недожог кремния. Величина недожога при  $\alpha=1$  составляет 10%, т.е. в реакции участвует 90% кислорода. При изменении  $\alpha$  от 0 до 0,8 окислитель – кислород используется полностью. Также сложным образом зависят от  $\alpha$  доли образовавшегося при сгорании конденсированного ( $\eta_c$ ) и газового ( $\eta_g$ ) диоксида кремния. По-видимому, главной причиной, определяющей такой ход  $\eta_c$ ,  $\eta_g$  от  $\alpha$  является зависимость  $T_{ад}$  от  $\alpha$ . Другой фактор - коэффициент избытка кислорода, влияющий на переход диоксида кремния из конденсированной фазы в паровую.

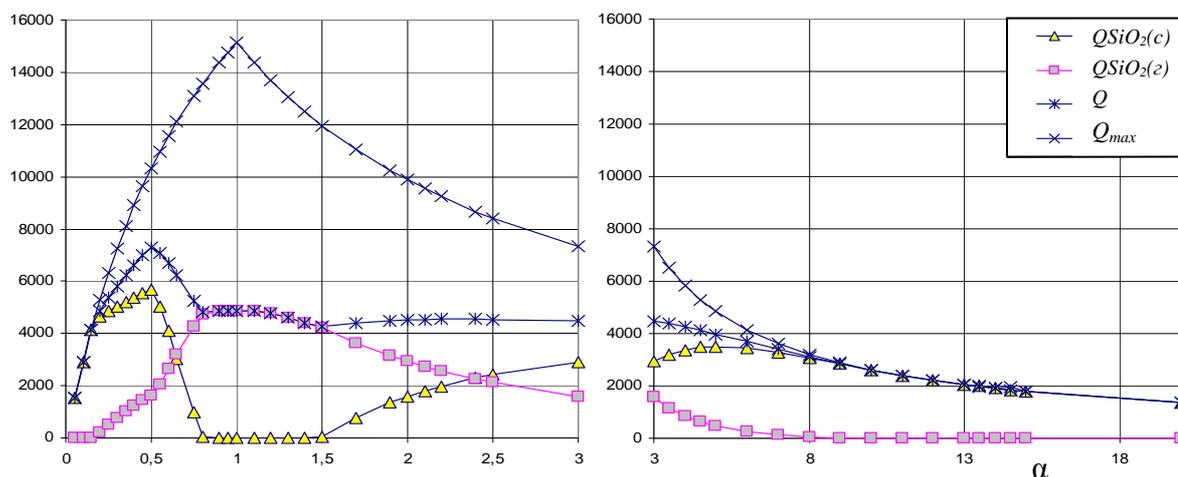
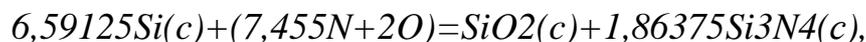


Рис. 4.11. Теплоты сгорания кремния в кислороде с образованием конденсированного  $QSiO_2(c)$  и газового  $QSiO_2(g)$  диоксида кремния, их сумма  $Q$  и высшая теплота сгорания  $Q_{max}$ , [кДж/кг смеси].  $P=0,1$  МПа

На рис. 4.11 приведены теплоты сгорания с образованием конденсированного  $QSiO_2(c)$  и газового  $QSiO_2(g)$  диоксида кремния и их сумма  $Q$  и высшая теплота сгорания кремния  $Q_{max}$ . Как видно, высшая теплота сгорания  $Q_{max}$  достигается при  $\alpha > 10$ , когда образуется лишь конденсированный диоксид кремния. Отметим существенное превышение (до трехкратного) возможной теплоты сгорания  $Q_{max}$  по сравнению с реальной  $Q$ . Для стехиометрической смеси ( $\alpha=1$ )  $Q_{max}= 15145$  кДж/кг смеси, тогда как реальная  $Q= 4875$  кДж/кг смеси.

**Сжигание кремния в воздухе.** При сжигании кремния в воздухе возможно образование диоксида  $SiO_2$  и нитрида кремния  $Si_3N_4$ . Для стехиометрической смеси ( $\alpha=1$ ) при стандартных условиях эта реакция имеет вид



в круглых скобках слева - молекулярный состав воздуха.

Исходный состав топливной смеси



Основные результаты расчета приведены на рис. 4.12 и 4.13.

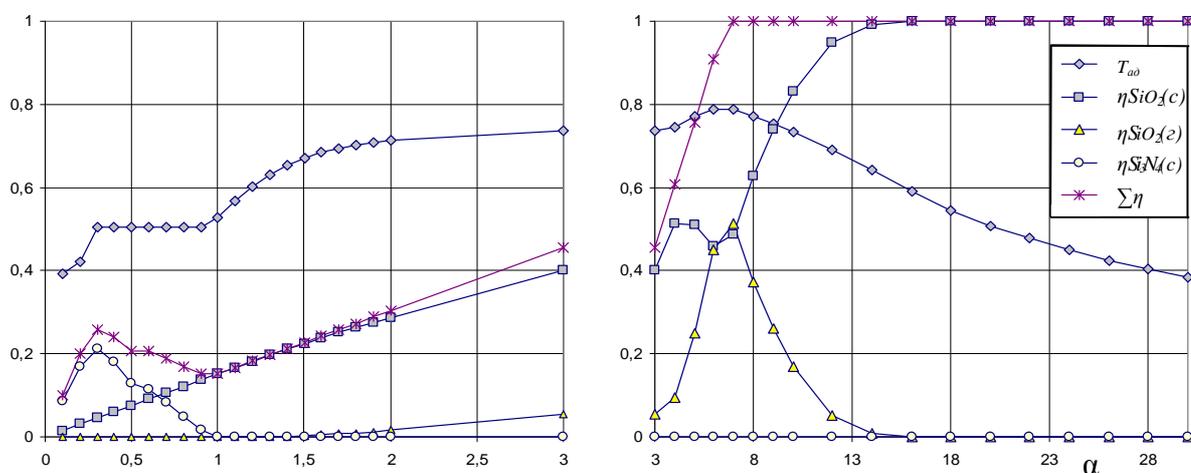


Рис. 4.12. Адиабатическая температура  $T_{ад}$  при сжигании кремния в воздухе, коэффициенты использования кремния при образовании  $SiO_2(c)$ ,  $SiO_2(g)$ ,  $Si_3N_4(c)$  и их сумма  $\sum \eta$  как функции от  $\alpha$ .  $P=0,1$  МПа

В области образования нитрида кремния ( $0,3 < \alpha < 0,9$ ) наблюдается предельная температура  $T=2017$  К, близкая к температуре разложения нитрида кремния. Адиабатическая температура повышается до  $T=3170$  К при  $\alpha=6,6$ , что соответствует стехиометрической смеси кремния и кислорода для образования диоксида кремния. Далее температура уменьшается вследствие теплосъема избыточным воздухом. Нитрид кремния образуется только при  $0,1 < \alpha < 1$ , газообразный диоксид кремния при  $2 < \alpha < 13$  т.е. в области максимальных температур. Полное использование кремния происходит при  $\alpha \geq 6,6$

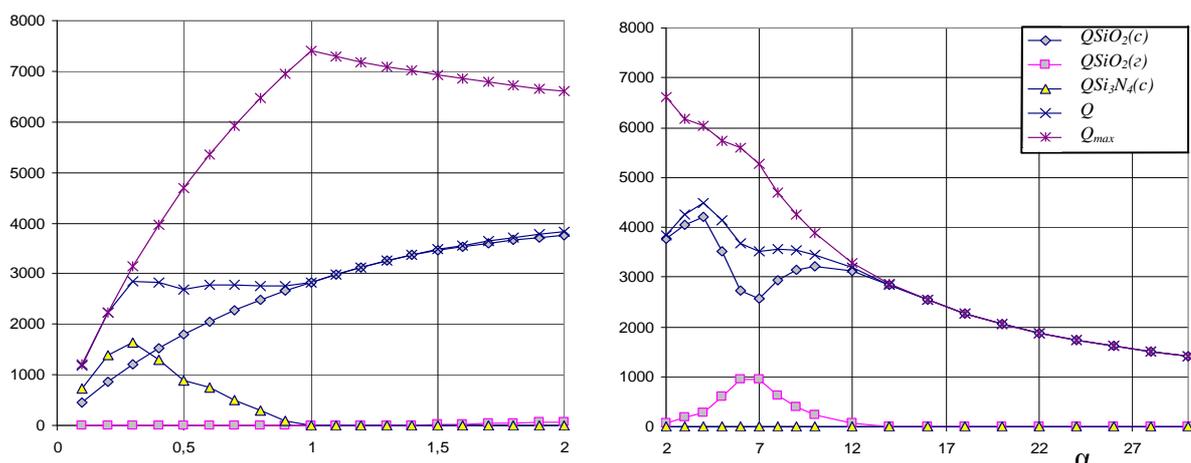


Рис.4.13. Теплоты сгорания кремния в воздухе при образовании  $SiO_2(c)$ ,  $SiO_2(z)$ ,  $Si_3N_4(c)$ , их сумма  $Q$  и высшая теплота сгорания  $Q_{max}$  как функции  $\alpha$ .  $P=0,1$  МПа

На рис. 4.13 приведены компоненты теплоты сгорания кремния и высшая теплота сгорания при сжигании кремния в воздухе. При  $\alpha=0,1\div 1$  выделяется теплота сгорания кремния до нитрида, при  $\alpha=2\div 13$  - сгорания кремния до газового диоксида кремния, в остальных областях выделяется тепло с образование конденсированного диоксида, который и дает основной вклад в общую теплоту сгорания. Высшая теплота сгорания  $Q_{max}$  достигается при  $\alpha > 12$ . При  $\alpha = 6,6$   $Q_{max} = 5600$  кДж/кг смеси, а реальная -  $Q = 3690$  кДж/кг смеси.

**Т.о.** описанный метод исследования и полученные результаты могут быть полезны при разработке следующих технологий.

*Получение кремниевой керамики.* Для полного превращения кремния в конденсированные нитрид кремния или диоксид кремния необходимо понизить адиабатическую температуру до  $T_{ад} \approx 2000$  К за счет избыточного (сверхстехиометрического) количества газа. Другой путь – малогазовый – теплосъем балластом [7,58] при сжигании кремния в стехиометрической топливной смеси. Балласт  $Si_3N_4(c)$  при наработке нитрида кремния, балласт  $SiO_2(c)$  при наработке диоксида кремния.

*Нагрев газа.* Высшая теплота сгорания достигается при сверхстехиометрическом количестве газа, когда адиабатическая температура  $T_{ад} \approx 2000$  К.

*Приготовление огненного шлака.* Наиболее экономичный способ получения огненного шлака – сжигание кремния в кислороде при  $\alpha=1$  с экзотермическими присадками. Одна из таких присадок - смесь диоксида кремния и оксида кальция, которые в конденсированном состоянии вступают в экзотермическую реакцию с выделением тепла [58]



Оценка показывает, что при сжигании 1 кг кремния в кислороде ( $\alpha=1$ ) с этой присадкой может быть получено  $\approx 30$  кг огненного шлака  $Ca_3Si_2O_7(c)$  с температурой  $T_{ад} \approx 2000$  К.

## ВЫВОДЫ

Термодинамический анализ огневой переработки твердых бытовых отходов показал следующие основные результаты.

1. Развита модель огневой переработки ТБО с группировкой однотипных компонентов, переходом от теплотворной способности к энтальпии образования и термодинамическим анализом по универсальной программе ТЕРРА. Получены равновесные концентрации при адиабатической температуре,  $T_{ад}=2535$  К при сжигании ТБО в кислороде и  $T_{ад}=1760$  К при сжигании ТБО в воздухе. Вычислены необходимые энергозатраты, при вариации теплотворной способности ТБО, для поддержания температуры огневой переработки на уровне  $T=2000$  К. Эти затраты не превышают 1 кВт·ч на 1 кг ТБО в кислороде и 1,4 кВт·ч на 1 кг ТБО в воздухе. КПД процесса газификации  $\eta=74,6\div 86,4\%$  при  $T=300\div 4000$  К. При сжигании ТБО с избытком окислителя  $\alpha=0,3\div 1$ , адиабатическая температура изменяется в диапазоне  $T_{ад}=860\div 2580$  К, КПД процесса парокислородной газификации ТБО равен  $\eta\approx 70\%$ .

2. Разработана теория паровой и парокислородной газификации графита при вариации избытка окислителя  $\alpha$ . КПД процесса газификации графита остается достаточно высоким  $\eta=90-96\%$  при  $T=500\div 4000$  К. При парокислородной газификации графита с избытком окислителя  $\alpha=0\div 1$ , адиабатическая температура изменяется в диапазоне  $T_{ад}=272\div 2770$  К. КПД процесса парокислородной газификации достигает величины порядка 100%.

3. Проведен термодинамический анализ сжигания кремния в азоте, воздухе, кислороде. Адиабатические температуры достигают значений (при  $\alpha=1$ ) в азоте  $T_{ад}=2017$  К, в воздухе -  $T_{ад}=2100$  К,  $T_{ад}=3800$  К. При сжигании кремния получаем конденсированное состояние, что может служить основой жидкого огненного шлака. В огненном шлаке возможна утилизация особо опасных твердых, жидких и газовых отходов, в т.ч. медицинских, биологических, радиоактивных. Жидкий шлак извлекается истечением в виде остеклованных гранул или монолитов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Дарулис П. В. Отходы областного города. Сбор и утилизация.- Смоленск, 2000.
2. Л.Н. Бельдеева, Л.Ф. Комарова. Методические подходы к управлению отходами на региональном уровне. Экологические проблемы промышленных регионов. Сборник. - Екатеринбург, 2003.
3. Методические рекомендации для региональных органов административного управления по анализу и прогнозированию рынка вторичного сырья в регионе, субъекте Российской Федерации, городе, районе. – М.:НИЦПУРО, 1999
4. Ветошкин А.Г. Защита литосферы от отходов. Учебное пособие. - Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2005.
5. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности (Основы энвайронменталистики). - Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000.
6. Беренгартен М.Б., Васильева И.А., Девяткин В.В., Николайкина Н.Е. Управление отходами в городском хозяйстве. Учебное пособие. /Под ред. В.Г. Систера. - М.: МГУИЭ, 1999. - 120 с.
7. З.К. Маймеков Физико-химические основы использования газо-жидкостных потоков при оптимизации процессов сжигания топлива и рекарбонизации водно-солевых систем. Автореферат... докт.техн.наук, –Шымкент, 1994. – 45 с.
8. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах. 3-й международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Сборник материалов. – Т.І. – Иваново, 2002. с 217-220.
9. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. В 3-х т. Т. 2 и 3. - Калуга: Изд-во Н.Бочкаревой, 2003.

10. Ветошкин А.Г. Процессы инженерной защиты окружающей среды (теоретические основы). Учеб. пособие. - Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та. 2005.
11. Алексеев В.И., Винокурова Е.А., Пугачев Е.А. Проектирование сооружений переработки и утилизации осадков сточных вод с использованием элементов компьютерных информационных технологий.. Учеб. пособие. - М.: Изд-во АСВ, 2003.
12. Плановский А.Н., Рамм В.М., Каган С.З. Процессы и аппараты химической технологии. - М.: Химия, 1967. - 847 с.
13. И. Бабанин. Раздельный сбор ТБО в России – миссия выполнима - Санкт-Петербург: «Гринпис России», 2008.
14. Солдатова В.А. Активность переработки твердых бытовых отходов Социально-экономические и технические системы. Камская государственная инженерно-экономическая академия, № 16, 2006.
15. В.Г. Систер, А.Н. Мирный. Анализ альтернативных методов обезвреживания мусора <http://www.methanetomarkets.ru/goods/mater26/>
16. Перспективная технология переработки ТБО с получением вторичных материальных и энергетических ресурсов <http://www.recyclers.ru/modules/section/print.php?itemid=182>
17. Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов. /А.И.Родионов, Ю.П.Кузнецов, В.В.Зенков, Г.С.Соловьев. - М.: Химия, 1985. - 352 с.
18. М.И.Мягков, Г.И.Алексеев, В.А. Ольшанецкий. Твердые бытовые отходы. – Л.: Стройиздат, 1978.
19. Л.Штарке. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс. Пер. с немец. – Л.: Химия, 1987
20. СНиП 2.01.28-85. Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию. - М.: ЦИТП Госстроя СССР, 1985. - 16 с.

21. Твердые отходы: (Возникновение, сбор, обработка и удаление). Сокр. пер. с англ. / Под ред. Мантелла Ч. – М.: Стройиздат, 1979. – 519с.
22. F.Naukohl, N.Kristiansen. Сжигание отходов. Информационный сборник «Твердые отходы». Сентябрь 1995
23. Будрина Е.В., Десятков Г.А., Энгельшт В.С. Экзотермический эффект при восстановительном пиролизе хлорорганических соединений//Материалы 9-й школы по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ.- Иваново, 1999.-с.109-112
24. Энгельшт В.С., Десятков Г.А., Трофименко Е.В. Экзотермический эффект при пиролизе галогеносодержащих соединений//Наука и новые технологии. – Бишкек, 2000.-№2. –с.19-21.
25. Трофименко Е.В. Энгельшт В.С., Десятков Г.А. Численный анализ равновесного состава галоидосодержащих веществ при восстановительном пиролизе//Доклады Межд.Научной конф. «Проблемы математического моделирования и информационных технологий». – Бишкек, 2001.-с.6-68.
26. Трофименко Е.В. Энгельшт В.С., Десятков Г.А. Температурные зависимости равновесного состава галоидосодержащих веществ при восстановительном пиролизе//Наука и новые технологии.-Бишкек, 2002.-№2.-с.6-69.
27. Десятков Г.А., Трофименко Е.В. Энгельшт В.С. Компьютерное моделирование плазменного пиролиза зарина//Межд.конф. «Actual problems of computer sciences». Тез.докл.-Алматы, 2003.-с.52-54.
28. Д. Н. Бельямовский. Сжигание и пиролиз твердых бытовых отходов. <http://www.promeco.h1.ru/>
29. Иоффе И.Л. Проектирование процессов и аппаратов химической технологии. - Л.: Химия, 1991. - 352 с
30. Десятков Г.А., Трофименко Е.В. Энгельшт В.С. Компьютерное исследование процессов плазменного разложения зарина при высоком

давлении// Математические структуры и моделирование.-омск, 2003.- Вып.12.-с.70-81.

31. Десятков Г.А., Трофименко Е.В. Энгельшт В.С. Исследование процессов плазменного разложения зарина при высоком давлении//Наука и новые технологии.-Бишкек, 2004.-№2.-с.18-24.

32. Трофименко Е.В. Исследование процесса плазменного пиролиза зарина в замкнутом объеме//Вестник КРСУ.-2004.-Т.4, №6.-с3-7.

33. Исаков Р.Т., Энгельшт В.С. Термодинамический анализ влияния влажности на горение водорода. Известия НАН КР, 2002, №4, Бишкек, с.15-21.

34. Исаков Р.Т., Энгельшт В.С. Термодинамический анализ влияния влажности на горение углерода. Вестник ИГУ, 2002, №8, Каракол, с.75-83.

35. Исаков Р.Т., Энгельшт В.С. К оценке температуры в камере двигателя внутреннего сгорания по составу выхлопных газов.//Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз. сб.тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО. УГТУ-УПИ, 2003. Вып.14. с.79-87.

36. Исаков Р.Т. Сжигание обводненного водорода с плазменным подогревом. Материалы международной юбилейной научной конференции, посвященной 70-летию академика РАН Р.З.Сагдеева «Роль академика Р.З.сагдеева в развитии плазменных исследований в Кыргызской Республике». Вестник КНУ им. Ж.Баласагына, Спец.вып.- Физика. Философия. 2003, Бишкек, с. 1129-136.

37. Исаков Р.Т., Энгельшт В.С. Определение температуры горения по составу газовых выбросов. Вестник ИГУ, 2003, №9, Каракол, с.84-90

38. Исаков Р.Т., Энгельшт В.С. Термодинамический анализ сжигания водородо-кислородной смеси в двигателе внутреннего сгорания в впрыске воды. Вестник ИГУ, 2003, №9, Каракол, с.91-96

39. Исаков Р.Т., Энгельшт В.С. Термодинамический анализ сжигания водородо-воздушной смеси в камере двигателя внутреннего сгорания. Известия НАН КР, 2004, №1, Бишкек, с.55-66

40. Исакаков Р.Т., Энгельшт В.С. Термодинамический анализ сжигания водородо-воздушной смеси в двигателе внутреннего сгорания в впрыском воды. Вестник ИГУ, 2004, №11, Каракол, с.28-34
41. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
42. А.с.№808779 (СССР) Кривоносов В.И., Вегман Е.Ф., Федотов А.А., Кривоносов И.В.. Способ термической переработки твердых неорганических отходов в шлак. -1979, с.3
43. Гречко А.В., Денисов В.Ф., Калнин Е.И. О новой отечественной технологии переработки твердых бытовых отходов в барботируемом расплаве шлака (в печи Ванюкова). М.: Энергетика, 1996, № 12, с. 15-17.
44. Эскин Н.Б., Тугов А.Н, Хомутский А.Н. Анализ различных технологий термической переработки ТБО. М.: Энергетик, 1996, 39, с.6-8.
45. А.с.№808779 (СССР) Романец В.А., Вегман Е.Ф., Глованский А.Б., Усачев А.Б., Гребенников В.Р., Валавин В.С. Способ термической переработки твердых отходов.1979,с.3
46. А.с.№1315738 (СССР) Калнин Е.И., Гречко А.В., Мечев В.В., Денисов В.Ф., Шишикина Л.Д., Зиберов В.Е., Хайлов Е.Г., Генералов В.А. Способ переработки твердых бытовых отходов, 1995, с.2.
47. А.с.№913635 (СССР) Плазмохимический реактор/ Бысюк И.И., Моссэ А.Л., Ясько О.И., Татыбеков А., Жеенбаев Ж.Ж., Скрипкин Г.С., Гилеев Ю.Г., Вашкеевич В.А. и Шименнский Л.А. -1980, с.9
48. Жеенбаев Ж.Ж., Татыбеков А., Джанибеков Т.Дж, Борт В.Б., Сабаев К.У., Мукалаев К.О. Плазмотронная теплогенераторная установка. Изв. НАН КР-1999. №3-4. – с. 17-20
49. Татыбеков А., Никаноров В.И., Жеенбаев Ж.Ж., Борт В.Б., Джанибеков Т.Дж., Мукалаев К.О. Исследование электроплазменного пиролиза ТБО из городского мусора. // Доклады юбилейной конференции Кыргызского технического университета «Современные состояния и проблемы развития электроэнергетики КР».- Бишкек. 2000. –с. 158-167.

50. Татыбеков А., Сатыбалдиев О., Мукалаев К.О. Медицинские отходы и пути их утилизации.// Изв. НАН КР, 2006, - с.86-93.
51. В.С. Энгельшт, А. Татыбеков, Р.К. Балан. Термодинамическая модель твердых бытовых отходов. Вестник КазНУ, серия физическая. №1 (19), 2005. Алматы. с.132-139.
52. Р.К. Балан, А.Татыбеков, В.С.Энгельшт. Энтальпийный фактор огневой переработки твердых бытовых отходов. Вестник КНУ им. Ж Баласагына: Серия 5. Труды молодых ученых. –Вып. 3. Естественно-технические науки. – Бишкек. 2005. с.18-24
53. Балан Р.К., Татыбеков А., Энгельшт В.С. Влияние температуры на газификацию твердых бытовых отходов. Известия КГТУ им. И.Раззакова, Бишкек, 2007, № 11, с. 160-166.
54. Балан Р.К., Татыбеков А., Энгельшт В.С. Термодинамический анализ газификации и сжигания твердых бытовых отходов в атмосфере кислорода. Известия НАН КР, Бишкек, 2007, №4, с. 68-75.
55. Энгельшт В.С., Балан Р.К. Баланс энергии при паровой газификации графита. Горение и плазмохимия.- Алматы: «Қазақ университеті», 2005, с. 302-309
56. Балан Р.К. Компьютерное моделирование парокислородной газификации графита. Вестник КРСУ, Бишкек, 2009. 12 с.
57. Балан Р.К. Химизм парокислородной газификации графита. Вестник ИГУ, Каракол, 2009, с.10
58. Балан Р.К. Баланс энергии при сжигании забалластированного топлива. Вестник ИГУ, 2005, №15, Каракол, с. 45-51
59. Балан Р.К., Энгельшт В.С. Термодинамический анализ взаимодействия кремния с водой и оксидом кальция. Вестник КРСУ, 2007, т.7, №8, Бишкек, с.23-27
60. Энгельшт В.С., Балан Р.К. Экзотермический эффект при взаимодействии азота с кремнием. Бишкек. Международный семинар

«Проблемы моделирования и развития технологии получения керамики». КРСУ, 2005.с. 53-61.

61. Энгельшт В.С., Балан Р.К., Антонова Н.М. Термодинамический анализ сжигания кремния. Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. Физические исследования в Кыргызстане. Материалы Республиканской научной конференции посвященной Всемирному году физики и 80-летию профессора Л.В. Тузова. Серия 3. Естественные и технические науки. Вып. 3. Физика и техника. – Бишкек. 2005. 43-48 с.

62. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т./ Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. и др– М.: Наука, 1978-1982.

63. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. - М.: Наука, 1982.- 263 с.

64. Рутберг Ф. Г., Уфимцев А. А. Плазменная деструкция токсичных органических веществ. Изв. РАН. Энергетика, 1998, №1, с. 56-63.

65. Десятков Г. А., Ларькина Л. Т., Энгельшт В. С. Состав продуктов сгорания бурого угля месторождения Кара-Киче. Теплообмен в парогенераторах. Материалы Всес. конф., Новосибирск, 1988, с. 247-252.

66. Перельман А.И. Краткий справочник химика. - М.: ГНТИ хим. лит-ры, 1954. – 560 с.

67. Десятков Г.А., Трофименко Е.В., Энгельшт В.С. Компьютерное моделирование плазменного разложения зарина. Вестник КРСУ, 2004, Т-4, №8, с. 3-6.

68. Альков Н. Г., Коротеев А. С. Комплексная технология многостадийной утилизации твердых бытовых отходов с получением электроэнергии. Изв. РАН. Энергетика, 2000, №4, с. 21-33.

69. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. –М.: Научный мир, 2002. -184с.

70. Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Хан Л. Плазменно-паровая газификация петрококса. IV международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Сб. трудов. – Т. II. - Иваново, 2005, с. 600-605.
71. Хоффман Е. Энерготехнологическое использование угля. М.: Энергоатомиздат, 1983.-328 с.
72. Вербуль В.Р., Иванов А.А., Карпенко Е.И., Лукьященко В.Г., Мессерле В.Е., Нестеренков А.Г., Устименко А.Б. Электромагнитный реактор для плавления природных базальтов и технологическая установка для получения базальтового волокна. IV международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Сб. трудов. – Т. I. - Иваново, 2005, с. 338-341.
73. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1981. - 560 с.
74. Татыбеков А. Использование плазменных нагревательных устройств в технологических процессах. – Бишкек, «Кен-Байлык», 2007.-186 с.
75. Трусов Б.Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах. (ASTRA. 4/pc). М.: МГТУ им. Н.Э.Баумана. 1995. - 43с.
76. Энгельшт В.С., Саалиева Н.Дж. Прогнозная оценка термической стойкости нитрида кремния. Каракол, Вестник ИГУ, 2004, №11, с.71-77
77. Макаров В.П. Структура и термомеханические свойства нитридокремниевой керамики. Автореф.дис...д.ф.-м.н., Бишкек: Институт физики НАН КР, 2001. -32с
78. Моссэ А.Л, Горбунов А.В., Савчин В.В. Электродуговые плазменные устройства для переработки и уничтожения токсичных отходов. IV международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Сб.материалов. – Т. II. – Иваново, 2005. с. 650-652

79. Тузов Л.В. Глобалистика и физика. Бишкек. Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. Естественно-технические науки. Серия 3. Выпуск 4, 2004. с. 37-42.
80. Асеев А.Л. Достижения и современные проблемы физики полупроводников.[http://www0.krgtu.ru/WD/TUTOR/phys/spesh/vlsi/kremn\\_a.html](http://www0.krgtu.ru/WD/TUTOR/phys/spesh/vlsi/kremn_a.html)
81. Каныгина О.Н., Лелевкин В.М, Петренко Н.Л., Токарев А.В. Активация горения ультрадисперсного порошка кремния плазмой коронного разряда. Бишкек. Вестник КРСУ, 2005, т. 5, №1, с. 43-47