Казахский национальный университет им. аль – Фараби

УДК 536:628.47(574)

На правах рукописи

**БАЙМУЛДИН РУСЛАН ВАЛЕРЬЕВИЧ**

# Плазменная газификация твердых бытовых отходов

6D072300 – Техническая физика

Диссертация на соискание степени
Доктора философии (PhD)

Научные консультанты
д.т.н., профессор, Мессерле В.Е.
PhD, профессор, Янковски З.
Университет Сплита (Хорватия)

Республика Казахстан
Алматы, 2019

## СОДЕРЖАНИЕ


| | | |
|---|---|---|
| | **ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ** | 3 |
| | **ВВЕДЕНИЕ** | 4 |
| **1** | **ПРОБЛЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ТБО** | 10 |
| | 1.1 Современное состояние проблемы эффективной и экологически чистой переработки ТБО | 10 |
| | 1.2 Существующие методы переработки и утилизации ТБО | 12 |
| | 1.3 Методы исследования плазменной газификации ТБО | 24 |
| **2** | **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЛАЗМЕННОЙ ГАЗИФИКАЦИИ ТБО** | 49 |
| | 2.1 Описание универсальной программы термодинамических расчетов TERRA переработки ТБО | 49 |
| | 2.2 Исходный состав и результаты расчетов плазменной газификации ТБО в различных средах | 56 |
| **3** | **КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГАЗИФИКАЦИИ ТБО В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ** | 61 |
| | 3.1 Описание модели кинетических исследований плазмохимической газификации ТБО и компьютерной программы Plasma-Waste | 61 |
| | 3.2 Кинетическое моделирование процесса плазменной газификации ТБО | 71 |
| | 3.3 Сравнение результатов термодинамического и кинетического расчетов процесса плазменной газификации ТБО | 88 |
| **4** | **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ГАЗИФИКАЦИИ ТБО** | 90 |
| | 4.1 Описание экспериментальной установки для плазменной газификации ТБО | 90 |
| | 4.2 Методика проведения экспериментов | 93 |
| | 4.3 Результаты экспериментов по плазменной газификации ТБО и сравнение результатов численного и экспериментального исследования плазменной газификации ТБО | 95 |
| | **ЗАКЛЮЧЕНИЕ** | 100 |
| | **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ** | 101 |
| | **ПРИЛОЖЕНИЕ 1 –** Акт об использовании результатов работы | 107 |
| | **ПРИЛОЖЕНИЕ 2 –** Пример листинга термодинамических расчетов плазменной газификации ТБО по программе TERRA | 108 |
| | **ПРИЛОЖЕНИЕ 3 –** Пример листинга кинетических расчетов плазменной газификации ТБО по программе Plasma-Waste | 111 |

# ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

| | |
|---|---|
| $G$ | Расход, кг·с$^{-1}$ |
| $I$ | Энтальпия, кДж/кг |
| $L_R$ | Длина реактора, м |
| $M$ | Общее число молей компонентов, моль/кг |
| $Q_{SP}$ | Удельные энергозатраты, кВт·ч/кг |
| $P$ | Давление, Па |
| $P_{arc}$ | Электрическая энергия дуги, кВт |
| $S$ | Энтропия, кДж/кг |
| $T$ | Температура, К |
| $U$ | Внутренняя энергия, кДж/кг |
| $V$ | Удельный объем, м$^3$/кг |
| $x$ | Продольная координата, м |
| $X_C$ | Степень газификации, % |
| $\rho$ | Плотность, кг·м$^{-3}$ |
| PEM | Plasma Enhanced Melter |
| USEPA | United States Environmental Protection Agency |
| ВАХ | Вольт-амперная характеристика |
| ВСХ | Внешняя статическая характеристика |
| ГТУ | Газотурбинная установка |
| МБО | Медико-биологические отходы |
| ПХБ | Полихлорбифенилы |
| ПТУ | Плазменная технологическая установка |
| СОЗ | Стойкие органические загрязнители |
| ТЗ | Техническое задание |
| ТУ | Технические условия |
| ТЭС | Тепловая электростанция |
| ТБО | Твердые бытовые отходы |

# ВВЕДЕНИЕ

**Общая характеристика работы**

Настоящая диссертационная работа посвящена разработке и исследованию технологии плазменной газификации твердых бытовых отходов (ТБО). Для проведения численных исследований применены программные комплексы термодинамических и кинетических расчетов TERRA и Plasma-Waste, а экспериментальные исследования выполнены на разработанной установке для плазменной газификации ТБО.

**Актуальность темы исследования**

Качество жизни человека является очень важным критерием развития общества и цивилизации. После начала индустриализации и устойчивого роста городов и крупных населенных пунктов, накопление в них отходов привело к быстрому ухудшению экологии и общего качества городской жизни. Санитарная очистка городов и уборка территорий от отходов – необходимый процесс, влияющий на качество жизни населения.

В свою очередь, от применяемых методов сбора и утилизации отходов зависит степень влияния на чистоту воздушного бассейна, водных объектов, почвы и на уровень общей санитарно-эпидемиологической обстановки, т.е. проблема утилизации отходов оказывает значительное влияние на комфортность жизни населения.

В прошлом технологии уничтожения отходов посредством сжигания и захоронения на специальных полигонах вполне справлялись с возложенной на них миссией, сейчас в связи с увеличением количества отходов и их разнообразием утилизация вышеописанными способами может нести в себе серьезную угрозу для окружающей среды. Именно поэтому на сегодняшний день актуальность разработки новых, эффективных и экологически чистых способов утилизации стоит как никогда остро.

Обращение с отходами в Казахстане и, в том числе учет образования, сбор, использование, обезвреживание и захоронение ТБО становится в последние десятилетия большой социальной проблемой, которая имеет важнейший санитарно-гигиенический аспект [1]. Одним из приоритетов в Казахстане определено дальнейшее развитие ресурсного потенциала страны через увеличение доли возобновляемой энергии, переход к зеленым технологиям, современную утилизацию и переработку ТБО.

На сегодняшний день доля переработанных и утилизированных ТБО составила 5%, а услугами по сбору и вывозу отходов обеспечены всего 69% населения страны. В свою очередь, доля полигонов, соответствующих экологическим требованиям и санитарным нормам, составляет 16%. К 2030 году планируется охватить 100% населения по вывозу мусора, а 95% полигонов должны будут соответствовать санитарным международным стандартам, при этом долю переработки отходов необходимо будет довести до 40% в 2030 году и до 50% в 2050году [2].

На данный момент в Казахстане полигоны ТБО, за исключением столичного, не соответствуют международным стандартам. Отмечу также вступивший в силу с января 2019 года запрет на захоронение пластика, полиэтилена, бумаги и картона. Таким образом, создание альтернативной инфраструктуры и разработка современных технологий экологически приемлемой переработки ТБО становится особенно актуальным.

**Связь темы диссертации с планами научных работ**

Экспериментальные исследования плазменной газификации ТБО проводились на установке спроектированной и построенной в рамках НИР по программно-целевому финансированию КН МОН РК по приоритету «Энергетика и машиностроение» BR05236507 «Энерготехнологии эффективной переработки твердых и жидких промышленных и бытовых отходов, включая токсичные, с получением топливного газа и инертного минерального материала», а также по проекту грантового финансирования научных исследований КН МОН РК 3078/ГФ4 «Плазменная технология производства энергетического синтез-газа из углеродсодержащих отходов (УСО)»

**Цель исследования**

Целью диссертационной работы является разработка современной, эффективной и экологически чистой технологии плазменной газификации ТБО и проведение численных и экспериментальных исследований газификации ТБО на разработанной плазменной установке. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

– Выполнить литературный обзор методов переработки ТБО и определить наиболее эффективную технологию их утилизации.

– Выполнить термодинамический анализ плазменной газификации ТБО с различными газифицирующими агентами.

– Выполнить кинетическое моделирование плазменной газификации ТБО и определить геометрические параметры плазменного реактора.

– Выполнить экспериментальные исследования плазменной газификации ТБО.

– Сравнить результаты экспериментальных исследований с результатами термодинамических и кинетических расчетов плазменной газификации ТБО.

**Объект исследования**

Технология плазменной газификации ТБО.

**Предмет исследования**

Комплекс численных и экспериментальных исследований плазменной газификации ТБО.

**Методы исследования**

Численные исследования выполнены с использованием программных комплексов термодинамических расчетов TERRA и кинетических расчетов Plasma-Waste. Экспериментальные исследования выполнены с помощью созданной установки для плазменной газификации ТБО. Для анализа результатов применены балансовые методы численных и экспериментальных исследований плазменной газификации ТБО.

**Положения, выносимые на защиту**

– Численное моделирование показало, что плазменная газификация ТБО позволяет получить высококалорийный горючий газ с концентрацией CO=31.7–33.6% и $H_2$=50.7–60.9% в зависимости от используемого газифицирующего агента (воздух или пар), и нейтральный шлак. При этом удельная теплота сгорания горючего газа, полученного при воздушной газификации, составляет 3410 ккал/кг, а при паровой – 4640 ккал/кг.

– Конструкция установки для плазменной газификации ТБО производительностью – 30 кг/ч. с плазмотроном номинальной электрической мощностью 70 кВт. Плазменный реактор представляет собой водоохлаждаемый короб из нержавеющей стали кубической формы, футерованный изнутри огнеупорными кирпичами, с рабочим объемом 0,091 $м^3$. ТБО подаются в реактор в виде брикетов через наклонный патрубок на фронтальной стенке реактора.

– В эксперименте по газификации ТБО в воздушной плазме при удельных энергозатратах на процесс 4.5 кВт ч/кг достигнута степень газификации углерода 91.8% и получен горючий газ следующего состава, об.%: CO – 26.5, $H_2$ – 44.6, $N_2$ – 28.9.

– Оптимальными параметрами плазменной газификации ТБО являются: среднемассовая температура в реакторе – 1600 К, давление – 0.1 МПа и массовое отношение ТБО / окислитель ($O_2$) – 11.1 кг/кг (ТБО / воздух – 2.5 кг/кг, ТБО / пар – 10 кг/кг).

**Новизна работы**

В работе получены следующие новые результаты:

– Численное моделирование показало возможность получения высококалорийного горючего газа на основе разработанной технологии плазменной газификации ТБО.

– Разработана и создана экспериментальная установка непрерывного действия для плазменной газификации ТБО.

– На созданной установке выполнены эксперименты по плазменно-воздушной газификации ТБО и достигнута степень газификации углерода 91.8%.

– Определены оптимальные параметры процесса плазменной газификации ТБО.

**Теоретическая и практическая значимость исследования**

Получены расчетные значения рабочих параметров установки для плазменной газификации ТБО и определены общие закономерности процессов плазменной газификации ТБО в различных газифицирующих агентах. Создана экспериментальная установка непрерывного действия для плазменной газификации ТБО, выполнены эксперименты и определены оптимальные рабочие параметры процесса плазменной газификации ТБО. Результаты исследований плазменной газификации ТБО использованы при принятии технических решений для разработки технико-экономического обоснования

оптимальной схемы организации процесса утилизации твердых коммунальных отходов г. Улан-Удэ, Республика Бурятия.

**Личный вклад автора**

Личный вклад автора заключается в том, что диссертационная работа, решение поставленных задач и численные расчеты выполнены автором самостоятельно. Автор принимал активное участие в создании плазменной установки и экспериментах по плазменной газификации ТБО. Постановка задач исследования, выбор методов и обсуждение результатов проводились совместно с научными руководителями.

**Достоверность и обоснованность полученных результатов**

В диссертационной работе использовались известные и апробированные термодинамические и кинетические математические модели TERRA и Plasma-Waste. Так же достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается публикациями в зарубежном журнале с ненулевым импакт-фактором, в изданиях, рекомендованных Комитетом в сфере образования и науки (ККСОН) МОН РК, и в трудах международных научных конференций ближнего и дальнего зарубежья.

**Апробация диссертационной работы**

Результаты, полученные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались:

– на Международной научной конференции «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование» (2016, Алматы, Казахстан)

– на IX Международном симпозиуме «Горение и плазмохимия» (2017, Алматы, Казахстан)

– на Международной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика М.Ф. Жукова «Газоразрядная плазма и ее применение» (2017, Новосибирск, Россия)

– на Международной конференции «Sixteenth International Waste Management and Landfill Symposium » (2017, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy)

– на Международной конференции «10$^{th}$ International Conference on Plasma Assisted Technologies (ICPAT – 11)» (2018, Adu Dhabi, UAE)

– на VШ Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии (2018, Плёс, Россия)

– на Международной конференции «17$^{th}$ International waste management and landfill symposium» (2019, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy)

**Публикации**

По материалам диссертационной работы опубликовано 14 печатных работ: 4 в журналах из Перечня ККСОН МОН РК для опубликования основных результатов диссертаций на соискание степени PhD и одна статья в журнале дальнего зарубежья с ненулевым импакт-фактором, входящим в международный информационный ресурс SCOPUS. 7 работ в сборниках Международных научных конференций, в том числе 5 в материалах зарубежных конференций.

– Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Баймулдин Р.В., Нурмуханова А.З. Плазменная газификация Куучекинских каменных углей // Вестник КазНТУ. – 2016, – Т. 114, № 2. – С. 108–111.

– Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Баймулдин Р.В., Нурмуханова А.З. Плазменно-углекислотная газификация Куучекинских каменных углей // Вестник КазНТУ. – 2016, – Т. 115, № 3. – С. 512–515.

– Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б., Баймулдин Р.В., Ситдиков Ж.Ж., Плазменная газификация твердых бытовых отходов // Сборник тезисов 9-й Междунар.науч.конф. «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование». – Алматы: Қазақ университеті, 2016, – С. 148–150.

– Ситдиков Ж.Ж., Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Баймулдин Р.В., Технология переработки углеродсодержащих отходов // Вестник КазНУ. Серия физическая. – 2017. – Т. 60, № 1. – С. 12–16.

– Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Никончук А.Н., Устименко А.Б., Баймулдин Р.В. Плазменная переработка модельных твердых бытовых отходов // Инженерно-физический журнал. – 2017. – Т. 90, № 5. – С. 1254–1259.

– Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б., Умбеткалиев К.А., Баймулдин Р.В. Плазмохимическая газификация углеродсодержащих твердых отходов // Материалы IX Междунар.симп. «Горение и плазмохимия» Часть 7. – Алматы: 2017, – С. 22–25.

– Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б., Баймулдин Р.В., Плазмотермическая газификация медико-биологических отходов // Тезисы докладов XIII Междунар.конф. посвященной 100-летию со дня рождения академика М.Ф.Жукова «Газоразрядная плазма и ее применение». – Новосибирск: ИТПМСОРАН, 2017, – 101 с.

– Messerle V.E., Mosse A.L., Ustimenko A.B., Lavrichshev O.A., Jankoski Z., Baimuldin R.V. Processing of biomedical waste in plasma gasifier // Sixteenth International Waste Management and Landfill Symposium. – Cagliari: CISA Publisher, 2017, – P. 1–10.

– Messerle V.E., Mosse A.L., Nikonchuk A.N. Ustimenko A.B., Baimuldin R.V., Plasma processing of model residential solid waste // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2017. – Vol. 90, №. 5. – P. 1192–1197.

– Messerle V.E., Mosse A.L., Ustimenko A.B., Jankoski Z., Baimuldin R.V. Plasma Gasification of Fuel Biomass // Proceedings of the 10$^{th}$ International Conference on Plasma Assisted Technologies (ICPAT – 11). – Adu Dhabi: NYUAD, 2018, – P. 65–67.

– Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Умбеткалиев К.А., Баймулдин Р.В. Плазмохимическая переработка биомассы // Международная агроинженерия – 2018. Т. 28, № 4. – С. 62–75.

– Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б., Умбеткалиев К.А., Баймулдин Р.В. Газификация твердых бытовых отходов в плазменном реакторе // VIII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. – Плёс: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2018, – 147 с.

– Jankoski Z., Baimuldin R.V. Plasma gasification of solid fuels // Recent Contributions to Physics. – 2019. – Vol. 68, № 1. – P. 101–109.

– Messerle V.E., Ustimenko A.B., Jankoski Z., Baimuldin R.V., Numerical modeling of biomedical waste plasma processing in various gasifying agents // 17th International waste management and landfill symposium – Cagliari: CISA Publisher, 2019.

**Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 4 разделов, заключения и списка использованных источников из 90 наименований, содержит 117 страниц основного компьютерного текста, включая 42 рисунка и 3 приложения.

# 1. ПРОБЛЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ТБО

## 1.1 Современное состояние проблемы эффективной и экологически чистой переработки ТБО

Первыми начали перерабатывать твердые бытовые отходы страны Западной Европы еще в 1960-е годы [3]. Во Франции, Германии, Швейцарии, а также в США и Японии за десятилетний период разрабатывалась система сбора, сортировки и первичной обработки бытовых отходов. Развивалась инфраструктура в данном направлении и строились заводы высокой мощности для сжигания ТБО. В странах с передовой экономикой запрещают упаковывать товары в тары, которые невозможно в дальнейшем использовать и переработать. В развитых странах потребляющая часть населения является важным звеном системы управления отходами и способствует использованию производителем правильной упаковки их продукции. Целью данной системы является минимизация отходов в производстве.

В 1992 году в Рио-де-Жанейро прошла Международная конференция ООН, где была принята Декларация по Охране Окружающей среды и развитию. Согласно Декларации, все участвующие в ней развитые и развивающиеся страны должны сотрудничать в целях ответственного бережного отношения к мировой экосистеме. Страны участники разработали программы по охране окружающей среды в масштабах государства, регионов, областей и т.д., где важное значение отводится экологической утилизации бытовых отходов.

Переработка ТБО должна быть эффективной, безопасной, а главное должна быть экологически чистой. Сокращение объемов ТБО, повторное использование, переработка, сортировка, разделение, переработка и утилизация – это основные этапы комплексного управления отходами [4–6].

В настоящее время многие проблемы со здоровьем и окружающей средой связаны с управлением отходами в развивающихся странах [5]. Чрезмерное использование ресурсов в промышленном секторе, а также в домохозяйствах, генерирует огромное количество твердых отходов, которые бросают вызов глобальной устойчивости [6]. Было замечено, что с улучшением экономического развития, количество отходов резко возросло [6]. По данным глобального обзора Всемирного банка, ожидается, что к концу 2025года, крупные города мира будут генерировать около 1,3 миллиарда тонн ТБО в год [7].

Сектор обращения с твердыми отходами подпадает под обязанности местного самоуправления, и выделяемые на это средства должны составлять разумную часть бюджета. В большинстве развивающихся стран сбор ТБО и подметание улиц является крупнейшим источником занятости. Кроме того, ТБО являются одними из самых сильных местных загрязнителей. Некачественный сбор отходов приводит к ухудшению окружающей среды, локальных наводнений, загрязнений земли, воздуха и воды [7, 8]. Все эти последствия приводят к серьезной опасности для здоровья человека, что можно

минимизировать только путем внедрения экономически эффективных, технических и политические мер.

Чтобы преодолеть серьезные последствия и риски для здоровья человека в последнее время было внедрено много новых технологий утилизации ТБО. Пока выбор и применение технологии зависит от разных факторов, включая экономическое состояние страны, приоритеты и виды образующихся отходов [9]. Такие развитые страны как Италия, Япония, США и Великобритания практикуют концепцию безотходного муниципального управление отходами, они внедряют современные способы сбора и хранение отходов, методы эффективного сжигания, пиролиз, плазменную газификацию, аэробную и анаэробную очистку [10–16]. Кроме предварительной обработки и технологий утилизации отходов, они строго реализуют концепцию 3R (reduce, reuse and recycle) сокращение, повторное использование и переработка [17]. Развивающиеся страны отстают в гонке новейших технологий, в то же время как у них есть возможности учиться на опыте развитых стран.

Таблица 1.1 – Процентное соотношение методов утилизации ТБО в различных странах.

| Метод утилизации | США | Англия | Франция | Германия | Австрия | Италия | Казахстан | Россия | Япония | Южная Корея |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Сжигание | 17 | 7 | 37 | 21 | 73 | 13 | – | 6 | 70 | 18 |
| Захоронение | 81 | 92 | 53 | 73 | 19 | 84 | 95 | 94 | 17 | 79 |
| Компостирование | – | 1 | 10 | 6 | 7 | 3 | – | – | 1 | 2 |
| Прочие | 2 | – | – | – | 1 | – | 5 | – | 12 | 1 |

В Таблице 1.1 представлена статистическая информация о применении трех основных методов утилизации отходов в различных странах: сжигание, захоронение, компостирование. Сжигание, как метод утилизации отходов, в большей степени используется в Японии (70%) и Австрии (73%), в меньшей степени (менее 37%) в других странах. Наименее востребованным данный способ утилизации является в Англии (7%) и России (6%). В Казахстане и вовсе не используют данный метод.

Распространенный способ утилизации отходов в мире – захоронение отходов на полигонах. Как видно по таблице, все страны кроме Японии и Австрии применяют способ захоронения как основной метод утилизации отходов. Более 70% ТБО эти страны направляют на захоронение. В системе захоронения отходов в полигонах предусмотрены разделение отходов на опасные, бытовые и инертные, также обработка отходов для обезвреживания.

Сжигание отходов с применением новейшей технологии является сегодня наиболее эффективным способом из всех существующих методов утилизации. Преимущества сжигания: объем отходов сжимается в 10 и более раз; образуется полезное тепло и энергия; минимальный вред воздуху, почве, поверхностным и

подземным водам. В социально-экономическом плане также вырисовываются явные преимущества данного метода – извлечение максимальной прибыли предприятиями, занятыми в данной сфере. Однако, несмотря на дорогостоящие и многоступенчатые системы фильтрации отходящих газов, все-таки в окружающую среду проникают загрязнители – высокотоксичные органические соединения (фураны, полихлорированные дибензо-n-диоксины и дибензофураны).

В странах с развитой экономикой, закон ограничивает содержание в 1 $м^3$ выделяемого в окружающею среду газа. Содержание диоксида азота не должно превышать 0,1 х $10^{-9}$г, а также дибензофуранов и диоксинов. Такие ограничения диктуют необходимость в поисках и внедрении современных технологических возможностей утилизации ТБО с минимальными отрицательными воздействиями на атмосферу.

### 1.2 Существующие методы переработки и утилизации ТБО

*Мусорные свалки*

Современная свалка – это спроектированный метод размещения отходов на специально отведенных территориях. На свалке осуществляются биологические, химические и физические процессы, способствующие деградации отходов и которые приводят к образованию фильтрата и газов. Экосистема захоронения довольно разнообразна из-за неоднородной природы отходов и различия эксплуатационных характеристик полигона. Разнообразие экосистем способствует стабильности. Однако система сильно зависит от условий окружающей среды, таких как температура, водородный показатель, pH, наличие токсинов, содержание влаги и наличие окислительно-восстановительного потенциала. Стабилизация отходов происходит в пять последовательных и отдельных фаз [18]:

1) Начальная фаза регулировки: эта фаза связана с первоначальным осаждением твердых отходов и накоплением влаги. Наблюдается период акклиматизации пока не разовьется достаточная влажность.

2) Переходная фаза: в переходной фазе происходит переход от аэробной к анаэробной среде.

3) Фаза образования кислоты: непрерывный гидролиз твердых отходов с последующей микробной конверсией биоразлагаемого органического содержимого приводит к производству промежуточных летучих органических кислот в высоких концентрациях на протяжении всей этой фазы.

4) Стадия метанового брожения: промежуточные кислоты потребляются метаногенными бактериями и превращаются в метан и углекислый газ.

5) Фаза созревания: во время окончательной стабилизации полигона, питательных веществ и доступного субстрата становится меньше, производство газа резко падает.

Теоретически биологическое разложение одной тонны твердых бытовых отходов дает 442 $м^3$ образующегося на свалках газа, содержащего 55% метана с удельной теплотой сгорания 15–21 МДж/$м^3$ [19], что составляет примерно половину от теплоты сгорания природного газа. Основными компонентами

формирующегося на свалках газа являются метан ($CH_4$) и углекислый газ ($CO_2$), с большим количеством других компонентов с низкими концентрациями, такие как аммиак, сульфидные и неметановые летучие органические соединения [20]. Химические и биохимические преобразования на свалке создают новые органические или неорганические вещества; например, три- и перхлорэтилен, винилхлорид, метил- и этилмеркаптаны или соединения серы с сероводородом ($H_2S$).

По этим причинам размещение большого количества отдельных видов промышленных отходов на свалку может генерировать большое количество других газообразных соединений. Например, очень большая доля гипсокартона ($CaSO_4$) может вызывать выброс $H_2S$ [21]. Агентством по охране окружающей среды США перечислены 94 неметановых органических соединения [22], обнаруженных в выбросах в атмосферу. Выбросы образуются из ТБО, в составе которых присутствуют хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол, винилхлорид, 1,1,1-трихлорэтан, толуол.

Из общего количества 41 органическое соединение является галогенированными. Следующие виды соединений содержатся в отходах промышленных предприятий и домохозяйств: метантиол, винилхлорид, ксилол, тетрахлорэтилен, метанол, толуол, пропилбензол [23]. $CH_4$ и $CO_2$ являются парниковыми газами, которые были в центре внимания Киотского соглашения 1997 года по сокращению выбросов во всем мире. $CH_4$ является наиболее активным, но $CO_2$ производится в наибольшем количестве [24]. Свалки дают 20% от общей глобальной антропогенной эмиссии метана [25].

Образующийся на полигонах газ обычно контролируется путем установки вертикальных или горизонтальных скважин в пределах свалки. Эти скважины либо вентилируются в атмосферу, либо подключаются к центральной нагнетательной системе, которая вытягивает газ в факел.

Межправительственная группа экспертов по климату сообщает, что эффективность сбора свалочного газа колеблется в пределах 9 – 90% и оценивается в среднем 20% [26]. Незахваченный газ может представлять экологическую угрозу, потому что метан является парниковым газом, и многие из летучих органических соединений являются токсичными и имеют запах.

Воздействие газовых выбросов, которые имеют глобальный или региональный характер, можно в основном сгруппировать как вклад в парниковый эффект и ущерб экосистеме. Кроме того, риск взрыва и проблемы с запахом из-за некоторых видов газа также могут быть определены как значительные вредные воздействия.

Образование фильтрата – неизбежный процесс, который происходит при длительном хранении любого вида отходов. Вода из атмосферы (обычные дождь или снег), проходя через толщу отходов, «обогащается» множеством разнообразных веществ, и превращается в сложную по химическому составу жидкость с неприятным запахом [20]. Выщелачивание ТБО содержит широкий спектр опасных, токсичных или канцерогенных химических загрязнителей [27]. В кислых условиях опасные микроэлементы, такие как медь, кадмий, цинк и

свинец растворяются и распространяются вместе с фильтратом [20]. Характеристики фильтрата, производимые ТБО, сильно варьируются в зависимости от состава отходов, интенсивности осадков, гидрологии участка, уплотнения, конструкции покрытия, возраста отходов, процедур отбора проб и взаимодействия выщелачивания с окружающей средой, проектирование и эксплуатация полигона. Важно контролировать и управлять производством и сбросом фильтрата, из-за потенциальной угрозы как окружающей среде, особенно подземным водам, так и здоровью человека.

Эффективная система сбора и удаления фильтрата является обязательным условием для всех неопасных и опасных мест захоронения отходов, и они должны функционировать в течение проектного срока службы свалки.

Производство фильтрата уменьшается очень медленно, и некоторые параметры могут иметь экологическую значимость на протяжении многих десятилетий или веков. Основные составляющие полигона выщелачивают растворенный метан, жирные кислоты, сульфат, нитрат, нитрит, фосфаты, кальций, натрий, хлорид, магний, калий и микроэлементы, такие как хром, марганец, железо, никель, медь, цинк, кадмий, ртуть и свинец. Фильтрат может мигрировать через почву в грунтовые или даже поверхностные воды из-за отсутствия надлежащей системы сбора и удаления фильтрата, и это приводит к серьезной проблеме. Кроме того, почва может сохранять компоненты фильтрата, такие как металлы и питательные вещества и может оказать неблагоприятное воздействие на экосистему [28].

Отложение следов металлов в растениях может повлиять на рост урожая и продуктивность, а также представляют большую угрозу для здоровья животных. Такие металлы, как свинец, цинки кадмий демонстрирует дифференцированную подвижность через трофические уровни растительности и беспозвоночных и должны оцениваться в каждом конкретном случае [20].

*Система разделения бытовых отходов*

На начальном этапе утилизации отходов проводят сбор, транспортировку и распределение ТБО. Хорошо организованная сортировка ТБО гарантирует значительное снижение количества возникающих отходов, уменьшение их негативного влияния на окружающую среду и позволяет извлечь полезные компоненты.

Меры по совершенствованию санитарной очистки города в процессе забора и перевозки мусора тесно связаны с правильной организацией сортировки отходов в жилом и нежилом секторах города. Целью принятия данных мер является извлечение выгоды в виде переработанной продукции, имеющей цену, также достижение экологически чистого пространства. Эффективность сепарации, обусловленной извлечением на сортировочной установке ценных компонентов и определенной в этой связи с себестоимостью получаемой продукции, существенно зависит от качества вовлекаемого в сортировку сырья.

Селективный покомпонентный сбор у населения отходов потребления (макулатура, текстиль, пластмассы, стеклотара, металлы) практикуется во

многих странах, что предотвращает попадание в ТБО ряда ценных компонентов, перерабатываемых или используемых повторно. Кроме того, осуществляется селективный сбор опасных отходов – отработанных аккумуляторов и батареек, люминесцентных ламп, попадающих в составе ТБО на свалки и мусоросжигательные заводы и представляющих угрозу здоровью населения [28].

В нашей стране селективный сбор ТБО у населения в настоящее время практически отсутствует, и его масштабная организация проблематична (неподготовленность населения, сложные бытовые условия, отсутствие технического обеспечения для раздельного сбора и переработки и пр.) В то же время сортировка и переработка вторсырья являются актуальной задачей. Раздельный сбор отходов с различным содержанием ценных компонентов, определяющим выход готовой продукции, существенно оптимизирует технологию на уровне сортировки.

Необходимое условие самоокупаемости сортировочных установок – направление на сортировку отходов, достаточно обогащенных ценными компонентами: по расчетам, доходы от реализации вторичного сырья превышают расходы на сортировку при выходе полезной продукции более 12% (от исходного). При выходе полезной продукции около 30% (от исходного) и производительности установки не менее 35 тыс. т/год срок окупаемости составит два года [28].

Отходы нежилой зоны города составляют 30–40% от общего городского объема. Их состав более ценен по сравнению с ТБО жилой зоны города. Разделение и распределение твердых отходов по составу, по сравнению с остальными типами переработки отходов, способно приносить прибыль.

*Сжигание*

Сжигание – распространенный способ утилизации и переработки отходов. В зависимости от вида печного оборудования, применяют несколько способов сжигания ТБО. В процессе горения отходов выделяются газы, пары и неорганические соединения: водяной пар, оксиды углерода, серы, азота, диоксиды, аэрозоль. Тяжелые частицы сгоревшего продукта образуют золу в нижнем отсеке оборудования, которая отправляется на захоронение или используется в составе строительных материалов.

Сжигание не может рассматриваться как экономически оправданный или ресурсосберегающий метод, поскольку многие органические вещества, которые могли бы быть использованы, сжигаются с дополнительными затратами энергии. К тому же существующие и предлагаемые к использованию мусоросжигающие установки имеют целый ряд недостатков, главным из которых является тот, что они при работе образуют вторичные чрезвычайно токсичные отходы (полихлорированные дибензодиоксины, фураны и бифенилы), выделяемые в окружающую среду вместе с тяжелыми металлами, дымовыми газами, сточными водами и шлаком.

Другим серьезным недостатком мусоросжигателей является их низкая экономичность. Показатель полезного использования тепловой энергии не

превышает 65% даже с применением более усовершенствованных оборудований. Расход жидкого топлива, применяемого для сжигания, также неэкономичен – до 270 л. на тонну сырья [28].

Сжигание бытового мусора, помимо снижения объема и массы, позволяет получать дополнительные энергетические ресурсы, которые могут быть использованы для централизованного отопления и производства электроэнергии. К числу недостатков этого способа относится выделение в атмосферу вредных веществ, а также уничтожение ценных органических и других компонентов, содержащихся в составе бытового мусора.

При сжигании ТБО получают 28–44% золы от сухой массы и газообразные продукты в виде двуокиси углерода, паров воды, различных примесей. Запыленность отходящих газов составляет 5–10 г/м$^3$ (25–50 кг/т ТБО) [20]. Так как процесс горения отходов происходит при температуре 800–900°С, то в отходящих газах присутствуют органическое соединения – альдегиды, фенолы, хлорорганические соединения (диоксин, фуран), а также соединения тяжелых металлов [20].

Показатели количества теплоты сгорания ТБО аналогичны показателям бурого угля – от 1000 до 3000 ккал/кг. При сжигании ТБО выделяет в два раза меньше тепловой энергии, чем каменный уголь. Одинаковое количество энергии добывается при сжигании 5 тонн твердых отходов и 2 тонн каменного угля, или 1 тонны жидкого топлива.

Во многих странах мусоросжигательные предприятия пытаются решить проблему с высоким содержанием следующих соединений в составе выбрасываемых веществ в атмосферу: диоксиды, оксиды азота, углерод и сера, бензапирен. При заполнении печи новой массой мусора происходит одновременное снижение количества кислорода, так как масса не успевает быстро перемешаться и выделить достаточное количество тепла. Чтобы контролировать требуемый уровень содержания кислорода в печи, устанавливают систему, регулирующую загрузку мусорной массы и концентрацию кислорода. Отходы подаются в печь только после достижения в ней оптимальной концентрации кислорода, также путем оперативной подачи кислорода на сжигаемую массу [28].

Вращающаяся печь изготовлена в форме цилиндра из термоустойчивой стали. Устанавливается печь в горизонтальном положении с легким уклоном. Наиболее распространенные модели: с соотношением длины корпуса к диаметру от 2:1 до 10:1, мощностью в 1–5 оборотов в минуту, температурой горения 850–1650 °С, временем присутствия загрязняющих веществ от считанных секунд до нескольких часов. В момент вращения реактора качественно и равномерно смешиваются кислород с горящей массой, что приводит к требуемому результату – полному сгоранию отходов. Образовавшаяся в результате горения масса (куски металла, зола) переносится по уклону и охлаждается впрыскиванием воды, затем отправляется в предназначенные для них емкости. Двумя предприятиями из США, «Waste Utilization Technologies» и «THREE M» были выпущены усовершенствованные

модели вращающейся печи. Особенность строения и принцип работы новой печи заключается в следующем: реактор имеет длину 11м., изоляция выполнена из теплостойкого кирпича толщиной 30 см, масса отходов для сжигания доставляется в емкостях 55 галлонов средней массой 80 кг [28].

Обработка отходов производится по двум системам: для перемещения перекачиваемых отходов и перемещения твердых отходов в емкостях. Система доставки перекачиваемых отходов включает баки для перемешивания и хранения и насосные станции. Предварительно размельчают все отходы и проверяют, чтобы разделенные массы отходов не содержали несовместимые вещества, то есть не реагировали друг с другом. В случае смешения отходов, масса становится твердой и полимеризованной, что потребует значительные затраты и усилия для ее извлечения.

Питатель с двойным воздушным отсекателем подводит бочки с неперекачиваемыми отходами к реактору. Работник открывает каждую бочку и визуально осматривает содержимое. Содержимое каждой бочки по очереди высыпается в печь. Скорость их разгрузки зависит от теплотворных свойств сгораемого материала. На переходе в отсекатель захватывающее устройство перемещает бочки с конвейера в отсекатель. Работник руками наклоняет емкости для выгрузки отходов. Если масса не высыпается, емкость сбрасывается в печь. В процессе сжигания образуются газовые потоки, которые содержат несгоревшие мелкие твердые частицы в 1мк. Они полностью дожигаются во вторичной камере вращающейся печи за секунды при температуре 820–890°С. Смесь воздуха, газов и мельчайших твердых частиц циркулирует внутри основной и вторичной камер печи под действием работы вентиляционной системы [28].

Процесс очистки камеры сжигания от остаточных продуктов происходит в пяти основных частях печи: камере охлаждения газов впрыском воды, скруббере Вентури, вытяжном вентиляторе, системе отделения влаги, трубе в 60 метров в высоту. Дымовой газ в камере предварительного охлаждения остывает до 80°С. Поверхностный слой камеры отделан кислотоупорным камнем, скрепленным специальным раствором. Стена из таких материалов не подвергается коррозии и устойчива к агрессивной среде.

С камеры предварительного охлаждения газовый поток поступает в скруббер Вентури. В скруббере газы очищаются от твердых микро-частиц в 0,1мк.. Дымовой газ проходит сужающуюся секцию скруббера, набирая скорость по мере сужения площади конуса, то есть приближения к горловине. Одновременно по боковым патрубкам в горловину поступает жидкость. Газы, проходя узкую полость скруббера (горловину) на увеличенной скорости, создают турбулентность потока. В процессе турбулентности жидкий поток дробится на множество микро-капель, на которые оседают пылевые частицы газового потока. Поток из смеси газа и мелких капель воды перемещается в расширяющуюся секцию, где по мере снижения скорости потока и турбулентности, мелкие капли объединяются в более крупные. Из скруббера выходит уже отделенная от газа смесь жидкости с микро-пылью. Содержание

твердых микрочастиц в составе выбросов в атмосферу не должно превышать 0,23 г/м3 согласно стандартам ВОЗ.

Многокамерная печь – распространенный тип печи для сжигания отходов благодаря упрощенной и прочной конструкции, простоте управления с функцией изменения параметров.

Первая многокамерная печь была придумана в 1934 году. В ней сжигали иловую массу, выделяемую при очистке канализационных вод. Главная полезная функция этой печи – огневая обработка негорючих отходов, также мусора, из которого нужно извлечь ценные металлы.

Конструкция печи выполнена из стали и отделана термоустойчивым материалом. Камеры сгорания расположены одна поверх другой. Твердая мусорная масса или полусухая иловая смесь поступает в рабочее пространство. Воздух и топливо для розжига подают в камеру во противоположном горящей массе направлении. Вращающаяся смесь перемещается в сторону следующей секции печи и дожигается во вторичной камере. Зола оседает в камере разгрузки золы. Дымовой газ из камеры сгорания движется на верхнюю секцию к выходу.

В первой камере многокамерной печи поддерживается постоянная температура 800–900°С, которая постепенно повышается в следующих камерах до 1100 °С. Если в первом отсеке сгорания температура вдруг повысится до 1050–1100°С, машина запускает систему охлаждения. Температура в печи регулируется горелками, а поступление жидких отходов – форсунками. В многокамерном типе печи производят огневую обработку твердых бытовых и жидких промышленных отходов при постоянном уровне влажности не выше 60%.

Многокамерная печь отличается высокой стоимостью и массивностью сооружения. В такой печи, для переработки мусора с низкой теплоотдачей, расходуется много топлива. Наибольшая допустимая температура в печи 980°С, поэтому продолжительность горения достигает нескольких часов.

Модель мусороперерабатывающей установки, отвечающая стандартам ЕЭС по допустимому количеству выбросов в атмосферу – установка французской компании «DURON» производственной мощностью 20 тыс. тонн в год. Уменьшение выбросов в новой модели печи достигается работой системы каталитической очистки, в которой газы проходят процесс окисления и восстановления и выходят из трубы очищенными от вредных примесей. Но даже с применением данного метода очистки газов, наблюдаются случаи превышения нормы вредного состава выбросов [28].

Существует метод обработки отходов с применением доменной технологии [29]. Данная технология способствует восстановлению доменной атмосферы воздействием оксида углерода, что обеспечивает отсутствие оксидов серы и азота на выходе. В процессе обработки гранулированным металлургическим шлаком следующих видов отходов происходит глубокое извлечение вредных компонентов из обрабатываемого материала: химических

отходов, боевых отравляющих веществ (жидких, твердых, газообразных), коммунальных и строительных отходов.

В конструкцию доменной печи малого объема встроены системы газоочистки и подачи доменного шлака и жидкого металла, зона переработки из гравийного шлака обливочной плитки. В доменном процессе образуется горючий газ, который можно запустить вторично в технологический процесс или задействовать для выработки электроэнергии. Сооружение установки с производственной мощностью в 60 тыс. тонн в год обойдется в 20 млн. долларов.

Ученые Московского Института Стали и Сплавов разработали процесс плавки железа в шлаковом расплаве РОМЕЛТ для обезвреживания отходов черной и цветной металлургии [30, 31]. Печь РОМЕЛТ работает по тому же принципу, что и доменная. Разница только в работе газовой фазы, которая окисляет продукт в РОМЕЛТ, а в доменной – восстанавливает. По этой причине доменный процесс безвреден для окружающей среды.

Процесс РОМЕЛТ использовался для обработки твердых бытовых отходов. Южнокорейская компания «SAMSUNG HEAVY INDUSTRIES» спонсировала проект сооружения установки с производственной мощностью 1 тонна ТБО в час. На установке перерабатывали отходы из стекла, угольной золы, литейной земли. Для сжигания применили мелкие куски старой шины в качестве горючего материала. Размер вложения в сооружение установки РОМЕЛ составил 300 долларов США на тонну в год [31].

Российский завод «Электростальтяжмаш» в 1994 году запустил установку экологического обезвреживания отходов закалочных масел. Сооружение и технологический процесс спроектированы в российском Институте химической физики. Тип строения реактора – шахтный, с внешним диаметром 2 метра, внутренним диаметром 1,5 метра, высотой 13 метров. Внутреннее пространство печи облицовано тремя рядами шамотного кирпича. Режим адиабатического горения создается путем наполнения свободного пространства внутри печи некондиционным шамотным кирпичом. Смесь битого кирпича с масляными отходами в средней зоне печи проходит процесс газификации и перемещается вниз реактора, где разделяется на золу и шлак. Кирпичный материал перемещается обратно в верх печи и повторно загружается с новой кучей отходов.

Подобная установка была запущена для обезвреживания ТБО в 1998 году в Финляндии. Сигаз, вырабатываемый в печи, используется в котлах ТЭЦ. Образовавшаяся в процессе газификации зола отправляется на захоронение. Постоянная температура в секторе газификации – 1000–1100°С, температура внешней поверхности печи не превышает 50°С, коэффициент использования тепла – 70%. Температура в секторе газификации регулируется путем воздействия пара, в случае внеплановой остановки подачи пара сработает аварийная система подачи азота для оперативного охлаждения рабочего пространства. Система газоочистки в печи не предусмотрена, так как состав

газа на выходе абсолютно безвреден. Печь обрабатывает от 2 до 4 тонн твердых отходов в час. В сооружение установки потрачены 2,5 млн. долларов США [32].

Все рассмотренные технологии по сжиганию твердых бытовых отходов применяют не только для их обезвреживания, но и используют выделяемое в процессе работы тепло. Недостатком данной технологии является все еще вредный состав выбросов в атмосферу.

*Пиролиз*

Процесс пиролиза давно изучен и внедрен, распространен в производстве активированного угля из древесины. Пиролизу подвергают твердые бытовые и нефтесодержащие отходы при рабочей температуре от 600 до 800°С в вакуумном рабочем пространстве. При использовании данного процесса происходят такие реакции, как образование кокса и смол, преобразование высокомолекулярных соединений на низкомолекулярные, жидкости и газы, углеводород с серой в составе преобразуется в сероводород и меркаптаны. Но не образуются оксиды азота и серы.

Особенность процесса заключается в изменении химического состава отходных материалов в вакуумном пространстве и под действием определенной температуры. Различают два вида процесса: низкотемпературный (ниже 900°С) и высокотемпературный (выше 900°С).

В процессе низкотемпературного пиролиза разлагаются дробленые отходы в нескольких вариациях:

– пиролиз органического состава отходов в безвоздушной среде под действием температуры;

– пиролиз с подачей воздуха для частичного сгорания при температуре 760°С;

– пиролиз с применением кислорода для достижения максимального выделения теплоты сгорания газа;

– пиролиз без сортировки материла отходов по органическому и неорганическому составу под действием температуры 850°С и др.

Главное положительное отличие пиролиза от традиционного сжигания заключается в экологичности процесса, то есть низкого содержания вредных веществ в выбросах в атмосферу. В пиролизной печи перебатывают сложные для утилизации отходы: масляные, пластиковые, резиновые, отстойную массу сточных вод. Состав переработанных пиролизом отходов нейтрален и не содержит биологически активных веществ, поэтому продукт переработки считается безопасным для размещения в подземном слое земли. Пиролизная обработка отходов предотвращает восстановление тяжелых металлов. Положительное отличие технологии пиролиза заключается в следующем: упрощенный процесс хранения и перемещения продуктов переработки, экономичная эксплуатация оборудования в связи с низкими мощностными затратами, невысокий объем инвестиций.

Пиролизный метод переработки твердых отходов применяют многие страны, в том числе Дания, Япония, США, ФРГ.

Исследовательские работы в изучении пиролизной технологии начали проводить в 1970-х гг. в период «нефтяного ажиотажа». Пиролизный процесс начали широко применять для переработки многих видов отходов с получением тепла и энергии как конечного продукта. Для Японии данная технология имеет важное значение.

Высокотемпературный пиролиз. Данный метод утилизации отходов представляет собой процесс преобразования ТБО в газы путем вступления твердой массы в реакцию с содержащимся в их составе кислородом. Суть процесса состоит в переработке биологической массы отходов в синтез-газ, который участвует в производстве электрической и тепловой энергии. В результате данного типа переработки образуется шлак – твердая остаточная масса. Этапы технологии процесса:

1 Отделение из мусорной массы крупных элементов, кусков ценного металла методом электростатической сепарации;

2 Процесс газификации отсортированной массы со следующим конечным продуктом: синтез-газ, хлор, фтор, азот, шлак;

3 Очистка синтез-газа с целью повышения его экологических свойств и энергоемкости, охлаждение и поступление его в скруббер для очистки щелочным раствором от загрязняющих веществ соединений хлора, фтора, серы, цианидов;

4 Сжигание очищенного синтез-газа в котлах утилизаторах для получения пара, горячей воды или электроэнергии.

Большинство современных компаний постепенно заменяют метод обычного сжигания отходов усовершенствованным двух этапным методом сжигания, включающим пиролиз. Пиролизный процесс подразумевает термическую обработку химических веществ в отсутствии кислорода под температурой 450–800 °С. Преимущество перед обычным сжиганием – больший объем выделяемого тепла и энергии. Конечным продуктом является газы и остаточная твердая масса, которые используются вторично после конденсации как жидкое топливо. В этом случае возникают те же проблемы, как и при обычном сжигании. Для очищения пиролизного газа от кислых веществ, требуется использование дорогостоящего оборудования и вспомогательных материалов: кальцинированной и каустической соды. На выходе в составе выхлопов присутствуют вредные вещества.

Одно из направлений пиролизной обработки отходов, внедренное американской компаний «Пиролизис систем», представляет собой процесс термического воздействия под температурой 850 °С на измельченный материал отходов. Получаемый в процессе газ имеет следующий состав: водород – 19%, инертные газы – 30%, метан – 17%, предельные и непредельные углеводороды – 9%, оксид углерода – 25%. Количество выделяемого тепла – 18 МДж/кг.

Процесс переработки твердых отходов в жидкое топливо является финансово-выгодным проектом. Метод заключается в процессе реакции материала с паром и углеродным оксидом с применением карбоната натрия при температуре 250–400°С и давлении 14–28 Мпа. Конечным продуктом процесса

является жидкое топливо удельной теплотой сгорания 30–32,5 МДж/кг. Известны также другие методы переработки отходов в жидкое топливо.

*Газификация*

Газификация – распространенный в металлургической промышленности метод переработки некоксующихся углей. Процесс происходит в печи или вихревом реакторе при температуре 600–1100°С с присутствием воздуха, кислорода, диоксида углерода, пара воды. По завершению процесса образуется синтез-газ, бензапирен, диоксиды, туман жидких смолистых веществ. Масса тумана составляет треть массы синтез-газа при температуре 600°С. По мере повышения температуры в процессе горения масса тумана из жидких смол уменьшается, при превышении 1100°С убывает до нуля.

Смешанный углеродный оксид и водород используют для сжигания в горелке при 1400–1600°С или для синтеза метилового спирта. В составе золы могут присутствовать растворимые в воде углерод и соли тяжелых металлов. Зола подлежит захоронению только после подтверждения отсутствия в ее составе диоксинов, бензапирена, тяжелых металлов.

Газификация может применятся как альтернатива пиролизу, но при температуре 800–1300°С и в присутствии небольшого количества воздуха. В этом случае получаемый газ представляет собой смесь низкомолекулярных углеводородов, которую затем сжигают в топке. Недостатком процесса является образующиеся при взаимодействии воздуха и хлора вредные вещества: фураны, диоксины, бифенилы, соли тяжелых металлов.

Наиболее полная деструкция продуктов, содержащихся в мусоре, осуществляется в процессе высокотемпературного пиролиза или газификации. Указанные способы обеспечивают переработку мусора практически любого состава, так как при такой температуре полностью разрушаются все диоксины, фураны и бифенилы. В результате получается: синтез-газ – смесь водорода, метана, угарного газа, диоксида углерода, водяного пара, оксидов азота и серы; твердый остаток – кокс, куски неорганических материалов, известь, цемент, стекло и шлак.

*Плазменная газификация*

Метод плазменной газификации [33–36] подставляет собой плазменную обработку отходов. В плазмообразовании участвуют один или несколько видов газа: водород, воздух, водяной пар, кислород, синтез-газ, любой инертный газ. Для работы с каждым видом газа применяют специальную конструкцию плазмотрона. К примеру, в установке для производства синтез-газа, используемого для переработки углеводородов, неразумно применять азот, инертный газ или воздух для образования плазмы. Чтобы получить синтез-газ для применения в энергетической отрасли, наиболее подходящими для образования плазмы являются азот и воздух в малом количестве. Если процесс газификации используется с целью полной утилизации токсинов в отходах, плазмообразующим элементом будет служить газ, например пары воды, предотвращающий образование новых вредных веществ.

Главное энергетическое свойство метода газификации заключается в накапливании изначальной калорийности в монооксиде углерода и водороде. Топливо сохраняет большую часть теплотворных свойств при переходе из твердого состояния в газообразное.

Экологическая польза метода газификации заключается в переработке сложных органических веществ с вредным составом в простые и очищенные от вредоносных микробов вещества. Среда из монооксида углерода и водорода исключает возникновение оксидов азота и диоксинов.

Главная часть плазменной установки для переработки отходов – плазмотрон, генерирующий термическую плазму воздуха с температурой до 5000К [37,38]. Раскаленная плазма расщепляет полностью любой вид отходов на химические элементы. Важная отличительная черта плазменной обработки – высокая интенсивность процесса разложения веществ [39]. Следующее преимущество метода заключается в отсутствии ядовитых веществ в составе продукта на выходе.

Технология плазменной обработки отходов, в отличие от других методов с применением интенсивного газодинамического режима обработки, имеют следующие преимущества: сокращение объема реактора до 8 раз, потребность в малой площади рабочего помещения, значительное сокращение количества выхлопных газов, достижение высокой температуры в печи до 2000 К и качественного плавления зольной массы, предотвращение образования ядовитых веществ в газовой фазе [39–41].

По итогам изучения и практических экспериментов [42–54] метод плазмогазификации считается самым безопасным для экологии и экономически выгодным для переработки твердых отходов, в том числе, биомедицинских отходов, жидких отходов, производств фармацевтики: фтивазида, хлоргидрата аминокетона, ацето-уксусного эфира, амидопирина, пара-нитроацетофенона, левомитицина, метациклина гидрохлорида, диазолина, аминокапроновой кислоты, рентгеноконтрастных препаратов, хинозола, эфедрина, валидола, этамида и других [42].

К отходам медицины относится не только остаточная часть лекарственных препаратов, но и следующие отходы: ядовитые растворы, кубовые остатки, активированный уголь, фильтровальные ткани и т.д. В результате повседневной рабочей деятельности в больницах образуется немалое количество различных отходов: перевязочные материалы и пищевые отходы, содержащие опасные микроорганизмы, отходы лекарственных препаратов с содержанием радиоактивных веществ H, $^{14}C$, $^{35}P$, $^{60}Co$, $^{90S}Sr$, $^{137}Cs$. Из всего объема отходов медицины жидкости составляют до 60%, газы до 20%, твердые – 20–30%.

Так как не существует системы распределения мусора по их виду и раздельного их хранения и сбора, все бытовые и медицинские отходы перемешиваются и имеют неопределенный состав. В развитых странах, например, в Японии, Италии и некоторых других [33,34] согласно нормативам по утилизации и переработке мусора, отходы требуется сортировать по их

составу. Таким универсальным и перспективным вариантом данной технологии является использование электродуговых плазменных печей.

Использование электродуговой плазмы со среднемассовой температурой порядка 5000°С и выше позволяет разложить любые органические и неорганические соединения за счет интенсификация процесса деструкции по сравнению с другими способами [34]. Кроме того, разрушение сложных соединений в плазме чрезвычайно эффективно и без наличия кислорода. А это дает возможность успешно проводить в плазме реакции пиролиза, что в ряде случаев имеет преимущество перед горением.

Результатами многих исследований показано, что диоксины образуются при температуре сжигания ниже 1300 $^0$С, а в плазменной печи температура выше (более 1500 $^0$С) [32].

Плазменная газификация ТБО обеспечивает получение высококалорийного и экологически чистого синтез-газа (CO+$H_2$). Отношение $H_2$/CO в синтез-газе можно регулировать исходным составом рабочей смеси (отходы + окислитель) и температурой процесса газификации. Полученный газ может быть использован в качестве высококалорийного энергетического газа, исходного реагента для синтеза синтетических жидких топлив, а также экономичного энергоносителя для последних выпусков электрических генераторов на твердоокисных топливных элементах [35].

### 1.3 Методы исследования плазменной газификации ТБО

Существуют различные теоретические и экспериментальные методы исследования плазменной газификации ТБО.

*Теоретические методы исследования плазменной газификации ТБО*

В своей работе профессор Новосибирского государственного университета А.С. Аньшаков [36] анализировал метод газификации углерода в топливе по следующим уравнениям:

$$2C+O_2 = 2CO + 58{,}86 \text{ ккал/моль}, \quad (1.1)$$

$$C + H_2O = CO + H_2 - 28{,}38 \text{ ккал/моль}, \quad (1.2)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 10{,}41 \text{ ккал/моль}. \quad (1.3)$$

Данное уравнение включает 4 неизвестные величины, обозначающие уровень содержания $CO$, $CO_2$, $H_2$, $H_2O$. Для его решения применяется дополнительное уравнение, обозначающее условия процесса газификации – уравнение равновесия фаз при заданной температуре:

$$K = \frac{[CO][H_2O]}{[H_2][CO_2]}, \quad (1.4)$$

в котором [$CO$], [$H_2O$], [$H_2$], [$CO_2$] – мольное (процентное) содержание $CO$, $H_2O$, $H_2$, $CO_2$ в синтез-газе. Из чего следует следующее уравнение материального баланса для каждого элемента газификации:

$$[C] = Mc - 2X_1 - X_2, \quad (1.5)$$
$$[H_2] = M_{H_2} + X_2 + X_3, \quad (1.6)$$
$$[O_2] = M_{O_2} - X_1, \quad (1.7)$$
$$[H_2O] = M_{H_2O} - X_2 - X_3, \quad (1.8)$$
$$[CO_2] = X_3, \quad (1.9)$$
$$[CO] = Mc - X_3, \quad (1.10)$$

где $Mc$ – количество молей углерода в отходах, перерабатываемых за 1 час, $M_{H_2O}$, $M_{H_2}$, $M_{O_2}$ – соответствующее количество молей $H_2O$, $H_2$ и $O_2$.

Выводим взаимодействие в равновесном состоянии углерода, пара воды и кислорода, также всего исходного кислорода с водородом или углеродом. Методом подстановки выводится следующее уравнение:

$$[CO_2] = X_3, \quad (1.11)$$
$$[CO] = Mc - X_3, \quad (1.12)$$
$$[H_2] = M_{H_2} + Mc - 2M_{O_2} + X_3, \quad (1.13)$$
$$[H_2O] = M_{H_2O} - Mc + 2M_{O_2} - X_3. \quad (1.14)$$

Подставляя (1.11)–(1.14) в (1.4), получаем:

$$K = \frac{(Mc - X_3)(M_{H_2O} - Mc + 2M_{O_2} - X_3)}{(X_3)(M_{H_2} + Mc - 2M_{O_2} - X_3)}, \quad (1.15)$$

где $K$ равно 1,656 для среднемассовой температуры в реакторе 1000 $^0$C, $K$ = 2,065 – 1100 $^0$C, $K$ = 2,506 – 1200 $^0$C, $K$ = 2,965 – 1300 $^0$C (справочные данные [37]).После решения уравнений (1.11)–(1.15), устанавливается состав синтез-газа в теории при условии термодинамического равновесия в газификаторе:

$$[CO_2] = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4(K-1)C}}{2(K-1)}, \quad (1.16)$$
$$[CO] = Mc - [CO_2], \quad (1.17)$$
$$[H_2] = M_{H_2} + Mc - 2M_{O_2} - [CO_2], \quad (1.18)$$
$$[H_2O] = M_{H_2O} - Mc + 2M_{O_2} - [CO_2], \quad (1.19)$$

где $b = K(M_{H_2} - Mc - 2M_{O_2}) + M_{H_2O} + 2M_{O_2}$, $C = -(McM_{H_2O} - M^2c + 2McM_{O_2})$.

*Метод и алгоритм термодинамического расчета равновесного состава и свойств многокомпонентных гетерогенных систем*

При модельном рассмотрении физико-химических, тепло-массообменных и термо-газодинамических процессов, протекающих при повышенной температуре, возникают проблемы, связанные как с нахождением состава продуктов реакций, так и с определением термодинамических и транспортных свойств высокотемпературных сред. Эти свойства, в свою очередь, тоже зависят от состава рабочих тел – многокомпонентных смесей диссоциирующих

газов и отдельных конденсированных фаз и являются функциями состояния: температуры, давления, удельного объема и т.п. Ниже будет рассмотрен метод нахождения состава и свойств произвольных систем в приближении локального термодинамического равновесия, реализованный в программе TERRA.

В анализе кинетических и тепло-массобменных процессов в высокотемпературной среде уже на стадии определения задачи моделирования возникают большие трудности. В системе вычисления данные трудности математического характера, где нет исходных данных, а в более простых моделях – не слишком сложная схематизация процесса. Поэтому термодинамическое моделирование является наиболее предпочитаемым. Согласно методу, рабочее тело в вышеописанных процессах создает закрытую систему с фазовым и химическим равновесием.

Применение термодинамически равновесного приближения обосновывается образованием большого количества энергии и динамично совершаемыми процессами превращения, быстро уравновешивающими среду.

Для описания термодинамического равновесия в настоящее время используются три группы методов:

1 методы, основанные на законе действующих масс (уравнениях констант равновесия);

2 методы минимизации термодинамических потенциалов;

3 методы, использующие понятие химического сродства и степени завершенности химических реакций.

Расчетные методы, непосредственно использующие закон действующих масс для представления условий равновесия с помощью уравнений констант равновесия [55,56], имеют исторический приоритет и чаще всего используются при описании относительно несложных систем. Прежде всего это связано с конкретным характером самих уравнений констант равновесия, которые оперируют непосредственно с искомыми величинами – концентрациями компонентов равновесного состава. Широко известны и применяются также обобщенные алгоритмы, ориентированные на исследование произвольных систем. В них для построения системы независимых уравнений, вслед за авторами работ [56,57], используется формализованная запись соотношений закона действующих масс через реакции атомизации.

Методы второй группы непосредственно используют свойство минимума энергии Гиббса или энергии Гельмгольца в условиях равновесия [58,59]. Минимальность значения энергии Гиббса относительно $p$ и $T$ следует из неравенства Клаузиуса [60]

$$-dG + vdp - SdT \geq 0. \qquad (1.20)$$

И поскольку $G = f(p,T,n_i)$, то решая задачу на условный экстремум с соблюдением условий, выражаемых с помощью уравнения состояния, уравнения сохранения энергии и уравнений сохранения заряда и массы химических элементов, можно найти равновесные концентрации компонентов

$\boldsymbol{n_i}$ и значения всех параметров системы. Впервые этот метод алгоритмически был независимо рассмотрен в работах [58,59] и с тех пор, благодаря своей физической простоте и очевидности, приобрел наибольшее распространение.

В основе методов третьей группы также лежит использование экстремального принципа термодинамики, записываемого в виде максимума некомпенсированной теплоты химических реакций (немеханической работы), которая представляется как результат действия химических сил $A_q$ вдоль некоторых координат $\boldsymbol{\xi_q}$, называемых степенями завершенности реакций [61]

$$dQ^{'} = \sum_q Aq \cdot d\xi_q \geq 0. \tag{1.21}$$

Используя фундаментальное уравнение термодинамики [6],
$dU + pdv – TdS = dG – vdp + SdT = -\sum_q Aq \cdot d\xi_q$,

$$\text{где } Aq = -\left(\frac{dG}{d\xi_q}\right)p,T \tag{1.22}$$

нетрудно показать, что методы этой группы сводятся к решению задачи о нахождении экстремума термодинамического потенциала относительно степеней завершенности реакций [62].

Разные пути решения трудностей термодинамического равновесия не ведет к вероятности достижения разных результатов. В результате, обозначенные методы – это продукт второго закона термодинамики и закона сохранения энергии, работающие в замкнутых сложных системах в состоянии равновесия. Второй закон термодинамики постулирует принцип максимума энтропии в предельно равновесном состоянии. Поэтому, чтобы не вносить в стройную систему термодинамики излишних понятий, этот принцип в дальнейшем будет использован непосредственно.

Установление фазового и химического равновесия в любой системе – реальный, необратимый процесс. Для него характерно возрастание энтропии, выражаемое в соответствии со вторым началом термодинамики соотношением

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \tag{1.23}$$

Знак неравенства означает, что когда в системе протекает необратимый процесс, то в ней как бы действуют внутренние источники тепла, которые «порождают» энтропию. В равновесном состоянии эти источники иссякают, и энтропия достигает своего максимального значения. Поскольку термодинамическое равновесие возможно только при отсутствии обмена массой и энергией между системой и окружающей средой, то максимум

энтропии должен быть обусловлен постоянством состава химических элементов и внутренней энергии системы в силу закона сохранения энергии

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - pdv \qquad (1.24)$$

Утверждение, что в системе, не взаимодействующей с окружающей средой, со временем устанавливается единственно возможное устойчивое состояние, основано на опыте и является, по существу, законом природы.

Совмещая выражения (1.23) и (1.24), получим

$$TdS \geq dU + \delta A \text{ или } TdS - dU - pdv \geq 0 \qquad (1.25)$$

После достижения равновесия неравенство (1.25) превращается в уравнение $dS = 0$, наполненное глубоким смыслом, несмотря на его кажущуюся тривиальность. Дж.Гиббс в своем фундаментальном труде [63, с.62] пишет: «для равновесия любой изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменения состояния системы, происходящих без изменения ее энергии, вариация энтропии системы была равна нулю...».

Таким образом, расчет равновесия изолированных многокомпонентных термодинамических систем может быть сведен к задаче определения состояния, характеризуемого максимумом энтропии. Поэтому для составления искомой системы уравнений необходимо найти аналитическую связь между величиной энтропии единицы массы рабочего тела и термодинамическими параметрами, определяющими ее состав, свойства и условия существования.

В общем случае газообразная система состоит из нейтральных и электрически заряженных (ионизированных) компонентов газовой фазы и отдельных конденсированных фаз. Будем считать, что для газовой фазы в целом и для каждого ее компонента в отдельности справедливо уравнение состояния идеального газа. Конденсированные фазы будем считать однокомпонентными и несмешивающимися.

Содержание в системе компонентов газовой фазы ($i$ = 1,2,…$k$) и отдельных конденсированных фаз ($l$ = 1,2,…$L$) будем выражать в молях на единицу массы$n_i$ и$n_l$. Тогда энтропия такой системы окажется равной

$$S = \sum_{i=1}^{k} S_i^{(p_i)} \cdot n_i + \sum_{l=1}^{L} S_l \cdot n_l = \sum_{i=1}^{k} \left( S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T n_i}{v} \right) \cdot n_i + \sum_{l=1}^{L} S_l^0 \cdot n_l \qquad (1.26)$$

где $S_i^{(p_i)}$ – энтропия $i$-го компонента газовой фазы при том парциальном давлении $p_i = R_0 T n_i / v$, которой он будет иметь в равновесном состоянии; $S_l$ – энтропия конденсированной фазы $l$, зависящая только от температуры; $v$ – удельный объем всей системы; $S_i^0$ – стандартная энтропия $i$-го компонента газовой фазы при температуре $T$ и давлении, равном 1 физ.атм.

Определение параметров равновесного состояния заключается в нахождении значений всех зависимых переменных, включая числа молей компонентов и фаз, при которых величина $S$ достигает максимума. При отыскании экстремума на величины искомых неизвестных налагаются следующие дополнительные связи, отражающие условия существования системы.

1) при всех возможных химических превращениях, происходящих в связи с установлением равновесия, величина полной внутренней энергии должна оставаться неизменной, ибо система по условию является изолированной. Поэтому можно записать, что

$$-U + \sum_{i=1}^{k=L} U_i \cdot n_i = 0, \tag{1.27}$$

где $U_i = \int_{T_0}^{T} C_{vi} dT + \Delta_f H_i^0(T_0)$ – полная внутренняя энергия $i$-го компонента, которая включает в себя «тепловую» и «химическую» составляющие и отсчитывается от температуры $T_0$.

Для «тепловой» составляющей полной внутренней энергии в качестве точки отсчета чаще всего принимается 0 K, поскольку эта величина вычисляется методами статистической термодинамики [64]. «Химическую» же составляющую полной энтальпии, мерой которой является энтальпия образования вещества $\Delta_f H_i^0(T_0)$, чаще всего относят к температуре 298.15К из-за того, что эта величина, как правило, находится экспериментально. Чтобы оставаться в единой системе отсчета энергий, полную внутреннюю энергию компонента обычно вычисляют следующим образом

$$\begin{aligned} U_i &= \int_0^T C_{vi} dT + \Delta_f H_i^0(298.15) - \int_0^{298} C_{vi} dT = \\ &= \left\lfloor H_i^0(T) - H_i^0(0) \right\rfloor + \Delta_f H_i^0(298.15) - \left\lfloor H_i^0(298) - H_i^0(0) \right\rfloor \end{aligned} \tag{1.28}$$

2) условие материальной изолированности системы от окружающей среды выражается с помощью уравнений баланса массы химических элементов

$$b_j = \sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} n_i, \; j = 1,2,...m \tag{1.29}$$

где $b_j$ – число молей $j$-го химического элемента в единице массы;

$a_{ji}$ – стехиометрические коэффициенты, т.е. количество атомов $j$-го химического элемента в $i$-ом веществе.

3) условие электронейтральности системы в целом (в присутствии положительно и отрицательно заряженных частиц) требует выполнения равенства

$$\sum_{i=1}^{k} a_{ei} n_i = 0 \tag{1.30}$$

4) уравнение состояния, отражающее связи между параметрами состояния системы и ее составом. Будем считать, что в рассматриваемом интервале параметров справедливо уравнение состояния идеального газа.

$$pv = R_0 T \sum_{i=1}^{k} n_i \tag{1.31}$$

Таким образом, с математической точки зрения, отыскание максимума величины $S$(энтропии системы) сводится к решению задачи на условный экстремум. С этой целью составляется функция Лагранжа вида

$$\begin{aligned}\Lambda\left(p,T,n_i,n_l,\lambda_j,\lambda_e,\lambda_u,\lambda_p\right) &= \sum_{i=1}^{k}\left(S_i^0 - R_0 \ln\frac{R_0 T n_i}{v}\right)\cdot n_i + \\ &+\sum_{l=1}^{L} S_l^0 \cdot n_l + \left(U - \sum_{i=1}^{k+L} U_i n_i\right)\cdot\lambda_u + \sum_{j=1}^{m}\left(\sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} n_i - b_j\right)\cdot\lambda_j + \\ &+\left(\sum_{i=1}^{k} a_{ei} n_i\right)\cdot\lambda_e + \left(pv - R_0 T\sum_{i=1}^{k} n_i\right)\cdot\lambda_p\end{aligned} \tag{1.32}$$

Взяв частные производные функции $\Lambda$ по всем независимым переменным $p$,$T$, $n_i$, $n_l$, $\lambda_j$, $\lambda_e$, $\lambda_u$, $\lambda_p$ и приравняв их нулю, получим систему уравнений, описывающую связи, существующие в равновесии между параметрами состояния и составом рассматриваемой многокомпонентной системы. Параметры состояния $U$ и $v$ при этом считаются зависимыми, поскольку их постоянство предопределено условиями равновесия системы.

Осуществим в процессе решения замену переменных $n_i = \exp x_i$ и $n_l = \exp x_l$, чтобы естественным образом удовлетворить условию не отрицательности концентраций компонентов фаз.

$$\begin{aligned}\frac{\partial\Lambda}{\partial x_i} &= \left(S_i^0 - R_0 x_i - R_0 \ln\frac{R_0 T}{v}\right)\cdot\exp x_i - R_0 \exp x_i + \sum_{j=1}^{m} a_{ji}\lambda_j \exp x_i + \\ &+a_{ei}\lambda_e \exp x_i + U_i\lambda_u \exp x_i - R_0 T\lambda_p \exp x_i = 0, \left(i = 1,2,...k\right)\end{aligned} \tag{1.33}$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial x_l} = S_l^0 \cdot \exp x_l + \sum_{j=1}^{m} a_{ji}\lambda_j \exp x_l + U_l \lambda_u \exp x_l = 0, \left(l = 1,2,...L\right) \quad (1.34)$$

Из уравнений $\frac{\partial \Lambda}{\partial p} = 0$ и $\frac{\partial \Lambda}{\partial T} = 0$ следует, что $\lambda_p = 0$ и $\lambda_u = -(1/T)$.

Тогда

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial x_i} = S_i^0 - R_0 x_i - R_0 \ln \frac{R_0 T}{v} - R_0 - \frac{U_i}{T} + \sum_{j=1}^{m} a_{ji}\lambda_j + a_{ei}\lambda_e = 0, \left(i = 1,2,...k\right) \quad (1.35)$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial x_l} = \left( (S_l^0 - \frac{U_l}{T}) + \sum_{j=1}^{m} a_{jl}\lambda_j \right) \cdot \exp x_l = 0, \left(l = 1,2,...L\right) \quad (1.36)$$

Окончательно

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial x_i} = G_i - R_0 \ln \frac{R_0 T}{v} - R_0 x_i + \sum_{j=1}^{m} a_{ji}\lambda_j + a_{ei}\lambda_e = 0, \left(i = 1,2,...k\right) \quad (1.37)$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial x_l} = \left( G_l + \sum_{j=1}^{m} a_{jl}\lambda_j \right) \cdot \exp x_l = 0, \left(l = 1,2,...L\right) \quad (1.38)$$

где $G_i = S_i^0 - \frac{U_i + R_0 T}{T} = S_i^0 - \frac{I_i}{T}; G_l = S_l^0 - \frac{U_l}{T} -$ приведенная энергия Гиббса вещества в газообразном ($i$) и конденсированном ($l$) состоянии; $I_i$ – полная энтальпия вещества в газообразном состоянии.

Дифференцирование функции Лагранжа по $\lambda_j$, $\lambda_e, \lambda_u$ и $\lambda_p$ приводит к уравнениям

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_j} = \sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} \exp x_i - b_j = 0, \left(j = 1,2,...m\right) \quad (1.39)$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_e} = \sum_{i=1}^{k} a_{ei} \exp x_i = 0 \quad (1.40)$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_p} = R_0 T \sum_{i=1}^{k} \exp x_i - pv = 0 \quad (1.41)$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_u} = \sum_{i=1}^{k+L} U_i \exp x_i - U = 0 \quad (1.42)$$

Количество уравнений в системе (1.37)–(1.42) равно $k+L+m+3$, а число переменных ($p$, $v$, $T$, $U$, $n_i$, $n_l$, $\lambda_j$, $\lambda_e$ ) на два больше. Этот обстоятельство означает, что два параметра состояния должны быть заданы, чтобы однозначно определить состояние равновесия в соответствии с фундаментальными положениями термодинамики. Этими параметрами могут быть любые величины из числа тех, что известны по условиям постановки общей проблемы моделирования. Выбор задаваемых характеристик обусловлен только удобством описания условий равновесия системы с окружающей средой. Равновесие может задаваться не только значениями традиционных пар параметров ($p$ и $T$) или ($v$ и $T$), но и другими комбинациями.

Например, при определении параметров горения топливных смесей в заданном объеме может быть удобным задание состояния равновесия с помощью величин $U$ и $v$. Расчет характеристик адиабатического истечения продуктов сгорания из сопла удобно моделировать, задавая $S$ и $p$ и т.д. Такие рассуждения полностью согласуются с теоремой Дюгема, которая гласит: «равновесное состояние закрытой системы, исходные массы которой известны, полностью определяется двумя независимыми переменными независимо от числа фаз в системе, числа компонентов и числа химических реакций» [60].

Что касается числа фаз, образующихся в равновесии, то форма записи уравнений вида (1.19) предусматривает их определение в ходе расчета. Действительно, равенство $G_l + \sum_{j=1}^{m} a_{jl}\lambda_j = 0$ представляет собой условие существования конденсированной фазы, а $\exp x_l = 0$ – ее отсутствие. При проведении расчетов каждое из уравнений этого вида целесообразно представить в виде двух неравенств:

$$\begin{cases} G_l + \sum_{j=1}^{m} a_{jl}\lambda_j \geq 0 \\ \exp x_l \geq 0 \end{cases} \tag{1.43}$$

или в виде одного уравнения, с высокой точностью воспроизводящего условия существования, но не имеющего особенностей

$$\exp x_l - \exp\left[ A \cdot \left( S_l^0 - \frac{U_l}{T} + \sum_{j=1}^{m} a_{jl}\lambda_j \right) \right] = 0, \tag{1.44}$$

где $A$ – константа, значение которой может быть порядка $10^3$.

Нахождение решения системы уравнений (1.37), (1.39)–(1.41), (1.44) производится с помощью алгоритма [65], состоящего из следующих шагов:

а) вместо удельного объема $v$ вводится новая переменная $y = \ln\frac{R_0 T}{v}$;

б) к системе уравнений добавляются два дополнительных уравнения, с помощью которых порядок системы становится равным числу неизвестных. Этими уравнениями могут быть любые два из нижеперечисленных:

$$p = p'; \tag{1.45}$$

$$T = T'; \tag{1.46}$$

$$\left(-\frac{1}{T^0}\right)\cdot T + y = \ln\left(\frac{R_0 T^0}{v'}\right) - 1; \tag{1.47}$$

$$U' = \sum_{i=1}^{k+L} U_i \exp x_i; \tag{1.48}$$

$$I' = \sum_{i=1}^{k}\left(U_i + R_0 T\right)\exp x_i + \sum_{l=1}^{L} U_l \exp x_l; \tag{1.49}$$

$$S' = \sum_{i=1}^{k}\left(S_i^0 - R_0 \ln\frac{R_0 T n_i}{v}\right)\exp x_i + \sum_{i=1}^{L} S_l^0 \cdot \exp x_l. \tag{1.50}$$

где $p'$, $T'$, $v'$, $U'$, $I'$, $S'$ – задаваемые параметры состояния, определяющие условия равновесия.

в) задаются начальные приближения для $p$, $T$, $y$, $x_i$, и $x_l$

г) уравнения типа (1.37) преобразуются к виду

$$x_i = \frac{I_i}{R_0 T_0^2} T - y + \sum_{j=1}^{m}\frac{a_{ji}}{R_0}\lambda_j + \frac{a_{ei}}{R_0}\lambda_e + \left(\frac{S_i^0}{R_0} - \frac{2I_i}{R_0 T_0}\right), \left(i = 1,2,...k\right) \tag{1.51}$$

уравнения типа (1.25) преобразуются к виду:

$$x_l = \frac{AI_l}{T_0^2} T + \sum_{j=1}^{m} A a_{jl}\lambda_j + \left(AS_l^0 - \frac{2AI_l}{T_0}\right), \left(l = 1,2,...L\right) \tag{1.52}$$

д) разложение функции exp $x_i$ в ряд Тейлора в окрестности $x_i = x_i^0$: $\exp x_i \cong \exp x_i^0 + \left(x_i - x_i^0\right)\exp x_i^0$, применяется для преобразования уравнений типа (1.51) к виду

$$\exp x_i \cong \frac{I_i}{R_0 T_0^2}\exp x_i^0 \cdot T - \exp x_i^0 \cdot y + \sum_{j=1}^{m}\left(\frac{a_{ji}}{R_0}\exp x_i^0\right)\lambda_j + \\ + \left(\frac{a_{ei}}{R_0}\exp x_i^0\right)\lambda_e + \left(1 + \frac{S_i^0}{R_0} - \frac{2I_i}{R_0 T_0} - x_i^0\right)\exp x_i^0 \tag{1.53}$$

Кроме того, для последующих подстановок используется выражение

$$\exp x_l \cong \exp x_l^0 + \left(x_l - x_l^0\right)\exp x_l^0 \tag{1.54}$$

е) те из уравнений (1.48)–(1.50), которые выбираются из условий моделирования для задания условий равновесия, подвергаются подстановке в них выражений (53) и (54) с последующей линеаризацией

$$\left(\sum_{i=1}^{k+L} C_{pi}\exp x_i^0\right)\cdot T + \sum_{i=1}^{k} I_i \exp x_i + \sum_{l=1}^{L}\left(I_i \exp x_l^0\right)x_l = \\ = I' + \sum_{i=1}^{k+L} C_{pi} T^0 \exp x_i^0 + \sum_{l=1}^{L}\left[I_l \cdot \left(x_l^0 - 1\right)\right]\exp x_l^0 \tag{1.55}$$

$$\left(\sum_{i=1}^{k+L} C_{pi}\exp x_i^0\right)\cdot T + \sum_{i=1}^{k} U_i \exp x_i + \sum_{l=1}^{L}\left(U_l \exp x_l^0\right)x_l = \\ = U' + \sum_{i=1}^{k+L} C_{pi} T^0 \exp x_i^0 + \sum_{l=1}^{L}\left[U_l \cdot \left(x_l^0 - 1\right)\right]\exp x_l^0 \tag{1.56}$$

ж) выполняется подстановка выражений (1.53) и (1.54) для $\exp x_i$ и $\exp x_l$ в уравнения (1.39), (1.40) и (1.41) и их линеаризация.

$$\sum_{i=1}^{k} a_{ji}\exp x_i + \sum_{l=1}^{L}\left(a_{jl}\exp x_l^0\right)x_l = b_j + \sum_{l=1}^{L} a_{jl}\left(a_{jl-1}\right)\exp x_l^0, \left(j = 1,2,...m\right) \tag{1.57}$$

$$\sum_{i=1}^{k} a_{ji}\exp x_i = 0, \tag{1.58}$$

$$\left[-\exp\left(-y^0\right)\right]p + \left[p^0 \exp\left(-y^0\right)\right]y + \sum_{i=1}^{k}\exp x_i = p^0 y^0 \exp\left(-y^0\right) \tag{1.59}$$

В результате, уравнения (1.52), (1.57)–(1.59) вместе с условиями равновесия образуют замкнутую систему линейных уравнений порядка *(m+L+4).* Ее решением являются значения $\lambda_j$, $x_l$, $\lambda_e$, $p$, $T$ и $y$ при выбранном начальном приближении $x_i^0$, $x_l^0$, $p^0$, $T^0$ и $y^0$.

з) на следующем шаге определяются значения из явных выражений (1.51) и вместе с найденными величинами $x_l$, $p$, $T$ и $y$ используются в качестве начального приближения на следующем шаге вычислений (итерационные значения корректируются во избежание возможных выбросов за допустимые пределы [65]).

и) вычисления по пунктам ж) и з) повторяются до тех пор, пока значения $x_i$ и $x_i^0, x_l$ и $x_l^0$, а также $T$ и $T^0$, $p$ и $p^0$, $y$ и $y^0$ не станут отличаться на допустимую малую величину.

к) искомые концентрации компонентов газовой фазы и мольное содержание в системе конденсированных фаз вычисляются из соотношений $n_i = \ln x_i, n_l = \ln x_l$.

*Определение равновесных свойств многокомпонентных систем.*

Как видно из рассмотрения предыдущего раздела, значения температуры, давления и удельного объема вычисляются одновременно с концентрациями фаз и компонентов газовой фазы. Остальные свойства могут рассматриваться в качестве связанных, и ниже для них приводятся расчетные зависимости.

Энтропия *S*, Дж/(кг.К)**.** Энтропия системы является аддитивной функцией и складывается из энтропии газовой фазы и энтропии всех конденсированных фаз.

$$S = \sum_{i=1}^{k} S_i^{(p_i)} \cdot n_i + \sum_{l=1}^{L} S_l \cdot n_l = \sum_{i=1}^{k} \left( S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T n_i}{v} \right) \cdot n_i + \sum_{l=1}^{L} S_l^0 \cdot n_l \qquad (1.60)$$

$k$ – число компонентов газовой фазы;

$L$ – число конденсированных фаз;

$n_i$, $n_l$ – мольное содержание веществ, моль/кг;

$S_i^0$, $S_l^0$ – энтропия веществ в стандартном состоянии, Дж/(моль.К);

$T$ – температура, К;

$v$ – удельный объем, м$^3$/кг;

При принятых допущениях энтропия вещества в конденсированном состоянии не зависит от давления, поэтому $S_l = S_l^0$.

Полная энтальпия *I*, Дж/кг**.** Энтальпия всей системы также является суммой энтальпий составляющих ее фаз.

$$I = \sum_{i=1}^{k+L} I_i \cdot n_i \qquad (1.61)$$

Энтальпия индивидуальных веществ отсчитывается от температуры 298.15К, принятой в качестве стандартной, и включает в себя энтальпию образования веществ, как меру их химической энергии

$$I_i = H_i + \Delta_f H_i^0(298.15) = \int_{298.15}^{T} C_{pi} dT + \Delta_f H_i^0\left(298.15\right), \qquad (1.62)$$

$C_{pi}$ – удельная теплоемкость индивидуального вещества при постоянном давлении, Дж/(моль.К).

Полная внутренняя энергия $U$, Дж/кг. Полная внутренняя энергия подсчитывается так же, как полная энтальпия, но не включает в себя энергию сил давления:

$$U = \sum_{i=1}^{k+L} U_i \cdot n_i = \sum_{i=1}^{k+L} \left( \int_{298.15}^{T} C_{vi} dT + \Delta_f H_i^0\left(298.15\right) \right) \cdot n_i, \qquad (1.63)$$

$C_{vi} = \left( C_{pi} - R_0 \right)$ – удельная теплоемкость газообразных веществ при постоянном объеме, Дж/(моль.К); для веществ в конденсированном состоянии $C_{vl} = C_{pl}$.

Число молей $M$, моль/кг. Общее число молей в многокомпонентной, многофазной системе равно сумме молей всех компонентов во всех фазах.

$$M = \sum_{i=1}^{k} n_i + \sum_{l=1}^{L} n_l \qquad (1.64)$$

Удельная теплоемкость (замороженная) $C_p$, Дж/(моль.К). В приближении идеального газа и однокомпонентных несмешивающихся конденсированных фаз удельная теплоемкость при постоянном давлении равна:

$$C_p = \sum_{i=1}^{k} C_{pi} \cdot n_i + \sum_{l=1}^{L} C_{pl} \cdot n_l \qquad (1.65)$$

Показатель адиабаты (отношение удельных теплоемкостей) $C_p/C_v$. Строго говоря, отношение удельных теплоемкостей $C_p/C_v$ является показателем адиабатического расширения только для идеального газа постоянного состава. Для диссоциированных газов, а тем более для гетерогенных смесей, эта величина может использоваться в смысле показателя адиабаты только условно.

$$k = \left( \sum_{i=1}^{k} C_{pi} \cdot n_i + \sum_{l=1}^{L} C_{pl} \cdot n_l \right) / \left( \sum_{i=1}^{n} C_{vi} \cdot n_i + \sum_{l=1}^{L} C_{vl} \cdot n_l \right) \qquad (1.66)$$

Удельная теплоемкость (равновесная) $C_p^{'}$, Дж/(моль.К)**.** В отличие от так называемой «замороженной» теплоемкости, равновесная теплоемкость

включает в себя удельные энергозатраты, связанные с изменением от температуры химического состава.

$$C'_p = \left.\frac{dI}{dT}\right|_{p=const} = \frac{d\left(\sum_{i=1}^{k+L} I_i \cdot n_i\right)}{dT} = \sum_{i=1}^{k+L} \frac{dI_i}{dT} \cdot n_i + \\ + \sum_{i=1}^{k+L} I_i \cdot \left.\frac{dn_i}{dT}\right|_{p=const} = \sum_{i=1}^{k+L} C_{pi} \cdot n_i + \sum_{i=1}^{k+L} I_i \cdot \&_i \quad (1.67)$$

Нетрудно видеть, что равновесная или полная удельная теплоемкость зависит, кроме всего прочего, от производных концентраций по температуре. Для нахождения этих величин требуется продифференцировать по температуре уравнения (1.37)–(1.41), связывающие между собой концентрации и параметры равновесного состояния. В результате получается следующая линейная система уравнений:

$$\&_i = \frac{n_i}{n}(2-\varphi)\cdot\& + \sum_{j=1}^{m} n_i \frac{a_{ji}}{R_0}\lambda_j + \frac{n_i a_{ei}}{R_0}\lambda_e + \frac{I_i n_i}{R_0 T^2} - \frac{n_i}{T}(\varphi - 1), (i = 1,2,...k) \quad (1.68)$$

$$\frac{I_l}{T^2} + \sum_{j=1}^{m} a_{jl}\lambda_j = 0, (l = 1,2,...L); \quad (1.69)$$

$$\sum_{i=1}^{k+L} a_{ji}\&_i = 0, (j = 1,2,...m) \quad (1.70)$$

$$\sum_{i=1}^{k} a_{ei}\&_i = 0, \quad (1.71)$$

$$\& - \sum_{i=1}^{k} \&_i = 0; \quad (1.72)$$

Здесь $\&_i = \frac{dn_i}{dT}$ – производная концентрации по температуре; & – производная от числа молей всей газовой фазы по температуре; φ − условное число, обобщающее систему уравнений на случаи постоянного давления и постоянного объема: при φ = 1 ее решением будут производные при $p = const$; при φ = 2 – производные состава при $v = const$.

Показатель адиабаты (отношение равновесных удельных теплоемкостей) $C'_p / C'_v$. Для нахождения отношения равновесных удельных теплоемкостей вначале рассчитывается полная удельная теплоемкость системы при постоянном объеме

$$C_v^{'} = \left.\frac{dU}{dT}\right|_{v=const} = \frac{d\left(\sum_{i=1}^{k+L} U_i \cdot n_i\right)}{dT} = \sum_{i=1}^{k+L} C_{vi} \cdot n_i + \sum_{i=1}^{k+L} U_i \cdot \&_i\Big|_{v=const} \qquad (1.73)$$

При этом используются значения производных концентраций, найденные для $v = const$. Затем рассчитывается собственно показатель адиабаты в равновесном (локально равновесном) состоянии

$$k' = \frac{C_p^{'}}{C_v^{'}} \qquad (1.74)$$

Изобарический коэффициент объемного расширения $\alpha_p$, $K^{-1}$. По определению $\alpha_p = \frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$. Для нахождения его значения выполняется дифференцирование уравнения состояния $pv = R_0 T \sum_{i=1}^{k} n_i$ по температуре при $p = const$ (как и ранее полагаем, что конденсированные фазы имеют пренебрежимо малый объем и, следовательно, не обладают свойством сжимаемости).

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{v}{T} + \frac{R_0 T}{p}\left(\frac{dn}{dT}\right)_p \qquad (1.75)$$

Откуда

$$\alpha_p = \frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{1}{T} + \frac{1}{n}\left(\frac{dn}{dT}\right)_p = \frac{1}{T} + \left.\frac{\&}{n}\right|_{p=const} \qquad (1.76)$$

Алгоритм вычисления производной суммарного числа молей от температуры был описан выше при определении удельной равновесной теплоемкости.

Изохорический термический коэффициент давления $\beta_v$, $K^{-1}$. Значение $\beta_v = -\frac{1}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$ как и величина изобарического коэффициента объемного расширения находится в результате дифференцирования уравнения состояния.

$$\beta_v = \frac{1}{p} + \frac{1}{n}\left(\frac{dn}{dT}\right)_v = \frac{1}{T} + \left.\frac{\&}{n}\right|_{v=const} \qquad (1.77)$$

Изотермическая сжимаемость $\gamma_T$, $Па^{-1}$. Эта величина по определению равна:

$$\gamma_T = -\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dp}\right)_T \tag{1.78}$$

Для ее нахождения используется термодинамическое соотношение [66]

$$C_p^{'} - C_v^{'} = -T \cdot \left(\frac{dp}{dv}\right)_T \left(\frac{dv}{dT}\right)_p^2 \tag{1.79}$$

Подставляя сюда выражение для $\alpha_p$, имеем:

$$\gamma_T = \frac{T \cdot \alpha_p^2 \cdot v}{\left(C_p^{'} - C_v^{'}\right)} \tag{1.80}$$

Молярная масса газовой фазы *MMg*, г/моль. Это величина обратно пропорциональна числу молей газовой фазы и относится к одному килограмму газа:

$$MMg = 1000 \cdot \left(1 - \mathrm{z}\right) / \sum_{i=1}^{k} n_i, \tag{1.81}$$

где z – массовая доля всех конденсированных фаз в системе.

Газовая постоянная *R*, кДж/(кг.К). Приведенная газовая постоянная *R* позволяет рассматривать газовую фазу системы при заданных условиях равновесия как идеальный газ с осредненными параметрами: *pv* = *RT*.

$$R = \frac{8.31436}{\left(1 - z\right)} \cdot \sum_{i=1}^{k} n_i \tag{1.82}$$

Удельная теплоемкость газовой фазы (замороженная) $C_pg$, Дж/(моль.К). Удельная теплоемкость при постоянном давлении, отнесенная к одному килограмму газа:

$$C_p g = \sum_{i=1}^{k} C_{pi} \cdot n_i \Big/ \left(1 - z\right) \tag{1.83}$$

Показатель адиабаты для газовой фазы (отношение удельных теплоемкостей) $C_pg/C_vg$ численно совпадает с показателем адиабаты для всей системы, если в равновесии конденсированные фазы не образуются

$$kg = \left( \sum_{i=1}^{k} C_{pi} \cdot n_i \right) \Bigg/ \left( \sum_{i=1}^{k} \left( C_{pi} - R_0 \right) n_i \right) \tag{1.84}$$

Удельная теплоемкость газовой фазы при постоянном давлении (равновесная) $C_p^{'}g$, Дж/(моль.К). Равновесная теплоемкость газовой фазы при постоянном давлении рассчитывается так же, как и теплоемкость всей системы

$$C_p^{'}g = \left. \frac{dI}{dT} \right|_{p=const} = \frac{d\left( \sum_{i=1}^{k} I_i \cdot n_i \right)}{dT} = \sum_{i=1}^{k} C_{pi} \cdot n_i + \sum_{i=1}^{k} I_i \cdot \&_i \Big|_{p=const} \tag{1.85}$$

но производные концентраций вычисляются заново в предположении, что газовая фаза химически не взаимодействует с веществом конденсированных фаз. Концентрации компонентов газовой фазы предварительно нормируются и приводятся к массе один килограмм.

$$\&_i = \frac{n_i}{n}\left(2-\varphi\right) \cdot \& + \sum_{j=1}^{m} n_i \frac{a_{ji}}{R_0} \lambda_j + \frac{n_i a_{ei}}{R_0} \lambda_e + \frac{I_i n_i}{R_0 T^2} - \frac{n_i}{T}\left(\varphi - 1\right), \left(i = 1,2,...k\right) \tag{1.86}$$

$$\sum_{i=1}^{k} a_{ji} \, \&_i = 0, \left( j = 1,2,...m \right); \tag{1.87}$$

$$\& - \sum_{i=1}^{k} \&_i = 0; \tag{1.88}$$

$$\sum_{i=1}^{k} a_{ei} \, \&_i = 0. \tag{1.89}$$

Показатель адиабаты для газовой фазы (отношение удельных теплоемкостей) $k'g = C_p^{'}g \,/\, C_v^{'}g$. Это значение соответствует модельному случаю, когда равновесие имеет место только для газовой фазы, а концентрации конденсированных фаз считаются замороженными. Поэтому для расчета используется отношение удельных теплоемкостей, вычисленных так, как это описано выше ($C_p^{'}g$, $\varphi = 1$ соответствует $p = const$; $\varphi = 2 -$ для $v = const$)

$$C_v'g = \left.\frac{dU}{dT}\right|_{v=const} = \sum_{i=1}^{k} C_{vi} \cdot n_i + \sum_{i=1}^{k} U_i \cdot \&_i \Big|_{v=const} \tag{1.90}$$

$$k'g = \frac{C_p'g}{C_v'g} \tag{1.91}$$

Коэффициент динамической вязкости $\mu$, Па·с. Коэффициент динамической вязкости вычисляется в предположении, что конденсированные фазы не влияют на вязкость смеси. Эта величина не рассчитывается, если система является практически безгазовой и массовая доля газовой фазы меньше $10^{-5}$. При вычислении вязкости не учитываются взаимодействия между заряженными частицами.

Коэффициент динамической вязкости многокомпонентной смеси газов, не содержащей ионизированных компонентов, с погрешностью, не превышающей 5%, вычисляется по формуле [67]

$$\mu = \sum_{i=1}^{k} \frac{\mu_i}{\sum_{j=1}^{k} \Phi_{ij} \frac{n_j}{n_i}}, \text{ где } \Phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{1/2} \left(\frac{w_j}{w_i}\right)^{1/4}\right]}{2\sqrt{2}\left(1 + \frac{w}{w_j}\right)^{1/2}} \tag{1.92}$$

где $\mu_i$ – динамическая вязкость $i$-го компонента газовой смеси; $w_i$ – молярная масса; $n_i$ – содержание $i$-го вещества в единице массы газовой смеси, моль/кг.

$$\mu_i = 0.26693 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{w_i T}}{\sigma_i^2 \Omega^{(2,2)^*}}, \text{Па} \cdot \text{с}. \tag{1.93}$$

Приведенный интеграл столкновений $\Omega^{(2,2)^*}$ для потенциала Леннард-Джонса вычисляется с помощью аппроксимирующего выражения [68]

$$\Omega^{(2,2)^*} = \frac{1.16145}{\left(T^*\right)^{0.14874}} + \frac{0.52487}{\exp\left(0.7732 \cdot T^*\right)} + \frac{2.16178}{\exp\left(2.43787 \cdot T^*\right)}, \tag{1.94}$$

где $T^* = kT / \varepsilon$.

Параметры потенциальной функции Леннард-Джонса $\sigma_i$ и $\varepsilon_i/k$ для каждого индивидуального вещества выбираются из базы данных. Коэффициент теплопроводности $Lt$, Вт/(м.К). Коэффициент динамической вязкости,

вычисляется для газовой части системы без учета влияния ионов. Расчет проводится с помощью приближенных соотношений [57,67]:

$$\lambda = \sum_{i=1}^{k} \left( \frac{\lambda_i^{'}}{\sum_{j=1}^{k} \Psi_{ij} \frac{n_j}{n_i}} + \frac{\lambda_i^{''}}{\sum_{j=1}^{k} \Phi_{ij} \frac{n_j}{n_i}} \right); \tag{1.95}$$

$$\Psi_{ij} = \Phi_{ij} \left[ 1 + 2.41 \frac{\left(w_i - w_j\right)\left(w_i - 0.142 w_j\right)}{\left(w_i - w_j\right)} \right] \tag{1.96}$$

где $\lambda_i^{'} = 0.31199 \cdot 10^5 \frac{\mu_i}{w_i}$, Вт/(м.К); $\lambda_i^{''} = \left(0.17713 \cdot C_{pi} - 0.88\right) \cdot \lambda_i^{'}$, Вт/(м.К)

Полный коэффициент теплопроводности (с учетом химических реакций) *Lt'*, Вт/(м.К). В приближении локального термодинамического равновесия к коэффициенту теплопроводности, описанному выше, следует добавить составляющую, обусловленную изменением химического состава смеси с температурой.

$$Lt' = \lambda + \lambda_R \tag{1.97}$$

Для вычисления $\lambda_R$ составляется и решается система уравнений , позволяющая вычислить приведенные диффузионные потоки $K_i = J_i / \frac{\partial T}{\partial r}$:

$$\sum_{j=1}^{k} \left( \frac{n_i}{D_{ij}} K_j - \frac{n_j}{D_{ij}} K_i \right) = \rho \left( n \frac{\partial n_i}{\partial T} - n_i \frac{\partial n}{\partial T} \right), \left(i = 1,2,...k-1\right) \tag{1.98}$$

$$\sum_{i=1}^{k} K_i = 0 \tag{1.99}$$

Коэффициенты бинарной диффузии $D_{ij}$ вычисляются для потенциала Леннард-Джонса из соотношений молекулярно-кинетической теории

$$D_{ij} = 0.2628 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{T^3 \left(\mu_i + \mu_j\right) / 2\mu_i \mu_j}}{p \sigma_{ij}^2 \Omega^{(1,1)^*}}, \text{ где} \tag{1.100}$$

$$\Omega^{(1,1)^*} = \frac{1.06036}{\left(T^*\right)^{0.1561}} + \frac{0.193}{\exp\left(0.47635 \cdot T^*\right)} + \\ + \frac{1.03587}{\exp\left(1.52996 \cdot T^*\right)} + \frac{1.76474}{\exp\left(3.89411 \cdot T^*\right)} \quad (1.101)$$

После нахождения приведенных потоков $K_i$ вычисляется реакционная составляющая коэффициента теплопроводности $\lambda_R = \sum_{i=1}^{k} K_i I_i$ .

Число Прандтля *Pr* вычисляется по «замороженным» свойствам газовой фазы:

$$\mathrm{Pr} = \frac{1000.0 \cdot \mu \cdot C_p g}{\lambda} \quad (1.102)$$

Равновесное число Прандтля *Pr'*вычисляется по равновесным свойствам газовой фазы:

$$\mathrm{Pr}' = \frac{1000.0 \cdot \mu \cdot C_p' g}{\lambda + \lambda_R} \quad (1.103)$$

Равновесная скорость звука *a*, м/с определяется для газовой части системы в предположении, что конденсированные соединения не влияют на процесс распространения слабых возмущений в рассматриваемой среде

$$a^2 = \left(\frac{dp}{d\rho}\right)_S = \frac{C_p' g}{C_v' g} R_0 T n \cdot \frac{n + T\&\big|_{v=const}}{n + T\&\big|_{p=const}} \quad (1.104)$$

Массовая доля конденсированных фаз *z* – отношение массы всех конденсированных веществ к массе системы в целом.

*Экспериментальные методы исследования плазменной газификации ТБО*

Для экспериментальных исследований используется плазменный реактор. Плазменные реакторы бывают различных форм и объемов. При этом неотъемлемой частью реактора является генератор плазмы (плазмотрон).

Генератор низкотемпературной плазмы (плазмотрон), используемый в технологическом процессе, должен отвечать следующим требованиям [69]:

–температура плазмы на выходе из генератора должна быть в диапазоне 2500–6000 К);

– плазменный факел должен быть достаточно чистым без посторонних примесей;

– параметры низкотемпературной плазмы должны обеспечивать оптимальные условия процесса и быть управляемыми;

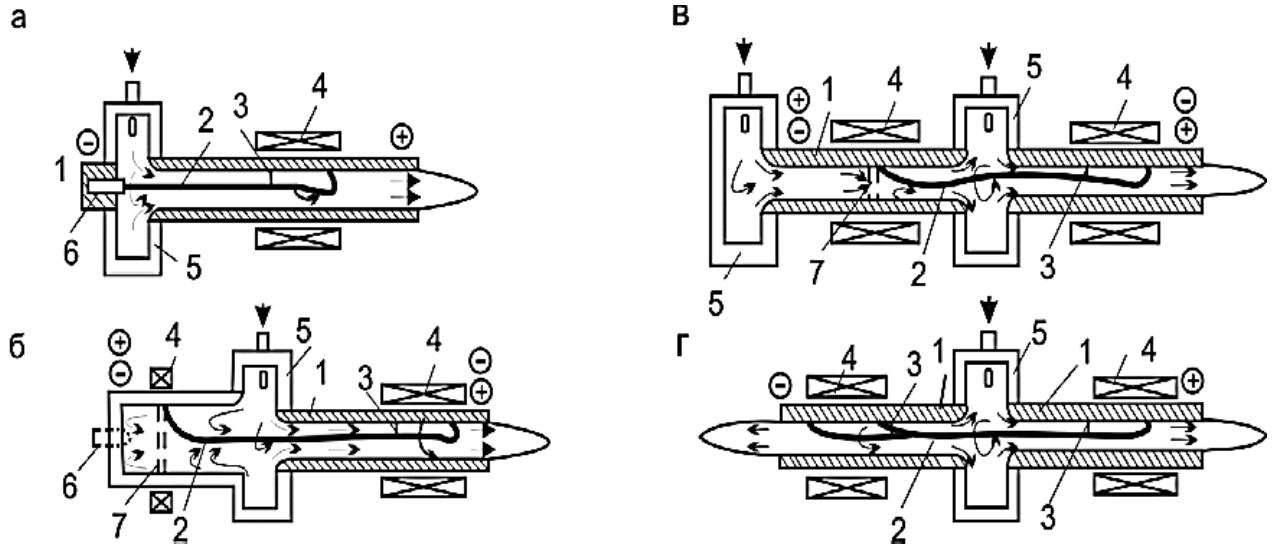
– генерация плазмы должна обеспечиваться в течение длительного промежутка времени (до сотен часов);

– коэффициент полезного действия процесса преобразования первичной энергии в энергию плазмы должен быть достаточно высок.

Для реализации промышленных плазмохимических процессов применяют в основном, электродуговые и высокочастотные плазмотроны, поскольку именно они удовлетворяют перечисленным выше требованиям. Способы получения низкотемпературной плазмы с помощью взрывающихся проволочек, посредством импульсных и искровых электрических разрядов, с помощью ударных труб или оптических квантовых генераторов, позволяют получить плазму лишь в течение короткого промежутка времени – от $10^{-5}$ до $10^{-1}$ с. При таких малых временах можно изучать физические и химические процессы, протекающие в низкотемпературной плазме, но нельзя организовать промышленные технологические процессы [70].

*Электродуговые плазмотроны*

К настоящему времени разработано большое число конструкций электродуговых нагревателей газа. Широкое применение нашли плазмотроны с вихревой стабилизацией дугового разряда [69]. Вихревой поток газа в канале плазмотронов (так называемая закрутка) создается с помощью одной или нескольких вихревых камер.




а – однокамерный; б – однокамерный с полым электродом; в – двухкамерный; г – однокамерный с двухсторонним истечением газа; 1 – электроды; 2 – столб дуги; 3 – канал шунтирующего пробоя; 4 – катушки электромагнитов; 5 – вихревая камера; 6 – термокатод; 7 – зона перемещения пятна дуги по электроду

Рисунок 1.1 – Схемы плазмотронов с дугой, стабилизированной вихревым потоком рабочего тела, и самоустанавливающейся дугой

В однокамерном плазмотроне данного типа (рисунок 1.1, а) вихревая камера расположена между стержневым электродом и выходным трубчатым металлическим электродом. Из вихревой камеры газ втекает в межэлектродный зазор, подхватывает дугу, зажженную в межэлектродном промежутке, и вытягивает ее в направлении выхода. Основная часть дуги стабилизируется на оси выходного электрода; относительно короткий участок дуги замыкает осевую часть дуги на электрод. Удлинение дуги, увеличивающее разность потенциалов между осевой частью столба дуги и электродом, приводит к пробою промежутка «дуга–стенка электрода» в некотором сечении канала и образованию нового, укороченного участка дуги. Укороченная дуга вновь растягивается газовым потоком до момента возникновения нового пробоя. Этот процесс, получивший название «шунтирование», ограничивает длину дуги и падение напряжения на ней. Дуга такого типа называется дугой с самоустанавливающейся длиной.

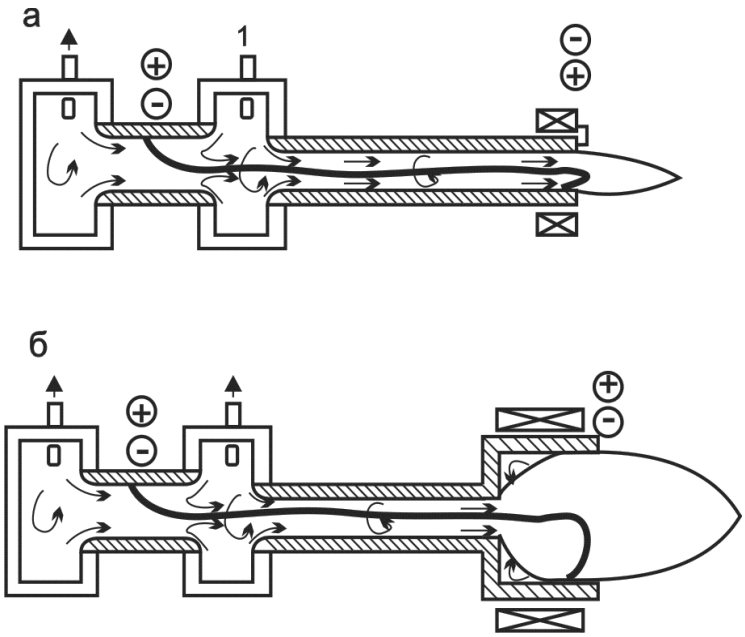
Описанные процессы вызывают рассредоточение эрозийного действия опорного пятна на большую поверхность и тем самым увеличивают ресурс работы электрода. Опорное пятно совершает сложное движение: осевое движение по электроду за счет шунтирования и вращательное движение, связанное с закруткой газа. В целом быстрое движение пятна по электроду приводит к снижению удельной эрозии. При этом торцевой стержневой электрод работает в режиме термокатода с неподвижным пятном. Катод изготавливают из таких тугоплавких материалов, как вольфрам, цирконий, гафний, графит. Плазмотроны данной схемы используют в основном в небольших плазменных горелках, предназначенных для плавки, резки металлов, нанесения жаростойких покрытий и сфероидизации порошков [69, 71].

Применение вместо торцевого электрода полого цилиндрического электрода расширяет область применения такого плазмотрона (рисунок 1.1, *б*).

Для устранения замыкания дуги на торец электрода иногда устанавливают короткую электромагнитную катушку. Магнитопроводы катушки усиливают радиальную составляющую напряженности магнитного поля по ее концам. В данном случае радиальный участок дуги располагается в средней части катушки. Именно по этой схеме работает самый мощный из известных в настоящее время плазмотронов мощностью 52 МВт, используемый для нагрева воздуха в аэродинамической трубе [71].

Для электрокрекинга метана с целью получения ацетилена используют двухкамерные плазмотроны, схема которых показана на рисунке 1.1, *в*. Мощность плазмотрона 1,5–7 МВт и он имеет две вихревые камеры: центральную (основную) и торцевую (дополнительную). Через обе камеры в одном и том же направлении подают газ. Напряжение и мощность дуги в двухкамерном плазмотроне регулируют путем изменения соотношения расходов газа через вихревые камеры. Представляет интерес плазмотрон с двухсторонним истечением газа (рисунок 1.1, *г*). Объемы газа, истекающие через отверстия катода и анода, могут меняться в широком диапазоне.

Высказывается предположение, что такой плазмотрон менее удобен, чем плазмотроны с односторонним истечением, поскольку изменения условий истечения на одном из его выходов должны сильно сказываться на режиме работы технологической схемы, использующей второй выход. Однако высокая стабильность положения дуги на оси электродов позволяет выполнять плазмотроны с изогнутыми электродами. Именно это обстоятельство приводит к созданию нагревателя, у которого обе струи истекают в единую рабочую камеру [69]. Плазмотроны с вихревой стабилизацией дуги характеризуются повышенным ресурсом электродов. Эрозия электродов может быть существенно уменьшена за счет наложения на область вращения радиальных участков дуги осевого магнитного поля, создаваемого электромагнитными катушками. Существенный недостаток плазмотронов с самоустанавливающейся длиной дуги наличие падающей вольтамперной кривой. Такой характер последней предъявляет жесткие требования к источнику питания плазмотрона [69]. Отмеченного недостатка лишены плазмотроны с фиксированной длиной дуги (рисунок 2.1).



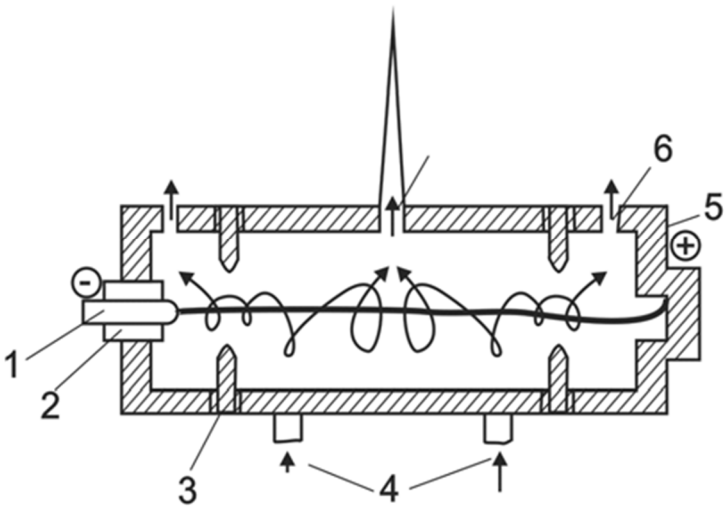

а – с секционированной межэлектродной вставкой; б – с газодинамической фиксацией

Рисунок 1.2 – Схемы плазмотронов с фиксированной длиной дуги

Наличие у таких плазмотронов восходящей вольтамперной характеристики обеспечивает устойчивое горение дуги без балластного сопротивления и позволяет получить максимально возможный электрический КПД. Для реализации этой возможности необходимо в режиме возрастающей вольт-амперной характеристики предотвратить процесс шунтирования дуги. Этого можно достичь постановкой изолирующих коротких металлических охлаждаемых секций (рисунок 1.2, *а*). Длина межэлектродной вставки должна быть больше длины самоустанавливающейся дуги при данной силе тока. Для

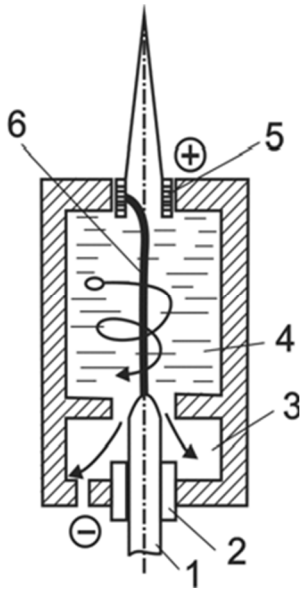
уменьшения тепловых потерь иногда используют вдув холодного газа между секциями. На рисунке 1.2, *б* показан газодинамический метод фиксации дуги (плазмотрон с уступом).

Особенность работы электродуговых плазмотронов состоит в том, что плазменная струя на выходе из плазмотрона в большей или меньшей мере загрязнена продуктами эрозии электродов: массовое содержание этих продуктов колеблется от 0,1 до 0,001 %, но для некоторых спектроскопических исследований такая плазменная струя непригодна. В плазмотроне, позволяющем получать практически чистую плазменную струю (рисунок 1.3), центральная часть столба дуги отделена от приэлектродных участков шайбами *3* с отверстиями малого диаметра.




1 – катод; 2 – изоляторы; 3 – шайба; 4 – ввод газа; 5 – анодный узел; 6 – вспомогательное сопло; 7 – основное сопло

Рисунок 1.3 – Схема плазмотрона с незагрязненной плазмой




1 – катод; 2 – изолятор; 3 – сливная камера; 4 – жидкость; 5 – анод; 6 – столб дуги

Рисунок 1.4 – Схема плазмотрона со стабилизацией дуги жидкостным вихрем

Значительная доля нагретого газа выходит через основное сопло, остальная часть перемещается через шайбовые отверстия и выходит через симметричные сопла. При применении данной схемы перемещения газа исключается попадание продуктов эрозии в исследуемую струю. Тангенциальный ввод газа в центральную камеру обеспечивает стабилизацию дуги по оси камеры [69, 71].

Сегодня предложены новые технологические решения физико-химических процессов в низкотемпературной плазме с применением жидкости. На рисунке 1.4 описывается процесс взаимодействия плазмогенератора с жидкостной вихревой стабилизацией. Тангенциальный ввод жидкости и слив ее вблизи оси

создают условия для образования устойчивой вихревой воронки в жидкости. Именно в этой воронке в парах жидкости и горит дуга [69].

Электродуговые плазмотроны позволяют получить следующие диапазоны параметров плазменных струй:

– скорость нагретого газа на выходе из дуговых плазмотронов от 10 м/сдо нескольких километров в 1 с (в зависимости от расхода плазмообразующего газа, диаметра сопла плазмотрона, мощности в дуге);

– максимальная температура на оси струи – от $10^4$ до $5 \cdot 10^4$К; среднемассовая температура нагретого газа ~$10^4$ К при работе на одноатомных газах и $(4–5) \cdot 10^3$К при работе на двухатомных газах (азот, водород).

*Высокочастотные плазмотроны*

Для получения чистых и сверхчистых веществ и материалов применяют так называемые безэлектродные плазмотроны, к которым относятся высокочастотные ВЧ-плазмотроны и сверхвысокочастотные СВЧ-плазмотроны [69]. Условно к первым относят разряды, которые горят на частотах от нескольких сотен килогерц до десятков мегагерц, а ко вторым – зажигаемые на больших частотах – вплоть до миллиметрового диапазона волн (сотни гигагерц). Особенность работы безэлектродных генераторов низкотемпературной плазмы заключается в том, что плазмообразующий газ во время работы плазмотрона не соприкасается с электродами, а поэтому природа газа не имеет существенного значения. В настоящее время получили распространение плазмотроны:

– высокочастотные индукционные (ВЧИ), в которых используется высокочастотный безэлектродный разряд Н-типа;

– высокочастотные емкостные (ВЧЕ), в которых возбуждается высокочастотный разряд Е-типа с внешними электродами;

– высокочастотные факельные (ВЧФ), использующие высокочастотный моноэлектродный разряд;

– сверхвысокочастотные (СВЧ), в которых разряд возбуждается в полых волноводах.

При разработке ВЧ-плазмотрона должны быть решены следующие задачи [69, 71]:

– ввод электромагнитной энергии в разряд с максимальным КПД;

– вывод нагретого газа из ВЧ-плазмотрона с минимальными потерями мощности при обеспечении требуемой надежности конструкции;

– соблюдение инструкций радиоинспекции, техники безопасности, промышленной санитарии.

# 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПЛАЗМЕННОЙ ГАЗИФИКАЦИИ ТБО

## 2.1 Описание универсальной программы термодинамических расчетов TERRA [41]

После установки на компьютере программного комплекса моделирования химических и фазовых равновесий TERRA в главном меню операционной системы WINDOWS Пуск/Программы может быть найдена новая группа TERRA. В этой группе находятся ярлыки (пиктограммы), связанные с программами TERRA и INFO. Для запуска программы TERRA достаточно подвести указатель мыши к ее ярлыку и нажать левую клавишу.

Упростить доступ к программе можно путем размещения ее ярлыка непосредственно на Рабочем столе или в любой удобной для пользователя папке.

В результате вызова программы на экране компьютера появится Основное Окно программы (рисунок 2.1). Если «провести» указателем мыши по изображению окна или нажать в области окна левую клавишу мыши, то заставка сменится на активное изображение совокупности рабочих элементов программы, как это показано на рисунке 2.2. Можно видеть, что вся область основного окна разбита на три информационных подобласти (панели) и содержит группу управляющих элементов (кнопок). Панель «Исходный состав системы» предназначена для ввода и отображения информации о веществах, определяющих перечень и содержание в системе химических элементов, то есть исходный химический состав.

Панель «Параметры равновесия» служит для выбора тех двух параметров состояния, которые определяют равновесие. Здесь же могут задаваться численные значения параметров и диапазон их изменения.

Панель «Особые условия» содержит управляющие элементы, позволяющие изменять набор индивидуальных веществ, учитываемых при проведении расчетов, и формировать специальные требования к условиям моделирования. Управляющие кнопки основного окна выполняют функции, приведенные в таблице 2.1.

Программа TERRA предназначена для моделирования предельно равновесных состояний сложных систем. Используемый метод расчета не позволяет находить «траекторию» перехода к равновесному состоянию. Поэтому в качестве исходных данных, определяющих химический состав системы, достаточно задавать только массовое содержание химических элементов.

Например, рассчитывая параметры равновесия, достигаемого в результате гипотетической реакции $CO+H_2O$, состав системы можно определить как:

1 моль C+ 2 моля O+ 2 моля H или 12.011 г C+ 32 г O+ 2.016 г H.

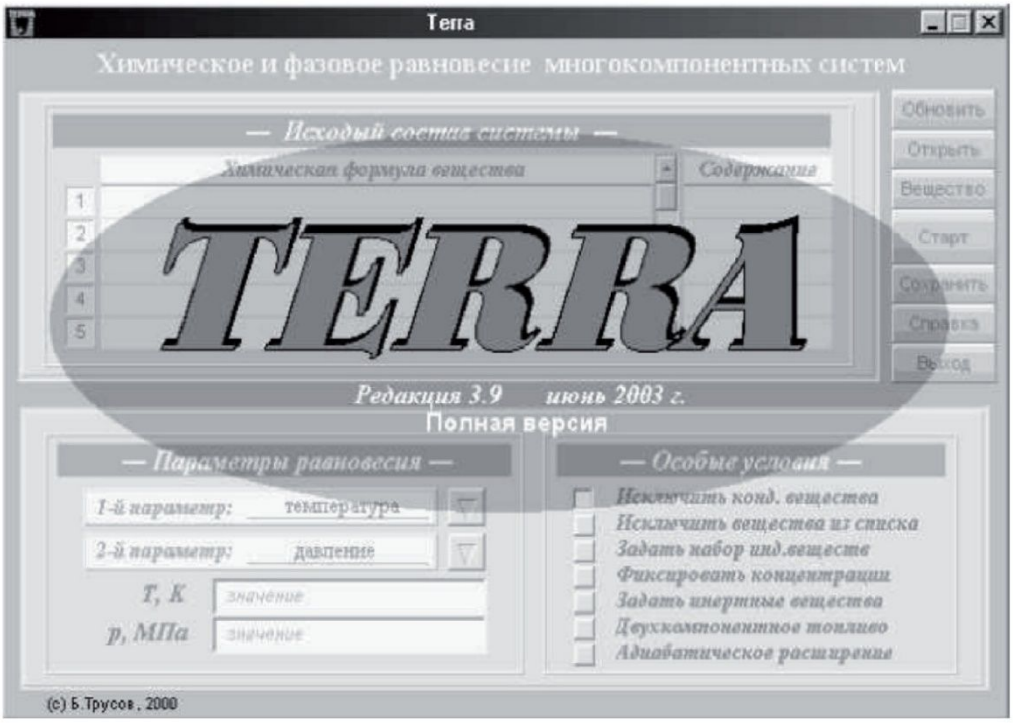



Рисунок 2.1 – Основное окно интерфейса программы TERRA

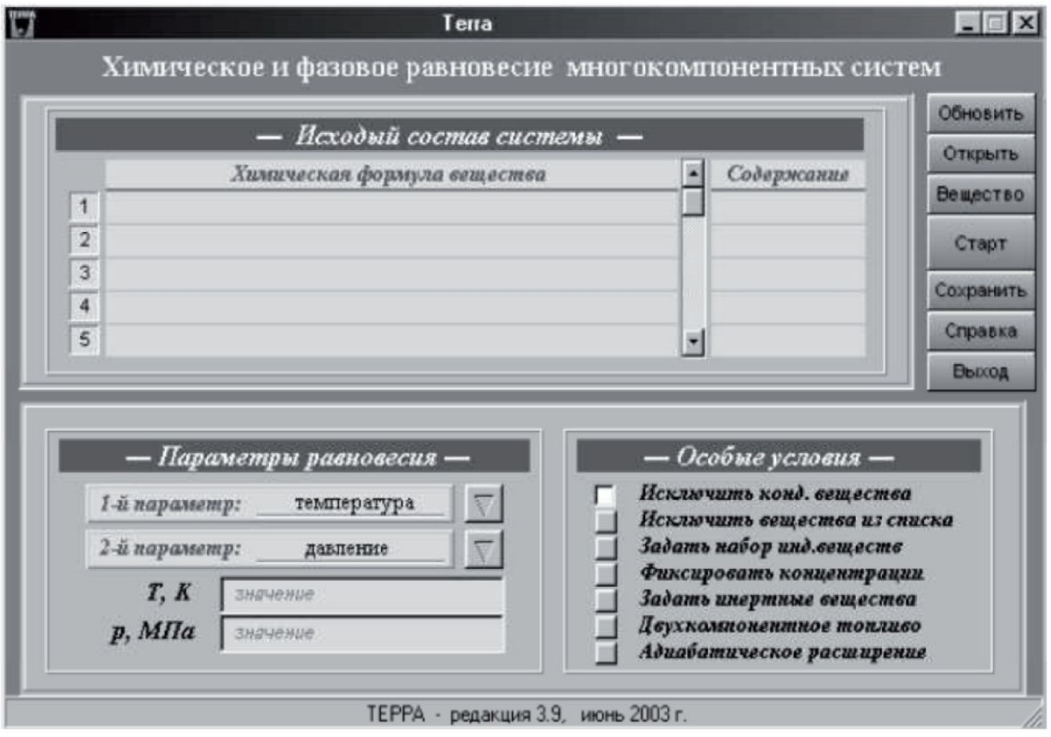



Рисунок 2.2 – Основное (Рабочее) Окно интерфейса программы TERRA

Таблица 2.1 – Функции, выполняемые управляющими кнопками основного окна

| | |
|---|---|
| Обновить | очистка всех полей, предназначенных для ввода информации; |
| Открыть | открытие файла с исходными данными ранее подготовленного варианта расчета |
| Вещество | организация доступа к пользовательской базе данных простых веществ, которая позволяет упростить задание исходного состава системы |
| Старт | инициирование вычислительного процесса |
| Сохранить | сохранение подготовленного варианта исходных данных в файле |
| Справка | вызов справочной информации (в настоящий момент эта функция не реализована) |
| Выход | завершение работы программы TERRA |

На панели «Исходный состав системы» в этом случае каждый химический элемент указывается слева в отдельной строке, а его массовое содержание – в правой части панели на том же уровне. В программе предполагается, что задается именно массовое содержание. После ввода этой информации панель исходного состава системы приобретает вид, показанный на рисунке 2.3.

Нормировка массового содержания химических элементов и приведение его к 1 кг или 100% или к единице не требуется. Это будет выполнено программно в ходе расчета.

Нетрудно видеть, что в данном случае от пользователя программы потребовался предварительный пересчет мольного содержания химических элементов, содержащихся в CO и $H_2O$ в массовое содержание. Эта процедура в случае сложных многоэлементных систем может потребовать большого объема подготовительных расчетов. В то же время, эти вычисления легко формализуются. Поэтому в программе TERRA предусмотрена возможность задания в каждой строке панели «Исходный состав системы» не только отдельных химических элементов, н о и соединений, образованных ими. В дальнейшем эти соединения в общем случае будут называться простыми веществами, из которых изначально состоит исследуемая система. Тот же вариант исходного состава может быть описан так, как это показано на рисунках 2.3 и 2.4.

Формулы простых веществ записываются с использованием символов химических элементов, принятых в периодической системе Д.И. Менделеева, с учетом строчных и прописных букв Стехиометрические коэффициенты записываются в строку, чтобы облегчить процедуру набора исходных данных. Стехиометрические коэффициенты, равные единице, могут опускаться. Коэффициенты умножения, типа $Al(OH)_2$, при записи формул простых веществ н е допускаются. Вместо этого в данном случае следует записать $AlO_2H_2$.

Разрешено использование дробных стехиометрических коэффициентов. Никакие признаки фазового или ионного состояния не допускаются, так как возможность задания простых веществ предусмотрена всего лишь для облегчения задания содержания химических элементов.

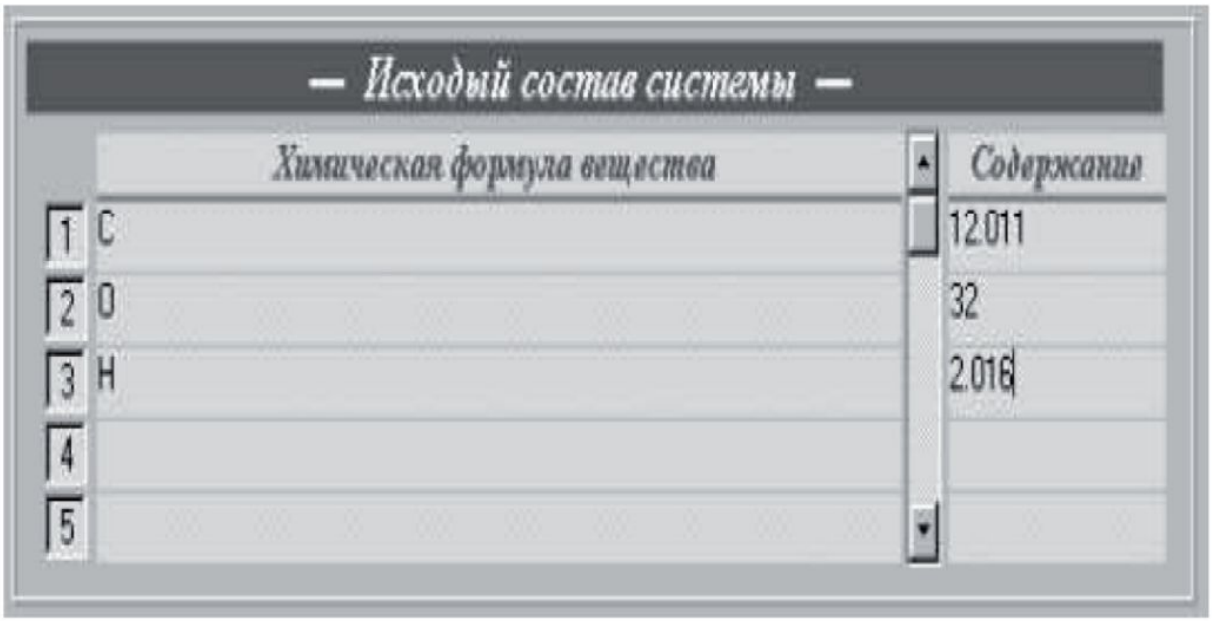



Рисунок 2.3 – Панель «Исходный состав системы»

Как известно, равновесное состояние любой закрытой и изолированной термодинамической системы однозначно определяется значениями двух параметров состояния. В ходе решения многих практических задач было найдено, что в качестве таких характеристик достаточно рассматривать любые две из следующих шести термодинамических величин.

− давление, МПа
− температура, К
− удельный объем, $м^3$/кг
− энтропия, кДж/(кг К)
− полная энтальпия, кДж/кг
− полная внутренняя энергия, кДж/кг

Поименный выбор определяющих термодинамических параметров выполняется путем последовательного нажатия кнопок со стилизованной стрелкой – треугольником на панели «Параметры равновесия» (рисунок 2.5). При этом шаг за шагом происходит перебор названий параметра. Для выбранных параметров в полях ввода должны быть назначены соответствующие значения с соблюдением указанных размерностей.

В качестве численных значений параметров могут быть заданы одиночные величины, тогда расчет состава и свойств системы будет выполнен в одной «точке». Возможно также задание списка значений или диапазона изменения параметра. В этом случае значения элементов списка должны разделяться запятыми. При задании диапазона изменения значений параметра

между минимальным и максимальным пределом изменения параметра должен быть указан дефис или косая черта (например, 1000–3000 или 1000/3000). Сами значения могут заключаться в скобки, что просто необходимо, если назначаемая величина отрицательна (например, (–320)–(–120)).

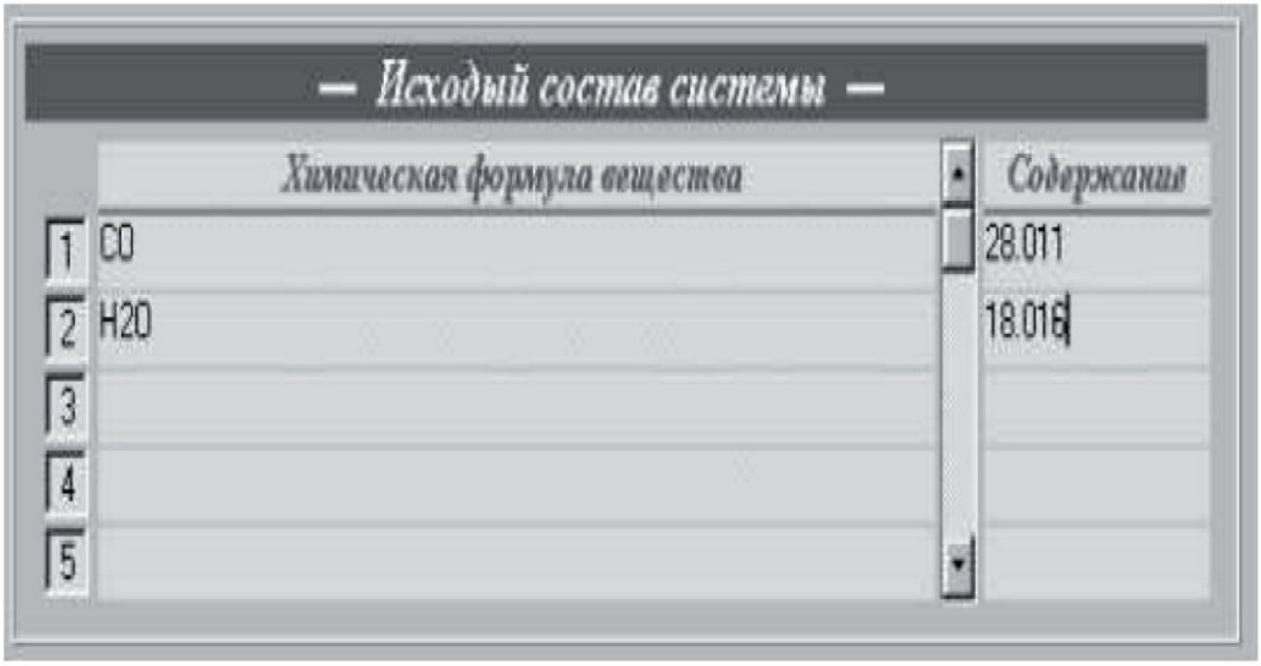



Рисунок 2.4 – Панель «Исходный состав системы»: пример заполнения формулы вещества

Если шаг изменения параметра явно не задан, тогда он автоматически выбирается так, чтобы все промежуточные величины имели округленные значения, а количество расчетных значений параметра не превышало ста. При выборе в качестве параметра температуры, минимально возможный шаг составляет один градус.

Существует возможность принудительно назначить шаг изменения параметра. Для этого в строке редактирования помимо минимального и максимального значения параметра нужно задать третье число – шаг. Оно должно отделяться от предшествующей информации знаком минус (дефис) или косой чертой. Например, 10–50–2 (или 10–50/2); такая запись предполагает, что расчет будет проводиться при значениях параметра 10, 12, 14,…50. При назначении очень «мелкого» шага цепочка значений параметра будет ограничена ста величинами, начиная от минимальной.

Диапазон изменения может быть назначен и для первого, и для второго параметра и для обоих одновременно. В последнем случае интервал изменения второго параметра (независимо от того, задан или не задан шаг) автоматически будет разбит на четыре равномерных отрезка (пять точек), что делается для удобства последующего представления результатов.

После завершения подготовки исходных данных и, если нужно, запоминания этого варианта может быть осуществлен запуск программы на

выполнение. Для этого достаточно нажать кнопку «Старт» (рисунок 2.2). Процесс выполнения вычислений отображается на форме Основного Окна путем заполнения светлого прямоугольника в правом нижнем углу стилизованными темными блоками (рисунок 2.6).

В процессе вычислений в любое время их можно остановить нажатием кнопки «Прервать», чтобы Основное Окно вернулось в прежний вид с исходными данными.

После завершения вычислений во всех расчетных точках панель с индикатором меняет заголовок «Выполняется расчет» на «Вычисления завершены». Одновременно в этой панели появляются две кнопки «Изменить данные» и «Результаты».

Первая из них позволяет вернуться на шаг назад и продолжить редактирование исходных данных либо перейти к формированию нового задания на расчет.

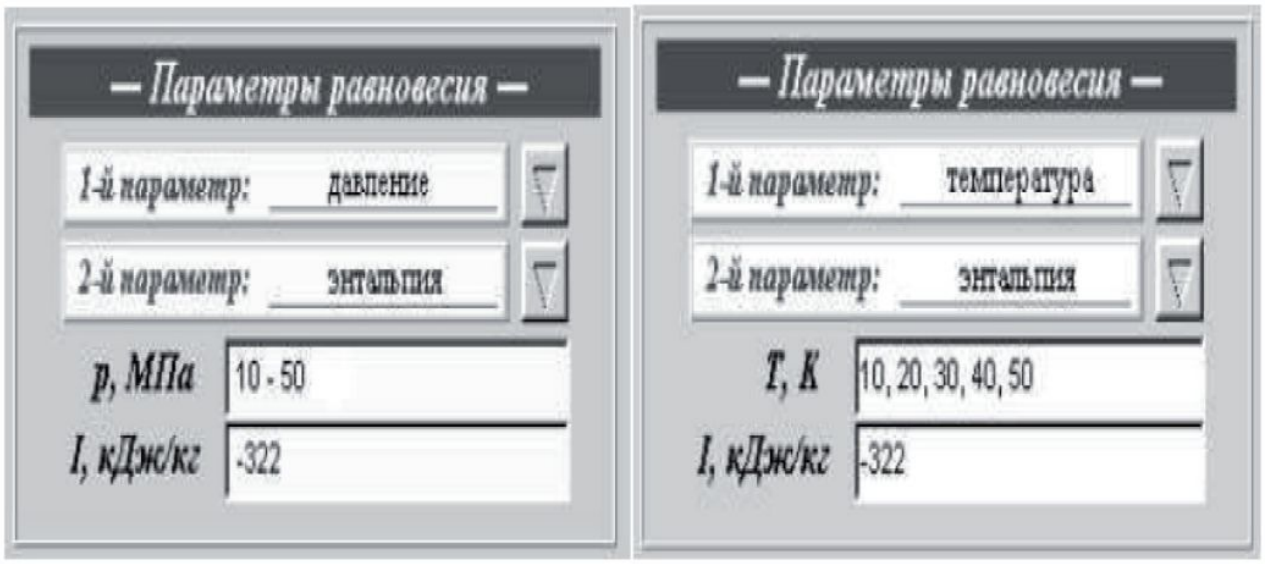



Рисунок 2.5 – Панели «Параметры равновесия»

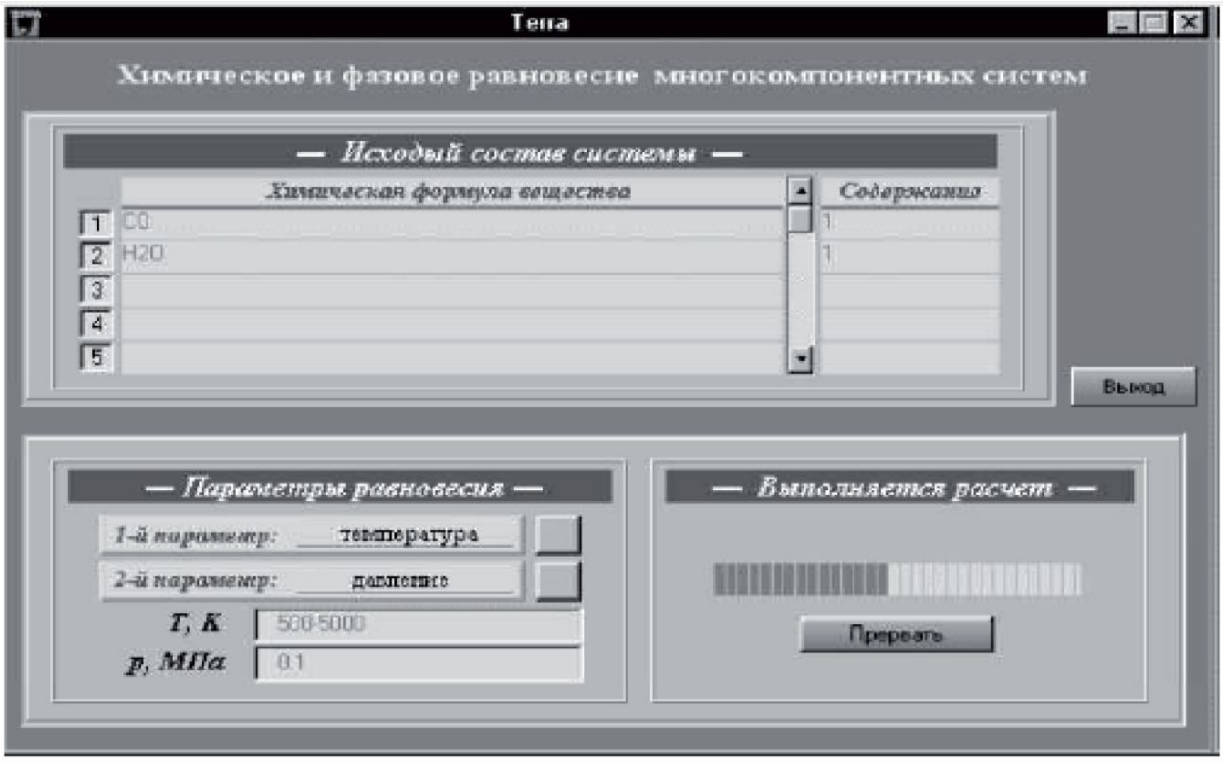



Рисунок 2.6 – Основное Окно программы TERRA в момент выполнения расчета

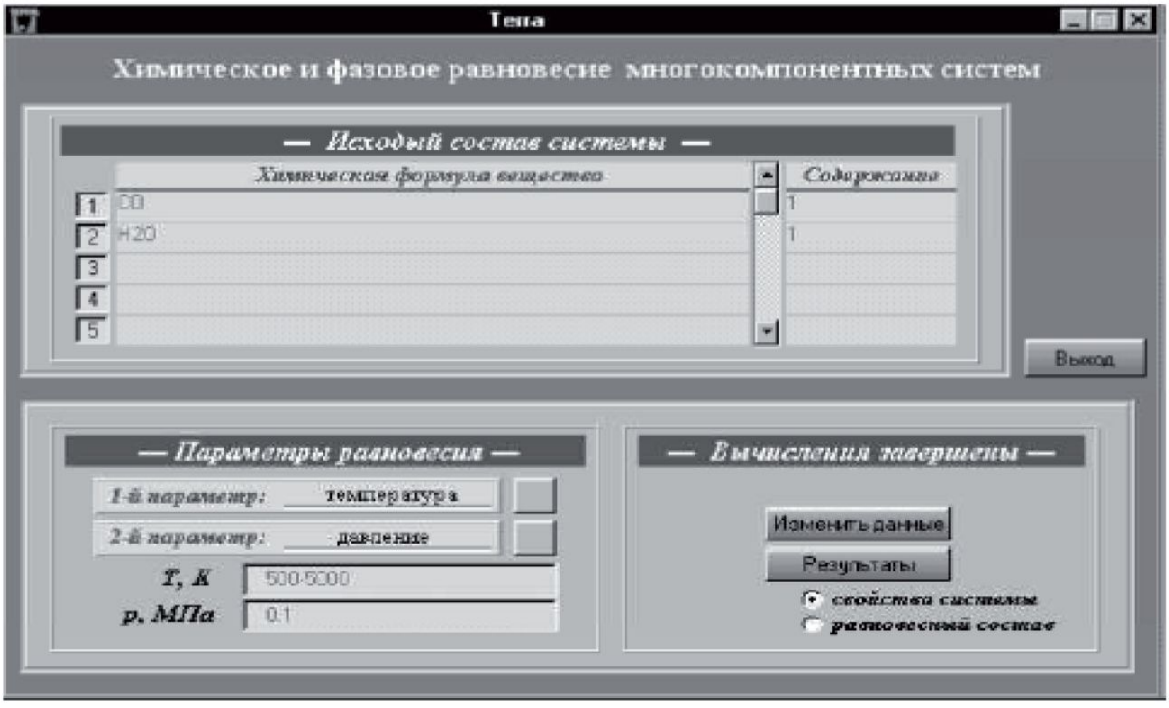



Рисунок 2.7 – Основное Окно программы TERRA при завершении расчета

Нажатие клавиши «Результаты» дает возможность увидеть рассчитанные параметры равновесного состояния и концентрации компонентов фаз. Из-за большого объема полученных данных не удается отобразить все результирующие сведения в одной выходной форме. Поэтому пользователю тут же предлагается выбрать, что он хочет просмотреть в первую очередь: свойства системы или равновесный состав.

Распечатка результатов расчета равновесного состояния содержит таблицу теплофизических и термодинамических параметров рабочего тела для заданного давления и температуры, идентификатор переменных. Вывод на печать констант возможен в любой системе единиц.

Подготовка исходных данных для расчета состава и параметров равновесия включает:

– директивы к конкретному варианту расчета, которые определяют условия его проведения;

– собственно исходные данные, в которых задают элементный состав термодинамической системы и параметры, определяющие ее равновесие, например P и T.

Все остальные данные, параметры и константы, необходимые для организации итерационного процесса и вычисления термодинамических функций в равновесных условиях, определяются через взаимосвязанные величины или задаются непосредственно в программе.

Программа позволяет определить равновесный состав термодинамической системы (уголь + окислитель), состоящей из 20 химических элементов. Расчет осуществляется автоматически в пределах созданного при программе банка данных. В банке термодинамических данных записаны свойства более 3000 индивидуальных веществ, образованных 65 элементами, в интервале температур 300–6000 К. Основу банка данных составляют термохимические свойства веществ, систематизированные в основном Институтом высоких температур РАН и Национальным бюро стандартов США [72, 73].

## 2.2 Исходный состав и результаты расчетов плазменной газификации ТБО в различных средах

Характерный состав ТБО представляется следующими составляющими: бумага и картон – 36%, пищевые отходы – 21%, резина, кожа и другие горючие вещества – 16%, пластмассы – 13%, древесина – 5%, текстиль – 2%, железо и его оксиды – 3%, стекло – 2% и известняк – 2% [74]. Для термодинамического анализа плазменной газификации был использован модельный химический состав ТБО, приведенный в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Химический состав ТБО, масс.%.

| C | H | O | N | S | Cl | $H_2O$ | $Fe_2O_3$ | $SiO_2$ | $CaCO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 34.15 | 5.85 | 6.29 | 8.16 | 0.94 | 5.3 | 32.31 | 3.0 | 2.0 | 2.0 |

Расчеты проводились в диапазоне температур 300–3000 К и давлении 0.1 МПа. Рассчитаны паровая и воздушная газификация ТБО для следующих составов исходной технологической смеси, соответственно: 1) 10 кг ТБО + 4 кг воздуха; 2) 10 кг ТБО + 1 кг водяного пара.

На рисунках 2.8 и 2.9 показано изменение концентраций газообразных компонентов в зависимости от температуры воздушной и паровой газификации ТБО, соответственно. В обоих случаях с увеличением температуры концентрация синтез-газа (CO + $H_2$) увеличивается до максимального значения при Т=1600 К. При воздушной газификации ТБО максимальная концентрация синтез-газа достигает 82.4% (CO – 31.7%, $H_2$ – 50.7%), а при паровой газификации – 94.5% (CO – 33.6%, $H_2$ – 60.9%).

Концентрация окислителей ($CO_2$+$H_2O$) при этой температуре не превышает 0.15%. При дальнейшем повышении температуры концентрация синтез-газа незначительно снижается в связи с появление в газовой фазе атомарного водорода (H), концентрация которого достигает 10.3% при воздушной и 11.3% при паровой газификации ТБО (Т=3000 К). Концентрация балластирующего азота ($N_2$) остается практически постоянной в температурном интервале 1200–3000 К, составляя 15% (рисунок 2.8) и 3.4% (рисунок 2.9). Концентрация хлористого водорода (HCl) мало изменяется в рассматриваемом интервале температур, варьируясь от 1.2 до 1.6% в обоих процессах.

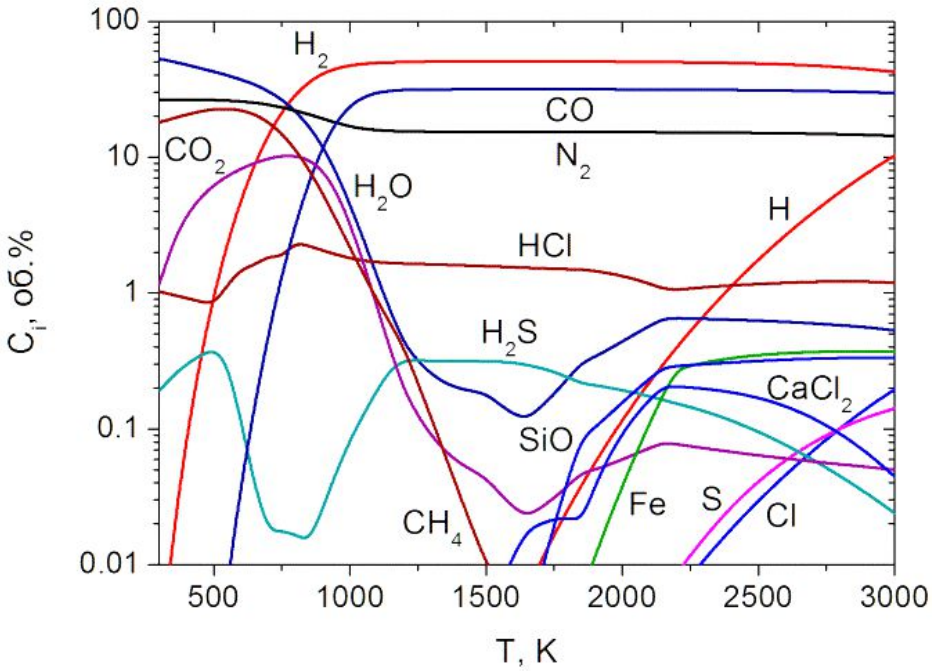



Рисунок 2.8 – Изменение концентраций компонентов газовой фазы в зависимости от температуры процесса воздушной газификации ТБО

До Т=1900 К сера представлена сероводородом ($H_2S$), который при повышении температуры диссоциирует на серу (S) и атомарный водород (H).

При температуре выше 1600 К в газовой фазе появляется хлорид кальция ($CaCl_2$), железо (Fe), моноксид кремния (SiO) и хлор (Cl) с суммарной концентрацией менее 1%. Из сравнения рисунков 2.8 и 2.9 следует, что при паровой газификации концентрация синтез-газа выше на 12.1%, а концентрация балластирующего азота меньше на 11.6%.

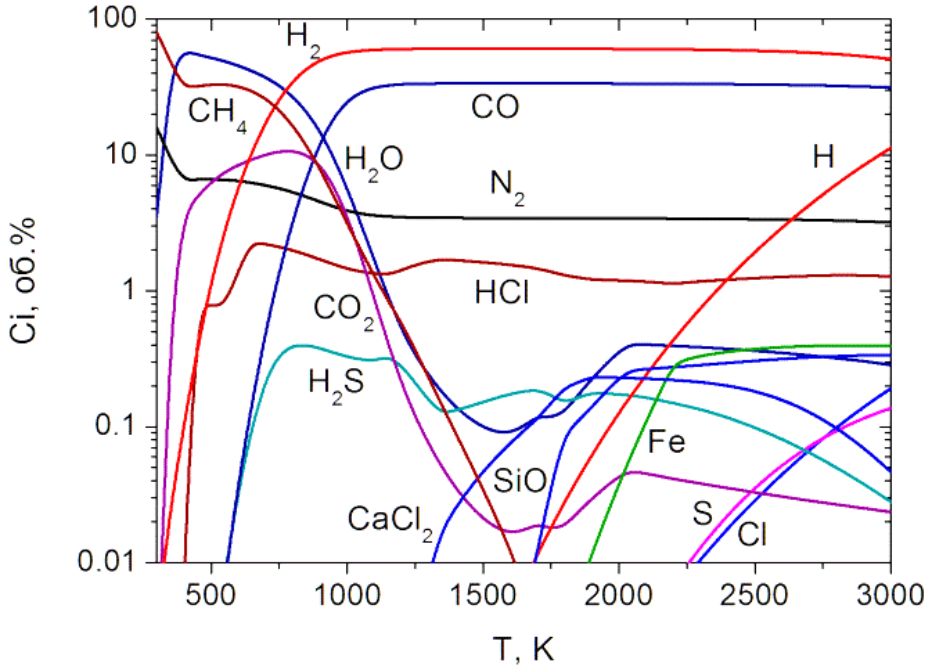



Рисунок 2.9 – Изменение концентраций компонентов газовой фазы в зависимости от температуры процесса паровой газификации ТБО

Удельная теплота сгорания синтез-газа, полученного при воздушной газификации составляет – 3410 ккал/кг, а при паровой – 4640 ккал/кг. Этот высококалорийный газ может быть использован в качестве рабочего тела газо-турбинных и газо-поршневых установок для генерирования электроэнергии.

На рисунках 2.10 и 2.11 представлено изменение концентраций конденсированных компонентов в зависимости от температуры воздушной и паровой газификации ТБО, соответственно. Из рисунка видно, что в обоих случаях углерод полностью переходит в газовую фазу при температуре выше 1250 К, образуя в газовой фазе CO (рисунки 2.8 и 2.9). Тем самым обеспечивается стопроцентная газификация углерода.

В температурном интервале 1200–2200 К минеральная часть ТБО представлена в основном диоксидом кремния ($SiO_2$), моносиликатом кальция ($CaSiO_3$), карбидом железа ($Fe_3C$) и железом. При температуре выше 2200 К минеральные компоненты ТБО полностью переходят в газовую фазу, образуя соответствующие газообразные соединения (рисунки 2.8 и 2.9). Из сравнения рисунков 2.10 и 2.11 следует их качественное и количественное подобие.

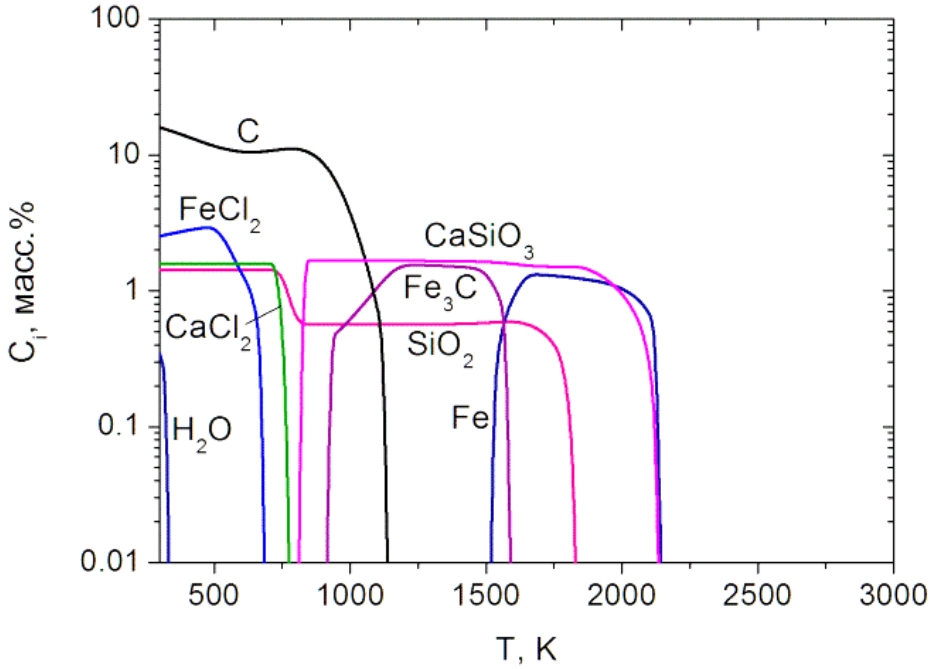



Рисунок 2.10 – Изменение концентраций компонентов конденсированной фазы в зависимости от температуры процесса воздушной газификации ТБО

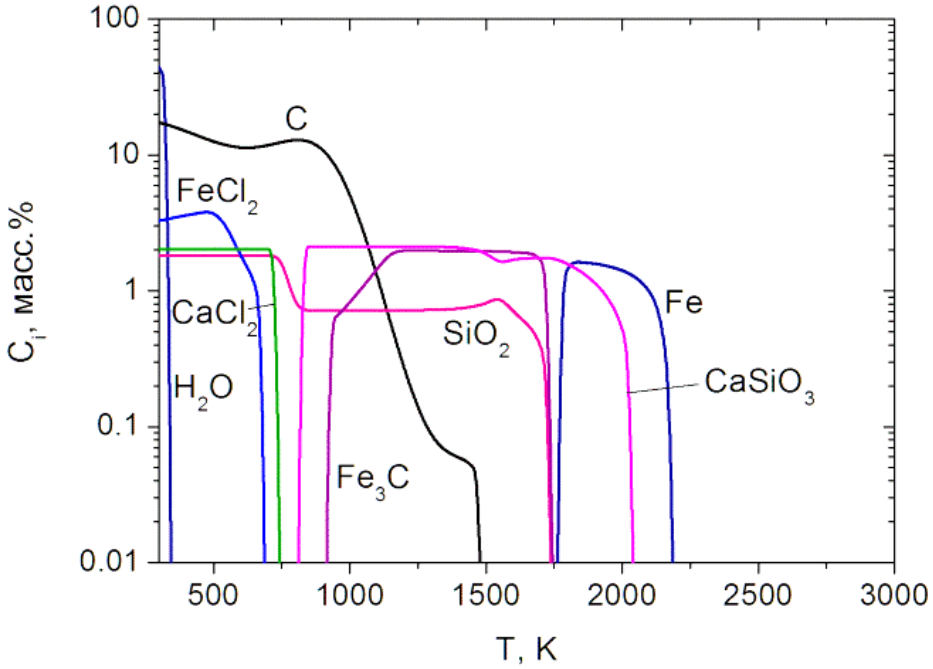



Рисунок 2.11 – Изменение концентраций компонентов конденсированной фазы в зависимости от температуры процесса паровой газификации ТБО

Отметим, что в газообразных и конденсированных продуктах плазменной газификации ТБО отсутствуют вредные примеси.

Удельные энергозатраты на процесс газификации ТБО (рисунок 2.12) возрастают с ростом температуры во всем ее диапазоне. Видно, что температурные зависимости удельных энергозатрат при воздушной и паровой газификации ТБО качественно подобны. При этом удельные энергозатраты на паровую газификацию ТБО превышают таковые на воздушную газификацию во всем диапазоне температур. Для оптимальной температуры (Т=1600 К), при которой достигается максимальный выход синтез-газа (рисунки 2.8 и 2.9), удельные энергозатраты на воздушную газификацию ТБО составляют 1.92 кВт ч/кг, а на паровую газификацию – 2.44 кВт ч/кг. Меньшие энергозатраты на воздушную газификацию ТБО связаны с компенсацией эндотермического эффекта за счет тепловыделения реакции окисления углерода воздухом.

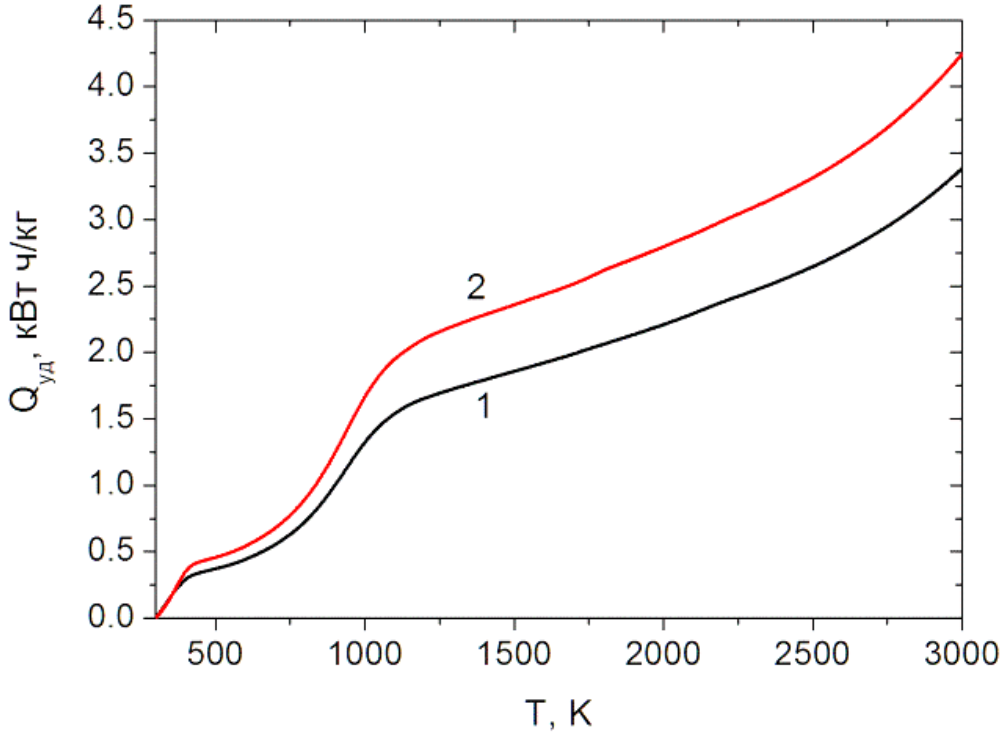



Рисунок 2.12 – Изменение удельных энергозатрат на воздушную (1) и паровую (2) газификацию ТБО в зависимости от температуры процесса

Найденные параметры и выявленные закономерности процесса плазменной газификации ТБО в различных газифицирующих агентах были использованы для кинетических расчетов плазменной газификации ТБО по программе Plasma-Waste и разработки экспериментальной плазменной установки.

# 3. КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГАЗИФИКАЦИИ ТБО В ПЛАЗМЕННОМ РЕАКТОРЕ

## 3.1 Описание модели кинетических исследований плазмохимической газификации ТБО и компьютерной программы Plasma-Waste

Термодинамическое моделирование не дает полной картины процессов термического и динамического взаимодействия двухфазного реагирующего потока с электрической дугой, и дальнейшей термохимической переработки полученных продуктов, поскольку не оперирует таким важным критерием как время протекания процесса, что не позволяет определить геометрическую конфигурацию и размеры реактора для плазменной газификации ТБО. В этой связи были выполнены кинетические расчеты газификации ТБО в плазменном реакторе проточного типа по программе Plasma-Waste. Теплофизические и термохимические константы (теплоемкость, теплопроводность, вязкость, тепловые эффекты реакций термохимических превращений ТБО) реагирующей смеси (ТБО + окислитель), а также массовое отношение ТБО к окислителю, для выполнения кинетических расчетов были определены по программе TERRA.

Кинетическое моделирование процесса плазменной переработки отходов в потоке окислителя в цилиндрических каналах с внутренним плазменным источником, в отличие от термодинамического, позволяет рассматривать процесс их плазменной газификации во времени. Учет конечного времени протекания химических реакций позволяет, помимо температур, скоростей и концентраций продуктов плазменной газификации ТБО, определить необходимые геометрические размеры плазменного реактора применительно к его конкретной производительности. Для расчетов плазменной газификации органических отходов различного вида для реактора любой производительности была разработана математическая модель и реализующая ее компьютерная программа Plasma-Waste.

Математическая модель плазменной газификации частиц ТБО описывает двухфазный (частицы ТБО и газ-окислитель), химически реагирующий поток, распространяющийся в реакторе с внутренним тепловым источником (электрической дугой). Частицы ТБО и газ попадают в реактор при равных температурах. Происходит тепло-массообмен между частицами, газом и электрической дугой. Кроме этого, учитывается обмен теплом и импульсом между потоком и стенкой реактора. Также рассматриваются некоторые химические превращения ТБО, среди которых – образование первичных летучих продуктов, реакции выделяемых летучих продуктов в газовой фазе и реакции газификации коксового остатка.

При формулировании математической модели процесса газификации пылевидных ТБО были сделаны следующие допущения:

а) процесс является одномерным и квазистационарным;

б) газ считается идеальным;

в) смесь газа и частиц на входе в реактор считается однородной;

г) теплопередача между газом и твердым веществом осуществляется за счет конвекции и теплопроводности;

д) частицы топлива изотермичны, т.е. температура по всему объему частицы одинакова;

е) тепловыделение гетерогенных реакций влияет только на температуру твердых частиц, тогда как тепловыделение газофазных реакций воздействует лишь на температуру газовой фазы;

ж) взаимодействием частиц между собой и трением частиц о стенку реактора пренебрегают из-за его малости;

з) влияние вязкости учитывается лишь при взаимодействии газовой и твердой фаз;

и) зола является инертным компонентом.

Эти допущения позволяют использовать обыкновенные дифференциальные уравнения (ОДУ), что существенно упрощает расчет процессов теплообмена и гидродинамики, а также позволяет получить подробное описание химических превращений в процессе.

Для построения надежной математической модели газификации полидисперсных частиц пылевидных ТБО система уравнений должна включать уравнения изменения концентраций компонентов (уравнения химической кинетики) вместе с уравнениями скоростей и температур газа и частиц.

Электрическая дуга учитывается в уравнении сохранения энергии. Она является внутренним тепловым источником с эмпирическим распределением выделяемого тепла вдоль оси плазменного реактора.

Без потери общности можно сделать заключение, что компоненты системы уравнений пронумеровываются следующим образом:

| | |
|---|---|
| $i = 1,\ldots,n$ | газообразные компоненты; |
| $i = n+1,\ldots,N$ | твердофазные компоненты; |
| $j = 1,\ldots,m$ | гетерогенные реакции; |
| $j = m+1,\ldots,M$ | газофазные реакции; |
| $l = 1,\ldots,L$ | фракции твердых частиц. |

Таким образом, система уравнений принимает следующий вид:

*Уравнение концентрации газообразных компонентов:*

$$\frac{dC_i}{dx} = \frac{f_i}{\upsilon_g} - C_i\left(\frac{1}{\upsilon_g}\frac{d\upsilon_g}{dx} + \frac{1}{S}\frac{dS}{dx}\right)_{i=1,\ldots,n} \qquad (3.1)$$

*Уравнение концентрации твердых компонентов:*

$$\frac{dC_{il}}{dx} = \frac{f_{il}}{\upsilon_{sl}} - C_{il}\left(\frac{1}{\upsilon_{sl}}\frac{d\upsilon_{sl}}{dx} + \frac{1}{S}\frac{dS}{dx}\right) \quad i=n+1,\ldots,N; \quad l=1,\ldots,L \qquad (3.2)$$

*Уравнение сохранения числа частиц:*

$$\frac{d}{dx}\left(N_l \upsilon_{sl} S\right) = 0\,, \tag{3.3}$$

где $N_l$ – объемная концентрация частиц: $\frac{d}{dx}\left(N_l{}^0 \upsilon_{sl}{}^0 S^0\right) = 0$

*Уравнение сохранения импульса:*

$$\frac{d}{dx}\left(\left[\rho_g \upsilon_g^2 + \sum_{l=1}^{L} \rho_{sl} \upsilon_{sl}^2\right] S\right) = -S\frac{dP}{dx} - S \cdot F_w \tag{3.4}$$

Отнесенная к объему реактора сила трения о стенку берется как:

$F_w = \frac{f_g \rho_g \upsilon_g^2}{2D}$, где коэффициент трения может быть рассчитан из эмпирической формулы Блазиуса: $f_g = 0{,}316/(Re_w^{0{,}25})$.

Это выражение справедливо для чисел Рейнольдса $\mathrm{Re}_w = \frac{D\rho_g \upsilon_g}{\eta}$ в области $Re_w < 100000$. Коэффициент динамической вязкости газа находится из эмпирического выражения: $\eta = \rho_g \cdot (1{,}49 \cdot 10^{-10} T_g^2 - 1{,}16 \cdot 10 T_g + 1{,}42 \cdot 10^{-4})$

В рассматриваемом случае эффекты «проскальзывания», связанные с Кнудсеновским потоком, малы и не влияли на движения частиц. Также следует отметить, что эффекты, связанные с выделением летучих продуктов из твердого топлива, существенно не влияют на движение частиц.

*Уравнение энергии:*

$$\frac{d}{dx}\left[\left(\rho_g \upsilon_g \frac{\upsilon_g^2}{2} + \sum_{l=1}^{L} \rho_{sl} \upsilon_{sl} \frac{\upsilon_{sl}^2}{2}\right) S\right] + SC_{Pg} \upsilon_g \frac{dT_g}{dx} = S\left\{\sum_{j=m+1}^{M} W_j Q_j - \right.$$
$$\left. -\sum_{l=1}^{L} \pi d_l^2 N_l \left[a_l \left(T_g - T_{sl}\right) + \varepsilon\sigma\left(T_w^4 - T_{sl}^4\right)\right]\right\} + \pi D\left(\Theta - 1\right) q_w \tag{3.5}$$

где $q_w$ – выводимая из системы энергия в виде конвективных и радиационных теплопотерь через боковую поверхность реактора $\pi D dx$. Последний член данного уравнения отражает вклад энергии от дуги с учетом теплопотерь в стенку реактора. Тепловой вклад от дуги определяется как разница между электрической мощностью дуги $P_{arc}$ и теплопотерями в стенку реактора $P_2$:

$(P_{arc}-P_2)/V=\xi q_{arc}$, где $q_{arc}$ – энергия, поступающая в объем цилиндра $v=Sdx$ и $\xi=(1-P_2/P_{arc})$ – тепловой КПД плазменного реактора.
Полный тепловой поток в стенку реактора:

$$P_2 = \pi D \int_0^{L_R} q_w(x)dx,$$

где $q_w$ – удельный тепловой поток в стенку плазменного реактора, $L_R$ – длина плазменного реактора. Размерный коэффициент пропорциональности между $q_{arc}(x)$ и $q_w(x)$: $\psi = q_{arc}(x)/q_w(x)$, тогда:

$$\xi = \frac{\psi P_{arc} - P_2}{\psi P_{arc}}.$$

Для расчета вкладываемой энергии наиболее удобно использовать безразмерный коэффициент: $\Theta = \frac{D(x)}{4} \cdot \frac{q_{arc}(x)}{q_w(x)} = \frac{D(x)}{4} \cdot \psi$, следовательно, формула для КПД реактора будет иметь следующий вид:

$$\xi = \frac{\Theta P_2 - P_2}{\Theta P_2} = 1 - \frac{1}{\Theta} \text{ или } \Theta = \frac{1}{1-\xi}.$$

*Уравнение движения частиц:*

$$\frac{d\upsilon_{sl}}{dx} = \frac{1}{M_{sl}\upsilon_{sl}} C_{Dl} \frac{\pi d_l^2 \rho_g (\upsilon_g - \upsilon_{sl})\left|\upsilon_g - \upsilon_{sl}\right|}{8} + \frac{g}{\upsilon_{sl}}, \; l=1,...,L, \qquad (3.6)$$

здесь индекс $l$ – номер размерной фракции частицы $M = \frac{\mu_{sl}\rho_{sl}}{C_{n+1}\mu_{n+1}}$.

Коэффициент сопротивления движению частиц под воздействием силы Стокса имеет следующий вид [75]:

$$C_{Dl} = \begin{cases} 24/\mathrm{Re}_{sl}\left(1 + 0.15\mathrm{Re}_{sl}^{0.687}\right), & \mathrm{Re}_{sl} < 1000 \\ 0.44, & \mathrm{Re}_{sl} \geq 100 \end{cases}$$

где $\mathrm{Re}_{sl} = \frac{d_{sl}\left|\upsilon_g - \upsilon_{sl}\right|\rho_g}{\eta}$ – число Рейнольдса для частицы.

*Уравнение температуры частиц:*

$$\frac{dT_{sl}}{dx}=\frac{1}{C_{Pl}\rho_{sl}\upsilon_{sl}}\left\{\sum_{j=1}^{m}W_jQ_j-\sum_{l=1}^{L}\pi d_l^2N_l\left(\alpha_l(T_g-T_{sl})+\varepsilon\sigma(T_w^4-T_{sl}^4)\right)\right\}, \quad (3.7)$$

где теплоемкость частиц при *P=const* находится из выражения $C_{Pl}=\sum_{i=n+1}^{N}\sum_{l=1}^{L}C_{il}C_{Pi}$, а коэффициент теплообмена частиц из формулы: $\alpha l=\frac{\lambda}{dl}Nu_l$. Здесь $Nu_l$ – число Нуссельта для частицы.

Интенсивность теплообмена частица – газ рассчитывается по критериальной зависимости [76]: $Nu_l=\frac{\alpha_l d_l}{\lambda}=2+0,654\,\mathrm{Re}_{sl}^{1/2}\,\mathrm{Pr}^{1/3}$.

Число Прандтля ($\mathrm{Pr}=\frac{\eta}{\rho\alpha}$) в температурном интервале от 1000 К до 3500 К выбирается постоянным (для продуктов плазменной газификации в водяном паре *Pr* = 0,42, для продуктов плазменной газификации в воздухе *Pr* = 0,58), коэффициент теплопроводности газа находится с помощью числа Прандтля согласно выражению:

$$\mathrm{Pr}=\frac{\eta\sum_{i=1}^{n}C_i\,C_{Pi}}{\lambda\rho_g},$$

или, учитывая, что $\sum_{i=1}^{n}C_i\,C_{Pi}=C_{Pg}$, мы можем записать коэффициент теплопроводности газа как:

$$\lambda=\frac{\eta C_{Pg}}{\mathrm{Pr}\,\rho_g}.$$

Отметим, что выделение тепла при окислении углерода происходит на поверхностях частиц разных размерных фракций. Первый член уравнения (3.7) указывает на это.

Величины теплоемкости индивидуальных компонентов рассчитываются на основе приближенных полиномов, значения которых берутся из банка данных программы TERRA.

Для сложных углеводородов теплоемкость и теплота образования рассчитывались по литературным данным [77], теплоемкости золы взяты из работ [78, 79].

Тепловые эффекты реакций, кроме реакций первичной деструкции твердого топлива, рассчитывались из теплоты образования соединений, участвующих в реакциях. Тепловые эффекты реакций выделения летучего вещества определялись из разницы между эффективной и реальной теплоемкостью твердого топлива.

Для замыкания системы уравнений были использованы:

*Уравнение состояния идеального газа:*

$$P = RT_g \sum_{i=1}^{n} C_i \tag{3.8}$$

*Время пребывания газа:*

$$\frac{d\tau_g}{dx} = \frac{1}{\upsilon_g}, \tag{3.9}$$

*Время пребывания твердых частиц:*

$$\frac{d\tau_{sl}}{dx} = \frac{1}{\upsilon_{sl}}, \tag{3.10}$$

Из уравнений (3.4) и (3.5) можно найти очевидные выражения для $\frac{d\upsilon_g}{dx}$ и $\frac{dT_g}{dx}$:

$$\frac{d\upsilon_g}{dx} = \frac{b_1 a_{22} - b_2 a_{12}}{a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21}}, \quad \frac{dT_g}{dx} = \frac{b_2 a_{11} - b_1 a_{21}}{a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21}},$$

где $a_{11} = \rho_g \upsilon_g - \frac{P}{\upsilon_g}$; $a_{12} = \frac{P}{T_g}$; $a_{21} = \rho_g \upsilon_g^2$; $a_{22} = \upsilon_g C_{Pg}$;

$$b_1 = -\frac{RT_g}{\upsilon_g} \sum_{i=1}^{n} f_i - \upsilon_g \sum_{i=1}^{n} \mu_i f_i - \sum_{l=1}^{L} \left( \upsilon_{sl} \sum_{i=1}^{n} \mu_i f_{il} + \rho_{sl} \upsilon_{sl} \frac{d\upsilon_{sl}}{dx} \right) - SF_w + \frac{P}{S} \frac{dS}{dx};$$

$$b_2 = -\frac{\upsilon_g^2}{2} \sum_{i=1}^{n} \mu_i f_i + \sum_{j=m+1}^{M} W_j Q_j - \sum_{l=1}^{L} \left[ \frac{\upsilon_{sl}^2}{2} \sum_{i=1}^{n} \mu_i f_{il} + \rho_{sl} \upsilon_{sl}^2 \frac{d\upsilon_{sl}}{dx} + \right.$$
$$\left. \pi d_l^2 N_l \left( \alpha_l \left( T_g - T_{sl} \right) \right) - \varepsilon \sigma \left( T_{sl}^4 - T_w^4 \right) \right] + \frac{4}{D} (\Theta - 1) q_w.$$

Отличие созданной модели в детализации кинетического процесса химических реакций, схема которых включает реакции их следующего преобразования.

При формировании начальных условий для системы уравнений (3.1)–(3.10) необходимо задать величины начальных скоростей и температур для газа и частиц, давления на входе в реактор, температуры стенок реактора, начальный состав твердого топлива и отношение массовых расходов газа и твердой фазы.

Так как система уравнений (3.1)–(3.10) является нелинейной и включает сравнительно большое количество обыкновенных дифференциальных уравнений, ее можно разрешить только при использовании численных методов. Описываемая модель реализуется посредством компьютерной программы Plasma-Waste на языке программирования FORTRAN. В работе использовалась модификация программы К–81, применяемая для решения жестких систем уравнений химической кинетики методом Гира, дополнительно к дифференциальным уравнениям скоростей, температур и времени пребывания газа и частиц.

Расчеты, по этой модели, дадут возможность исследовать течение процессов в плазменных реакторах в разнообразных ситуациях, определяемых типом ТБО (т.е. их химическим составом), конструкцией и мощностью плазменного источника, тониной помола ТБО, степенью двухфазности реагирующего потока и т.п.

Анализ результатов расчетов, в свою очередь, даст необходимую информацию, которая позволит определить оптимальную конструкцию и режимы работы плазменных реакторов для получения горючего газа с требуемыми характеристиками (химический состав, температура, плотность потока) на выходе из реактора.

В начале процесса плазменной переработки твердых отходов выделяются летучие вещества. Химическое содержание твердых отходов схоже с твердым топливом, поэтому применили теорию функциональных групп для переработки угля для разработки кинетической схемы вывода летучих соединений из отходов. Согласно проведенному эксперименту [80], не обнаружили зависимость состава первичного продукта и скорости выделения из угля от состава и температуры плазмообразующего газа. Таким образом, данную стадию можно описать посредством единого кинетического механизма для различных плазмохимических процессов (например, пиролиза, гидропиролиза и газификации).

Изучение углей различного типа с помощью инфракрасной спектроскопии показало, что они отличаются в основном по концентрации функциональных групп [81]. Исследование выделения и распада функциональных групп тем же методом и определение концентраций образованных продуктов ($CH_4$, $H_2O$, $CO$, $H_2$, $CO_2$ и др.) дают константы

скорости реакций выделения и распада этих функциональных групп и скорость образования из них конечных продуктов.

Было обнаружено, что константы скорости выделения этих групп с достаточной степенью точности одинаковы для всех типов углей. Для ТБО отсутствуют данные по концентрации различных функциональных групп, находящихся в них. В таких случаях можно рассматривать в первом приближении, что состав и общее количество выделяемых первичных продуктов распада ТБО соответствуют тем, что определяются стандартными методами анализа выхода продуктов полукоксования углей.

Следовательно, состав летучих ТБО может быть представлен единственным набором функциональных групп с различными концентрациями. Состав ТБО представлен в модели в виде суммы органической и минеральной частей. Органическая часть представляет собой набор функциональных групп ($CH_4$, $H_2O$, CO, $CO_2$, $H_2$, смола) и углерод, а минеральная часть – это зола с соответствующими теплофизическими свойствами.

В таблице 3.1 приведены значения кинетических параметров химических реакций, взятых из [82] для воды, водорода, оксида углерода, диоксида углерода, этилена, метана и реакций образования смолы. Эти кинетические параметры использовались в данной модели для описания кинетики на стадии выделения летучих веществ из твердого топлива (реакции 1–6).

Так как основной задачей является расчет состава продуктов, образованных во время дальнейших превращений летучих компонентов и углерода, для термина «смола» требуется объяснение. Подробные исследования состава смолы, образованной во время пиролиза твердых топлив, показали, что в образовании смолы участвуют сотни компонентов.

Точный состав смолы неизвестен, включая органическую часть ТБО, и поэтому невозможно учесть все реакции образования компонентов смолы. В этой связи было предложено описать состав смолы лишь в виде главных компонентов, которые включают основные структуры молекул смолы. Предполагается, что основной компонент смолы – бензол ($C_6H_6$) [83]. Дальнейшие превращения первичных продуктов описываются радикальными реакциями 10–50, константы скорости которых были взяты из работ [84, 85].

Взаимодействия между коксовым остатком и водяным паром, кислородом и диоксидом углерода (реакции 7–9) являются лимитирующими стадиями процесса газификации ТБО. Константы скорости этих стадий были взяты из [83]. Каждая из вышеуказанных реакций является сложным процессом, включающим одни и те же элементарные стадии: адсорбцию реагента на поверхности частицы, диссоциацию, реакцию в газовой фазе, десорбцию и т.д.

Таблица 3.1 – Кинетическая схема плазменной газификации ТБО

| № | Реакция | *Lg A* | n | E | № | Реакция | *Lg A* | n | E |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $[H_2]_s = H_2$ | 18.2 | 0 | 88.8 | 26 | $H+H_2O=H_2+OH$ | 11.0 | 0 | 20.3 |
| 2 | $[H_2O]_s = H_2O$ | 13.9 | 0 | 51.4 | 27 | $H_2+O=H+OH$ | 7.3 | 1.0 | 8.9 |
| 3 | $[CO]_s = CO$ | 12.3 | 0 | 44.4 | 28 | $H_2O+M=H+OH+M$ | 13.3 | 0 | 105.0 |
| 4 | $[CO_2]_s = CO_2$ | 11.3 | 0 | 32.6 | 29 | $H_2O+O=OH+OH$ | 10.5 | 0 | 18.3 |
| 5 | $[CH_4]_s = CH_4$ | 14.2 | 0 | 51.6 | 30 | $CO+OH=CO_2+H$ | 4.1 | 1.3 | -0.8 |
| 6 | $[C_6H_6]_s = C_6H_6$ | 11.9 | 0 | 37.4 | 31 | $CO+O_2=CO_2+O$ | 11.5 | 0 | 37.6 |
| 7 | $C+H_2O=CO+H_2$ | 3.3 | 0 | 29.0 | 32 | $CO_2+H=CO+OH$ | 6.2 | 1.3 | 21.6 |
| 8 | $C+CO_2=CO+CO$ | 5.3 | 0 | 43.0 | 33 | $CO+O+M=CO_2+M$ | 12.8 | 0 | 4.1 |
| 9 | $C+O_2=CO_2$ | 5.7 | 0 | 38.0 | 34 | $C_2H_2+M=C_2H+H+M$ | 11.0 | 0 | 114.0 |
| 10 | $CH_4+H=CH_3+H_2$ | 11.1 | 0 | 11.9 | 35 | $C_2H_2=C+C+H_2$ | 6.0 | 0 | 30.0 |
| 11 | $CH_4+OH=CH_3+H_2O$ | 0.5 | 3.1 | 2.0 | 36 | $C_2H_2+O_2=HCO+HCO$ | 9.6 | 0 | 28.0 |
| 12 | $CH_4+M=CH_3+H+M$ | 14.2 | 0 | 88.4 | 37 | $C_2H_2+H=C_2H+H_2$ | 11.3 | 0 | 19.0 |
| 13 | $CH_4+O=CH_3+OH$ | 10.2 | 0 | 9.2 | 38 | $C_2H_2+OH=CH_3+CO$ | 9.1 | 0 | 0.5 |
| 14 | $CH_3+H_2O=CH_4+OH$ | 9.8 | 0 | 24.8 | 39 | $C_2H_2+O=CH_2+CO$ | 10.8 | 0 | 4.0 |
| 15 | $CH_3+H_2=CH_4+H$ | 9.7 | 0 | 11.4 | 40 | $CH_2+H_2O=CH_2O+H_2$ | 11.0 | 0 | 3.7 |
| 16 | $CH_3+M=CH_2+H+M$ | 13.3 | 0 | 91.6 | 41 | $CH_2+O_2=HCO+OH$ | 11.0 | 0 | 3.7 |
| 17 | $CH_3+O_2=CH_30+O$ | 10.7 | 0 | 29.0 | 42 | $C_2H+O_2=HCO+CO$ | 10.0 | 0 | 7.0 |
| 18 | $CH_3+OH=CH_2O+H_2$ | 9.6 | 0 | 0 | 43 | $C_2H+H_2O=CH_3+CO$ | 9.1 | 0 | 0.5 |
| 19 | $CH_3+O=CH_2O+H$ | 11.1 | 0 | 2.0 | 44 | $C_6H_6=C_2H_2+C_2H_2+C_2H_2$ | 12.0 | 0 | 85.0 |
| 20 | $CH_3O+M=CH_2O+H+M$ | 10.7 | 0 | 21.0 | 45 | $OH+OH=H_2O+O$ | 9.5 | 0 | 1.1 |
| 21 | $CH_2O+M=HCO+H+M$ | 13.5 | 0 | 81.0 | 46 | $H+OH+M=H_2O+M$ | 10.6 | 0 | 0.0 |
| 22 | $HCO+M=H+CO+M$ | 11.2 | 0 | 19.0 | 47 | $H+H+M=H_2+M$ | 9.6 | 0 | 0.0 |
| 23 | $O_2+M=O+O+M$ | 12.7 | 0 | 115.0 | 48 | $CH_2+OH=HCO+H_2O$ | 10.5 | 0 | 1.5 |
| 24 | $H_2+M=H+H+M$ | 11.3 | 0 | 96.0 | 49 | $H+OH=H_2+O$ | 9.8 | 0 | 7.0 |
| 25 | $H+O_2=O+OH$ | 11.3 | 0 | 16.8 | 50 | $H_2+OH=H_2O+H$ | 11.4 | 0 | 10.0 |

Примечание
1) Уравнения 1 – 6 – реакции выделения летучих.
2) Размерность предэкспонента $A_j$ – [$с^{-1}$] для реакций первого порядка и
[литр $моль^{-1}с^{-1}$] – для реакций второго порядка.

Подробный механизм этих реакций не учитывался в данной модели. Рассматривались лишь превращения в соответствии с реакциями 7–9.

В одних случаях реакции 7–9 могут происходить в кинетической области со скоростями, не зависимыми от скорости диффузии. В других случаях скорость диффузии может существенно замедлять скорость процесса.

Предполагается, что реакции 7–9 протекают согласно первому кинетическому порядку, т. е. скорость химических реакций пропорциональна концентрации компонентов первому порядку экспоненты. В данном случае источниковым членом является $f_j = \bar{k}_j \cdot C_i$, где $\bar{k}_j$ – приведенная константа скорости химических реакций, которая зависит от соотношения величин

констант скорости $j^{th}$ реакции $k_j$ и коэффициентов массообмена и учитывает протекание реакций в частицах пористой структуры:

$$\overline{k}_j = \frac{NS_l^{ex}(1+\alpha_j / S_l^{in})}{1/k_j + 1/\beta_{il}},$$

где $S_l^{ex}$ и $S_l^{in}$ – внешняя и внутренняя удельная поверхности частицы $l$ [м$^{-1}$], $\alpha_j$ – глубина проникновения реакции, м; $\beta_{il} = D_i {}^{Nu_{dif}}/_{d_l}$ – коэффициент массового обмена, м·с$^{-1}$; $D_i$ – коэффициент диффузии $i$-го компонента к частице, м$^2$·с$^{-1}$; индекс $i$ обозначает компоненты $O_2$, $CO_2$, $H_2$, для которых учитывается диффузия. Коэффициенты массообмена рассчитывались с учетом потенциальной функции внутримолекулярного взаимодействия Ленарда-Джонса [86] и диффузионного числа Нуссельта следующим образом: $Nu_{dif}=2+0{,}65\mathrm{Re}^{1/2}\mathrm{Pr}^{1/3}_{dif}$, диффузионное число Прандтля: $Pr_{dif} = \eta/(\rho_g D_i)$.

Для оценки режима протекания реакций 7–9 использовались критерии, предложенные в [87]:

$\frac{\beta_{il}}{k_j} \rangle 9$ – кинетический режим,

$0{,}1 \langle \frac{\beta_{il}}{k_j} \langle 9$ – переходный режим,

$\frac{\beta_{il}}{k_j} \langle 0{,}1$ – диффузионный режим.

С физической точки зрения кинетический режим применяется во внешней кинетической области, когда скорость химической реакции на поверхности частицы гораздо меньше скорости диффузии реагента к частице. Когда скорость химической реакции намного выше скорости диффузии реагента к поверхности частицы, диффузионный режим осуществляется во внешней диффузионной области.

Если скорости подвода реагента к поверхности и скорости химических реакций на поверхности сопоставимы, процесс происходит в переходной области. Эти положения справедливы для частиц грубого помола, не имеющих трещин и внутренних пор. Когда в углеродсодержащих частицах в результате выделения летучих веществ образуются поры, то мы должны рассматривать химические реакции и диффузию реагента не только на поверхности частицы, но также и в порах частицы.

Скорости диффузии газов к частицам представляют собой:

$$W_{dif}=\beta_i S_l (C^V - C^S), \qquad (3.11)$$

где $C^V$ и $C^S$ – это концентрации газовых компонентов в объеме и на поверхности частицы соответственно.

Скорости химических реакций 7–9 на поверхности частицы равны:

$$W_j = \bar{k}_j \zeta S_l^{in} V_s C_l = \bar{k}_j S_l^{reac} V_s \phi C^S, \qquad (3.12)$$

где $\zeta = S_l^{reac} / S_l^{in}$ – отношение внутренней реакционной поверхности к полной внутренней поверхности частицы. Например, для угольных частиц это отношение равно 5 %, иначе говоря $S_l^{reac} = 0{,}05 S_l^{in}$ и $\varphi = C_l / C^S$ – это так называемый коэффициент эффективности реагирования.

Для $C_l$ используется следующая формула:

$$C_l = \frac{3}{\pi R^3} \int_0^{\gamma_l} C(r) \pi r^2 dr,$$

где $r$ – текущее расстояние вдоль радиуса частицы от ее центра до поверхности.

Когда $V_s$ умножается на $\varphi$, мы получаем часть объема реагирующей частицы. Когда $W_{dif} = W_j$, мы получаем величину $C^S$:

$$C^S = \frac{k_D C^V}{k_D + k_j}, \quad W_j = \frac{k_j k_D C^V}{k_D + k_j} = \frac{C^V}{1/k_j + 1/k_D}, \quad \text{где } k_D = \beta_i S_l. \qquad (3.13)$$

## 3.2 Кинетическое моделирование процесса плазменной газификации ТБО

Прежде, чем выполнять расчеты по программе Plasma-Waste, был определен осредненный состав ТБО (таблица 2.2). В работах [74,89,90] по плазменной переработке отходов указывается на два основных метода переработки ТБО: в брикетированном и пылевидном состояниях. В разработанной кинетической модели плазменной газификации ТБО принята схема переработки ТБО в пылевидном состоянии. В расчетах по программе Plasma-Waste средний размер частиц ТБО принят равным 100 мкм [74]. Содержание неорганических веществ в ТБО составляет 12.3%, удельная теплота сгорания ТБО – 4500 ккал/кг.

Для выполнения кинетических расчетов плазменной газификации ТБО их состав, согласно теории функциональных групп, был представлен суммой концентраций углерода (C), летучих компонентов ($H_2$, $H_2O$, CO, $CO_2$, $CH_4$, $C_6H_6$) и минеральной части (таблица 3.3). Азот (таблица 3.1) как негорючий элемент был включен в состав минеральной массы, а горючая сера добавлена к углероду. Исходные данные (таблица 3.3) выбраны на основе термодинамических расчетов и технических характеристик, разрабатываемых

плазмотрона и реактора для плазменной газификации ТБО. КПД плазменного реактора принят равным 76% [88]. Мощность плазменного реактора определялась на основе удельных энергозатрат на процессы воздушной и паровой газификации ТБО, рассчитанных по программе TERRA (1.92 кВт ч/кг на воздушную газификацию и 2.44 кВт ч/кг – на паровую).

Таблица 3.2 – Исходные данные для кинетического расчета плазменной газификации ТБО

| Параметр | Вариант 1 | Вариант 2 | Вариант 3 | Вариант 4 |
|---|---|---|---|---|
| Мощность плазменного реактора, кВт | 35.4 | 70.8 | 35.4 | 70.8 |
| Начальная температура ТБО, К | 300 | 300 | 300 | 300 |
| Расход ТБО через плазменный реактор, кг/час | 10 | 20 | 10 | 20 |
| Расход плазмообразующего воздуха, кг/час | 4 | 8 | – | – |
| Расход плазмообразующего пара, кг/час | – | – | 1 | 2 |
| Длина плазменного реактора, м | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| Диаметр плазменного реактора, м | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |

| Задаваемый в программе Plasma-Waste состав ТБО, масс. % | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Зола | C | $H_2$ | $H_2O$ | CO | $CO_2$ | $CH_4$ | $C_6H_6$ |
| 20.46 | 23.74 | 5.29 | 21.35 | 23.49 | 3.57 | 1.33 | 0.77 |

Результаты кинетических расчетов плазменной газификации ТБО при давлении 0.1 МПа представлены на рисунках 3.1–3.20. На рисунках 3.1–3.5 приведены результаты расчетов по варианту 1, на рисунках 3.6–1.10 – по варианту 2, на рисунках 3.1–3.15 – по варианту 3 и на рисунках 3.16–1.20 – по варианту 4.

На рисунках 3.1–3.5 приведены результаты расчетов по варианту 1 (таблица 3.3). На рисунке 3.1 приведена зависимость температуры газа и частиц от длины реактора при плазменно-воздушной газификации ТБО. Видно, что температура газа превышает температуру частиц по всей длине плазменного реактора электрической мощностью 35.4 кВт. При этом максимальная разность температур, как, собственно, и максимум температур наблюдается на расстоянии 0.3 м, что совпадает с окончанием зоны тепловыделения от плазменного источника. Температура газа в этой точке достигает 2194 К, а частиц – 2077 К. При увеличении длины реактора (X>0.3 м) температуры газа и частиц начинают снижаться, стремясь к тепловому равновесию.

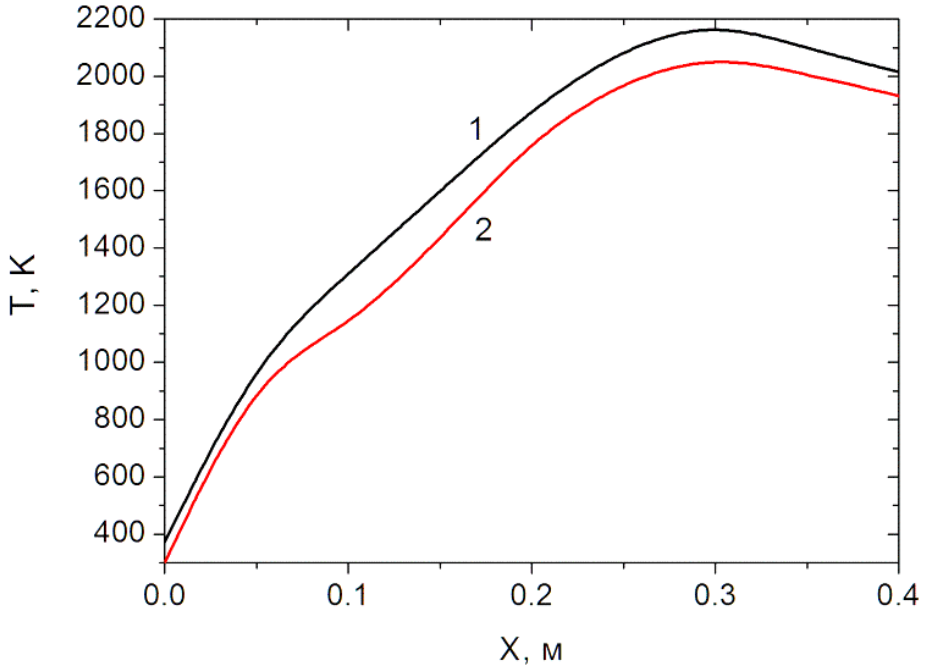



Рисунок 3.1 – Изменение температуры газа (1) и частиц (2) газифицируемых ТБО по длине плазменного реактора (вариант 1)

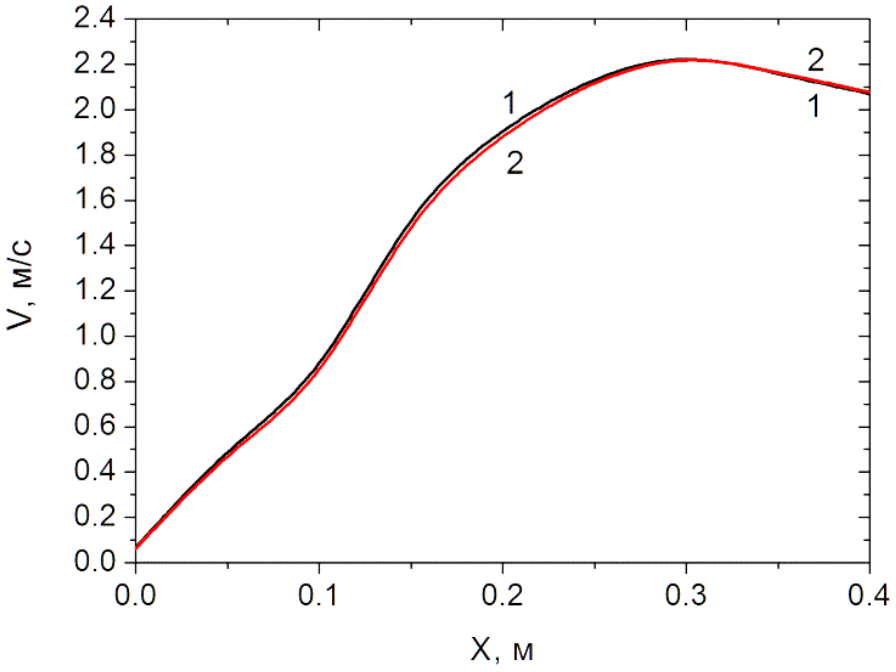



Рисунок 3.2 – Изменение скорости газа (1) и частиц (2) газифицируемых ТБО по длине плазменного реактора (вариант 1)

На рисунке 3.2 показано изменение скорости газа и частиц по длине плазменного реактора. Скорости газа и частиц практически совпадают по всей длине реактора при незначительном превышении скорости газа над скоростью частиц. После окончания зоны тепловыделения (X=0.3 м) скорости выравниваются, а затем скорость частиц начинает даже превышать скорость газа, что связано со снижением температуры и инерцией частиц ТБО. Максимальные скорости газа и частиц в 2.2 м/с достигаются на расстоянии 0.3 м.

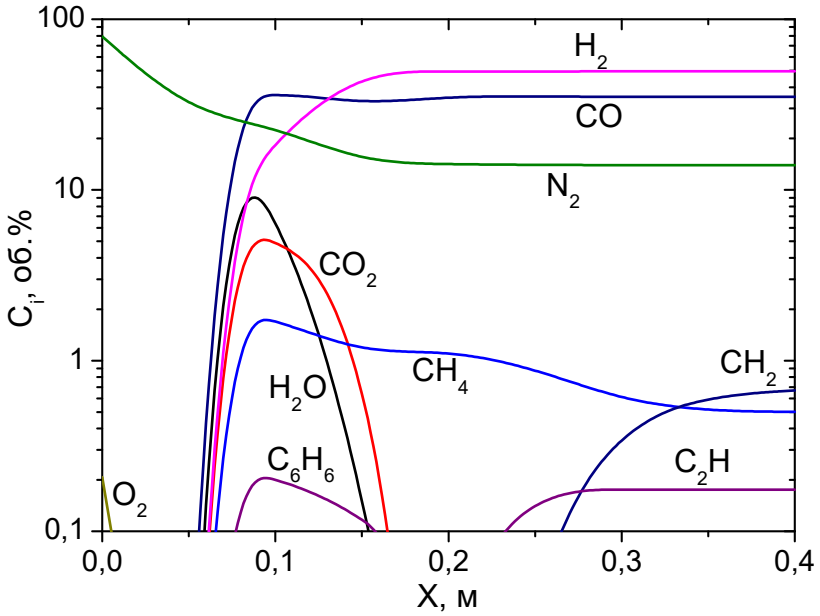



Рисунок 3.3 – Изменение концентрации компонентов газообразных продуктов газификации ТБО по длине плазменного реактора (вариант 1)

На рисунке 3.3 показаны изменения концентраций компонентов продуктов воздушной газификации ТБО вдоль плазменного реактора. Из рисунка видно, что газовая фаза продуктов газификации представлена в основном синтез-газом, разбавленным окислителями ($H_2O$ и $CO_2$) и азотом ($N_2$). Концентрация горючих газов ($CO + H_2 + CH_4 + CH_2 + C_2H$) на выходе из реактора (0.4 м) достигает 86%. Причем, концентрации моноксида углерода и водорода достигают 35.1 и 49.5% соответственно. Концентрации метана ($CH_4$), метилена ($CH_2$) и этинильного радикала ($C_2H$) значительно ниже и составляют 0.5, 0.7 и 0.2% соответственно. Концентрация азота на выходе из реактора составляет 14%. Водяной пар ($H_2O$) и диоксид углерода ($CO_2$) к выходу из реактора полностью расходуются на реакции газификации углерода, хотя на начальном участке реактора (0.05–0.1 м) их концентрации достигали максимума 10.7 и 5.6% соответственно. На этом же участке реактора максимальная концентрация бензола ($C_6H_6$) составляет всего 0.2%.

В результате плазменно-воздушной газификации ТБО с расходом 10 кг/ч на выходе из реактора образуется 11.7 кг/ч горючего газа с теплотой сгорания 3540 ккал/кг.

На рисунке 3.4 показано изменение времени пребывания частиц ТБО по длине плазменного реактора. Время пребывания твердых частиц в реакторе составляет 0.69 с, что, как видно, вполне достаточно для завершения реакций газификации ТБО и образования конечных устойчивых продуктов с теплотой сгорания 3540 ккал/кг.

Важной характеристикой процесса газификации ТБО является степень газификации ($X_C$), которую можно определить по формуле $X_C = (C_{in} – C_{end})/C_{in}*100$, где $C_{in}$ и $C_{end}$ – начальная и конечная концентрация горючих компонентов ТБО.

На рисунке 3.5 приведено изменение степени газификации ТБО по длине плазменного реактора. Степень газификации ТБО нарастает по длине реактора, достигая 97.7% на его выходе.

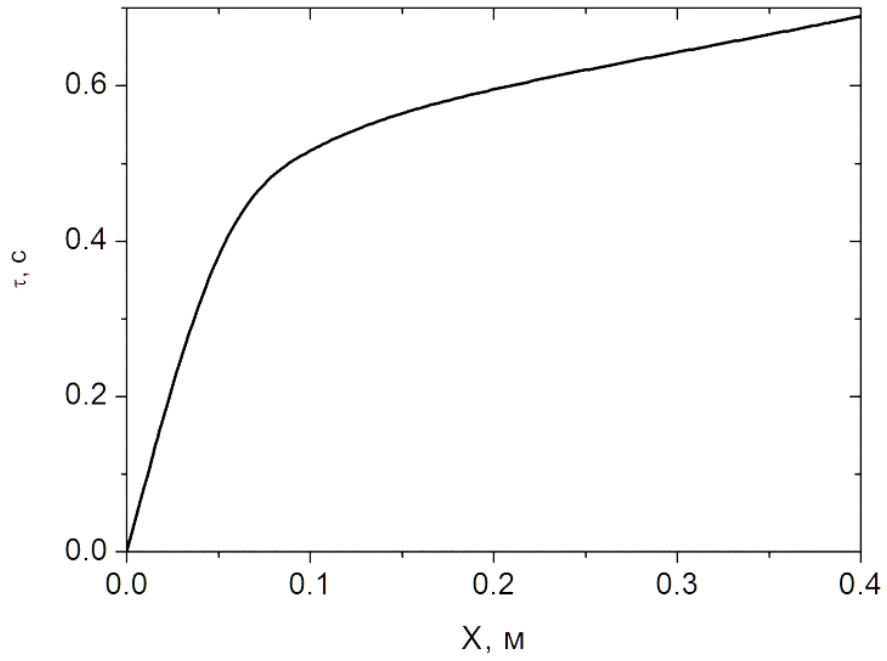



Рисунок 3.4 – Изменение времени пребывания частиц газифицируемых ТБО по длине плазменного реактора (вариант 1)

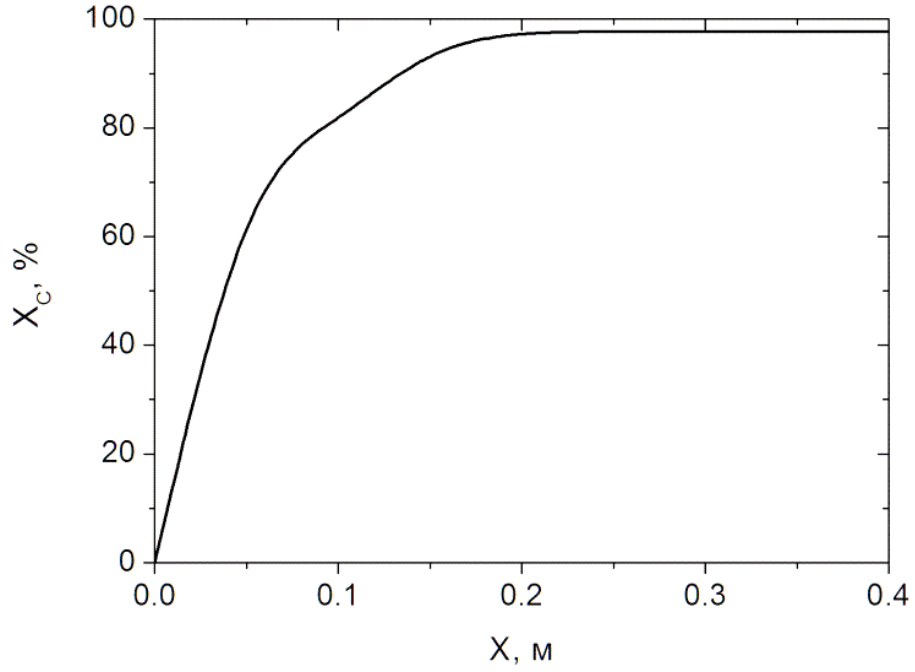



Рисунок 3.5 – Изменение степени газификации ТБО по длине плазменного реактора (вариант1)

На рисунках 3.6–3.10 приведены результаты расчетов по варианту 2 (таблица 3.3). Как видно из набора исходных данных, в данном варианте расходы ТБО, плазмообразующего воздуха и мощность плазменного реактора увеличены в 2 раза, что повышает выход целевых продуктов.

На рисунке 3.6 приведена зависимость температуры газа и частиц от длины реактора при плазменно-воздушной газификации ТБО. Видно, что температура газа превышает температуру частиц по всей длине плазменного реактора электрической мощностью 70.8 кВт. При этом максимальная разность температур, как, собственно, и максимум температур наблюдается на расстоянии 0.3 м, что совпадает с окончанием зоны тепловыделения от плазменного источника. Температура газа в этой точке достигает 2322 К, а частиц – 2178 К. При увеличении длины реактора (X>0.3 м) температуры газа и частиц начинают снижаться, стремясь к тепловому равновесию.

В сравнении с Вариантом 1 температуры газа и частиц выше на 128 и 101 градуса соответственно, что по-видимому, связано с интенсификацией теплообмена между плазменным источником и газом за счет двукратного увеличения мощности электрической дуги и расхода газа в Варианте 2 при той же геометрической конфигурации плазменного реактора.

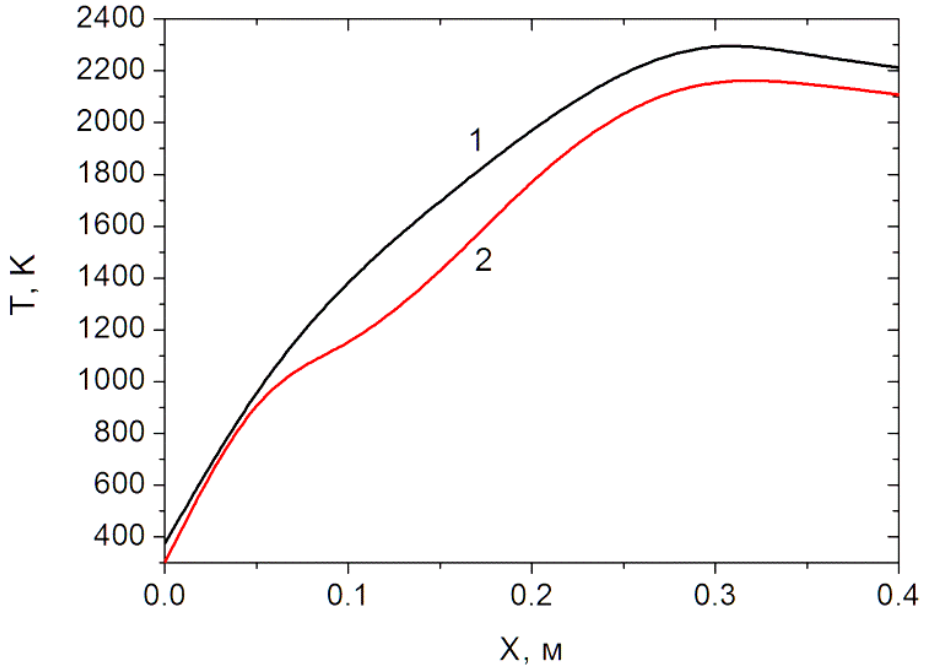



Рисунок 3.6 – Изменение температуры газа (1) и частиц (2) газифицируемых ТБО по длине плазменного реактора (вариант 2)

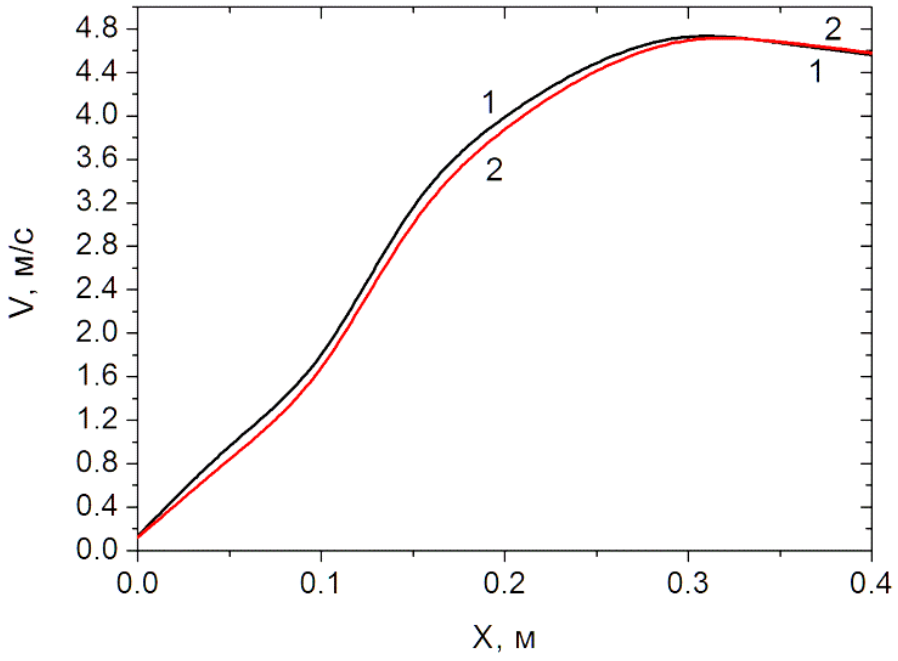



Рисунок 3.7 – Изменение скорости газа (1) и частиц (2) газифицируемых ТБО по длине плазменного реактора (вариант 2)

На рисунке 3.7 показано изменение скорости газа и частиц по длине плазменного реактора. Скорости газа и частиц практически совпадают по всей длине реактора при незначительном превышении скорости газа над скоростью частиц. После окончания зоны тепловыделения (X=0.3 м) скорости выравниваются, а затем скорость частиц начинает даже превышать скорость газа, что связано со снижением температуры и инерцией частиц.

На рисунке 3.8 показаны изменения концентраций компонентов продуктов воздушной газификации ТБО вдоль плазменного реактора. Из рисунка видно, что газовая фаза продуктов газификации представлена в основном синтез-газом, разбавленным окислителями ($H_2O$ и $CO_2$) и азотом ($N_2$). Концентрация горючих газов ($CO+H_2+CH_4+CH_2$) на выходе из реактора (0.4 м) достигает 86.1%. Причем, концентрации моноксида углерода и водорода достигают 35 и 49.7 % соответственно. Концентрации метана и метилена значительно ниже и составляют 0.2 и 1.1% соответственно.

Концентрация азота на выходе из реактора составляет 13.9 %. Водяной пар и диоксид углерода к выходу из реактора полностью расходуются в реакциях газификации углерода, хотя на начальном участке реактора (0.5 – 0.1 м) их концентрации достигали максимума 13.5 и 5.3 % соответственно. На этом же участке реактора максимальная концентрация бензола ($C_6H_6$) составляет всего 0.2%. На участке реактора 0.2–0.35 м наблюдается метил ($CH_3$) с максимальной концентрацией 0.3%. В результате плазменно-воздушной газификации ТБО с расходом 20 кг/ч на выходе из реактора образуется 23.4 кг/ч горючего газа с теплотой сгорания 3519 ккал/кг.

На рисунке 3.9 показано изменение времени пребывания частиц ТБО по длине плазменного реактора. Время пребывания твердых частиц в реакторе составляет 0.37 с, что почти в 2 раза меньше, чем в Варианте 1. Однако этого времени достаточно для завершения реакций газификации ТБО и образования конечных устойчивых продуктов с теплотой сгорания 3519 ккал/кг.

Кинетические расчеты плазменно-воздушной газификации показали, что за сравнительно малое время пребывания частиц ТБО в плазменном реакторе (0.4–0.7 с) на выходе из реактора образуется высококалорийный синтез-газ с теплотой сгорания около 3540 ккал/кг незначительно разбавленный азотом (14%). Из 1 кг ТБО образуется 1.16 кг горючего газа. Увеличение производительности плазменного реактора по ТБО в два раза практически не снижает интегральные показатели процесса плазменно-воздушной газификации ТБО.

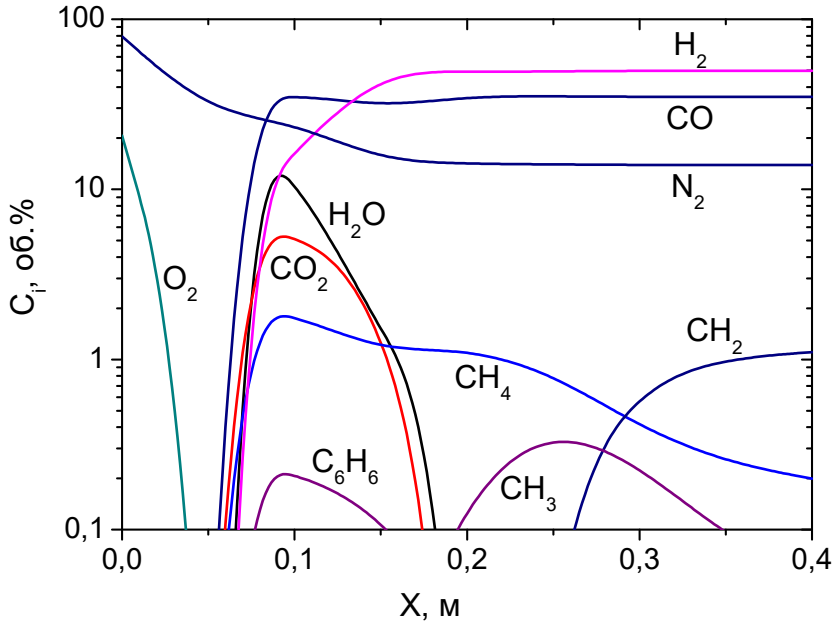



Рисунок 3.8 – Изменение концентрации компонентов газообразных продуктов переработки отходов по длине плазменного реактора (вариант 2)

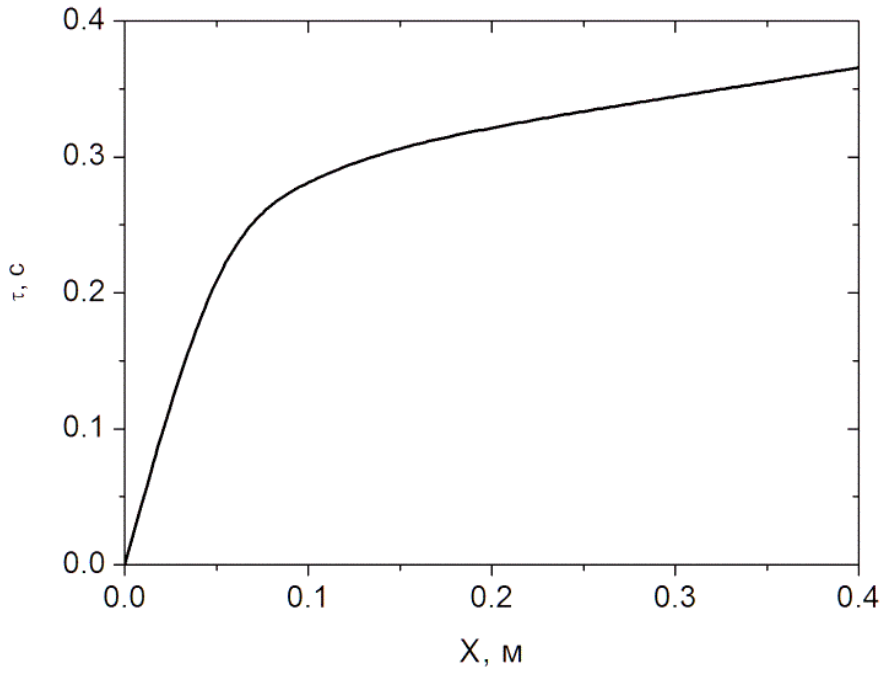



Рисунок 3.9 – Изменение времени пребывания частиц газифицируемых ТБО по длине плазменного реактора

На рисунке 3.10 приведено изменение степени газификации ТБО по длине плазменного реактора. Степень газификации ТБО нарастает по длине реактора, достигая 97.4% на его выходе.

На рисунках 3.11–3.15 приведены результаты расчетов по варианту 3 (таблица 3.3). На рисунке 3.11 приведена зависимость температуры газа и частиц от длины реактора при плазменно-паровой газификации ТБО. Видно, что температура газа превышает температуру частиц по всей длине плазменного реактора электрической мощностью 35.4 кВт. При этом максимальная разность температур, как, собственно, и максимум температур наблюдается на расстоянии 0.3 м, что совпадает с окончанием зоны тепловыделения от плазменного источника. Температура газа в этой точке достигает – 2460 К, а частиц – 2256 К. При увеличении длины реактора (X>0.3 м) температуры газа и частиц начинают снижаться, стремясь к тепловому равновесию.

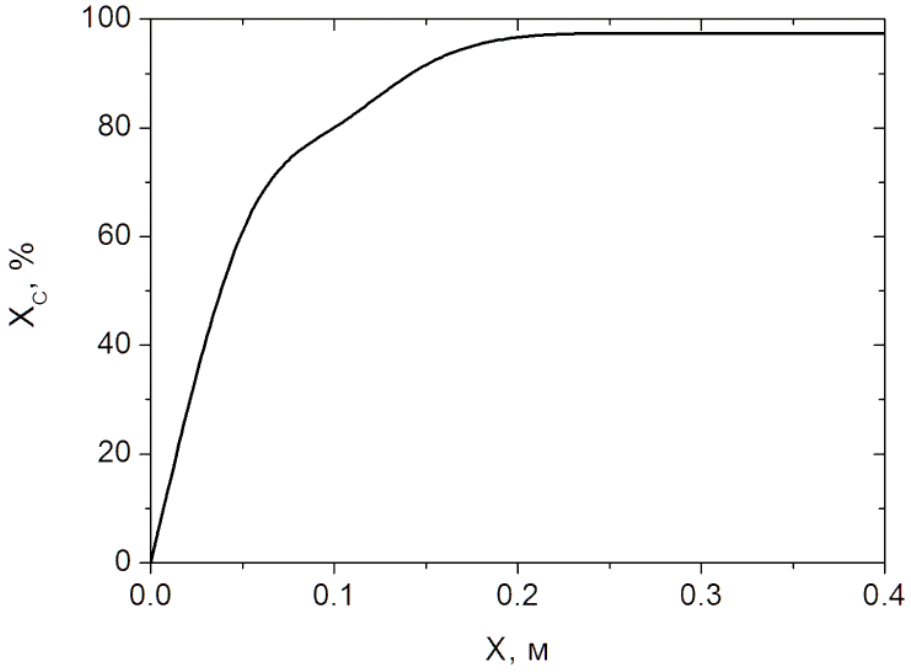



Рисунок 3.10 – Изменение степени газификации ТБО по длине плазменного реактора

На рисунке 3.12 показано изменение скорости газа и частиц по длине плазменного реактора. Скорости газа и частиц практически совпадают по всей длине реактора при незначительном превышении скорости газа над скоростью частиц. После окончания зоны тепловыделения (X=0.3м) скорости выравниваются, а затем скорость частиц начинает даже превышать скорость газа, что связано со снижением температуры и инерцией частиц. Максимальные скорости газа и частиц в 2.4 м/с достигаются на расстоянии 0.3 м.

На рисунке 3.13 показаны изменения концентраций компонентов продуктов паровой газификации ТБО вдоль плазменного реактора электрической мощностью 70.8 кВт. Из рисунка видно, что газовая фаза продуктов газификации представлена в основном синтез-газом ($CO+H_2$), концентрация которого на выходе из реактора (0.4 м) достигает 98.5 %. Причем, концентрации моноксида углерода и водорода достигают 37.4 и 61.1 % соответственно. Также на выходе из реактора наблюдаются метилен ($CH_2$) и этинильный радикал ($C_2H$) с концентрациями 1.3 и 0.2% соответственно. Концентрация водяного пара ($H_2O$) резко снижается по длине плазменного реактора за счет реакции газификации углерода ($C+H_2O=CO+H_2$), хотя в начале реактора его концентрация достигала составляла 100%. Концентрации метана ($CH_4$), диоксида углерода ($CO_2$) и бензола ($C_6H_6$) достигают максимума на длине реактора 0.1 м, не превышая в сумме 5%. В дальнейшем они участвуют в образовании синтез-газа и радикалов $CH_2$ и$C_2H$.

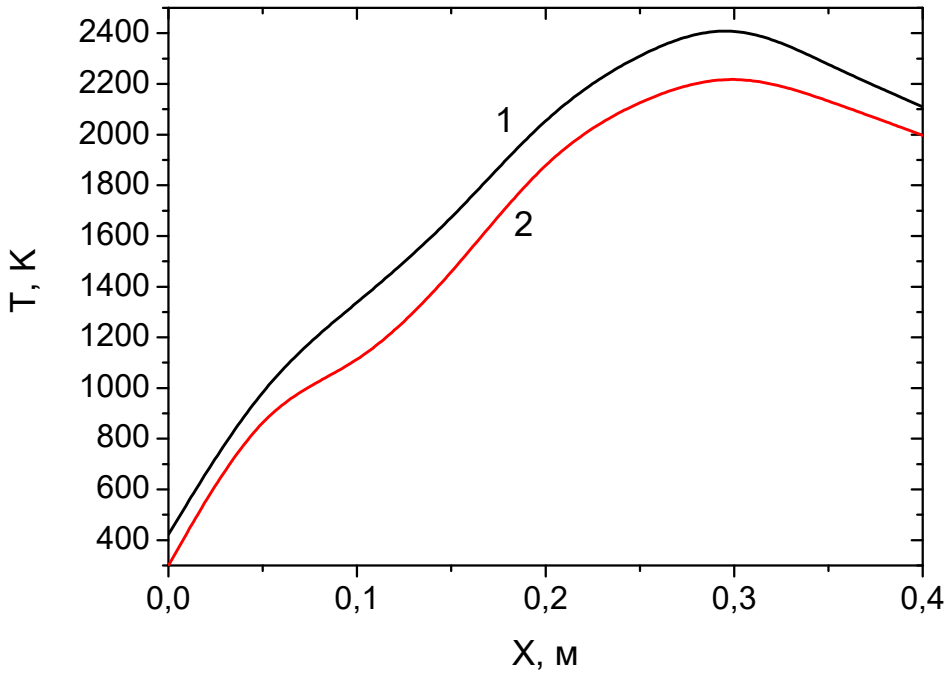



Рисунок 3.11 – Изменение температуры газа (1) и частиц (2) газифицируемых ТБО по длине плазменного реактора (вариант 3)

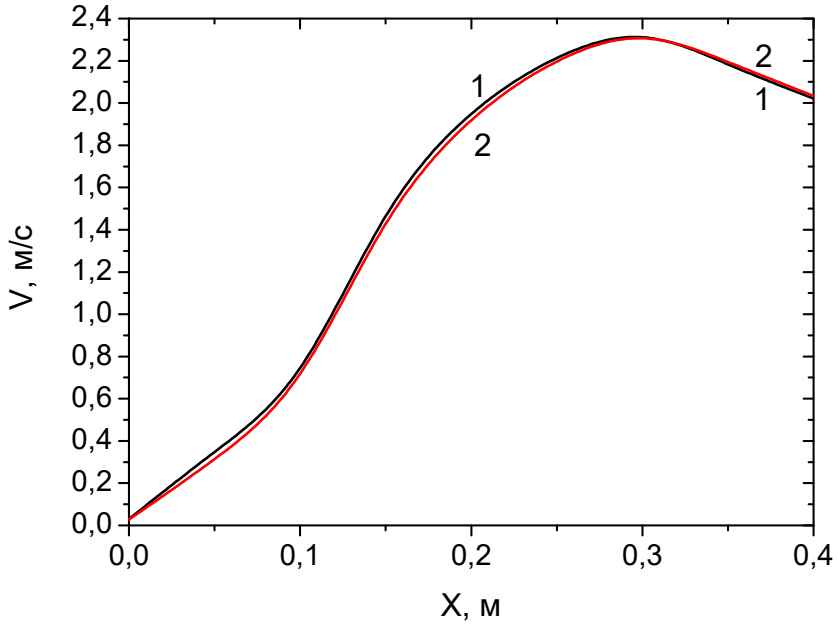



Рисунок 3.12 – Изменение скорости газа (1) и частиц (2) газифицируемых ТБО по длине плазменного реактора (вариант 3)

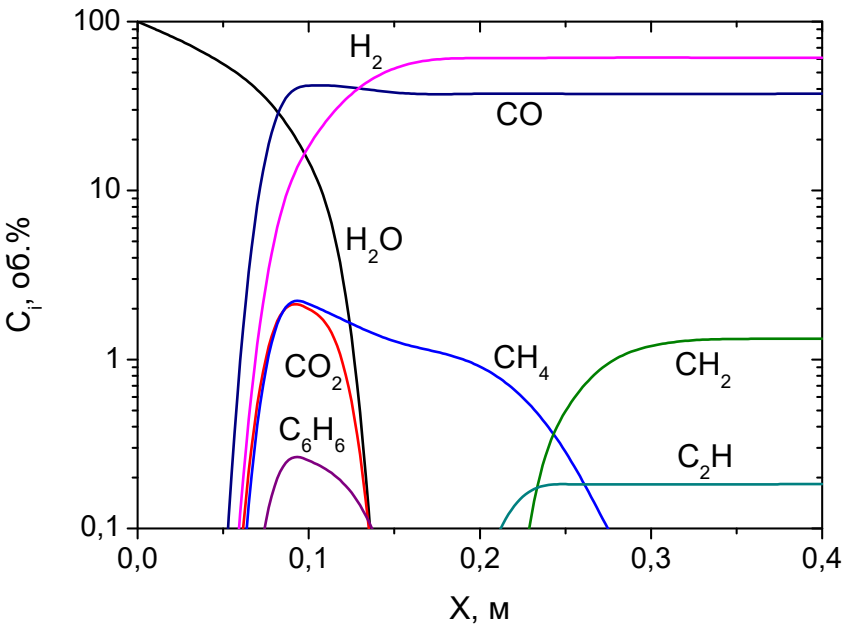



Рисунок 3.13 – Изменение концентрации компонентов газообразных продуктов газификации ТБО по длине плазменного реактора (вариант 3)

В результате плазменно-паровой газификации ТБО с расходом 10 кг/ч на выходе из реактора образуется 8.8 кг/ч горючего газа с теплотой сгорания 5055 ккал/кг, что значительно превышает (на 42%) таковую при плазменно-воздушной газификации ТБО.

На рисунке 3.14 показано изменение времени пребывания частиц ТБО по длине плазменного реактора. Время пребывания твердых частиц в реакторе составляет 1.22 с, что, как видно, вполне достаточно для завершения реакций газификации ТБО и образования конечных устойчивых продуктов с теплотой сгорания 5055 ккал/кг.

На рисунке 3.15 приведено изменение степени газификации ТБО по длине плазменного реактора. Степень газификации ТБО нарастает по длине реактора, достигая 97.4% на его выходе.

На рисунках 3.16–3.20 приведены результаты расчетов по варианту 4 (таблица 3.3). Как видно из набора исходных данных, в данном варианте расходы ТБО, плазмообразующего пара и мощность плазменного реактора увеличены в 2 раза, что повышает выход целевых продуктов.

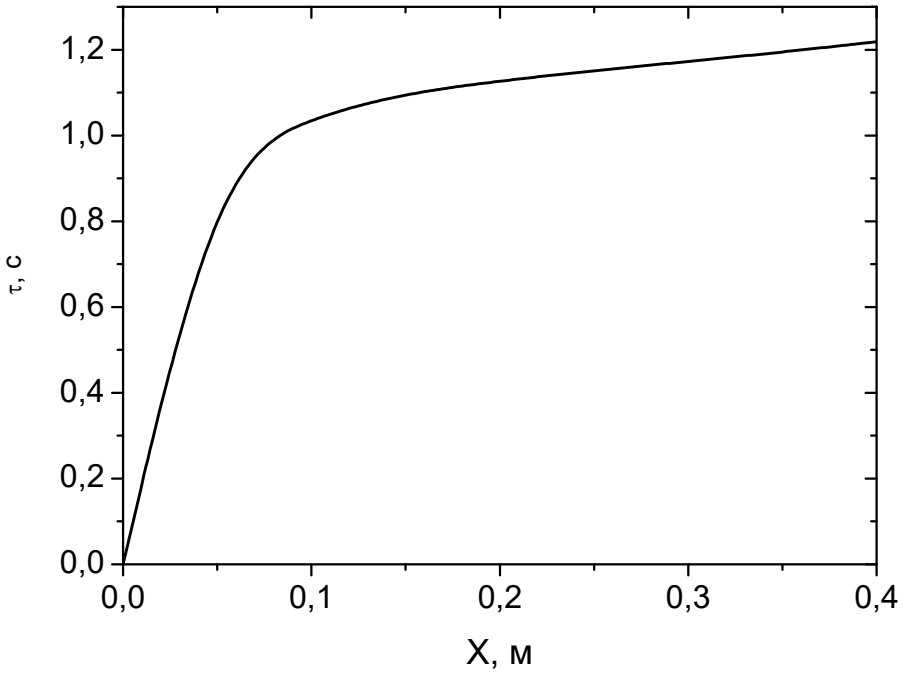



Рисунок 3.14 – Изменение времени пребывания частиц газифицируемых ТБО по длине плазменного реактора (вариант 3)

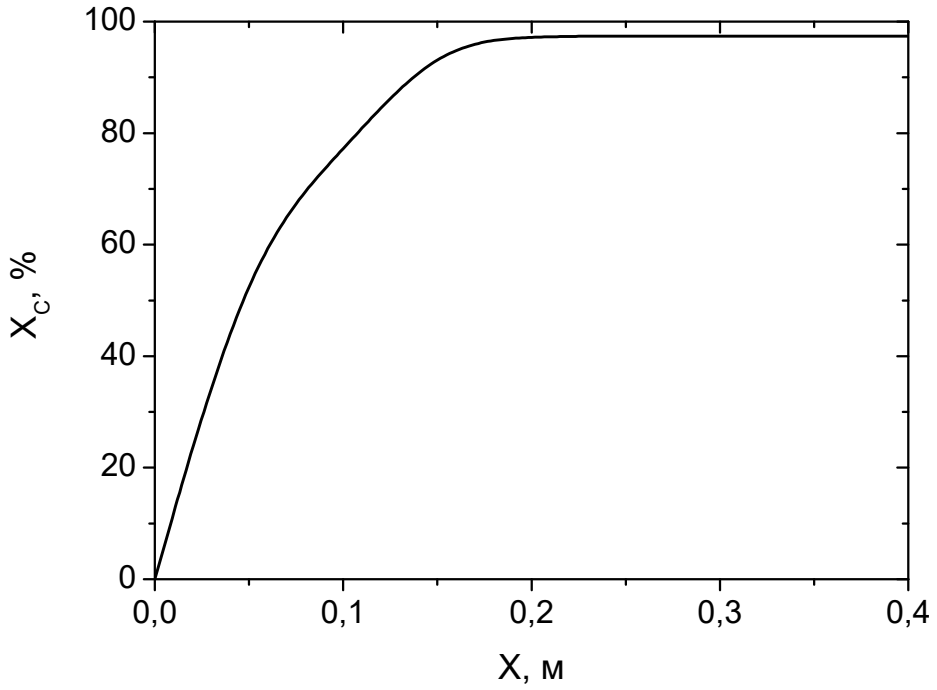



Рисунок 3.15 – Изменение степени газификации ТБО по длине плазменного реактора (вариант 3)

На рисунке 3.16 приведена зависимость температуры газа и частиц от длины реактора при плазменно-паровой газификации ТБО. Видно, что температура газа превышает температуру частиц по всей длине плазменного реактора электрической мощностью 70.8 кВт. При этом максимальная разность температур, как, собственно, и максимум температур наблюдается на расстоянии 0.3 м, что совпадает с окончанием зоны тепловыделения от плазменного источника. Температура газа в этой точке достигает 2766 К, а частиц – 2476 К. При увеличении длины реактора (X>0.3 м) температуры газа и частиц начинают снижаться, стремясь к тепловому равновесию.

На рисунке 3.17 показано изменение скорости газа и частиц по длине плазменного реактора. Скорости газа и частиц практически совпадают по всей длине реактора при незначительном превышении скорости газа над скоростью частиц. После окончания зоны тепловыделения (X=0.3 м) скорости выравниваются, а затем скорость частиц начинает даже превышать скорость газа, что связано со снижением температуры продуктов газификации и инерцией частиц. Максимальные скорости газа и частиц в 5.3 м/с достигаются на расстоянии 0.3 м.

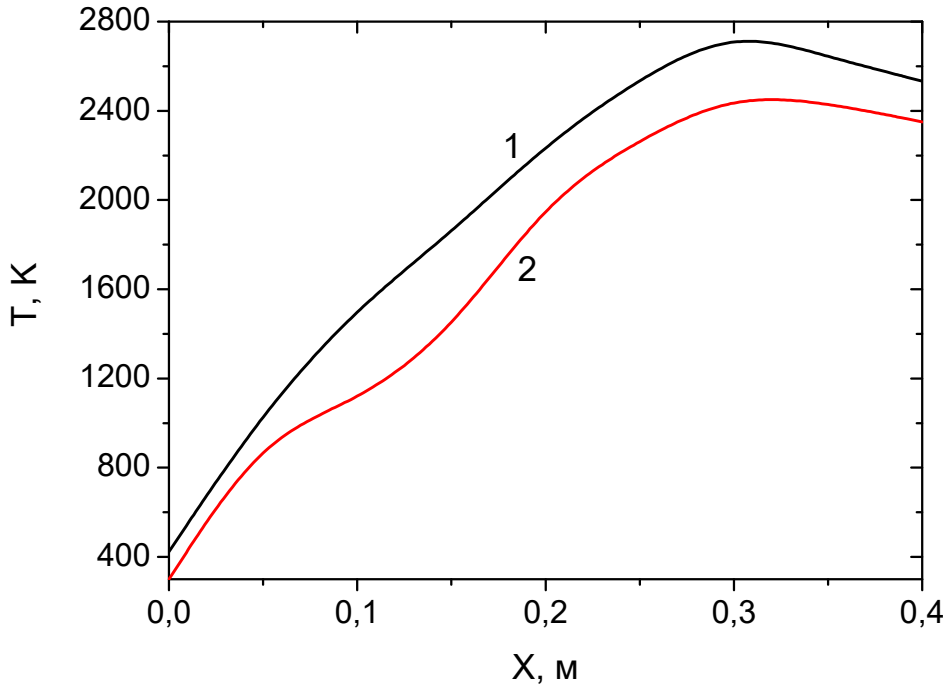



Рисунок 3.16 – Изменение температуры газа (1) и частиц (2) газифицируемых ТБО по длине плазменного реактора (вариант 4)

На рисунке 3.18 показаны изменения концентраций компонентов продуктов паровой газификации ТБО вдоль плазменного реактора электрической мощностью 70.8 кВт. Из рисунка видно, что газовая фаза продуктов газификации представлена в основном синтез-газом ($CO+H_2$), концентрация которого на выходе из реактора (0.4 м) достигает 98.6 %. Причем, концентрации моноксида углерода и водорода достигают 37.3 и 61.3 % соответственно. Также на выходе из реактора наблюдаются метилен ($CH_2$) с концентрациями 1.4. Концентрация водяного пара ($H_2O$) резко снижается по длине плазменного реактора за счет реакции газификации углерода ($C+H_2O=CO+H_2$), хотя в начале реактора его концентрация составляла 100%. Концентрации метана ($CH_4$), диоксида углерода ($CO_2$) и бензола ($C_6H_6$) достигают максимума на длине реактора 0.1 м, не превышая в сумме 5%. В дальнейшем они участвуют в образовании синтез-газа и радикала $CH_2$.

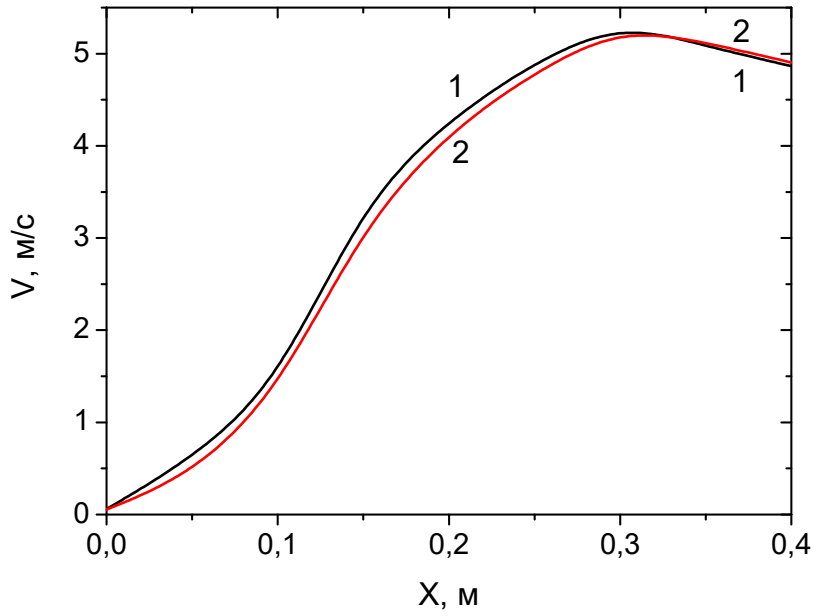



Рисунок 3.17 – Изменение скорости газа (1) и частиц (2) газифицируемых ТБО по длине плазменного реактора (вариант 4)

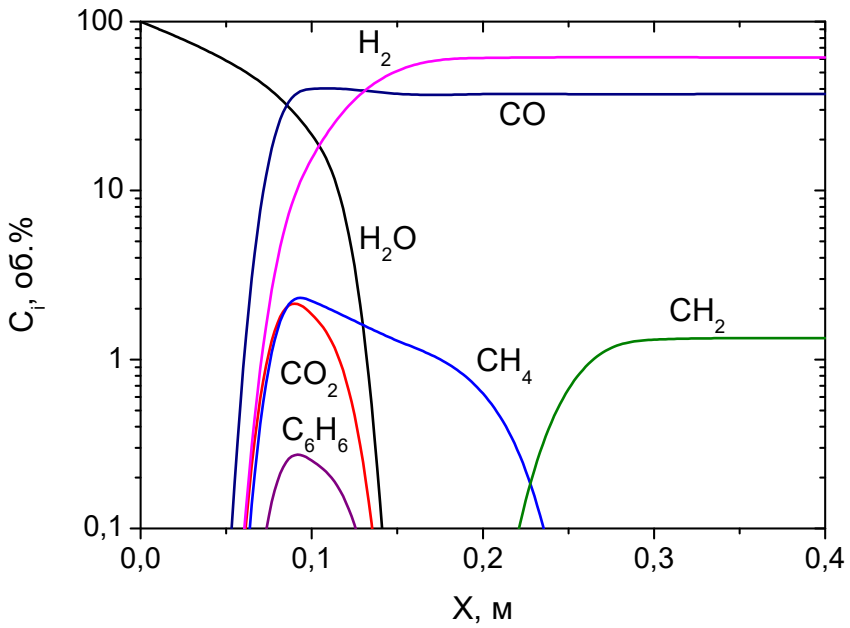



Рисунок 3.18 – Изменение концентрации компонентов газообразных продуктов газификации ТБО по длине плазменного реактора (вариант 4)

В результате плазменно-паровой газификации ТБО с расходом 20 кг/ч на выходе из реактора образуется 17.4 кг/ч горючего газа с теплотой сгорания 5077 ккал/кг, что значительно выше, чем при плазменно-воздушной газификации ТБО.

На рисунке 3.19 показано изменение времени пребывания частиц ТБО по длине плазменного реактора. Время пребывания твердых частиц в реакторе составляет 0.65 с, что, как видно, вполне достаточно для завершения реакций газификации ТБО и образования конечных устойчивых продуктов с теплотой сгорания 5077 ккал/кг.

На рисунке 3.20 приведено изменение степени газификации ТБО по длине плазменного реактора. Степень газификации ТБО нарастает по длине реактора, достигая 97% на его выходе.

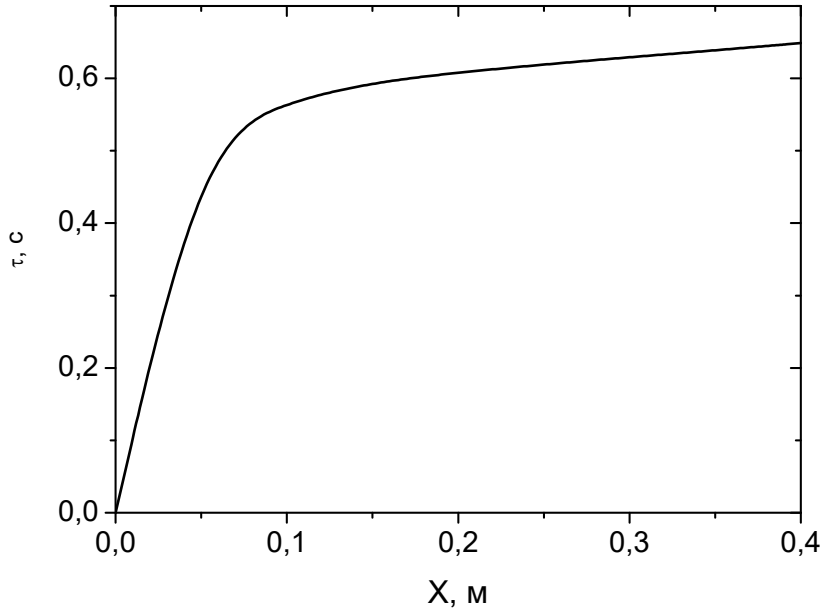



Рисунок 3.19 – Изменение времени пребывания частиц газифицируемых ТБО по длине плазменного реактора (вариант 4)

Кинетические расчеты плазменно-паровой газификации показали, что за сравнительно малое время пребывания частиц ТБО в плазменном реакторе (0.7–1.2 с) на выходе из реактора образуется высококалорийный синтез-газ с теплотой сгорания около 5070 ккал/кг. Из 1 кг ТБО образуется 0.87 кг чистого синтез-газа. Увеличение производительности плазменного реактора по ТБО в два раза практически не снижает интегральные показатели процесса плазменно-паровой газификации ТБО.

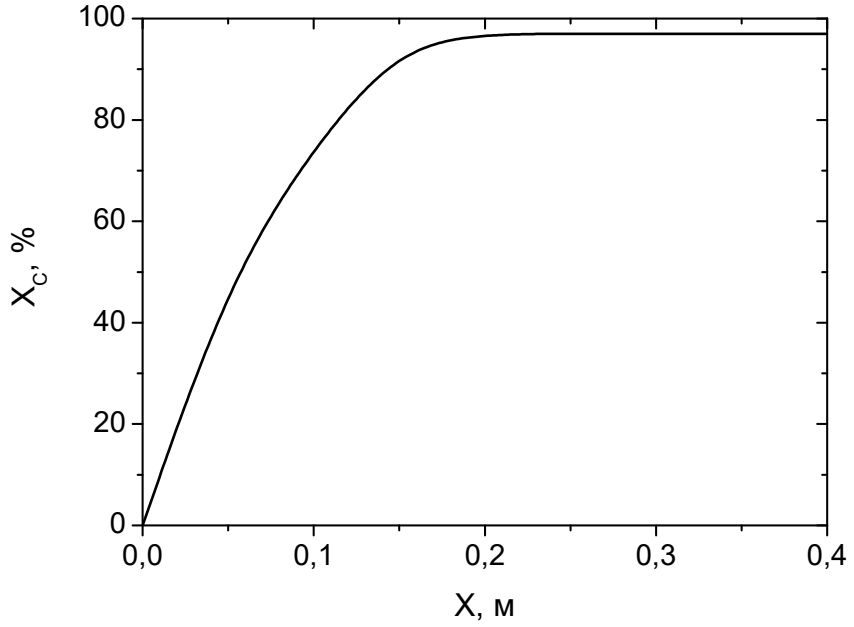



Рисунок 3.20 – Изменение степени газификации ТБО по длине плазменного реактора (вариант 4)

### 3.3 Сравнение результатов термодинамического и кинетического расчетов процесса плазменной газификации ТБО

Сравнение плазменно-воздушной и плазменно-паровой газификации ТБО показывает, что удельный выход горючего газа из 1 кг ТБО при воздушной газификации на 26% выше, чем при паровой. Несмотря на это, при плазменно-паровой газификации энергетическая ценность получаемого горючего газа на 30% выше. При этом приведенные к 1 кг горючего газа удельные энергозатраты на плазменно-воздушную и плазменно-паровую газификацию ТБО составляют 3 и 4 кВт ч/кг соответственно. Отметим, что при плазменно-воздушной газификации 1 кг ТБО с теплотой сгорания 4500 ккал получается 1.16 кг горючего газа с теплотой сгорания 4095 ккал. При плазменно-паровой газификации 1 кг ТБО с теплотой сгорания 4500 ккал получается 0.87 кг горючего газа с теплотой сгорания 4407 ккал. Таким образом, энергетическая эффективность процесса газификации ТБО, определяемая отношением теплоты сгорания получаемого горючего газа к исходной теплоте сгорания ТБО, в воздушной плазме составляет 91%, а в паровой плазме – 98%.

В таблице 3.4 сопоставлены результаты расчетов по программам TERRA и Plasma-Waste плазменной газификации ТБО для расхода ТБО 10 кг/ч (варианты 1 и 3 таблица 3.3). Показатели процесса газификации сравнивались при средней температуре продуктов газификации на выходе плазменного реактора.

Из таблицы видно, что расхождение по концентрациям основных компонентов горючего газа для плазменно-воздушной газификации ТБО не

превышает 10% для CO и $N_2$ и 2% для $H_2$. Расхождение для степени газификации ТБО расхождение составляет 2.3%. Расхождение по концентрациям компонентов синтез-газа для плазменно-паровой газификации ТБО не превышает 11% для CO и 2% для $H_2$. Расхождение для степени газификации ТБО составляет 2.6%. Азот ТБО в кинетических расчетах не учитывался, был добавлен в качестве нейтрального компонента к минеральной части и поэтому при паровой газификации на выходе из реактора $N_2$ отсутствует. В обоих случаях пары воды в составе газообразных продуктов на выходе из реактора при кинетических расчетах отсутствуют.

Таблица 3.4 Сравнение результатов термодинамического и кинетического расчетов

| Процесс иметод расчета / Показатели процесса | Плазменно-воздушная газификация ТБО | | Плазменно-паровая газификация ТБО | |
|---|---|---|---|---|
| | TERRA | Plasma-Waste | TERRA | Plasma-Waste |
| $T_{exit}$, К | 1975 | 1975 | 2050 | 2050 |
| CO, % | 31.6 | 35.1 | 33.5 | 37.4 |
| $H_2$, % | 50.6 | 49.5 | 60.4 | 61.1 |
| $N_2$, % | 15.3 | 14.0 | 3.4 | 0 |
| $H_2O$, % | 0.4 | 0 | 0.4 | 0 |
| $X_C$, % | 100 | 97.7 | 100 | 97.4 |

Удовлетворительное совпадение результатов термодинамических и кинетических расчетов свидетельствует об адекватности использованных для численного анализа плазменной газификации ТБО моделей и правомерности применения компьютерных программ TERRA и Plasma-Waste для определения геометрических параметров плазменного реактора и рабочих режимов процесса плазменной газификации ТБО.

# 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ГАЗИФИКАЦИИ ТБО

## 4.1 Описание экспериментальной установки для плазменной газификации ТБО

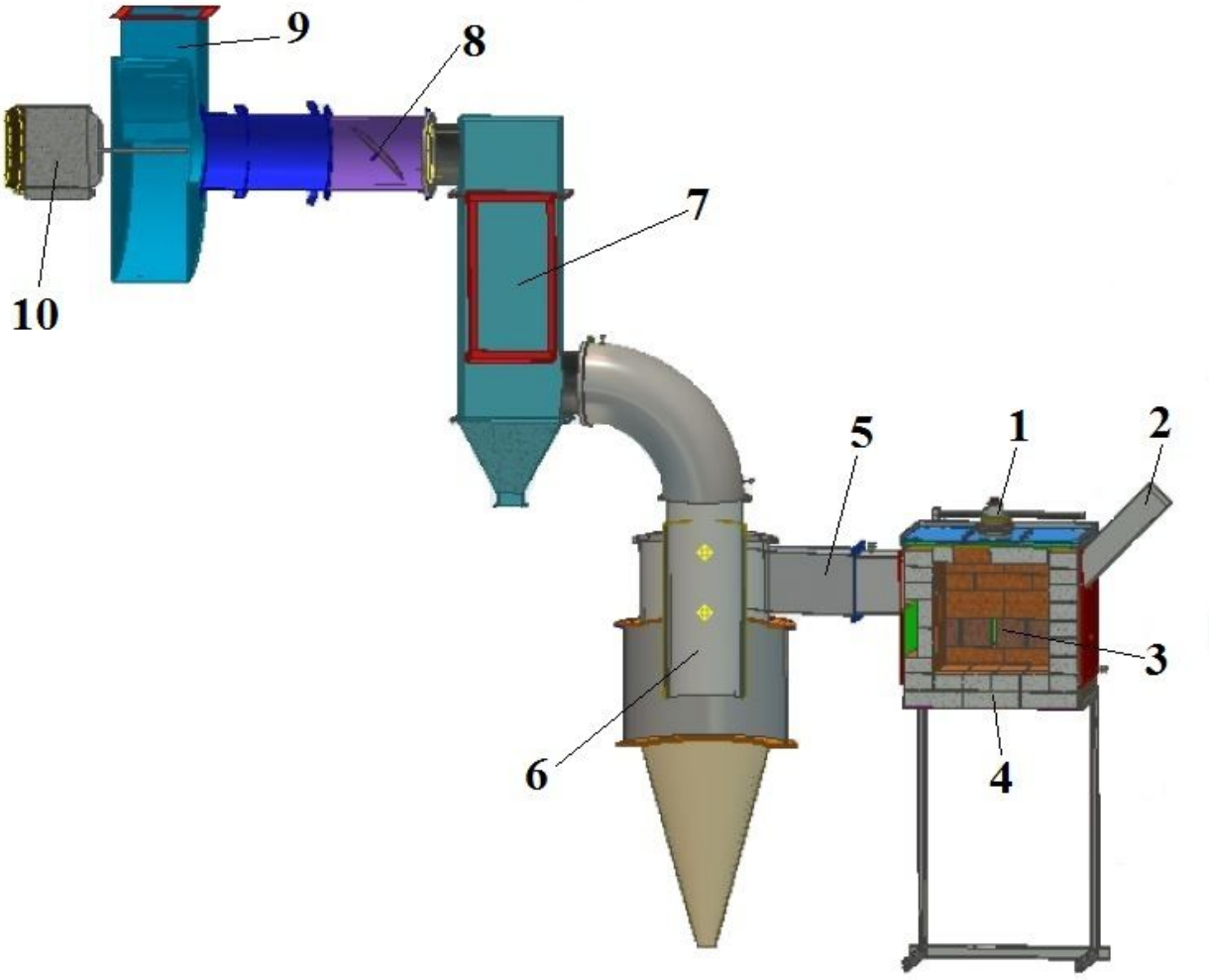
Экспериментальные исследования плазменной газификации ТБО проводились на установке спроектированной и построенной в рамках НИР по программно-целевому финансированию КН МОН РК по приоритету «Энергетика и машиностроение» BR05236507 «Энерготехнологии эффективной переработки твердых и жидких промышленных и бытовых отходов, включая токсичные, с получением топливного газа и инертного минерального материала», а также по проекту грантового финансирования научных исследований КН МОН РК 3078/ГФ4 «Плазменная технология производства энергетического синтез-газа из углеродсодержащих отходов (УСО)» (рисунок 4.1), основными элементами которой являются плазменный реактор (рисисунок 4.2) с производительностью до 30 кг/ч и высокоресурсный плазмотрон постоянного тока номинальной мощностью 70 кВт [37].

Для увеличения срока службы высокоресурсного плазмотрона был разработан метод плазменного пиролиза углеводородных газов с последующим осаждением конденсированных продуктов пиролиза на водоохлаждаемых медных электродах. Согласно способу смесь пропан-бутан подают в зону дугового разряда между катодом и анодом. В результате пары углерода образуются в полости катода и на внутренней поверхности анода.

Методы электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния показали, что она состоит из композитного наноструктурированного углеродного материала, в том числе в основном одностенных и многослойных углеродных нанотрубок и других углеродных форм с определенным количеством атомов меди, интеркалированных в углеродной матрице.

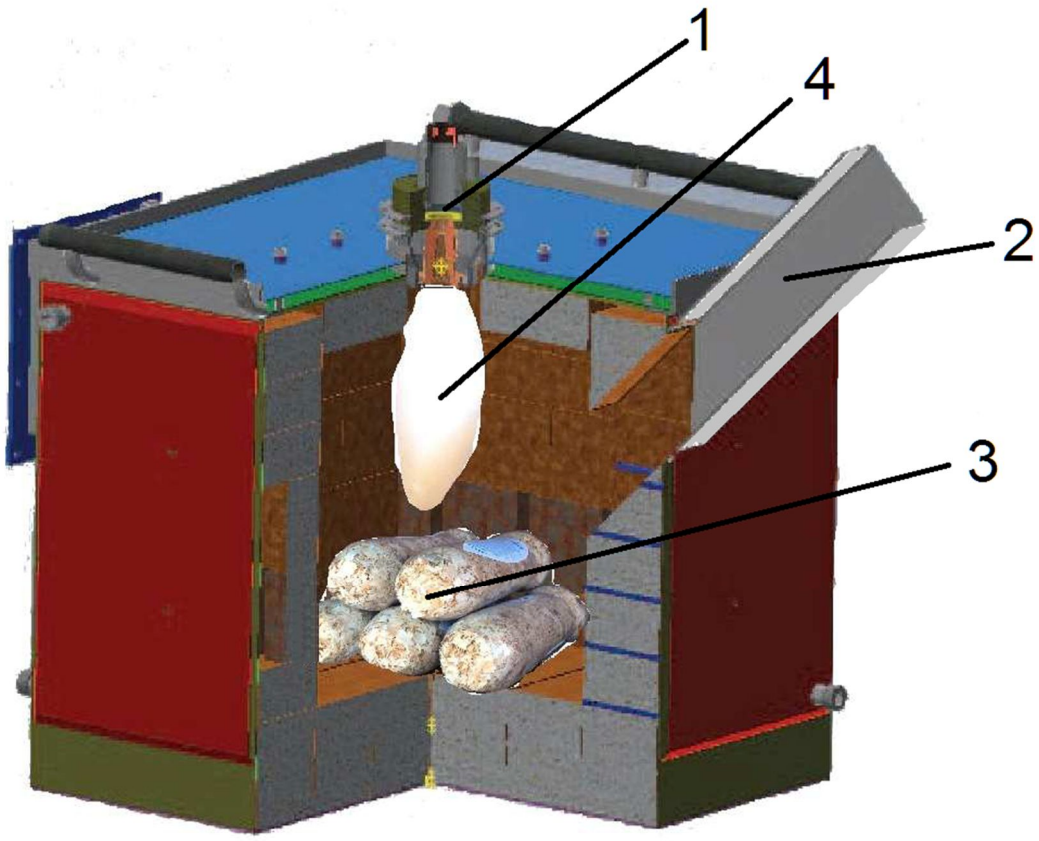
Экспериментальное исследование плазмотрона увеличенного действия показало, что при мощности плазмотрона 72,6 кВт (I = 220 А, U = 330 В) скорость плазменного потока составляет 250 л/мин и скорость пропан-бутана 1,8 л/мин, температура на выходе из сопла плазмотрона составляла 5500 К (рисунок 4.2). При ресурсных испытаниях плазмотрона в течение 1000 часов эрозия медных электродов не фиксировалась, так как истинные функции электрода выполнялись регенерируемым наноуглеродным покрытием медных электродов [38].

Экспериментальная установка (рисунок4.1), за исключением реактора 4 и плазмотрона 1, включает в себя систему управления мощностью плазмотрона и системы подачи газа и воды в реактор и плазмотрон и очистку отработавших газов 7. Установка оснащена системой отбора проб газа и конденсированных продуктов процесса газификации ТБО для их анализа [39].




1 – дуговой плазмотрон; 2 – труба для подачи брикетов ТБО; 3 – зона газификации ТБО; 4 – реактор; 5 – камера для удаления горючего газа из реактора; 6 – циклонная камера сгорания; 7 – блок очистки газа с мешочным фильтром; 8 – регулирующий клапан; 9 – вентилятор системы вытяжки; 10 – двигатель системы вытяжки

Рисунок 4.1 – Схема экспериментальной установки для плазменной газификации ТБО

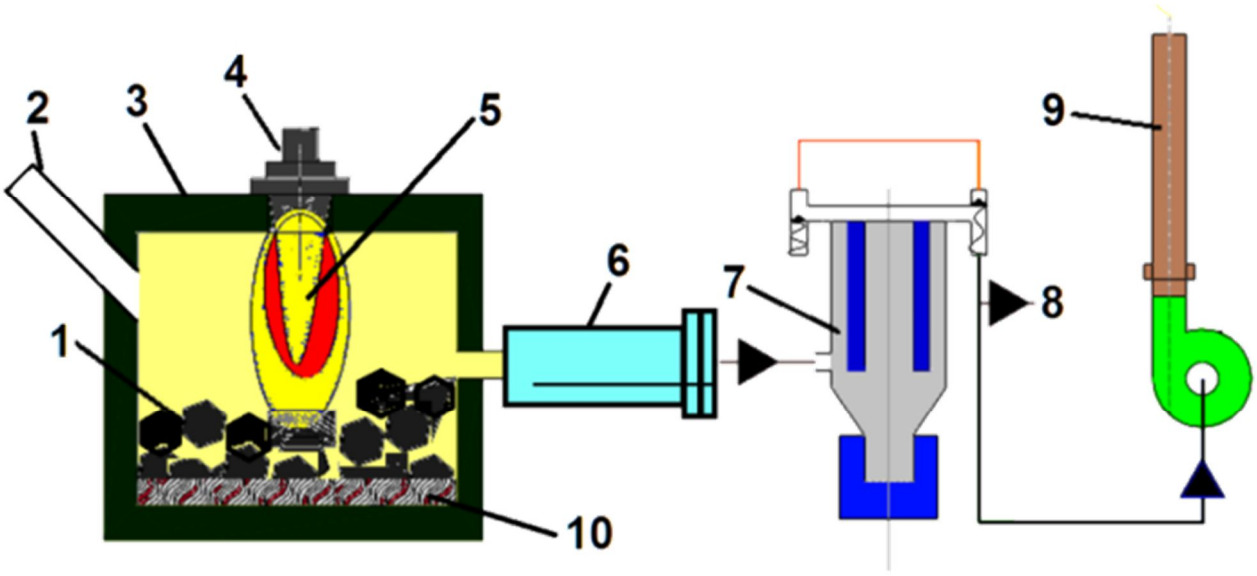



1 – электродуговой плазмотрон; 2 – труба для подачи брикетов ТБО; 3 – брикеты ТБО; 4 – плазменный факел.
Рисунок 4.2 – Схема плазменного реактора

Плазменный реактор (рисунок 4.2) был разработан для плазменной газификации ТБО. Реактор представляет собой водоохлаждаемый короб из нержавеющей стали кубической формы. Он футерован огнеупорными кирпичами толщиной 0,065 м. Размер внутренней стороны куба составляет 0,45 м. Рабочий объем реактора составляет 0,091 м$^3$. Труба для подачи брикетированных ТБО 2 может использоваться для измерения температуры внутри реактора с использованием инфракрасного пирометра.

Пирометр Ircon Ultrimax Plus UX10P используется для температур от 600 до 3000ºC (873–3273K). Погрешность измерения зависит от температурного диапазона и составляет ± 0,5% от измеренного значения для диапазона температур до 1500ºC (1773 K), ± 1% для диапазона 1500–2000ºC (1773–2273 K), и оно увеличивается до ± 2% длятемператур свыше 2000ºC (2273 K). Температурное разрешение 1ºC. Устройство оснащено COM-портом для подключения к компьютеру, а температура может контролироваться протоколом RS-232C во время эксперимента и выполняет результаты в режиме он-лайн. Интервал выборки устройства составляет 0,5 с.

## 4.2 Методика проведения экспериментов




1 – зона газификации ТБО; 2 – рукав для подачи брикетированных ТБО; 3 – реактор; 4 – плазмотрон; 5 – плазменный факел; 6 – система охлаждения отходящих газов; 7 – рукавный фильтр; 8 – система отбора проб; 9 – система вывода газов; 10 – зона формирования шлака

Рисунок 4.3 – Технологическая схема установки для плазменной переработки ТБО

На рисунке 4.3 иллюстрируется процесс плазменной газификации твердых отходов. Сначала подключают плазмотрон 4 и прогревают реактор 3, пока температура внутренних стенок футеровки достигнет 1100 К. Температура измеряется в 20 см от входа в реактор. В сектор газификации 1 через патрубок 2 подают брикеты отходов, каждый из которых весит 400 гр. Газификация твердых отходов происходит в воздушном плазменном факеле 5 при температуре до 1700К. Образовавшийся газ выходит из печи в камеру охлаждения 6. Конденсированные продукты собираются в зоне шлакообразования 10.

Совмещение зон тепловыделения от факела 5, газификации ТБО 1 и шлакообразования 10 способствует интенсификации процесса переработки ТБО. Охлажденные газообразные продукты поступают в блок газоочистки 7, после которого с помощью системы отбора 8 газ подается на газоанализатор. Система вытяжной вентиляции 9 обеспечивает разряжение в реакторе до 10 мм водяного столба. Известно, что для полного разложения диоксинов необходимо выдерживать газ в течении 2 с при температуре не менее 1500 К, обеспечиваемой тепловой мощностью плазменного факела 5. В качестве газифицирующего агента использовался плазмообразующий воздух с расходом 19,4 кг/ч.

Мощность плазмотрона составляла 72 кВт (240 А, 300 В). После прогрева реактора в течении 15 минут через патрубок 2 (рисунок 4.3) было последовательно загружено 20 брикетов ТБО общей массой 8 кг. Под воздействием воздушного плазменного факела, среднемассовая температура в камере достигала 1600 К, органическая часть ТБО газифицировалась, а неорганическая часть плавилась и скапливалась в зоне шлакообразования реактора.

Полученный синтез-газ через системы охлаждения и очистки непрерывно выводился из установки. Расплавленная минеральная часть ТБО удаляется из реактора после выключения плазмотрона и охлаждения реактора. На рисунках 4.4 и 4.5 представлены действующий реактор в процессе воздушной плазменной газификации ТБО.



Рисунок 4.4 – Фото плазмотрона в действии с поднятой крышкой реактора



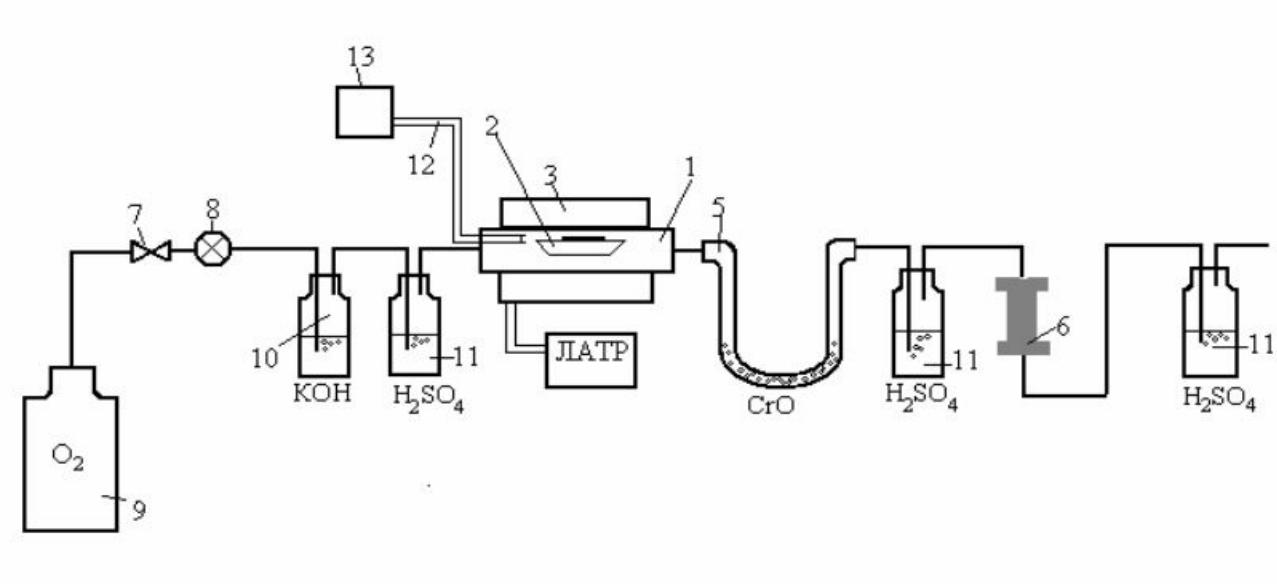
Рисунок 4.5 – Фото факела горючего газа из патрубка для подачи брикетов ТБО

### 4.3 Результаты экспериментов по плазменной газификации ТБО и сравнение результатов численного и экспериментального исследования плазменной газификации ТБО

Методика определения остаточного углерода представлена в [39, 40]. Доля углерода в конденсированных продуктах плазменной переработки ТБО определялся абсорбционным весовым методом. При определении общего углерода по абсорбционному весовому методу, образующийся при сжигании пробы диоксид углерода поглощается аскаритом (КОН или NaOH, нанесенные на асбест) Поглощение диоксида углерода протекает по реакции: $CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$. Образующаяся при этом вода поглощается тем же

абсорбционным веществом, которое поглощает диоксид углерода, или другим специально вводимым в поглотительный аппарат (в нашем случае хлорнокислым магнием ($Mg(ClO_4)_2$) – "ангидроном").

Схема установки представлена на рисунке 4.6 После установки керамической лодочки в печь и подключения абсорбционного патрона, кислород из баллона (9) подается через редуктор (7) и кран тонкой регулировки в установку. Кислород перед попаданием в нагреваемую кварцевую трубку (1) предварительно осушается от влаги и следов диоксида углерода, посредством барботажа через 30% раствор КОН (10) и затем через поглотительную кювету с концентрированной серной кислотой ($H_2SO_4$) (11). Осушенный кислород далее проходит над керамической лодочкой с исследуемым образцом и под действием высокой температуры (850–950 $^0$C) окисляет имеющийся в пробе углерод до диоксида углерода.




1 – кварцевая трубка; 2 – фарфоровая лодочка; 3 – электропечь; 4 – ЛАТР; 5 – U-образная трубка с хромовым ангидридом ($CrO_3$) на стекле; 6 – абсорбционный патрон с аскаритом и ангидроном; 7 – кран; 8 – кран тонкой регулировки; 9 – газовый баллон; 10 – трубка с 30 % раствором едкого калия; 11 – газоочистные емкости с концентрированной $H_2SO_4$; 12 – термопара; 13 – КСП-4.

Рисунок 4.6 – Схема экспериментальной установки для определения концентрации углерода в конденсированных продуктах.

После выхода из кварцевой трубки продукты горения попадают в трубку, заполненную сухим хромовым ангидридом ($CrO_3$) перемешанным с битым стеклом. Хромовый ангидрид необходим для доокисления следов $SO_2$ в $SO_3$, который растворяется в газоочистной емкости, заполненной концентрированной серной кислотой. Трубка с хромовым ангидридом

удерживает также оксиды железа, уносимые потоком кислорода из печи. Осушенный таким образом диоксид углерода попадает в патрон, состоящий из двух секций, заполненных аскаритом и ангидроном. На выходе абсорбционный патрон изолируется от атмосферы также с помощью газоочистной емкости, заполненной концентрированной серной кислотой.

Нагрев образцов в кварцевой трубке осуществляется с помощью силитовой печи (6 силитов по 3 Ом каждый), питаемой через лабораторный автотрансформатор. Ток и подаваемое напряжение печи регистрируются с помощью амперметра и вольтметра, включенных в цепь питания. Температура измеряется хромель-алюмелевой термопарой диаметром 100 мкм и непосредственно касающейся поверхности кварцевой трубки. Регистрация температуры осуществляется компенсационным микровольтметром марки КСП-4, проградуированном в градусах Цельсия.

На рисунке 4.7 представлен общий вид установки для определения концентрации углерода. Методика измерения массовой концентрации углерода в конденсированных продуктах плазмохимического крекинга углеводородного газа заключается в следующем. Навеска анализируемого материала, в зависимости от содержания в пробе углерода, в количестве 0,5–2,0 г, измеряемых на аналитических весах, загружается в керамическую лодочку для сжигания. Лодочка устанавливается в середину кварцевой трубки, расположенной в печи.

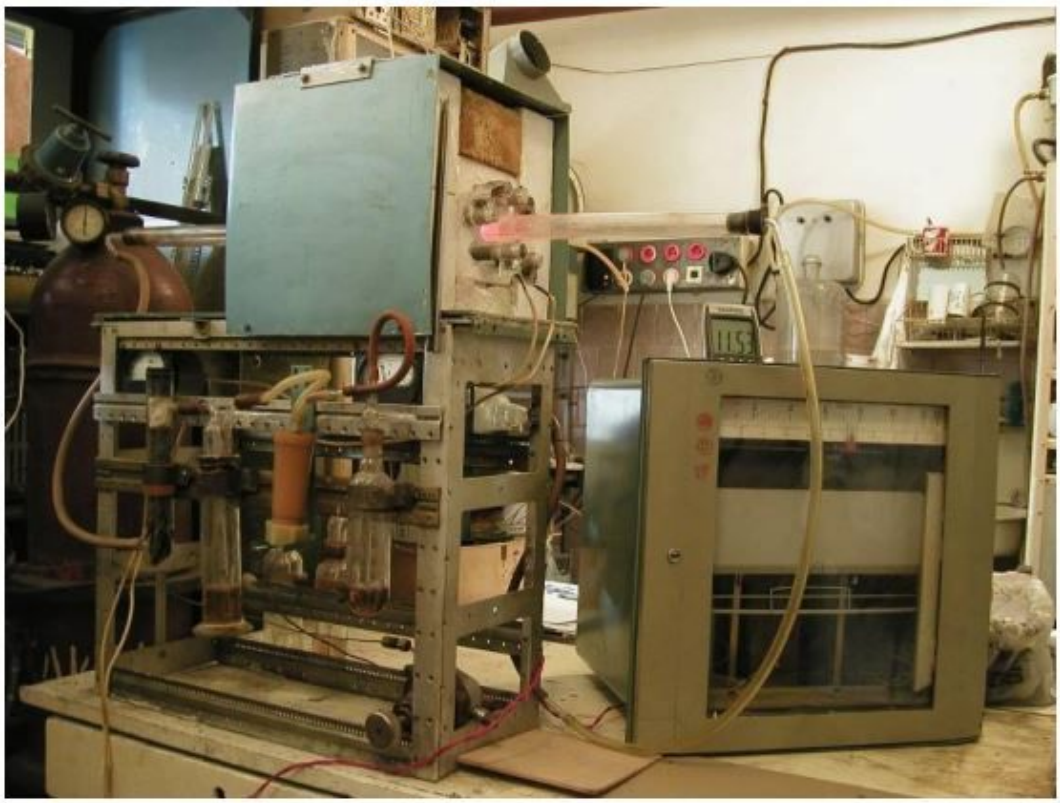


Рисунок 4.7 – Общий вид установки для определения концентрации углерода в конденсированных продуктах

Затем подсоединяется к прибору абсорбционный патрон, заполненный аскаритом и ангидроном – $Mg(ClO_4)_2$. Данный патрон предварительно взвешивается на аналитических весах до 4-го знака точности. После этого через систему с заданной скоростью пропускается кислород и включается печь. После нагрева печи с лодочкой до 850–950°С образец в печи выдерживается еще в течение 15–20 мин. Затем печь отключается, абсорбционный патрон отсоединяется от установки, охлаждается до комнатной температуры и взвешивается.

Привес патрона соответствует количеству поглощенного диоксида углерода, который пересчитывают в углерод по формуле: С = А·27,27/m, где А – привес абсорбционного патрона, г., m – навеска пробы, г. Концентрация углерода С подставляется в формулу (4.1) и определяется степень конверсии (газификации) углерода отходов $X_C$ в процессе его плазмохимической переработки.

$$X_c = \frac{C_{нач} - C_{кон}}{C_{кон}} \cdot 100\% \ , \qquad (4.1)$$

где $C_{НАЧ}$ и $C_{КОН}$ – начальная и конечная концентрация углерода, соответственно.

По результатам экспериментальных исследований плазменной газификации ТБО определены режимы работы плазменного реактора, выполнен анализ отходящих газов, получены образцы конденсированных продуктов, отобранных из зоны шлакообразования реактора, и определено остаточное содержание углерода в шлаке. В результате газового анализа, выполненного на газовом хроматографе SRI 8610C, получен следующий состав газа на выходе из блока газоочистки, об.%: CO – 26.5, $H_2$ – 44.6, $N_2$–28.9.

Суммарная концентрация синтез-газа составила 71.1%, что хорошо согласуется с данными термодинамического расчета. Выход синтез-газа согласно расчету при температуре 1600–1800 К составлял 82.4% (CO – 31.7%, $H_2$ – 50.7%). Таким образом, расхождение между экспериментом и расчетом по выходу целевого продукта (синтез-газа) не превышает 16%.

В результате рентгенофазового анализа, выполненного на установке ДРОН-3, был получен состав шлака, масс.%: $Fe_3C$ – 60.2, $CaSiO_3$ – 21, $SiO_2$ – 13, Fe – 3. Абсорбционно-весовым методом определено также содержание углерода в образце шлака, составившее 2.8 масс.%, что соответствует степени газификации углерода ТБО 91.8%. Расхождение между опытным и расчетным значением степени газификации углерода 8.2%.

В газообразных и конденсированных продуктах плазменной газификации ТБО вредных примесей не выявлено.

Удельные энергозатраты на газификацию ТБО в плазменном реакторе по результатам экспериментов составили 4.5 кВт ч/кг. В расчете энергозатраты на воздушно-плазменную газификацию ТБО составляли 1.92 кВт ч/кг. Столь значительное расхождение расчетных и экспериментальных значений удельных энергозатрат на процесс объясняется тем, что в термодинамических расчетах определяются минимально возможные энергозатраты в изолированной

термодинамической системе без учета обмена теплом и работой с окружающей средой.

На практике, как сам плазменный реактор, так и плазмотрон характеризуются значительными тепловыми потерями в окружающую среду с охлаждающей водой. Кроме того, в экспериментальных удельных энергозатратах учитываются энергозатраты на предварительный нагрев реактора до подачи ТБО. Во втором и последующих циклах переработки ТБО дополнительных затрат на предварительный нагрев реактора не будет. В этом случае расхождение между экспериментальными и расчетными значениями удельных энергозатрат на плазменную газификацию ТБО составит значительно меньшую величину.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены различные технологии переработки ТБО и выбрана наиболее перспективная технология плазменной газификации ТБО.

С помощью программного комплекса TERRA выполнены термодинамические расчеты плазменно-воздушной и плазменно-паровой газификации ТБО в диапазоне температур 300–3000 К. При оптимальной температуре 1600К удельные энергозатраты на воздушную газификацию ТБО составляют 1.92 кВт ч/кг, а на паровую газификацию – 2.44 кВт ч/кг.

С помощью программы Plasma-Waste выполнены кинетические расчеты плазменной газификации ТБО в воздушной и паровой средах, показали, что за время пребывания частиц ТБО в плазменном реакторе (0.4–0.7 с) на выходе из реактора образуется высококалорийный синтез-газ с теплотой сгорания около 3540 ккал/кг, а из 1 кг ТБО образуется 1.16 кг горючего газа при плазменно-воздушной газификации. При плазменно-паровой газификации за время пребывания частиц ТБО в плазменном реакторе (0.7–1.2 с) на выходе из реактора образуется высококалорийный синтез-газ с теплотой сгорания около 5070 ккал/кг, а из 1 кг ТБО образуется 0.87 кг чистого синтез-газа.

Сравнение результатов термодинамических и кинетических расчетов подтвердило адекватность использованных для численного анализа плазменной газификации ТБО физических и математических моделей и правомерность применения компьютерных программ TERRA и Plasma-Waste для определения геометрических параметров плазменного реактора и рабочих режимов процесса плазменной газификации ТБО.

Найденные параметры и выявленные закономерности процесса плазменной газификации ТБО в различных газифицирующих агентах использованы для разработки и создания экспериментальной плазменной установки.

Выполненный на экспериментальной установке цикл исследований плазменно-воздушной газификации ТБО подтвердил возможность получения высококалорийного синтез-газа, а из минеральной массы – нейтрального шлака, состоящего в основном из карбида железа, моносиликата кальция, кремнезема и железа. Удельные энергозатраты на газификацию ТБО в плазменном реакторе по результатам экспериментов составили 4.5 кВт ч/кг.

По результатам численных и экспериментальных исследований разработана современная, эффективная и экологически чистая технология плазменной газификации ТБО.

Сопоставление результатов эксперимента и расчетов по плазменной газификации ТБО показало удовлетворительное согласие. При этом в газообразных и конденсированных продуктах процесса вредных примесей не выявлено.

## Список использованных источников

1 Пресс-конференция, посвященная реализации Послания Президента РК "Рациональное использование ресурсов", Астана, 5 апреля 2018 года. https://baigenews.kz/news/tolko_astaninskii_poligon_dlya_pererabotki_musora_sootvetstvuet_trebovaniyam__me_rk 12.10.2018.

2 Послание Президента Республики Казахстан Н.Назарбаева народу Казахстана «Казахстанский путь – 2050: Единая цель, единые интересы, единое будущее»,17 января 2014 года.

3 Tozlu A, Özahi E, Abuşoğlu A. Waste to energy technologies for municipal solid waste management in Gaziantep // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2016 – Vol. 54 – P.809–815.

4 Cheng Hu Y. Municipal solid waste (MSW) as a renewable source of energy: Current and future practices in China // Bioresource Technology. – 2010. –Vol. 101, № 11. – P. 3816–3824.

5 Sharholy M, Ahmad K, Vaishya R, Gupta R. Municipal solid waste characteristics and management in Allahabad, India // Waste Management. – 2007. – Vol. 27 № 4. – P. 490–496.

6 Ziadat A, Mott H. Assessing solid waste recycling opportunities for closed campuses // Management of Env Quality. – 2005. – Vol. 16, № 3. – P. 250 – 256.

7 World Bank. What a Waste: Global Review of Solid Waste Management. – Washington: Urban Development, 2012.

8 Themelis N, Kim Y, Brady M. Energy recovery from New York City municipal solid wastes // Waste Management & Research. – 2002. – Vol. 20, № 3. – P. 223–233.

9 Ahmed A. Environmental Properties of Waste and By Product Materials Used in Constructions // J solid waste techno mgmt. – 2014. – Vol. 40, № 2. – P. 160–169.

10 Zia H, Devadas V. Urban solid waste management in Kanpur: Opportunities and perspectives // Habitat International. – 2008. – Vol. 32, № 1. – P. 58–73.

11 Mickael D. Categorization and Sorting for Waste Management // Int. J. Waste Resour. – 2016. – Vol. 6, № 2.

12 Jones A, Harrison R. Emission of ultrafine particles from the incineration of municipal solid waste // A review. Atmospheric Environment. – 2016. – Vol. 140. – P. 519–528.

13 Bunce S. Seychelles Incinerator Sustainability Preliminary Study. – Sustainability for Seychelles, January, 2010.

14 Kothari R, Tyagi V, Pathak A. Waste to energy: A way from renewable energy sources to sustainable development // Renewable and Sustainable Energy Reviews – 2010. – Vol. 14, № 9. – P. 3164–3170.

15 Heberlein J, Murphy A. Thermal plasma waste treatment // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – Vol. 41, № 5. – P. 53–61.

16 Tsang C, Apps J. Underground injection science and technology. – Amsterdam: Elsevier, 2005.

17 Gutberlet J. Waste, poverty and recycling // Waste Management – 2010. – Vol. 30, № 2. – P. 171–173.

18 Vesilind P.A., Worrell W., Reinhart R. Solid Waste Engineering. – Pacific Grove, CA: Brooks/Cole, 2002. – 428 p.

19 EPA, "Landfill Manuals, Landfill Site Design" – 2000. https://www.epa.ie/pubs/advice/waste/waste/aguidetolandfillsitedesign.html. 25.10.2018

20 Crowley D., Staines A., Collins C., Bracken J., Bruen M., Hrymak V., Malone D., Magette B., Ryan M., and Thunhurst C. Health and environmental effects of landfilling and incineration of waste: A literature review. – Dublin, Health Research Board 2003. – 231 p.

21 Hester R.E., Harrison R.M. Waste treatment and disposal. Royal Society of Chemistry, 1995. – 158 p.

22 EPA (US), Air Emissions from Municipal Solid Waste Landfills: Background Information for Proposed Standards and Guidelines. – 1991. – 544 p.

23 O'Leary P., Tansel B. Landfill gas movement, control and uses // Waste Age. – 1986. – Vol 17, №4. – P. 104–116.

24 Yunus M., Iqbal M. Plant response to air pollution. – Chichester: Wiley, 1996. – 558 p.

25 Hester R.E., Harrison R.M. Air quality management. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997. – 160 p.

26 IPCC, IPCC guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. – 2006. https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/support/Primer_2006GLs.pdf. 25.10.2018.

27 Schmid J., Elser A., Ströbel R. Dangerous substances in waste. – Copenhagen: European Environmental Agency, 2000. – 50 p.

28 Соколов Л.И., Кибардина С.М., Фламме С., Хазенкамп П. Сбор и переработка твердых коммунальных отходов. – Москва, Вологда: Инфра-Инженерия, 2017.

29 Santoleri I.I. Chlorinated Hydrocarbon Waste Disposal and Recovery Systems // Chemical Engineering Progress. – 1973. – Vol. 69, № 1. – P. 68–80.

30 Reed J.C., Moore B.L. Ultimate Hazardous Waste Disposal by incineration // Toxic and Hazardous Waste Disposal. – 1980. – Vol. 4. – P. 163–174.

31 Ross R.D. The Burning Issue: Incineration of Hazardous Wastes // Pollution Engineering. – 1979. – Vol. 11, № 8. – 25 p.

32 Panepinto D., Zanetti M.C. Municipal solid waste incineration plant: A multi-step approach to the evaluation of an energy-recovery configuration // Waste Management. – 2018. – Vol. 73. – P. 332–341.

33 Briosi G.L., Ventola G. Legislazione e normativa per lo smaltimento e l'incenerimento dei rifiuti speciali, tossici, nocivi ed ospedalieri // La Termotecnica. – 1989. – Vol. 43, № 12. – 49 p.

34 Heberlein J., Murphy B. Thermal plasma waste treatment // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – Vol. 41. – 20 p.

35 Galvita V., Messerle V.E., Ustimenko A.B. Hydrogen production by coal plasma gasification for fuel cell technology // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32, № 16. – P. 3899–3906.

36 Аньшаков А.С., Фалеев В.А., Даниленко А.А., Урбах Э.К., Урбах А.Э. Исследование плазменной газификации углеродсодержащих техногенных отходов // Теплофизика и аэродинамика. – 2007, – Т. 14, № 4. – С. 25–32.

37 Golish V.I., Karpenko E.I., Luk'yashchenko V.G., Messerle V.E., Ustimenko A.B., Ushanov V.Zh. Long Service Life Plasma Arc Torch // High Energ Chem plus. – 2009, – Vol. 43, № 4. – P. 318–323.

38 Il'in A.M., Messerle V.E., Ustimenko A.B. The Formation of Carbon Nanotubes on Copper Electrodes under the Arc Discharge Conditions // High Energ Chem plus. – 2010, – Vol. 44, № 4. – P. 326–331.

39 Messerle V.E., Mosse A.L., Ustimenko A.B. Municipal Solid Waste Plasma Processing: Thermodynamic Computation and Experiment // IEEE T Plasma Sci. – 2016, – Vol. 44, № 12. – P. 3017–3022.

40 Messerle V.E., Mosse A.L., Ustimenko A.B. Processing of biomedical waste in plasma gasifier // Waste Management. – 2018, – Vol. 79, – P. 791–799.

41 Gorokhovski M., Karpenko E.I., Lockwood F.C., Messerle V.E., Trusov B.G., Ustimenko A.B. Plasma technologies for solid fuels: experiment and theory // Journal of the Energy Institute. – 2005, – Vol. 78, № 4. – P. 157–171.

42 Mazzoni L., Ahmed R., Janajreh I. Plasma Gasification of Two Waste Streams: Municipal Solid Waste and Hazardous Waste from the Oil and Gas Industry // Energy Procedia. – 2017, – Vol. 105. – P. 4159–4166.

43 Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Баймулдин Р.В., Нурмуханова А.З. Плазменная газификация Куучекинских каменных углей // Вестник КазНТУ. – 2016, – Т. 114, № 2. – С. 108–111.

44 Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Баймулдин Р.В., Нурмуханова А.З. Плазменно-углекислотная газификация Куучекинских каменных углей // Вестник КазНТУ. – 2016, – Т. 115, № 3. – С. 512–515.

45 Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б., Баймулдин Р.В., Ситдиков Ж.Ж., Плазменная газификация твердых бытовых отходов // Сборник тезисов 9-й Междунар.науч.конф. «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование». – Алматы: Қазақ университеті, 2016, – С. 148–150.

46 Ситдиков Ж.Ж., Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Баймулдин Р.В., Технология переработки углеродсодержащих отходов // Вестник КазНУ. Серия физическая. – 2017. – Т. 60, № 1. – С. 12–16.

47 Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Никончук А.Н., Устименко А.Б., Баймулдин Р.В. Плазменная переработка модельных твердых бытовых отходов // Инженерно-физический журнал. – 2017. – Т. 90, № 5. – С. 1254–1259.

48 Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б., Умбеткалиев К.А., Баймулдин Р.В. Плазмохимическая газификация углеродсодержащих твердых отходов // Материалы IX Междунар.симп. «Горение и плазмохимия» Часть 7. – Алматы: 2017, – С. 22–25.

49 Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б., Баймулдин Р.В., Плазмотермическая газификация медико-биологических отходов // Тезисы докладов XIII Междунар.конф. посвященной 100-летию со дня рождения академика М.Ф.Жукова «Газоразрядная плазма и ее применение». – Новосибирск: ИТПМСОРАН, 2017, – 101 с.

50 Messerle V.E., Mosse A.L., Ustimenko A.B., Lavrichshev O.A., Jankoski Z., Baimuldin R.V. Processing of biomedical waste in plasma gasifier // Sixteenth International Waste Management and Landfill Symposium. – Cagliari: CISA Publisher, 2017, – P. 1–10.

51 Messerle V.E., Mosse A.L., Nikonchuk A.N. Ustimenko A.B., Baimuldin R.V., Plasma processing of model residential solid waste // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2017. – Vol. 90, №. 5. – P. 1192–1197.

52 Messerle V.E., Mosse A.L., Ustimenko A.B., Jankoski Z., Baimuldin R.V. Plasma Gasification of Fuel Biomass // Proceedings of the 10th International Conference on Plasma Assisted Technologies (ICPAT-11). – Adu Dhabi: NYUAD, 2018, – P. 65–67.

53 Мессерле В.Е., Моссэ А.Л., Устименко А.Б., Умбеткалиев К.А., Баймулдин Р.В. Газификация твердых бытовых отходов в плазменном реакторе // VIII Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. – Плёс: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2018, – 147 с.

54 Jankoski Z., Baimuldin R.V. Plasma gasification of solid fuels // Recent Contributions to Physics. – 2019. – Vol. 68, № 1. – P. 101–109.

55 Реми Г. Курс неорганической химии. Том 1. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1963. – 920 с.

56 Huff V.M., Gordon S., Morrell V.E. General method and thermodynamical tables for computing equilibria. – United States: NACA Technical Report – 1037, 1951. – 57 p.

57 Глушко В.П. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Том 1. – Москва: ВИНИТИ АН СССР, 1971. – 265 с.

58 White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.B. Chemical equilibrium in complex mixtures // Journ.Chem.Phys. – 1958, – Vol.28, No. 5. – 751 p.

59 Синярев Г.Б. Полные термодинамические функции и использование их при расчете равновесных состояний сложных термодинамических систем // Изв. вузов. Трансп. и энергетическое машиностроение. – 1966. – № 2. – С. 99–110.

60 Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, 1966. – 266 с.

61 Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. – М.: Химия, 1970. – 542 с.

62 Cruise D.R. Notes on the rapid computation of complex equilibria // Journ.Phys.Chem. – 1964, – Vol. 68, No. 12. – P. 45–51.

63 Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. – С. 152–168.

64 Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание. Том 3. Книга 2. – М.: Наука, 1982. – 400 с.

65 Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – С. 110–125.

66 Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. – М.: Наука, 1972. – С. 12–24.

67 Соколова И.А. Свойства молекулярного переноса в задачах теплообмена и газовой динамики: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – М.: ИВТАН, №2(94), 1992. – 65 с.

68 Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.

69 Пархоменко В.Д., Рыбулев П.Н. Технология плазмохимических производств. – Киев: Высшая школа, 1991. – 253 с.

70 Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 304 с.

71. Крапивина С.А. Плазмохимические технологические процессы. – Н.: Химия, 1981. – 248 с.

72 Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х томах. Подред. В.П.Глушко. – М.: Наука, 1982. – 210 с.

73 NIST Chemistry Webbook // https://webbook.nist.gov/. 15.12.2018.

74 Моссэ А.Л., Савчин В.В. Плазменные технологии и устройства для переработки отходов. – Минск: Белорусская наука, 2015. – 411 с.

75 Чеховой Ю.Н., Повешенко Г.П., Барбышев Б.Н. К методике практического применения упрощенной математической модели горения угля с подсветкой // Энергетика и электрификация. – 1988. – № 2. – С. 16–17.

76 Левицкий А.А. Математическое моделирование плазмохимических процессов // Плазмохимия – 89. – М.:1990. – С. 180 – 226.

77 Smoot L.M., Smith P.L. Pulverized coal combustion and gasification. – New York: Plenum press, 1979. – 333 p.

78 Gibson M.M., Morgan M.A. Mathematical model of combustion of solid particle in a turbulent stream with recirculation // Journal of the Institute of Fuel. – 1970. – № 12. – P. 517–523.

79 Goyal A., Gidaspow D. Modelling of entrained of flow coal hydropyrolysis reactors. 1. Mathematical formulation and experimental verification. 2. Reactor design // Ind. Eng.Chem.Process Des.Dev. – 1982. – Vol. 21. – P. 611–632.

80. Носач В.Г., Чмель В.Н., Прохоренко К.К. Интенсификация сжигания низкосортных углей в парогенераторе // Плазменная активация горения. – Алма-Ата: Наука, 1989. – С. 21–31.

81 Сакипов З.Б., Мессерле В.Е., Ибраев Ш.Ш. Электротермохимическая подготовка углей к сжиганию. – Алма-Ата: Наука, 1993. – 259 с.

82 Чмель В.Н. Использование метода термохимической обработки для сжигания низкокачественных углей // Химическая физика горения и взрыва. Проблемы теплоэнергетики. «8-ой Всесоюз. симпозиум по горению и взрыву». – Черноголовка: 1985. – С. 97.

83 Излучательные свойства твердых материалов: Справочник под ред. Шейндлина А.С. – М.: Энергия, 1974. – 212 с.

84 Benson S.W. Thermochemical kinetic. – New York: London, 1976. – 347 p.

85 Agroskin A.A., Gleibman V.B., Goncharov E.I. et al. Heat capacity of mineral impurity and coal ash // Coke and chemistry. – 1974. – №2. – P. 3–4.

86 Agroskin A.A., Goncharov E.I., Lovetski L.V. et al. Thermal characteristics of some East coals // Coke and chemistry. – 1968. – № 11. – P. 1–6.

87 Messerle V.E., Ustimenko A.B. Simulation of the organic-waste processing in plasma with allowance for kinetics of thermochemical transformations // Thermophysics and Aeromechanics. – 2017. – Vol. 24, № 4. – P. 605–614.

88 Galvita V., Messerle V.E., Ustimenko A.B. Hydrogen production by coal plasma gasification for fuel cell technology // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32, № 16. – P. 3899–3906.

89 Мессерле В.Е., Устименко А.Б., Умбеткалиев К.А., Баймулдин Р.В. Плазмохимическая переработка биомассы // Международная агроинженерия – 2018. Т. 28, № 4. – С. 62–75.

90 Messerle V.E., Ustimenko A.B., Jankoski Z., Baimuldin R.V., Numerical modeling of biomedical waste plasma processing in various gasifying agents // 17th International waste management and landfill symposium – Cagliari: CISA Publisher, 2019.

**Приложение 1**

**ОТРАСЛЕВОЙ ЦЕНТР ПЛАЗМЕННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ РАО «ЕЭС РОССИИ»**

671160, Бурятия, г. Гусиноозерск
ул. Пушкина, 33, ОЦ ПЭТ

Сибирское ОВК, г. Улан-Удэ, р/с 40702810881360000052,
р/с 30101810100000000797, БИК 048142797, ИНН 0318001983,
ОКОНХ 95120, ОКПО 00118977, СОАТО 1181405000

Тел: 8(30145) 43-4-41, факс 8(30145) 42-6-49 E-mail: k-ura@mail.ru

«12» ноября 2019 г.

№ 01-12-2019

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы Баймулдина Руслан Валерьевич «Плазменная газификация твердых бытовых отходов», представленной на соискание ученой степени доктора философии PhD в области физики по специальности 6D072300 – Техническая физика, научный руководитель – д.т.н., профессор Мессерле В.Е.

Настоящий Акт составлен о том, что выполненные в диссертационной работе Баймулдина Р.В. исследования по компьютерному моделированию и экспериментальному исследованию процессов плазменной газификации твердых бытовых отходов использованы при принятии технических решений для разработки технико-экономического обоснования оптимальной схемы организации процесса утилизации твердых коммунальных отходов г. Улан-Удэ, Республика Бурятия.

Генеральный Директор Отраслевого Центра

Плазменно-Энергетических Технологий РАО «ЕЭС России»

Д.т.н., профессор Е.И. Карпенко

# Приложение 2

## Пример листинга термодинамических расчетов плазменной газификации ТБО по программе TERRA

```
     Composition:  (C - 34.15) + (O - 6.29) + (H - 5.85) + (N - 8.16) +
                   (S - 0.94) + (Cl - 5.3) + (Fe2O3 - 3.0) + (CaCO3 - 2.0) +
                   (H2O - 32.31) + (SiO2 - 2.0) +
                   (N54.63O14.67[0,1.012] - 40.0)
  Formula, mol/kg:  C 20.451 O 21.117 H 67.079 N 19.771 S 0.209 Cl1.068 Fe0.268
                    Ca0.143 Si0.238
    1st parameter:  T =   300-3000/500
    2nd parameter:  p =   0.1
-------------------------------------------------------------------------------

       Equilibrium parameters at p=0.1 MPa, T=300 K   (SI units):
  p=0.1          T=300          v=0.930372     S=7.54657      I=-5900.39
  U=-5900.96     M=51.2212     Cp=1.37828      k=1.29034    Cp'=1.50132
 k'=1.2601      Ap=0.0033309   Bv=0.0033305   Gt=0.999259e-5 MMg=20.8288
 Rg=399.177    Cpg=1.57464     kg=1.33959   Cp'g=1.57695    k'g=1.33902
 Mu=0.0000121   Lt=0.0270873  Lt'=0.0277209   Pr=0.70401    Pr'=0.688927
  A=342.38       z=0.223092
       Equilibrium concentrations  (mol/kg):
       H2 = 0.6523e-3        H2O = 19.779           HCl = 0.38362          H2S = 0.07142
       N2 = 9.8853           NH3 = 0.9388e-3       C(c) = 13.273           CO = 0.1519e-9
      CO2 = 0.43122          CH4 = 6.7477          C2H6 = 0.6601e-7      CH3Cl = 0.2309e-11
      COS = 0.8176e-8    SiO2(c) = 0.23776     FeCl2(c) = 0.19937      FeS2(c) = 0.06901
 CaCl2(c) = 0.14273

       Equilibrium parameters at p=0.1 MPa, T=800 K   (SI units):
  p=0.1          T=800          v=2.98532      S=10.2725      I=-4300.12
  U=-4487.4      M=54.6655     Cp=1.94642      k=1.2372     Cp'=7.80433
 k'=1.18479     Ap=0.0024347   Bv=0.0022929   Gt=0.0000116  MMg=18.7819
 Rg=442.678    Cpg=2.04138     kg=1.2769    Cp'g=8.97747    k'g=1.21563
 Mu=0.0000309   Lt=0.120037   Lt'=1.35904     Pr=0.52507    Pr'=0.203953
  A=577.149      z=0.157028
       Equilibrium concentrations  (mol/kg):
         H = 0.7003e-10         H2 = 12.997           H2O = 9.7907            Cl = 0.5944e-11
       HCl = 1.065              S2 = 0.3366e-11       SO2 = 0.1204e-11        SH = 0.5054e-9
       H2S = 0.00751            N2 = 9.8808           NH3 = 0.00987         C(c) = 9.3221
        CO = 1.4409            CO2 = 4.5901           CH3 = 0.4273e-9        CH4 = 5.0983
      C2H2 = 0.1902e-10       C2H4 = 0.6986e-6       C2H5 = 0.1091e-11      C2H6 = 0.4060e-4
      C3H8 = 0.1486e-8        CH2O = 0.2788e-6      CH2O2 = 0.8276e-6     C2H4O2 = 0.1810e-8
     C3H6O = 0.4882e-11      CH3Cl = 0.5989e-6      C2H3Cl = 0.1840e-11    C2H5Cl = 0.1156e-9
     HClCO = 0.2119e-10        CS2 = 0.3784e-10       COS = 0.4418e-4         HCN = 0.1667e-5
   SiO2(c) = 0.09503      Fe3O4(c) = 0.0217          FeOH = 0.1759e-11     FeO2H2 = 0.7155e-10
      FeCl = 0.5390e-11      FeCl2 = 0.00131        FeCl3 = 0.9332e-7      Fe2Cl4 = 0.4294e-4
    FeS(c) = 0.20188         CaCl2 = 0.1555e-9   CaSiO3(c) = 0.14273

       Equilibrium parameters at p=0.1 MPa, T=1300 K   (SI units):
  p=0.1          T=1300         v=6.93545      S=13.9756      I=-702.902
  U=-1237.39     M=64.489      Cp=2.15559      k=1.32889    Cp'=2.38291
 k'=1.31353     Ap=0.0007986   Bv=0.0007958   Gt=0.0000101  MMg=14.9977
 Rg=554.375    Cpg=2.20269     kg=1.33633   Cp'g=2.43559    k'g=1.32345
 Mu=0.0000448   Lt=0.225724   Lt'=0.239652    Pr=0.437295   Pr'=0.45543
  A=952.777      z=0.0376627
       Equilibrium concentrations  (mol/kg):
         H = 0.5056e-4          H2 = 32.497            OH = 0.3201e-8         H2O = 0.15822
        Cl = 0.1367e-5         Cl2 = 0.1893e-9         HCl = 1.0448             S = 0.9712e-7
        S2 = 0.1893e-4          S3 = 0.2652e-9          SO = 0.6735e-8         SO2 = 0.3197e-9
       S2O = 0.3443e-10         SH = 0.1490e-3         H2S = 0.20368           SOH = 0.1682e-10
        N2 = 9.8837             NO = 0.1030e-10         NH = 0.4813e-11        NH2 = 0.3593e-8
       NH3 = 0.00113            NS = 0.4508e-9          CO = 20.224            CO2 = 0.05566
      C3O2 = 0.1453e-10        CH2 = 0.2483e-11        CH3 = 0.2495e-5         CH4 = 0.07778
      C2H2 = 0.7191e-5        C2H3 = 0.1347e-8        C2H4 = 0.9819e-5        C2H5 = 0.3524e-9
      C2H6 = 0.2528e-6        C3H8 = 0.2376e-11       C4H2 = 0.4282e-10        CHO = 0.6521e-7
      CHO2 = 0.5548e-10       CH2O = 0.4939e-5       CH2O2 = 0.3216e-7      C2H4O2 = 0.2320e-11
      ClCO = 0.3008e-10      CH2Cl = 0.1774e-9       CH3Cl = 0.6417e-6      CH2Cl2 = 0.2834e-11
     C2HCl = 0.5778e-10     C2H3Cl = 0.5775e-9      C2H5Cl = 0.1780e-10      HClCO = 0.1814e-8
        CS = 0.2556e-5          CS2 = 0.6760e-4         COS = 0.00543            CN = 0.6158e-11
      C2N2 = 0.2544e-9          HCN = 0.00293           HNC = 0.9285e-9         C3HN = 0.2762e-7
      C5HN = 0.9274e-10         N2C = 0.2751e-9         ClCN = 0.2152e-8     SiO2(c) = 0.09526
     SiCl2 = 0.1792e-9        SiCl3 = 0.1043e-9        SiCl4 = 0.1118e-9       SiHCl = 0.2106e-11
       SiS = 0.6487e-7         SiS2 = 0.9730e-8           Fe = 0.4972e-7        FeOH = 0.1336e-6
    FeO2H2 = 0.8079e-9         FeCl = 0.1257e-4        FeCl2 = 0.01129         FeCl3 = 0.1940e-6
    Fe2Cl4 = 0.1750e-6          FeS = 0.1188e-7      Fe3C(c) = 0.08569        CaO2H2 = 0.1172e-11
      CaCl = 0.1191e-9        CaCl2 = 0.2352e-3       CaOHCl = 0.7321e-7   CaSiO3(c) = 0.14249
```

SiO = 0.2406e-7

Equilibrium parameters at p=0.1 MPa, T=1800 K (SI units):

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| p=0.1 | T=1800 | v=9.65212 | S=14.7438 | I=481.209 |
| U=-324.13 | M=64.891 | Cp=2.26968 | k=1.30934 | Cp'=2.68073 |
| k'=1.26351 | Ap=0.0005685 | Bv=0.0005681 | Gt=0.00001 | MMg=15.0392 |
| Rg=552.846 | Cpg=2.30878 | kg=1.31485 | Cp'g=2.37053 | k'g=1.30745 |
| Mu=0.0000555 | Lt=0.295803 | Lt'=0.304495 | Pr=0.433446 | Pr'=0.432335 |
| A=1103.9 | z=0.0300585 | | | |

Equilibrium concentrations (mol/kg):

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O = 0.1898e-8 | O2 = 0.3776e-11 | H = 0.01647 | H2 = 32.74 |
| OH = 0.4889e-5 | H2O = 0.14823 | Cl = 0.3705e-3 | Cl2 = 0.2140e-7 |
| ClO = 0.1515e-11 | HCl = 0.96589 | HOCl = 0.9984e-10 | S = 0.1994e-3 |
| S2 = 0.00114 | S3 = 0.3478e-7 | SO = 0.6439e-5 | SO2 = 0.7549e-7 |
| S2O = 0.1360e-7 | SH = 0.00796 | H2S = 0.15386 | HSO = 0.6198e-9 |
| SOH = 0.1216e-7 | H2SO = 0.1596e-9 | N = 0.9226e-9 | N2 = 9.8842 |
| NO = 0.6244e-7 | N2O = 0.1588e-11 | NH = 0.2919e-7 | NH2 = 0.4171e-6 |
| NH3 = 0.2683e-3 | N2H2 = 0.3581e-11 | HNO = 0.1455e-10 | NS = 0.6575e-6 |
| CO = 20.42 | CO2 = 0.02407 | C2O = 0.5534e-10 | C3O2 = 0.1316e-10 |
| CH = 0.2882e-11 | CH2 = 0.1523e-8 | CH3 = 0.2733e-5 | CH4 = 0.2627e-3 |
| C2H = 0.4926e-10 | C2H2 = 0.2476e-5 | C2H3 = 0.8321e-9 | C2H4 = 0.2820e-7 |
| C2H5 = 0.3528e-11 | C2H6 = 0.1868e-10 | C3H = 0.7084e-11 | C4H2 = 0.1607e-11 |
| CHO = 0.3098e-5 | CHO2 = 0.2304e-8 | CH2O = 0.4407e-5 | CH2O2 = 0.1933e-7 |
| CCl = 0.1851e-11 | ClCO = 0.3839e-8 | CHCl = 0.5610e-11 | CH2Cl = 0.1053e-8 |
| CH3Cl = 0.2018e-7 | C2HCl = 0.1618e-9 | C2H3Cl = 0.9748e-11 | HClCO = 0.4792e-8 |
| CS = 0.1530e-3 | CS2 = 0.1019e-3 | COS = 0.00406 | CN = 0.1570e-7 |
| CN2 = 0.4312e-10 | C2N2 = 0.8999e-9 | NCO = 0.3123e-10 | HCN = 0.00273 |
| HNC = 0.6761e-7 | C2HN = 0.1677e-11 | C3HN = 0.2490e-8 | N2C = 0.2560e-7 |
| ClCN = 0.2525e-7 | Si = 0.2681e-7 | SiO2(c) = 0.04219 | SiO2 = 0.1043e-5 |
| SiH = 0.3738e-7 | SiH2 = 0.1289e-6 | SiH3 = 0.4844e-9 | SiH4 = 0.2275e-8 |
| SiCl = 0.2051e-5 | SiCl2 = 0.8206e-5 | SiCl3 = 0.1486e-6 | SiCl4 = 0.2144e-8 |
| SiHCl = 0.1600e-5 | SiS = 0.03907 | SiS2 = 0.7565e-3 | SiN = 0.5637e-9 |
| Fe(c) = 0.22651 | Fe = 0.00197 | FeO = 0.1890e-7 | FeOH = 0.9975e-4 |
| FeO2H2 = 0.1233e-6 | FeCl = 0.00713 | FeCl2 = 0.03254 | FeCl3 = 0.3716e-6 |
| Fe2Cl4 = 0.2291e-7 | FeS = 0.1184e-3 | Ca = 0.9573e-7 | CaO = 0.1740e-11 |
| CaH = 0.1825e-9 | CaOH = 0.1355e-7 | CaO2H2 = 0.1040e-7 | CaCl = 0.1058e-4 |
| CaCl2 = 0.01463 | CaOHCl = 0.4809e-4 | CaS = 0.1328e-7 | CaSiO3(c) = 0.12804 |
| e- = 0.4807e-10 | Cl- = 0.7950e-8 | SH- = 0.5274e-10 | CN- = 0.3043e-11 |
| Fe+ = 0.3231e-10 | Ca+ = 0.1801e-9 | CaOH+ = 0.1192e-8 | CaCl+ = 0.6651e-8 |
| SiO = 0.02769 | | | |

Equilibrium parameters at p=0.1 MPa, T=2300 K (SI units):

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| p=0.1 | T=2300 | v=12.459 | S=15.4603 | I=1946.63 |
| U=862.235 | M=65.1518 | Cp=2.34636 | k=1.30017 | Cp'=2.98418 |
| k'=1.2486 | Ap=0.0004572 | Bv=0.0004561 | Gt=0.0000101 | MMg=15.3488 |
| Rg=541.695 | Cpg=2.34636 | kg=1.30017 | Cp'g=2.98418 | k'g=1.2504 |
| Mu=0.0000653 | Lt=0.359961 | Lt'=0.526053 | Pr=0.425761 | Pr'=0.370529 |
| A=1245.8 | z=0 | | | |

Equilibrium concentrations (mol/kg):

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O = 0.8511e-5 | O2 = 0.4514e-7 | H = 0.44547 | H2 = 32.424 |
| OH = 0.9104e-3 | HO2 = 0.6773e-10 | H2O = 0.41466 | H2O2 = 0.4889e-10 |
| Cl = 0.00709 | Cl2 = 0.1928e-6 | ClO = 0.2246e-8 | HCl = 0.7199 |
| HOCl = 0.1000e-7 | S = 0.01022 | S2 = 0.0053 | S3 = 0.1681e-6 |
| S4 = 0.1522e-11 | SO = 0.6337e-3 | SO2 = 0.1015e-4 | S2O = 0.5447e-6 |
| SH = 0.05046 | H2S = 0.08788 | HSO = 0.1095e-6 | SOH = 0.1010e-5 |
| H2SO = 0.6665e-8 | N = 0.9904e-6 | N2 = 9.8852 | NO = 0.2578e-4 |
| NO2 = 0.1672e-11 | N2O = 0.6309e-9 | NH = 0.3995e-5 | NH2 = 0.6049e-5 |
| NH3 = 0.1171e-3 | N2H2 = 0.7774e-10 | HNO = 0.6893e-8 | ClNO = 0.8152e-11 |
| NS = 0.2735e-4 | C = 0.5619e-9 | CO = 20.401 | CO2 = 0.04633 |
| C2O = 0.1039e-8 | C3O2 = 0.4403e-11 | CH = 0.8051e-9 | CH2 = 0.1876e-7 |
| CH3 = 0.9480e-6 | CH4 = 0.3689e-5 | C2H = 0.2817e-9 | C2H2 = 0.1574e-6 |
| C2H3 = 0.7210e-10 | C2H4 = 0.1199e-9 | C3H = 0.2626e-11 | CHO = 0.2731e-4 |
| CHO2 = 0.5809e-7 | CH2O = 0.4164e-5 | CH2O2 = 0.4593e-7 | CH3O = 0.5291e-11 |
| CCl = 0.1577e-9 | ClCO = 0.4695e-7 | Cl2CO = 0.1948e-11 | CHCl = 0.6640e-10 |
| CH2Cl = 0.7657e-9 | CH3Cl = 0.7684e-9 | C2HCl = 0.2660e-10 | HClCO = 0.6693e-8 |
| CS = 0.3469e-3 | CS2 = 0.2014e-4 | COS = 0.0024 | CN = 0.4431e-6 |
| CN2 = 0.7827e-9 | C2N = 0.3556e-11 | C2N2 = 0.2215e-9 | NCO = 0.2308e-8 |
| HCN = 0.8915e-3 | HNC = 0.2578e-6 | C2HN = 0.3598e-11 | C3HN = 0.2585e-10 |
| N2C = 0.1182e-6 | ClCN = 0.2767e-7 | Si = 0.5466e-5 | Si2 = 0.4093e-10 |
| SiO2 = 0.3505e-4 | SiH = 0.2178e-5 | SiH2 = 0.1372e-5 | SiH3 = 0.2827e-8 |
| SiH4 = 0.1067e-8 | SiCl = 0.1348e-4 | SiCl2 = 0.1943e-5 | SiCl3 = 0.4056e-8 |
| SiCl4 = 0.4199e-11 | SiHCl = 0.2340e-5 | SiS = 0.04281 | SiS2 = 0.1817e-3 |
| SiN = 0.5565e-7 | SiC2 = 0.1812e-11 | Fe = 0.20009 | FeO = 0.2499e-4 |
| FeO2 = 0.5792e-9 | FeOH = 0.00306 | FeO2H = 0.5140e-10 | FeO2H2 = 0.5196e-5 |
| FeCl = 0.05194 | FeCl2 = 0.00969 | FeCl3 = 0.6791e-7 | Fe2Cl4 = 0.1940e-9 |
| FeOCl = 0.2900e-10 | FeS = 0.00357 | Ca = 0.00131 | Ca2 = 0.1306e-10 |
| CaO = 0.3765e-6 | CaH = 0.5188e-5 | CaOH = 0.1177e-3 | CaO2H2 = 0.2196e-4 |
| CaCl = 0.00691 | CaCl2 = 0.12828 | CaOHCl = 0.00602 | CaS = 0.6802e-4 |
| e- = 0.6343e-6 | H- = 0.5767e-9 | OH- = 0.1312e-9 | Cl- = 0.6574e-5 |

```
    S- = 0.1435e-7      S2- = 0.1822e-8      SO- = 0.1468e-10     SH- = 0.9187e-7
   CN- = 0.2844e-8      Fe+ = 0.3003e-7      Ca+ = 0.1827e-5     CaO+ = 0.2373e-9
 CaOH+ = 0.2696e-5    CaCl+ = 0.2766e-5      SiO = 0.19471

      Equilibrium parameters at p=0.1 MPa, T=2800 K   (SI units):
 p=0.1          T=2800         v=15.5934      S=16.2456      I=3963.58
 U=2570.27      M=66.9815     Cp=2.41206      k=1.3002     Cp'=5.58076
k'=1.19164     Ap=0.0004608   Bv=0.0004541   Gt=0.0000103  MMg=14.9295
Rg=556.909    Cpg=2.41206     kg=1.3002    Cp'g=5.58076    k'g=1.19575
Mu=0.0000741   Lt=0.425722   Lt'=1.40872     Pr=0.420085   Pr'=0.293728
 A=1353.11      z=0
      Equilibrium concentrations  (mol/kg):
     O = 0.9757e-3       O2 = 0.4824e-5        H = 3.7219          H2 = 30.805
    OH = 0.01289        HO2 = 0.7346e-8       H2O = 0.3825        H2O2 = 0.1309e-8
    Cl = 0.06768        Cl2 = 0.1565e-5       ClO = 0.1748e-6      HCl = 0.81636
  HOCl = 0.1320e-6        S = 0.06731          S2 = 0.00379         S3 = 0.6205e-7
    SO = 0.00316        SO2 = 0.3090e-4       SO3 = 0.9590e-11     S2O = 0.7698e-6
    SH = 0.08304        H2S = 0.03004         HSO = 0.7683e-6      SOH = 0.4371e-5
  H2SO = 0.1825e-7        N = 0.8998e-4        N2 = 9.8848          N3 = 0.1519e-10
    NO = 0.6249e-3      NO2 = 0.2495e-9       N2O = 0.1523e-7      NH = 0.9257e-4
   NH2 = 0.3228e-4      NH3 = 0.6390e-4      N2H2 = 0.5659e-9     HN3 = 0.7685e-11
   HNO = 0.1835e-6     HNO2 = 0.3983e-10     NH3O = 0.2157e-11    ClNO = 0.4118e-9
    NS = 0.1544e-3        C = 0.1373e-6        C2 = 0.1938e-10      CO = 20.413
   CO2 = 0.03622        C2O = 0.1412e-7      C3O2 = 0.4462e-11      CH = 0.5951e-7
   CH2 = 0.1783e-6      CH3 = 0.8911e-6       CH4 = 0.4522e-6      C2H = 0.3468e-8
  C2H2 = 0.1045e-6     C2H3 = 0.5599e-10     C2H4 = 0.1325e-10     C3H = 0.1099e-10
   CHO = 0.1082e-3     CHO2 = 0.2307e-6      CH2O = 0.3856e-5     CH2O2 = 0.3955e-7
  CH3O = 0.1483e-10     CCl = 0.7706e-8      CCl2 = 0.2188e-11    ClCO = 0.3289e-6
 Cl2CO = 0.6260e-11    CHCl = 0.8979e-9     CH2Cl = 0.1673e-8    CH3Cl = 0.2478e-9
 CHCl2 = 0.1355e-11   C2HCl = 0.4638e-10    HClCO = 0.1147e-7       CS = 0.5991e-3
   CS2 = 0.3785e-5      COS = 0.8980e-3        CN = 0.7625e-5       CN2 = 0.1034e-7
   C2N = 0.8820e-10    C2N2 = 0.3705e-9       NCO = 0.3745e-7      HCN = 0.8558e-3
   HNC = 0.1195e-5     C2HN = 0.2346e-10     C3HN = 0.1102e-10     N2C = 0.6461e-6
  ClCN = 0.8347e-7       Si = 0.1106e-3       Si2 = 0.7019e-9     SiO2 = 0.5600e-4
   SiH = 0.1905e-4     SiH2 = 0.3897e-5      SiH3 = 0.5376e-8     SiH4 = 0.3972e-9
  SiCl = 0.4109e-4    SiCl2 = 0.9723e-6     SiCl3 = 0.7214e-9    SiHCl = 0.2636e-5
   SiS = 0.01503       SiS2 = 0.1250e-4       SiN = 0.6967e-6       SiC = 0.5235e-10
  SiC2 = 0.1527e-10    Si2C = 0.1408e-11       Fe = 0.24924         FeO = 0.8142e-4
  FeO2 = 0.3647e-8     FeOH = 0.8330e-3     FeO2H = 0.1521e-9    FeO2H2 = 0.9158e-6
  FeCl = 0.01664      FeCl2 = 0.5619e-3     FeCl3 = 0.3928e-8    FeOCl = 0.1144e-9
   FeS = 0.00101         Ca = 0.03617         Ca2 = 0.5811e-8       CaO = 0.3298e-4
   CaH = 0.2230e-3     CaOH = 0.00118     CaO2H2 = 0.4413e-4      CaCl = 0.03729
 CaCl2 = 0.06145     CaOHCl = 0.00555        CaS = 0.5358e-3        e- = 0.7946e-4
    O- = 0.1212e-8        H- = 0.1820e-6       OH- = 0.2652e-7      H3O+ = 0.4800e-11
   Cl- = 0.1762e-3        S- = 0.1075e-5       S2- = 0.2191e-7       S3- = 0.4085e-11
   SO- = 0.2080e-8     SO2- = 0.4027e-10      SH- = 0.1398e-5      CHO+ = 0.7235e-11
   CN- = 0.1148e-6       Si+ = 0.3497e-10      Fe+ = 0.6229e-6       Ca+ = 0.1674e-3
  CaO+ = 0.9241e-7    CaOH+ = 0.4569e-4     CaCl+ = 0.4469e-4       SiO = 0.22248
```

## Приложение 3

Пример листинга кинетических расчетов плазменной газификации ТБО по программе Plasma-Waste

```
*************************************************************************
                 Й»
                 є     P L A S M A - W A S T   -   2 0 1 7,   є
                 є    PLASMATECHNICS RESEARCH & DEVELOPMENT   є
                 Иj

 1.  Date     :  2. 2.2017
 2.  Datafile :  carbWS.dt
 3.  Reactions  =  51 ,  Geterogenious =  10 ,  Volatile  =   6
 4.  Components =  27 ,  Geterogenious =   8 ,  Fractions =   1
 5.  STIFF  :    Start Step =  .1000E-14     ,  Rel.Error =  .1000E-04
-------------------------------------------------------------------------
 6.  Reactor Type 2   Distances  [m]   .000   .300
                      Diameters  [m]   .150   .150
-------------------------------------------------------------------------
 7.  Heat Sourses:
     AKOEF-1 =   .6500E+05         Interval  [m] :    .000 -  .300
-------------------------------------------------------------------------
 8.  Components Initial Gas Flow :    H2O
                        [kg/h] :    2.00
-------------------------------------------------------------------------
 9. Initial Coal Components , mass % , / Bone
  C           ZOLA        H2T         H2OT        COT         CO2T
    .2374E+02   .2046E+02   .5290E+01   .2135E+02   .2349E+02   .3570E+01
  CH4T        C6H6T
    .1330E+01   .7700E+00
-------------------------------------------------------------------------
Ws [kg/h] =         20.00000       P0 [Pa]   =         100000.0
Ts(1) [K] =         300.0000       Ts(Nfr)[K]=         300.0000
Tg [K]    =         423.0000       Esb       =         .4000000
Ro [kg/m3]=         1100.000       K.P.D.    =         .7601918
*************************************************************************
 H2O         CO2         CO          CH4         C6H6
 H2          N2          O2          C2H2        CH2O
 H           OH          O           CH3         CH2
 CH3O        HCO         C2H         M           C
 ZOLA        H2T         H2OT        COT         CO2T
 CH4T        C6H6T
*************************************************************************
Reaction Number                                                 LG(A)    N   EA
*************************************************************[kcal/mole]*
  1. H2T     =H2                                                18.2    .0  88.8
  2. H2OT    =H2O                                               13.9    .0  51.4
  3. COT     =CO                                                12.3    .0  44.4
  4. CO2T    =CO2                                               11.3    .0  32.6
  5. CH4T    =CH4                                               14.2    .0  51.6
  6. C6H6T   =C6H6                                              11.9    .0  37.4
  7. C       +H2O     =CO      +H2                              11.3    .0  60.8
  8. C       +CO2     =CO      +CO                              13.2    .0  83.6
  9. C       +O2      =CO2                                       9.4    .0  38.0
 10. C       +C       +O2      =CO      +CO                      9.7    .0  41.8
 11. CH4     +H       =CH3     +H2                              11.1    .0  11.9
 12. CH4     +OH      =CH3     +H2O                               .5   3.1   2.0
 13. CH4     +M       =CH3     +H       +M                      14.2    .0  88.4
 14. CH4     +O       =CH3     +OH                              10.2    .0   9.2
 15. CH3     +H2O     =CH4     +OH                               9.8    .0  24.8
 16. CH3     +H2      =CH4     +H                                9.7    .0  11.4
 17. CH3     +M       =CH2     +H       +M                      13.3    .0  91.6
 18. CH3     +O2      =CH3O    +O                               10.7    .0  29.0
 19. CH3     +OH      =CH2O    +H2                               9.6    .0    .0
 20. CH3     +O       =CH2O    +H                               11.1    .0   2.0
 21. CH3O    +M       =CH2O    +H       +M                      10.7    .0  21.0
 22. CH2O    +M       =HCO     +H       +M                      13.5    .0  81.0
 23. HCO     +M       =H       +CO      +M                      11.2    .0  19.0
 24. O2      +M       =O       +O       +M                      12.7    .0 115.0
 25. H2      +M       =H       +H       +M                      11.3    .0  96.0
 26. H       +O2      =O       +OH                              11.3    .0  16.8
 27. H       +H2O     =H2      +OH                              11.0    .0  20.3
 28. H2      +O       =H       +OH                               7.3   1.0   8.9
 29. H2O     +M       =H       +OH      +M                      13.3    .0 105.0
```

```
 30. H2O     +O       =OH      +OH                              10.5    .0  18.3
 31. CO      +OH      =CO2     +H                                4.1   1.3   -.8
 32. CO      +O2      =CO2     +O                               11.5    .0  37.6
 33. CO2     +H       =CO      +OH                               6.2   1.3  21.6
 34. CO      +O       +M       =CO2     +M                      12.8    .0   4.1
 35. C2H2    +M       =C2H     +H       +M                     11.0    .0 114.0
 36. C2H2    =C       +C       +H2                               6.0    .0  30.0
 37. C2H2    +O2      =HCO     +HCO                              9.6    .0  28.0
 38. C2H2    +H       =C2H     +H2                              11.3    .0  19.0
 39. C2H2    +OH      =CH3     +CO                               9.1    .0    .5
 40. C2H2    +O       =CH2     +CO                              10.8    .0   4.0
 41. CH2     +H2O     =CH2O    +H2                              11.0    .0   3.7
 42. CH2     +O2      =HCO     +OH                              11.0    .0   3.7
 43. C2H     +O2      =HCO     +CO                              10.0    .0   7.0
 44. C2H     +H2O     =CH3     +CO                               9.1    .0    .5
 45. C6H6    =C2H2    +C2H2    +C2H2                            12.0    .0  85.0
 46. OH      +OH      =H2O     +O                                9.5    .0   1.1
 47. H       +OH      +M       =H2O     +M                      10.6    .0    .0
 48. H       +H       +M       =H2      +M                       9.6    .0    .0
 49. CH2O    +OH      =HCO     +H2O                             10.5    .0   1.5
 50. H       +OH      =H2      +O                                9.8    .0   7.0
 51. H2      +OH      =H2O     +H                               11.4    .0  10.0
*******************************************************************************
Initial Concentrations  [volume ratios]
 H2O         CO2         CO          CH4         C6H6        H2
   .1000E+01   .0000E+00   .0000E+00   .0000E+00   .0000E+00   .0000E+00
 N2          O2          C2H2        CH2O        H           OH
   .0000E+00   .0000E+00   .0000E+00   .0000E+00   .0000E+00   .0000E+00
 O           CH3         CH2         CH3O        HCO         C2H
   .0000E+00   .0000E+00   .0000E+00   .0000E+00   .0000E+00   .0000E+00
-------------------------------------------------------------------------------
Initial Concentrations  [mass ratios in w.b.]
 C        In summ =     .2158E+00
      1
   .2158E+00
 ZOLA     In summ =     .1860E+00
      1
   .1860E+00
 H2T      In summ =     .4809E-01
      1
   .4809E-01
 H2OT     In summ =     .1941E+00
      1
   .1941E+00
 COT      In summ =     .2135E+00
      1
   .2135E+00
 CO2T     In summ =     .3245E-01
      1
   .3245E-01
 CH4T     In summ =     .1209E-01
      1
   .1209E-01
 C6H6T    In summ =     .7000E-02
      1
   .7000E-02
*******************************************************************************
X[m]=   .1000000E-08  H[m]=   .1000000E-08
-------------------------------------------------------------------------------
Whole Gas [Kg/Kg of Coal]   =  .10000000E+00
Higher Heat Combustion Gas  [kkal/kg gas] =  .10408635E-14
Heat Combustion Gas [kkal/h]              =  .20817270E-14
Heat Combustion Gas [kw]                  =  .24206128E-17
Concentrations  [Volume Ratios]
 H2O         CO2         CO          CH4         C6H6        H2
   .1000E+01   .9355E-21   .1080E-18   .2222E-24   .3664E-24   .1995E-18
 N2          O2          C2H2        CH2O        H           OH
   .2222E-24   .2222E-24   .2222E-24   .1995E-18   .2254E-24   .2266E-24
 O           CH3         CH2         CH3O        HCO         C2H
   .2203E-24   .1080E-18   .2008E-34   .2221E-24   .2186E-24   .0000E+00
Concentrations  [Kg/h]
 H2O         CO2         CO          CH4         C6H6        H2
   .2000E+01   .4573E-20   .3360E-18   .3950E-24   .3176E-23   .4433E-19
 N2          O2          C2H2        CH2O        H           OH
   .6913E-24   .7901E-24   .6419E-24   .6650E-18   .2504E-25   .4280E-24
 O           CH3         CH2         CH3O        HCO         C2H
   .3916E-24   .1800E-18   .3124E-34   .7650E-24   .7045E-24   .0000E+00
Concentrations  [Mass Ratios in w.b.]
 C        In summ =     .2158E+00
```

```
      1
   .2158E+00
--------------------------------------------------------------------------------
Velosities & Tempratures:              Vs[m/s]       Ts[K]         t-s[s]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %       .55254E-01   300.000       .18098E-07
Tg[K]=     423.00     Vg[m/s]=     .61394E-01 t-g[s]=     .16288E-07
Tw[K]=     718.12
--------------------------------------------------------------------------------
Degrees conversion:                    Carbon [%] ,  Coal [%]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %       .0000        .0000
Whole Degree :                           .0000        .0000
Specific Power Consumption [kwh/kg of coal] =  .69425746E-08
Specific Power Consumption [kwh/kg w.b.]    =  .63114315E-08
Whole Power    [kw]=  .18265322E-06    Losses     [kw]=  .43801733E-07
Radiation      [kw]=  .45861327E-07    Convection [kw]=  .54380578E-06
Gas-Chemistry  [kw]=  .35723453E-17    Part-Chem. [kw]= -.80202771E-36
Material Balance :
G0 =         .6111111E-02       G =         .6111111E-02
Reaction to Diffusion Rates Ratio & Part of Volume involved in Reaction.
             C+H2O      C+CO2       C+O2      C+H2O      C+CO2       C+O2
Fraction  1  .24935E-31 .75068E-46 .13347E-16 .10000E+01 .10000E+01 .10000E+01
********************************************************************************
X[m]=   .5000000E-01  H[m]=   .7021844E-04
--------------------------------------------------------------------------------
Whole Gas [Kg/Kg of Coal]   =  .48460670E+00
Higher Heat Combustion Gas  [kkal/kg gas] =  .13837635E+04
Heat Combustion Gas [kkal/h]              =  .13411621E+05
Heat Combustion Gas [kw]                  =  .15594908E+02
Concentrations  [Volume Ratios]
 H2O         CO2         CO          CH4         C6H6        H2
   .6172E+00   .3686E-01   .2995E+00   .3319E-01   .4485E-02   .8717E-02
 N2          O2          C2H2        CH2O        H           OH
   .1338E-18   .1493E-18   .1000E-09   .7075E-11  -.4832E-10  -.2392E-09
 O           CH3         CH2         CH3O        HCO         C2H
  -.1939E-14   .3387E-10  -.5573E-13   .1337E-18  -.2571E-15   .0000E+00
Concentrations  [Kg/h]
 H2O         CO2         CO          CH4         C6H6        H2
   .4891E+01   .7140E+00   .3692E+01   .2338E+00   .1540E+00   .7674E-02
 N2          O2          C2H2        CH2O        H           OH
   .1649E-17   .2103E-17   .1145E-08   .9343E-10  -.2127E-10  -.1790E-08
 O           CH3         CH2         CH3O        HCO         C2H
  -.1366E-13   .2236E-09  -.3435E-12   .1825E-17  -.3282E-14   .0000E+00
Concentrations  [Mass Ratios in w.b.]
 C        In summ =     .2137E+00
      1
   .2137E+00
--------------------------------------------------------------------------------
Velosities & Tempratures:              Vs[m/s]       Ts[K]         t-s[s]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %       .43468       949.314       .51257
Tg[K]=     1052.4     Vg[m/s]=     .60519     t-g[s]=     .48161
Tw[K]=     653.40
--------------------------------------------------------------------------------
Degrees conversion:                    Carbon [%] ,  Coal [%]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %     28.6992      48.3514
Whole Degree :                         28.6992      48.3514
Specific Power Consumption [kwh/kg of coal] =  .31728272E+00
Specific Power Consumption [kwh/kg w.b.]    =  .28843884E+00
Whole Power    [kw]=  .83474382E+01    Losses     [kw]=  .20017838E+01
Radiation      [kw]=  .27165225E+00    Convection [kw]=  .52511391E+01
Gas-Chemistry  [kw]= -.28080148E-08    Part-Chem. [kw]= -.13878739E+00
Material Balance :
G0 =         .6111111E-02       G =         .6111394E-02
Reaction to Diffusion Rates Ratio & Part of Volume involved in Reaction.
             C+H2O      C+CO2       C+O2      C+H2O      C+CO2       C+O2
Fraction  1  .11960E-01 .59423E-05 .90185E+01 .99906E+00 .10000E+01 .39182E+00
********************************************************************************
X[m]=   .1000000      H[m]=   .4517813E-03
--------------------------------------------------------------------------------
Whole Gas [Kg/Kg of Coal]   =  .69475519E+00
Higher Heat Combustion Gas  [kkal/kg gas] =  .25289604E+04
Heat Combustion Gas [kkal/h]              =  .35140167E+05
Heat Combustion Gas [kw]                  =  .40860660E+02
Concentrations  [Volume Ratios]
 H2O         CO2         CO          CH4         C6H6        H2
   .2820E+00   .2347E-01   .4422E+00   .2334E-01   .2767E-02   .2261E+00
 N2          O2          C2H2        CH2O        H           OH
   .1930E-18   .1930E-18   .1944E-04   .6367E-06   .1477E-04   .2060E-06
 O           CH3         CH2         CH3O        HCO         C2H
   .3765E-12   .3541E-04   .5476E-14   .2005E-18   .9647E-11   .3674E-09
```

```
Concentrations  [Kg/h]
 H2O          CO2          CO           CH4          C6H6         H2
   .3611E+01   .7347E+00   .8808E+01   .2656E+00   .1535E+00   .3217E+00
 N2           O2           C2H2         CH2O         H            OH
   .3845E-17   .4392E-17   .3596E-03   .1359E-04   .1051E-04   .2491E-05
 O            CH3          CH2          CH3O         HCO          C2H
   .4285E-11   .3779E-03   .5454E-13   .4421E-17   .1990E-09   .6534E-08
Concentrations  [Mass Ratios in w.b.]
 C        In summ =     .1355E+00
      1
   .1355E+00
--------------------------------------------------------------------------------
Velosities & Tempratures:              Vs[m/s]       Ts[K]         t-s[s]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %       1.3192      1091.841       .56785
Tg[K]=     1518.5     Vg[m/s]=     1.4111     t-g[s]=     .53064
Tw[K]=     490.31
--------------------------------------------------------------------------------
Degrees conversion:                     Carbon [%] ,  Coal [%]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %     59.1513      74.7748
Whole Degree :                         59.1513      74.7748
Specific Power Consumption [kwh/kg of coal] =  .78382155E+00
Specific Power Consumption [kwh/kg w.b.]    =  .71256504E+00
Whole Power    [kw]=  .20621677E+02    Losses     [kw]=  .49452464E+01
Radiation      [kw]= -.10127107E+00    Convection [kw]=  .11297606E+02
Gas-Chemistry  [kw]=  .13232413E-02    Part-Chem. [kw]= -.53671238E+01
Material Balance :
G0 =         .6111111E-02       G =         .6111077E-02
Reaction to Diffusion Rates Ratio & Part of Volume involved in Reaction.
            C+H2O      C+CO2       C+O2      C+H2O      C+CO2       C+O2
Fraction  1  .89004E-01 .45496E-03 .15352E+02 .97631E+00 .99992E+00 .18618E+00
********************************************************************************
X[m]=   .1500000      H[m]=   .3480772E-03
--------------------------------------------------------------------------------
Whole Gas [Kg/Kg of Coal]   =  .85148476E+00
Higher Heat Combustion Gas  [kkal/kg gas] =  .50848993E+04
Heat Combustion Gas [kkal/h]              =  .86594286E+05
Heat Combustion Gas [kw]                  =  .10069103E+03
Concentrations  [Volume Ratios]
 H2O          CO2          CO           CH4          C6H6         H2
   .2499E-01   .3618E-02   .3581E+00   .1233E-01   .9761E-03   .5981E+00
 N2           O2           C2H2         CH2O         H            OH
   .2352E-18   .2111E-18   .2983E-04   .4989E-04   .1176E-02   .1131E-05
 O            CH3          CH2          CH3O         HCO          C2H
   .2141E-09   .5588E-03   .1811E-09   .1701E-18   .1984E-08   .1518E-05
Concentrations  [Kg/h]
 H2O          CO2          CO           CH4          C6H6         H2
   .6320E+00   .2237E+00   .1409E+02   .2772E+00   .1070E+00   .1681E+01
 N2           O2           C2H2         CH2O         H            OH
   .9256E-17   .9494E-17   .1090E-02   .2103E-02   .1653E-02   .2703E-04
 O            CH3          CH2          CH3O         HCO          C2H
   .4814E-08   .1178E-01   .3562E-08   .7411E-17   .8085E-07   .5334E-04
Concentrations  [Mass Ratios in w.b.]
 C        In summ =     .4000E-01
      1
   .4000E-01
--------------------------------------------------------------------------------
Velosities & Tempratures:              Vs[m/s]       Ts[K]         t-s[s]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %       3.1452      1405.595       .59457
Tg[K]=     1850.5     Vg[m/s]=     3.3973     t-g[s]=     .55476
Tw[K]=     300.00
--------------------------------------------------------------------------------
Degrees conversion:                     Carbon [%] ,  Coal [%]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %     87.9415      94.4681
Whole Degree :                         87.9415      94.4681
Specific Power Consumption [kwh/kg of coal] =  .13442472E+01
Specific Power Consumption [kwh/kg w.b.]    =  .12220429E+01
Whole Power    [kw]=  .35365998E+02    Losses     [kw]=  .84810547E+01
Radiation      [kw]= -.46720877E+00    Convection [kw]=  .18686205E+02
Gas-Chemistry  [kw]= -.35543300E+00    Part-Chem. [kw]= -.11702109E+02
Material Balance :
G0 =         .6111111E-02       G =         .6111658E-02
Reaction to Diffusion Rates Ratio & Part of Volume involved in Reaction.
            C+H2O      C+CO2       C+O2      C+H2O      C+CO2       C+O2
Fraction  1  .32460E+01 .22541E+00 .91563E+02 .44442E+00 .93727E+00 .00000E+00
********************************************************************************
X[m]=   .2000000      H[m]=   .2683160E-03
--------------------------------------------------------------------------------
Whole Gas [Kg/Kg of Coal]   =  .87155496E+00
Higher Heat Combustion Gas  [kkal/kg gas] =  .51638847E+04
```

```
Heat Combustion Gas [kkal/h]              =  .90012186E+05
Heat Combustion Gas [kw]                  =  .10466533E+03
Concentrations  [Volume Ratios]
 H2O          CO2          CO           CH4          C6H6         H2
  -.3366E-07  -.9416E-09   .3761E+00    .8757E-02    .2748E-12    .5975E+00
 N2           O2           C2H2         CH2O         H            OH
   .2860E-18   .2547E-18   .2392E-13    .6382E-04    .1277E-01   -.1400E-09
 O            CH3          CH2          CH3O         HCO          C2H
  -.3686E-12   .4416E-02   .3257E-03    .1780E-18    .1387E-07    .2214E-07
Concentrations  [Kg/h]
 H2O          CO2          CO           CH4          C6H6         H2
  -.8836E-06  -.6042E-07   .1536E+02    .2043E+00    .3126E-10    .1743E+01
 N2           O2           C2H2         CH2O         H            OH
   .1168E-16   .1189E-16   .9071E-12    .2792E-02    .1863E-01   -.3470E-08
 O            CH3          CH2          CH3O         HCO          C2H
  -.8602E-11   .9661E-01   .6650E-02    .8047E-17    .5868E-06    .8071E-06
Concentrations  [Mass Ratios in w.b.]
 C         In summ =     .2175E-01
      1
   .2175E-01
--------------------------------------------------------------------------------
Velosities & Tempratures:                Vs[m/s]       Ts[K]         t-s[s]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %        4.1534      2001.199       .60817
Tg[K]=     2250.0     Vg[m/s]=     4.2869     t-g[s]=     .56778
Tw[K]=     300.00
--------------------------------------------------------------------------------
Degrees conversion:                       Carbon [%] ,  Coal [%]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %     93.4429      96.9919
Whole Degree :                         93.4429      96.9919
Specific Power Consumption [kwh/kg of coal] =  .19100402E+01
Specific Power Consumption [kwh/kg w.b.]    =  .17364002E+01
Whole Power    [kw]=  .50251530E+02    Losses     [kw]=  .12050727E+02
Radiation      [kw]= -.13215829E+01    Convection [kw]=  .22457757E+02
Gas-Chemistry  [kw]= -.21238125E+01    Part-Chem. [kw]= -.12930187E+02
Material Balance :
G0 =          .6111111E-02       G =          .6111604E-02
Reaction to Diffusion Rates Ratio & Part of Volume involved in Reaction.
              C+H2O      C+CO2       C+O2      C+H2O      C+CO2       C+O2
Fraction  1  .68372E+03 .24226E+03 .34927E+04 .00000E+00 .00000E+00 .00000E+00
********************************************************************************
X[m]=   .2500000      H[m]=   .9541240E-03
--------------------------------------------------------------------------------
Whole Gas [Kg/Kg of Coal]   =  .87155184E+00
Higher Heat Combustion Gas  [kkal/kg gas] =  .50854823E+04
Heat Combustion Gas [kkal/h]              =  .88645229E+05
Heat Combustion Gas [kw]                  =  .10307585E+03
Concentrations  [Volume Ratios]
 H2O          CO2          CO           CH4          C6H6         H2
  -.3613E-07  -.4532E-09   .3720E+00    .8596E-03    .8417E-14    .5993E+00
 N2           O2           C2H2         CH2O         H            OH
   .3238E-18   .4527E-18   .3757E-14   -.1113E-07    .1540E-01   -.2197E-08
 O            CH3          CH2          CH3O         HCO          C2H
  -.5782E-09   .5365E-03   .1195E-01    .4895E-18   -.3182E-08    .2190E-07
Concentrations  [Kg/h]
 H2O          CO2          CO           CH4          C6H6         H2
  -.9592E-06  -.2941E-07   .1536E+02    .2028E-01    .9683E-12    .1768E+01
 N2           O2           C2H2         CH2O         H            OH
   .1337E-16   .2137E-16   .1441E-12   -.4923E-06    .2271E-01   -.5509E-07
 O            CH3          CH2          CH3O         HCO          C2H
  -.1364E-07   .1187E-01   .2468E+00    .2238E-16   -.1361E-06    .8075E-06
Concentrations  [Mass Ratios in w.b.]
 C         In summ =     .2175E-01
      1
   .2175E-01
--------------------------------------------------------------------------------
Velosities & Tempratures:                Vs[m/s]       Ts[K]         t-s[s]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %        4.8017      2274.569       .61932
Tg[K]=     2547.7     Vg[m/s]=     4.9088     t-g[s]=     .57865
Tw[K]=     300.00
--------------------------------------------------------------------------------
Degrees conversion:                       Carbon [%] ,  Coal [%]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %     93.4429      96.9919
Whole Degree :                         93.4429      96.9919
Specific Power Consumption [kwh/kg of coal] =  .23758600E+01
Specific Power Consumption [kwh/kg w.b.]    =  .21598728E+01
Whole Power    [kw]=  .62506854E+02    Losses     [kw]=  .14989653E+02
Radiation      [kw]= -.29636462E+01    Convection [kw]=  .25065332E+02
Gas-Chemistry  [kw]= -.44399174E+01    Part-Chem. [kw]= -.12930187E+02
Material Balance :
```

```
G0 =         .6111111E-02       G =         .6111579E-02
Reaction to Diffusion Rates Ratio & Part of Volume involved in Reaction.
              C+H2O      C+CO2       C+O2      C+H2O      C+CO2       C+O2
Fraction  1  .34423E+04 .24492E+04 .89413E+04 .00000E+00 .00000E+00 .00000E+00
********************************************************************************
X[m]=   .3000000      H[m]=   .3308684E-05
--------------------------------------------------------------------------------
Whole Gas [Kg/Kg of Coal]   =  .87154778E+00
Higher Heat Combustion Gas  [kkal/kg gas] =  .50770450E+04
Heat Combustion Gas [kkal/h]              =  .88497746E+05
Heat Combustion Gas [kw]                  =  .10290436E+03
Concentrations  [Volume Ratios]
 H2O          CO2          CO           CH4          C6H6         H2
  -.3919E-07  -.4247E-09   .3717E+00   .1411E-07   .4748E-14   .6004E+00
 N2           O2           C2H2         CH2O         H            OH
   .3528E-18   .3726E-18   .6796E-14  -.1208E-07   .1455E-01  -.2323E-08
 O            CH3          CH2          CH3O         HCO          C2H
  -.7532E-09   .8762E-08   .1334E-01   .3601E-18  -.3454E-08   .2190E-07
Concentrations  [Kg/h]
 H2O          CO2          CO           CH4          C6H6         H2
  -.1041E-05  -.2758E-07   .1536E+02   .3331E-06   .5466E-12   .1772E+01
 N2           O2           C2H2         CH2O         H            OH
   .1458E-16   .1760E-16   .2608E-12  -.5348E-06   .2147E-01  -.5829E-07
 O            CH3          CH2          CH3O         HCO          C2H
  -.1779E-07   .1940E-06   .2756E+00   .1648E-16  -.1479E-06   .8082E-06
Concentrations  [Mass Ratios in w.b.]
 C         In summ =     .2175E-01
      1
   .2175E-01
--------------------------------------------------------------------------------
Velosities & Tempratures:              Vs[m/s]       Ts[K]         t-s[s]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %       5.2833      2475.634       .62918
Tg[K]=     2765.9     Vg[m/s]=     5.3330     t-g[s]=     .58835
Tw[K]=     300.00
--------------------------------------------------------------------------------
Degrees conversion:                     Carbon [%] ,  Coal [%]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %     93.4429      96.9919
Whole Degree :                         93.4429      96.9919
Specific Power Consumption [kwh/kg of coal] =  .26946830E+01
Specific Power Consumption [kwh/kg w.b.]    =  .24497118E+01
Whole Power    [kw]=  .70894813E+02    Losses     [kw]=  .17001154E+02
Radiation      [kw]= -.51590352E+01    Convection [kw]=  .28019003E+02
Gas-Chemistry  [kw]= -.46098819E+01    Part-Chem. [kw]= -.12930187E+02
Material Balance :
G0 =         .6111111E-02       G =         .6111551E-02
Reaction to Diffusion Rates Ratio & Part of Volume involved in Reaction.
              C+H2O      C+CO2       C+O2      C+H2O      C+CO2       C+O2
Fraction  1  .89024E+04 .95976E+04 .15487E+05 .00000E+00 .00000E+00 .00000E+00
********************************************************************************
X[m]=   .3500000      H[m]=   .3154013E-02
--------------------------------------------------------------------------------
Whole Gas [Kg/Kg of Coal]   =  .87154721E+00
Higher Heat Combustion Gas  [kkal/kg gas] =  .50770448E+04
Heat Combustion Gas [kkal/h]              =  .88497686E+05
Heat Combustion Gas [kw]                  =  .10290429E+03
Concentrations  [Volume Ratios]
 H2O          CO2          CO           CH4          C6H6         H2
  -.3739E-07  -.3998E-09   .3726E+00   .8010E-11   .8230E-14   .6043E+00
 N2           O2           C2H2         CH2O         H            OH
   .3801E-18   .1442E-17   .9586E-14  -.1154E-07   .9716E-02  -.2219E-08
 O            CH3          CH2          CH3O         HCO          C2H
  -.7196E-09   .3241E-11   .1337E-01  -.4022E-15  -.3300E-08   .2198E-07
Concentrations  [Kg/h]
 H2O          CO2          CO           CH4          C6H6         H2
  -.9909E-06  -.2590E-07   .1536E+02   .1887E-09   .9452E-12   .1779E+01
 N2           O2           C2H2         CH2O         H            OH
   .1567E-16   .6793E-16   .3670E-12  -.5097E-06   .1431E-01  -.5555E-07
 O            CH3          CH2          CH3O         HCO          C2H
  -.1695E-07   .7159E-10   .2756E+00  -.1836E-13  -.1409E-06   .8091E-06
Concentrations  [Mass Ratios in w.b.]
 C         In summ =     .2175E-01
      1
   .2175E-01
--------------------------------------------------------------------------------
Velosities & Tempratures:              Vs[m/s]       Ts[K]         t-s[s]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %       5.1249      2435.340       .63874
Tg[K]=     2642.5     Vg[m/s]=     5.0828     t-g[s]=     .59796
Tw[K]=     300.00
--------------------------------------------------------------------------------
```

```
Degrees conversion:                      Carbon [%] ,  Coal [%]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %     93.4429      96.9919
Whole Degree :                         93.4429      96.9919
Specific Power Consumption [kwh/kg of coal] =  .26946830E+01
Specific Power Consumption [kwh/kg w.b.]    =  .24497118E+01
Whole Power    [kw]=  .70894813E+02    Losses     [kw]=  .17001154E+02
Radiation      [kw]= -.76480893E+01    Convection [kw]=  .30348254E+02
Gas-Chemistry  [kw]= -.41702953E+01    Part-Chem. [kw]= -.12930187E+02
Material Balance :
G0 =         .6111111E-02       G =         .6111549E-02
Reaction to Diffusion Rates Ratio & Part of Volume involved in Reaction.
              C+H2O      C+CO2       C+O2      C+H2O      C+CO2       C+O2
Fraction  1  .78882E+04 .78555E+04 .14750E+05 .00000E+00 .00000E+00 .00000E+00
********************************************************************************
X[m]=   .4000000      H[m]=   .6781588E-02
--------------------------------------------------------------------------------
Whole Gas [Kg/Kg of Coal]   =  .87154604E+00
Higher Heat Combustion Gas  [kkal/kg gas] =  .50770448E+04
Heat Combustion Gas [kkal/h]              =  .88497567E+05
Heat Combustion Gas [kw]                  =  .10290415E+03
Concentrations  [Volume Ratios]
 H2O          CO2          CO           CH4          C6H6         H2
  -.3581E-07  -.3784E-09   .3732E+00   .1455E-10   .1198E-13   .6069E+00
 N2           O2           C2H2         CH2O         H            OH
   .3780E-18   .4639E-18   .1165E-13  -.1106E-07   .6456E-02  -.2128E-08
 O            CH3          CH2          CH3O         HCO          C2H
  -.6898E-09   .3844E-11   .1339E-01  -.9288E-15  -.3164E-08   .2204E-07
Concentrations  [Kg/h]
 H2O          CO2          CO           CH4          C6H6         H2
  -.9474E-06  -.2447E-07   .1536E+02   .3422E-09   .1374E-11   .1784E+01
 N2           O2           C2H2         CH2O         H            OH
   .1556E-16   .2182E-16   .4451E-12  -.4878E-06   .9489E-02  -.5317E-07
 O            CH3          CH2          CH3O         HCO          C2H
  -.1622E-07   .8475E-10   .2756E+00  -.4232E-13  -.1349E-06   .8098E-06
Concentrations  [Mass Ratios in w.b.]
 C        In summ =     .2175E-01
      1
   .2175E-01
--------------------------------------------------------------------------------
Velosities & Tempratures:              Vs[m/s]       Ts[K]         t-s[s]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %       4.9029      2349.866       .64871
Tg[K]=     2533.1     Vg[m/s]=     4.8643     t-g[s]=     .60802
Tw[K]=     300.00
--------------------------------------------------------------------------------
Degrees conversion:                      Carbon [%] ,  Coal [%]
Fraction  1, R= 50.00 mkm,100.00 %     93.4429      96.9919
Whole Degree :                         93.4429      96.9919
Specific Power Consumption [kwh/kg of coal] =  .26946830E+01
Specific Power Consumption [kwh/kg w.b.]    =  .24497118E+01
Whole Power    [kw]=  .70894813E+02    Losses     [kw]=  .17001154E+02
Radiation      [kw]= -.10039006E+02    Convection [kw]=  .32393079E+02
Gas-Chemistry  [kw]= -.38656046E+01    Part-Chem. [kw]= -.12930187E+02
Material Balance :
G0 =         .6111111E-02       G =         .6111541E-02
Reaction to Diffusion Rates Ratio & Part of Volume involved in Reaction.
              C+H2O      C+CO2       C+O2      C+H2O      C+CO2       C+O2
Fraction  1  .53946E+04 .45148E+04 .11923E+05 .00000E+00 .00000E+00 .00000E+00
********************************************************************************
   Start-time:    18:46: 0
   Stop-time :    18:46: 2
   Run-time  :     0: 0: 2
********************************************************************************
```