

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Донской Игорь Геннадьевич

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ НА ОСНОВЕ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ ГАЗИФИКАЦИИ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ С
ПОМОЩЬЮ КИНЕТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ**

Специальность 2.4.5. Энергетические системы и комплексы

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Иркутск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1 Эффективность процессов и технологий термохимической конверсии твердых топлив в энергетике	13
1.1 Энергетические установки с газификацией угля	16
1.2 Энергетические установки с газификацией биомассы и отходов	28
1.3 Физико-химические процессы, протекающие при термохимической переработке твердых топлив	36
1.3 Влияние смолы на качество генераторного газа	41
1.4 Высокотемпературная газификация твердого топлива	45
1.6 Математические модели процессов переработки твердых топлив	46
Выводы по главе 1	75
Глава 2 Разработка вычислительных инструментов для исследования эффективности процессов переработки твердых топлив на основе кинетико-термодинамического подхода	77
2.1 Численный метод для задач с частичным равновесием	78
2.2 Общее описание модели	87
2.3 Модель слоевого процесса	98
2.4 Модель процесса газификации твердого топлива в потоке окислителя	112
Выводы по главе 2	121
Глава 3 Перспективные способы снижения выхода смол в слоевых процессах газификации	122
3.1 Моделирование смолообразования при слоевой газификации биомассы	122
3.2 Модель термического разложения смолы в процессе обращенной газификации биомассы	126
3.3 Использование вторичного дутья	138
3.4 Ступенчатая газификация бурого угля	143
3.5 Ступенчатая газификация древесной биомассы	146
3.6 Каталитическая слоевая газификация биомассы	155
Выводы по главе 3	160
Глава 4 Эффективность слоевых процессов газификации биомассы и отходов при агломерации	162
4.1 Влияние расходов топлива и пара на характеристики слоевого процесса паровой газификации древесной биомассы при интенсивном нагреве	162
4.2 Совместная газификация влажной биомассы с углем	166

4.3 Совместная газификация пластика древесной биомассой	168
4.4 Газификация шлама сточных вод с древесной биомассой и углем.....	173
4.5 Влияние условий нагрева на образование и рост агломерата в реагирующей пористой среде.....	183
4.6 Экспериментальное исследование агломерации смесей древесных опилок и полиэтиленовых гранул при горении в плотном слое с внешним нагревом	193
4.7 Экспериментальное исследование агломерации смесей угля с полиэтиленом при горении в плотном слое с внешним нагревом	200
Выводы по главе 4	202
Глава 5 Термодинамическая оценка эффективности перспективных процессов газификации измельченного топлива в несущем потоке дутья	206
5.1 Газификация древесной пыли в потоке парокислородного дутья.....	206
5.2 Совместная поточная газификация угля и биомассы	211
5.3 Высокотемпературная ступенчатая поточная газификация угля	222
5.4 Газификация угольной пыли в потоке высокотемпературного паровоздушного дутья.....	238
5.5 Газификация бурых углей в паровоздушном дутье	244
Выводы по главе 5	250
Глава 6 Газификация твердых топлив в смесях кислорода с продуктами сгорания	252
6.1 Влияние состава топлива на равновесные характеристики процесса газификации в смесях O_2/CO_2	253
6.2 Газификация угля в смесях O_2/CO_2 с концентрацией кислорода в дутье 20-30%	259
6.3 Газификация угля в смесях $O_2/CO_2/H_2O$ с концентрацией кислорода в дутье 80% ..	268
6.4 Ступенчатая газификация угля в режимах <i>oxufuel</i>	271
6.5 Расчет технико-экономических характеристик угольных ПГУ с улавливанием CO_2	275
Выводы по главе 6	282
Глава 7 Оптимизационные исследования парогазовой установки с внутрицикловой газификацией бурых углей.....	284
7.1 Схема ПГУ с воздушной газификацией бурых углей.....	285
7.2 Результаты оптимизационных расчетов.....	288
Выводы по главе 7	295
Заключение.....	296
Список обозначений и сокращений.....	299
Список литературы	304

Введение

Актуальность темы. Твердое топливо, наиболее широко используемое для получения энергии – это уголь и биомасса. Уголь, помимо своей энергетической ценности, используется также во многих технологических процессах, где он является сырьем для получения углерода и синтез-газа. Качество энергетического угля непрерывно ухудшается, а экологические требования к процессам его переработки непрерывно растут. Повышение технической и экологической эффективности ТЭС на угле в настоящее время идет по двум направлениям: повышение термодинамических параметров рабочего тела в паротурбинном и переход к комбинированному циклу, в котором твердое топливо сжигается в две стадии: сначала производится его конверсия в горючий газ, затем этот газ дожигается в газовом двигателе.

Разрабатываются новые процессы сжигания и газификации топлив, ориентированные на глубокую очистку выбросов, в том числе выделение и захоронение CO_2 . Во всех случаях появляются вопросы о выборе оптимальных режимов конверсии топлива с учетом физико-химических свойств топлива и окислителя, параметров реактора и энергетической установки в целом. В настоящей работе исследуются некоторые из таких процессов, в том числе процессы высокотемпературной газификации с получением газа топливного назначения.

Установки с газификацией топлива широко используются в химической технологии. Около 20% всего водорода в мире производится путем конверсии угля [1]. Примерно та же доля важных химических продуктов, таких как аммиак и метанол [2], производится с помощью водорода и синтез-газа, полученных в процессе газификации. Переработка тяжелых остатков нефтепереработки часто сопровождается производством технических газов [3]. Актуальна разработка технологических решений по обеспечению собственных нужд химических предприятий тепловой и электрической энергией путем модернизации установок с газификацией на производство топливного газа [4].

Газификация позволяет расширить использование низкокачественных топлив, таких как торф, биомасса разного происхождения, углеродсодержащие отходы (промышленные и муниципальные). Долгое время биомасса была топливом, типичным для доиндустриальных и аграрных обществ, но сейчас становится возобновляемым энергетическим ресурсом для развитых стран, в том числе использования в новых высокоэффективных установках. На возможности осуществления устойчивого углеродного цикла можно строить сценарии снижения эмиссии CO_2 [5]. Увеличение объемов энергетического использования биомассы возможно не только за счет установок для сжигания (в т.ч. в смеси с углем), но газогенераторов, что особенно актуально для малых энергосистем [6–8], где переработка биомассы может сочетаться с другими ВИЭ [9, 10]. Высокая реакционная способность

биомассы может способствовать стабилизации режимов горения и газификации низкорекреационных топлив, таких как угли высокой степени метаморфизма или коксовые остатки нефтепереработки. На базе биоэнергетических установок можно получать продукты термической переработки биомассы, такие «биодизель», «биоуголь» и т.д., которые могут использоваться как в качестве топлива, так и в качестве восстановителей и сорбентов [11, 12].

Другим органическим возобновляемым источником энергии являются твердые бытовые отходы. Ежегодно в мире образуется несколько млрд т бытовых отходов, и вопросы их утилизации стоят очень остро [13–15]. Сжигание твердых горючих отходов (точнее, остатков сортировки) – это наиболее распространенный способ их термической утилизации [16, 17], однако большая часть отходов по-прежнему не перерабатывается никак. В развитых европейских странах сжигается до 50% всех муниципальных отходов; в России, по оценкам, менее 3% [18]. КПД современных тепловых станций, работающих на ТБО и биомассе, и единичная мощность агрегатов для сжигания непрерывно растут, приближаясь к средним значениям, характерным для ископаемых топлив. В основном используются установки для сжигания, хотя интенсивно исследуются процессы пиролиза и газификации, в т.ч. для получения синтетических жидких топлив [19, 20]. Отходы, как и биомасса, используются как дополнительное топливо, которое в небольшом количестве примешивается к основному топливу (углю) при сжигании или газификации на станции.

Утилизация отходов обычно требует изменения тепловой схемы по сравнению с установками для сжигания качественного топлива [4]. Теплотворная способность низкосортных топлив обычно ниже по сравнению с энергетическими углями, поэтому температура горения (и, как следствие, интенсивность теплоотдачи) также снижаются, в связи с чем тепловой КПД энергоустановки (при прочих равных условиях) уменьшится. Термохимическая конверсия отходов может потребовать изменения параметров и конструкции установки. Поэтому использование биомассы и отходов (в т.ч. для частичного замещения основного топлива) становится привлекательным только в условиях ограничений на вредные выбросы.

Представленные выше проблемы имеют множество аспектов, поэтому их решение требует комплексного, системного подхода. В настоящей работе некоторые из этих аспектов рассмотрены более детально. На каждом уровне решения задач, связанных с использованием твердого топлива, от исследования процессов в одиночной частице до оптимизации работы энергоблока, требуются адекватные математические модели, которые при этом являются не изолированными численными инструментами, а физически и иерархически согласованным набором математических моделей [21, 22].

Таким образом, тематика диссертационного исследования является актуальной.

Степень разработанности проблемы. Проблемам разработки новых энергетических технологий и установок на базе процессов газификации посвящены работы большого числа исследователей. Физико-химические процессы газификации твердых топлив исследовались А.С. Предводителевым, Д.А. Франк-Каменецким, Б.В. Канторовичем, Н.В. Лавровым, В.И. Бабием, Е.А. Бойко, В.М. Гремячкиным, А.М. Гюльмалиевым, И.А. Яворским, Г.В. Кузнецовым, D.G. Roberts, L.D. Smoot, Y.A. Lenvendis, L. Ding. Новые реакторы для газификации разрабатывались в работах З.Ф. Чуханова, С.И. Сучкова, Г.А. Рябова, А.М. Дубинина, А.Ю. Майстренко, Г.Б. Манелиса, С.Р. Исламова, В.Е. Мессерле, А.П. Бурдукова, В.М. Зайченко, Т.В. Reed, A. Gomez-Barea, S. Heidenreich, A. Steinfeld. Установки с внутрицикловой газификацией предложены в работах С.А. Христиановича, Г.С. Асланяна, А.И. Андрющенко, А.Ф. Рыжкова, Г.В. Ноздренко, А.М. Клера, Э.А. Тюриной, А.-М. Cormos, A. Giuffrida, Y. Oki, M. Grabner, H. Spliethoff. Автономные энергетические системы с газификацией местных топлив исследовались в работах О.В. Марченко, С.В. Соломина, А.В. Кейко, С.У. Li, F. Patuzzi, J. Ahrenfeldt, N. Indrawan. Математические модели для процессов газификации предложены в работах Л.Н. Хитрина, Е.В. Самуйлова, Г.Я. Герасимова, Г.Р. Мингалеевой, A. Ghoniem, M.L. de Souza-Santos, C. Di Blasi, S. Niksa, M.J. Prins, E. Ranzi. Вопросы редукции моделей процессов горения и газификации для задач оптимизации рассматривались в работах L.T. Biegler, R.F.D. Monaghan, Z. Ren, M.H. Sahraei, Б.М. Кагановича, Б.Г. Трусова, А.В. Мессерле, С. Netzer. Технологические схемы и способы термической утилизации отходов исследовались в работах А.Н. Тугова, Д.О. Глушкова, U. Arena, M.J. Castaldi, J. van Caneghem, E. Madadian, C. Ryu.

Целью данной диссертационной работы является решение комплексной научно-технической проблемы повышения эффективности переработки твердых топлив путем разработки взаимосвязанных методических подходов и математических моделей для анализа процессов термохимической конверсии твердых топлив для энерготехнологии, а также исследование на этой основе перспективных энергетических установок с газификацией твердых топлив разного состава и происхождения (уголь, биомасса, отходы). Для этого решаются следующие **задачи**:

- Разработка методов и подходов к оптимизации параметров энерготехнологических установок с помощью математических моделей процессов термохимической конверсии топлив, построенных на основе гибридного кинетико-термодинамического подхода;
- Численное исследование новых процессов переработки твердых топлив, включая процессы ступенчатой газификации угля и биомассы, процессы высокотемпературной газификации и газификации с использованием смесей на основе диоксида углерода, которые позволяют снизить вредное воздействие на окружающую среду.

- Сравнение разных способов повышения качества генераторного газа при газификации низкосортных твердых топлив, а также оценка эффективности процессов термохимической конверсии органического сырья разного состава с учетом эффектов фазовых и химических превращений минеральной и органической части.
- Разработка вычислительных моделей для описания этих процессов, исследование областей применимости моделей и обобщение результатов многофакторных вычислительных экспериментов, позволяющих сформировать основу для многомерной оптимизации установок с переработкой твердых топлив.
- Проведение оптимизационных исследований энергетических установок с газификацией твердых топлив для разных масштабов мощности, оценка эффективности и конкурентоспособности перспективных технологий энергетического использования угля и биомассы.

Объектом исследования является термодинамическая эффективность энергетических технологий на основе газификации твердых топлив.

Предметом исследования является совокупность физико-химических процессов, протекающих при термохимической конверсии топлив, включая процессы переноса и химических превращений.

Методология и методы исследования базируются на использовании законов термодинамики и химической кинетики, системного анализа, вычислительной математики и натурального эксперимента.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- 1) Предложен новый гибридный кинетико-термодинамический подход к моделированию перспективных энерготехнологических процессов. С его помощью исследованы закономерности физико-химических процессов превращений при переработке органических и минеральных компонентов твердых топлив, в том числе в составе энергетических и энерготехнологических установок. Предложенный подход позволяет использовать преимущества кинетических и равновесных моделей, комбинировать их для описания сложных физико-химических систем с химическими реакциями и тепломассопереносом.
- 2) На основе предложенного подхода разработаны новые численные алгоритмы для решения задач, связанных с горением и газификацией твердого топлива, основанные на методах расщепления и классических методах решения алгебраических и дифференциальных уравнений. Эти алгоритмы позволяют использовать физические особенности задач для сокращения объемов вычислений. Основной особенностью

разработанных алгоритмов является комбинирование субмоделей разного типа для описания физико-химических процессов с последующим согласованием решений.

- 3) С помощью разработанных математических моделей получены теоретические оценки эффективности для перспективных процессов переработки твердых топлив:
 - а) Высокотемпературная воздушная газификация топливной пыли в ступенчатых реакторах: впервые исследован переход режимов работы реактора от одностадийного к двухстадийному, выявлены новые связи между эффективностью режима и распределением топлива по стадиям; исследованы новые способы снижения выбросов диоксида углерода за счет совместной газификации угля с древесиной, а также способ утилизации диоксида углерода в качестве дутьевого агента.
 - б) Ступенчатая газификация высоковлажной растительной биомассы с пиролизом сырья: рассмотрены новые варианты сочетания алло- и автотермических режимов в разных ступенях процесса, в т.ч. с пирогазификацией сырья на стадии подготовки; впервые оценена предельная эффективность получения горючего газа с учетом ограничений на температуру конверсии смолистых продуктов, оценены диапазоны условий с высоким выходом углеродистого остатка.
 - в) Совместная газификация отходов (бытовые отходы с высоким содержанием пластика, шламы сточных вод) вместе с качественным твердым топливом: исследованы процессы совместной конверсии угля, биомассы и муниципальных отходов; предложена новая методика оценки граничных значений эффективности и обоснованной массовой доли низкосортного топлива, обусловленной его особенностями (влажностью, спекаемостью, плавкостью золы), в смеси с более качественным.
- 4) В работе предложены новые модели парогазовых энергетических установок с низкотемпературной газификацией угля, с помощью которых проведены оптимизационные исследования по технико-экономическим критериям для разных условий.

Полученные результаты, установленные закономерности и их интерпретация определяют основные **положения, выносимые на защиту**:

- 1) Методы и алгоритмы численного моделирования процессов пиролиза, газификации и сжигания твердого топлива в пылетранспортных и слоевых реакторах.
- 2) Результаты многофакторных расчетов процессов газификации твердых топлив и подходы к оптимизации их параметров (состава топлива, температуры дутья, распределение материальных потоков по ступеням) по критерию энергетической эффективности с учетом технологических ограничений (условия шлакования, содержание смолы в газе, механическая устойчивость слоя).

3) Результаты оптимизационных исследований технико-экономических показателей установок с газификацией угля, в т.ч. с рециркуляцией продуктов сгорания.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке новых математических моделей и эффективных вычислительных алгоритмов для решения задач, связанных с горением и газификацией твердого топлива. Эти модели и алгоритмы могут быть использованы, в том числе для теоретического исследования других процессов химической технологии (катализ, очистка, гетерогенные реакторы).

Практическая значимость работы. Полученные теоретические оценки (в сочетании с экспериментальными исследованиями) позволят сократить временные и материальные затраты при разработке энерготехнологических установок. Полученные расчетные оценки характеристик термохимических процессов конверсии топлив и их зависимости условий реагирования могут быть применены при разработке устройств для сжигания и газификации, а также систем управления такими устройствами (создание режимных карт). Проведенные технико-экономические исследования перспективных парогазовых установок с внутрицикловой газификацией твердых топлив могут быть интересны для разработчиков энергетического оборудования.

Достоверность результатов подтверждается обширной валидацией математических моделей с использованием полученных в ИСЭМ СО РАН и опубликованных в научно-технической литературе экспериментальных данных, а также сравнением с теоретическими результатами других авторов (в т.ч. с результатами термодинамических расчетов и CFD-моделирования).

Реализация результатов работы. Материалы и результаты диссертационного исследования использовались при выполнении поисковых и научно-исследовательских работ по теме энергетического использования твердых топлив. Отдельные части работы поддержаны программой фундаментальных исследований СО РАН (Проект Ш.17.1, рег. № АААА-А17-117030310448-0; FWEU-2021-0005, рег. № АААА-А21-121012190004-5), Российским фондом фундаментальных исследований (проекты №№ 13-08-00281а, 14-08-01226а, 14-08-31666мол_а, 16-08-00694а, 16-08-00739а, 18-29-24047мк, 19-08-00744а, 19-58-80016_БРИКС), Российским научным фондом (проекты №№ 14-19-00524, 15-19-10025, 16-19-10227), Министерством образования и науки РФ (ФЦП ГК № 14.516.0043, МК-157.2020.8). Большая часть экспериментальных результатов получена с использованием оборудования ЦКП «Высокотемпературный контур» (ИСЭМ СО РАН).

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 2.4.5. Энергетические системы и комплексы в следующих пунктах:

- **Пункт 1: разработка научных основ (подходов) исследования общих свойств и принципов функционирования и методов расчета, алгоритмов и программ выбора и оптимизации параметров, показателей качества и режимов работы энергетических систем, комплексов, энергетических установок на органическом и альтернативных топливах и возобновляемых видах энергии в целом и их основного и вспомогательного оборудования.** В диссертационной работе предложены новые подходы к оценке характеристик режимов конверсии твердых органических топлив в энергетических установках, которые позволяют точнее определять оптимальные условия работы реакторов конверсии и выбирать эти условия в зависимости от состава топлива и параметров энергетического оборудования.
- **Пункт 2: математическое моделирование, численные и натурные исследования физико-химических и рабочих процессов, протекающих в энергетических системах и установках на органическом и альтернативных топливах и возобновляемых видах энергии, их основном и вспомогательном оборудовании и общем технологическом цикле производства электрической и тепловой энергии.** Основным инструментом для оценки технико-экономических показателей энергетических установок, рассмотренных в диссертации, являются математическое моделирование. Оптимизация режимов конверсии органических топлив проводится путем многовариантных численных расчетов. Для валидации моделей используются экспериментальные данные, в т.ч. полученные при участии автора. Кроме того, автором были спланированы и проведены эксперименты для исследования условий спекания полимерсодержащих топливных смесей.
- **Пункт 6: теоретический анализ, экспериментальные исследования, физическое и математическое моделирование, проектирование энергоустановок, электростанций и энергетических комплексов, функционирующих на основе преобразования возобновляемых видов энергии (энергии водных потоков, солнечной энергии, энергии ветра, энергии биомассы, энергии тепла земли и других видов возобновляемой энергии) с целью исследования и оптимизации их параметров, режимов работы, экономии ископаемых видов топлива и решения проблем экологического и социально-экономического характера.** В диссертационной работе исследуются способы энергетической конверсии растительной биомассы и горючих бытовых отходов, которые относятся к возобновляемым источникам энергии. Для этого были разработаны математические модели, а также проведены экспериментальные исследования, отраженные в работе.

- **Пункт 7: исследование влияния технических решений, принимаемых при создании и эксплуатации энергетических систем и комплексов, на их финансово-экономические и инвестиционные показатели, региональную экономику и экономику природопользования.** Полученные в результате комплексных исследований технические показатели технологий газификации применяются в работе для оценки экономических и экологических показателей энергетических установок (капитальные затраты, стоимость электроэнергии, выбросы углекислого газа).

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на всероссийских конференциях с международным участием «Горение твердого топлива» и «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» (Новосибирск 2015, 2018, 2021); на семинарах ВУЗов по теплофизике и энергетике (Санкт-Петербург, 2019), всероссийских конференциях «Сибирский теплофизический семинар» (Новосибирск 2015, 2017, 2020, 2021), всероссийских конференциях «Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве» (Екатеринбург 2015, 2018), международной конференции «Энергетика, экономика, экология» (Алушта 2015), всероссийских конференциях «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Алушта 2015, Новосибирск 2016), всероссийской конференции «Теплофизика и физическая гидродинамика» (Ялта 2017, Севастополь 2021), международной конференции «Тепломассоперенос в системах обеспечения тепловых режимов энергонасыщенного технического и технологического оборудования» (Томск 2016), всероссийской конференции «Повышение эффективности производства и использования энергии в условиях Сибири» (Иркутск 2017, 2021), всероссийской конференции молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям (Иркутск 2017), всероссийской конференции «Энергетика XXI века: Устойчивое развитие и интеллектуальное управление» (Иркутск 2020), международной конференции «Современные проблемы теплофизики и энергетике» (Москва 2017), всероссийской молодежной конференции «Системные исследования в энергетике» (Иркутск 2019-2022), всероссийском симпозиуме по горению и взрыву (Москва, 2020), International Conference on Sustainable Energy Technologies (Nottingham, UK 2015), International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (Санкт-Петербург, 2016), International Seminar on Flame Structure (Новосибирск 2017), International Workshop on Heat-Mass Advances for Energy Conservation and Pollution Control (Новосибирск 2019), 2nd Sustainable Bioenergy and Processes Conference (Cape Town, South Africa 2022), а также на семинарах и заседаниях ученого совета ИСЭМ СО РАН.

Результаты, представленные в диссертационной работе, включались в перечень основных результатов ИСЭМ СО РАН.

Публикации. Всего по теме диссертации опубликована 41 работа, в т.ч. 29 статей в ведущих изданиях (из них 9 в изданиях списка ВАК, относящихся к специальности 2.4.5, среди которых 7 – из категорий К1 и К2) и 7 свидетельств о регистрации программ для ЭВМ.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 370 стр. и состоит из введения, 7 глав, заключения и списка литературы из 784 наименований. Текст диссертации сопровождается 161 рисунками и 49 таблицами.

Личный вклад автора. Основные научные результаты, включенные в диссертацию и выносимые автором на защиту, получены соискателем самостоятельно. Соискатель являлся руководителем и основным исполнителем научно-исследовательских работ по тематике диссертационной работы. Постановка задач исследования и научная проблематика разрабатывалась диссертантом как лично, так и вместе с А.В. Кейко, В.А. Шаманским и А.Ф. Рыжковым. Автор лично занимался разработкой вычислительных кодов, проведением расчетов и анализом результатов. Техничко-экономические расчеты выполнялись вместе с А.Ю. Маринченко. Экспериментальные исследования проводились коллегами автора Д.А. Свищевым, А.Н. Козловым и М.В. Пензиком. Вклад соискателя в основные результаты исследований является определяющим.

Благодарности. Автор благодарен В.А. Шаманскому, А.В. Кейко, О.В. Хамисову, А.Ф. Рыжкову, А.М. Клеру, Д.С. Суслову, Э.А. Тюриной и Э.А. Таирову за критические замечания и полезные советы.

Глава 1 Эффективность процессов и технологий термохимической конверсии твердых топлив в энергетике

В условиях декарбонизации энергетики (точнее, если такие условия будут созданы) первым кандидатом на замещение и вытеснение является уголь. Прогнозные показатели потребления угля демонстрируют наибольший спад, несмотря на значительные запасы, распространенность и меньшую цену за единицу энергии по сравнению с другими ископаемыми топливами [23, 24]. Это связано, в первую очередь, с высоким уровнем удельных выбросов. Чистые угольные технологии (и среди них технологии газификации) пока не получают широкого распространения (некоторые причины будут рассмотрены ниже) [25]. При этом большинство прогнозов мировой и российской энергетики единогласно указывают на превалирующую роль органического топлива в энергобалансе, как минимум, до середины века.

В Энергетической стратегии РФ [26] указывается, что водородные технологии и улавливание углерода являются технологиями, которым отводится особая роль в низкоуглеродном развитии. Технологии газификации вместе с CCS могут стать способом получения дешевого водорода на первых порах развития водородной энергетики. В прогнозе научно-технического развития ТЭК [27] разработка эффективных технологий газификации угля (и, в частности, разработка угольной ПГУ с КПД 51-54%) и местных низкокачественных топлив (в т.ч. древесной биомассы) указываются среди технологических целей для долгосрочной перспективе.

Растительная биомасса и отходы, напротив, являются энергоресурсами, утилизация которых необходима для улучшения экологической обстановки. Технологии термохимической конверсии низкосортного топлива, скорее всего, рано или поздно займут устойчивую нишу в системах распределенной генерации, причем не только в аграрных районах стран Юго-Восточной Азии, где доступны большие и дешевые запасы горючих отходов [8, 28], но и в развитых странах, где возобновляемые источники привлекательны в первую очередь из-за экологических показателей [7, 29]. Огромный энергетический потенциал биомассы и отходов (в первую очередь, лесной промышленности и сельского хозяйства) на настоящий момент используется лишь в небольшой степени, хотя технически и экономически это может быть выгодно для очень широкого спектра энергосистем [10, 70]. Биомасса используется для частичной замены ископаемого топлива и снижения уровня опасных выбросов [31, 32] и в качестве основного топлива, в т.ч. при термической утилизации других отходов (например, механически неустойчивых при нагреве) [33]. Вовлечение биомассы в энергобаланс требует разработки новых и модификации известных методов ее термохимической переработки.

Создание надежных технологий на основе этих методов возможно лишь путем глубокой научной проработки всех стадий процесса, начиная от выбора подходящего сырья до управления процессами в реакторе и обезвреживания выбросов [34, 35].

Пессимизм относительно быстрого истощения дешевых ископаемых углеводородов пока не находит подтверждения, однако особенности ценообразования в этой отрасли и растущие экологические требования приводят к тому, что ВИЭ получают все большую поддержку (при малой доле в общем производстве энергии ВИЭ имеют самую внушительную динамику [36]), хотя и на фоне некоторого скептицизма, связанного с невысокой скоростью роста эффективности ВИЭ в технологически освоенных областях [37, 38].

Результаты исследований роли промышленных выбросов в изменениях глобального климата (см., например, [39]), заставляют задуматься о способах снижения, или, по крайней мере, сдерживания эмиссии парниковых газов. Ископаемые топлива являются одним из основных антропогенных источников парниковых газов и загрязняющих веществ (сера, азота, летучая зола). Среди способов снижения выбросов можно выделить две основные группы: превентивные, основанные на снижении объемов использования ископаемого топлива (например, повышение КПД ТЭС, увеличение доли возобновляемой и атомной энергии [40, 41]); и утилизационные, основанные на глубокой очистке выбросов, к которым можно отнести технологии улавливания CO_2 для связывания в стабильной форме или захоронения (carbon capture and storage, CCS [42, 43]). Другим способом использования CO_2 может быть организация энергетических плантаций [5]. Однако в отсутствие реальных экономических механизмов контроля выбросов эти способы пока исследуются лишь в рамках пилотных проектов и не получают распространения: собственные нужды ТЭС с улавливанием CO_2 оказываются слишком высокими. Кроме того, до сих пор нет удовлетворительного решения проблемы хранения больших объемов CO_2 : не до конца понятно, какими будут геологические и биологические последствия захоронений [43]. Рассматриваются возможности использования CO_2 в качестве рабочего или транспортного тела в теплотехнике [44, 45], однако потенциальные объемы такого использования несопоставимы с эмиссией.

Чистые угольные технологии открывают возможности снижения удельных выбросов, а также упрощения стадии улавливания и захоронения диоксида углерода. В качестве примеров можно привести *oxy-fuel*-сжигание (использование кислородного дутья и его смесей с продуктами сгорания) и внутрицикловая газификация (integrated gasification combined cycle, IGCC) [46, 47]. При газификации извлечение диоксида углерода может быть организовано двумя способами, которые обычно называют *post-combustion* и *pre-combustion*.

Первый вариант (*post-combustion*) это извлечение диоксида углерода из охлажденных продуктов на выходе из парогазового цикла: водяной пар удаляется путем конденсации,

твердые и агрессивные примеси удаляются механическим или сорбционным способом, полученный газ с высокой концентрацией CO_2 может быть дополнительно очищен от инертных газов (сорбционными или криогенными методами), либо напрямую направлен к месту захоронения. Извлечение post-combustion используется для систем с прямым сжиганием топлив: он существенно упрощается при oxyfuel-конверсии, когда вместо азота разбавителями для кислорода (концентрация которого может варьироваться в зависимости от используемого топлива и режима работы энергетической установки) являются CO_2 и H_2O , которые отбираются из узла CCS. По сравнению с традиционным (воздушным) сжиганием, oxyfuel-сжигание позволяет добиться меньших выбросов при меньших текущих затратах: удаление азота позволяет несколько снизить образование оксидов азота (хотя топливные оксиды азота, как и оксиды серы, остаются), а дымовые газы поддаются относительно простой очистке до высокой концентрации CO_2 .

Второй вариант (pre-combustion) предполагает улавливание диоксида углерода из газа до его попадания в парогазовый цикл. Для этого генераторный газ проходит дополнительную стадию, на которой подвергается конверсии водяным паром (обычно в присутствии катализаторов), в результате чего за счет протекания реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ газ обогащается водородом. Продукты паровой конверсии (в основном это H_2 и CO_2) могут быть относительно просто разделены (благодаря существенно разнице в физических свойствах) абсорбционными или мембранными методами. Горючий газ с высокой концентрацией H_2 направляется для сжигания в парогазовый цикл, а поток с высокой концентрацией CO_2 захоранивается или дополнительно очищается. Высококонцентрированный CO_2 может быть использован внутри энергетической установки, например, в системах хранения, подготовки и транспорта топлива (благодаря способности к гашению пламени) [48], а также в реакторе для термохимической конверсии топлива, где точечная подача CO_2 в реакционную зону может применяться для регулирования режимов горения (за счет изменения теплофизических и оптических свойств газовой среды [49]). Также CO_2 может применяться в качестве рабочего тела в силовых циклах.

Для oxyfuel-сжигания нужен технический кислород, поэтому требуется установка для разделения воздуха (наиболее совершенной технологией является криогенное разделение), поэтому при достаточно высокой технической эффективности oxyfuel-технологии проигрывают другим вариантам CCS по экономическим показателям [50, 51]. Рециркуляция дымовых газов может приводить к накоплению оксидов серы и азота в достаточной больших количествах, поэтому требования к очистке дымовых газов оказываются даже выше, чем для воздушного сжигания [42]. Интерес инженеров и исследователей привлекают гибридные и комбинированные варианты сжигания топлива, например, такие как высокотемпературные

oxyfuel и MILD процессы конверсии топлив, в которых снижение концентрации окислителя компенсируется повышением температуры [52]. При этом используются возможности применения CO_2 и в виде разбавителя в дутье, и в качестве транспортного агента для топливной пыли [53, 54].

Оценка эффективности новых энергетических технологий требует как экспериментальных, так и теоретических исследований. Настоящая работа посвящена разработке и применению вычислительных инструментов, которые позволяют объяснять имеющиеся экспериментальные результаты и предсказывать поведение процессов переработки топлива в новых условиях. Место таких инструментов представлено на Рисунке 1.1: физико-химические модели, лежащие в основе процессов производства энергии, определяют эффективность работы реакторов для переработки топлива и энергетической установки в целом; в то же время, экономические и политические условия накладывают внешние ограничения на допустимые режимы переработки топлива (например, через штрафы за сбой и вредные выбросы, или колебания цен на топливо). При любых условиях требуется методика оценки эффективности использования топлива в разных режимах его конверсии, в том числе для новых, перспективных процессов, причем такая методика должна включать в себя все звенья от физико-химического до макроэкономического уровня. На настоящий момент нельзя сказать, что существуют полноценные методики такого рода. Некоторые приближения к ним будут рассмотрены в настоящей главе. Разработанные автором подходы будут детально рассмотрены в следующих главах.

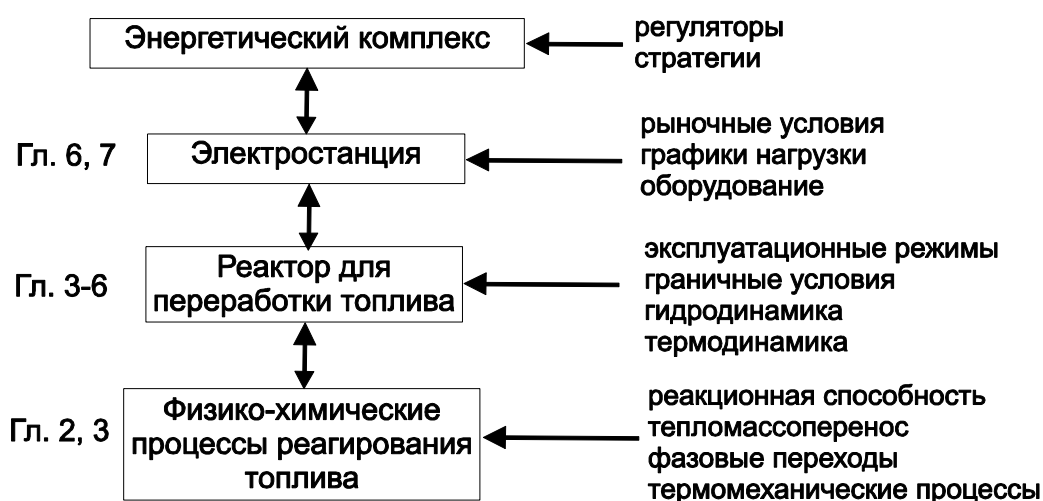


Рисунок 1.1 – Иерархия задач при системном исследовании технологий энергетического использования топлива: уровни рассмотрения и влияющие факторы

1.1 Энергетические установки с газификацией угля

Газификация обычно рассматривается как типичный представитель так называемых чистых угольных технологий. Для газификации действительно характерны низкие выбросы типичных для процессов сжигания вредных веществ (таких как оксиды серы и азота, которые практически не образуются в условиях восстановительной атмосферы), а соединения типа сероводорода и аммиака могут быть удалены из генераторного газа перед сжиганием с меньшими затратами [55]. Низкая теплотворная способность генераторного газа (по сравнению с углеводородами) требует использования специальных камер сгорания для газовых турбин [56, 57]. Технологии внутрицикловой газификации, как и другие чистые угольные технологии, вполне могут получить развитие в России. С одной стороны, наблюдается устаревание существующего энергетического оборудования и снижение среднего качества энергетических углей [58], а технологии газификации открывают перспективы создания многоцелевых установок с запасанием и экспортом химической энергии (например, за счет синтеза жидких топлив или водорода) в рамках энерготехнологических комплексов [59–61]. С другой стороны, действующие экологические требования к выбросам позволяют использовать традиционные технологии сжигания, к тому же, на значительной территории страны уголь не может конкурировать с природным газом.

Среди других способов повышения технической и экологической эффективности использования твердых топлив можно выделить использование топливных композиций [62, 63], термоподготовку [64, 65], механоактивацию топливных частиц [66], специальные способы сжигания (вихревые, ступенчатые) [67–69], использование химических циклов окисления [70], использование реагентов и катализаторов [71, 72], и т.д. Газификация как термохимический процесс может использоваться также для запасания излишков тепловой энергии [73–75].

Оценка эффективности процессов газификации зависит, прежде всего, от способа использования продуктов газификации. Наиболее простой критерий эффективности процесса газификации – это так называемый химический КПД (далее в работе используются обозначения $\text{КПД}_{\text{хим}}$, η_{chem} , или *cold gas efficiency*, CGE). Химический КПД это отношение химической энергии (теплоты сгорания) горючих газов к химической энергии (теплоте сгорания) твердого топлива:

$$\eta_{\text{chem}} = \frac{G_g^{\text{out}} Q_g}{G_f^{\text{in}} Q_f}. \quad (1.1)$$

Здесь G – расход, Q – теплота сгорания, индексы g и f относятся к генераторному газу и твердому топливу соответственно. Теплота сгорания генераторного газа рассчитывается как сумма теплот сгорания его компонентов, поэтому для оценки химического КПД достаточно

знать состав газа и удельную производительность газогенератора. В зависимости от конкретной конфигурации газогенератора числитель и знаменатель могут включать дополнительные слагаемые (например, связанные с рециркуляцией теплоты и вещества, использованием дополнительного топлива и т.д.). Именно этот критерий будет определяющим в большей части исследований, связанных с оптимизацией процессов газификации в настоящей работе. Химический КПД является удобной характеристикой процесса при использовании генераторного газа в энергетических целях. Если газ производится для химических синтезов, то эффективность процесса газификации зависит не только от состава газа, но и от ряда других факторов (соотношение CO/H_2 , содержание соединений серы и азота, содержание метана и т.д.). Для высокотемпературных продуктов газификации может быть значительной тепловая энергия. Поэтому более общей характеристикой эффективности газификации является эксергетический КПД η_{ex} :

$$\eta_{ex} = \frac{Ex_g}{Ex_f + Ex_{ox}}. \quad (1.2)$$

Здесь Ex_g – эксергия генераторного газа (в т.ч. механическая эксергия), Ex_f – эксергия топлива, Ex_{ox} – эксергия окислителя (в т.ч. эксергия пара и обогащенного дутья). При корректном учете всех составляющих эксергетического баланса эта величина не превышает единицу (химический КПД может быть больше единицы, например, при интенсивном подводе теплоты). Эксергетический КПД удобен при исследовании многопродуктовых установок [76]. В главах 5 и 6 будут проведены сопоставления критериев энергетической и эксергетической эффективности на конкретных примерах.

Традиционная схема ПГУ-ВЦГ представлена на Рисунке 1.2: топливо конвертируется в реакторе, после чего генераторный газ поступает последовательно на охлаждение, очистку (от летучей золы, соединений серы и азота) и сжигание в газовом цикле. Общий КПД установки является комбинацией КПД отдельных узлов, однако наиболее влияние оказывает КПД процесса газификации (обозначен как η_{chem}). Основные перспективы повышения КПД угольных ПГУ связывают с разработкой систем горячей газоочистки, интеграцией элементов установки, повышением температуры циклов и реактора.

Тепловой КПД станции с газификацией угля можно оценить по формуле [6]:

$$\eta_{IGCC} = \eta_{chem} [\eta_{GT} + (1 - \eta_{GT}) \eta_B \eta_{ST}] (1 - \beta). \quad (1.4)$$

Здесь η_{GT} – КПД газовой турбины, η_B – КПД котла, η_{ST} – КПД паровой турбины, β – доля собственных нужд (мощность насосов, воздуходелительной установки, систем транспорта и подготовки топлива). Очевидно, что КПД стадии газификации в таких схемах является определяющим.

шлакоудаления и т.д. Некоторые газогенераторные установки, которые применялись в угольной энергетике, приведены в Таблице 1.1. За последние 10 лет объемы газогенераторных мощностей (включая химические установки) в мире выросли от 100 до 285 ГВт(т) [77], в основном за счет нефтехимической промышленности, где путем газификации получают относительно дешевый, хотя и «грязный» водород. Лидером в использовании технологий газификации является Китай, где находится более 30% от всех газогенераторных мощностей.

Современные поточные газогенераторы это результат развития не только газогенератора Копперса-Тотцека, но и реакторов для газификации тяжелых нефтяных остатков. Промышленные процессы проводятся, как правило, на кислородном дутье для улучшения кинетических и термодинамических условий конверсии топлива. Поэтому полученный газ обычно имеет температуру порядка 1500°C, и его охлаждение перед очисткой связано со значительными термодинамическими потерями. Одним из способов снижения этих потерь является «химический квенчинг»: теплота раскаленных газов используется для конверсии вторичного топлива (как в процессах E-Gas и MHI/MHPS), при этом температуру генераторного газа удается снизить на 300–500°C, получив, однако, при этом дополнительные проблемы с очисткой газа от мехнедожога. Некоторые модификации таких процессов будут рассмотрены в главах 5 и 6.

Первый опыт применения технологий газификации для газотурбинных и парогазовых циклов был связан со слоевыми газогенераторами Lurgi: это немецкие станции Lunen (1972 г.) и Schwarze Pumpe (до 1985 г. работала в составе химзавода, после чего была переведена на частичное производство энергии) [78].

Следующим крупным проектом была американская станция Cool Water, запущенная в 1984 г. (компания GE получала государственные субсидии, покрывавшие разницу в стоимости синтез-газа и природного газа). С 1987 г. компанией Dow Chemical была запущена станция с совместным сжиганием генераторного и природного газа. Последние две использовали в качестве топлива водоугольную суспензию (поскольку являлись по существу переработанными нефтехимическими реакторами). В 1990 г. Министерство энергетики США начало масштабную программу по финансированию новых угольных технологий, в результате которой были построены три станции: Wabash River с газогенератором E-Gas (запущена в 1995 г., с 2016 г. была переведена на производство водорода для синтеза аммиака), Polk County с газогенератором GE (запущена в коммерческом режиме с 2000 г., была постепенно переведена с угля на нефтекокс); Pinon Pine (с газогенератором кипящего слоя KRW, не была запущена в эксплуатацию). Параллельно существовали проекты по внутрицикловой газификации нефтяных остатков, в основном направленные на обеспечение собственных нужд нефтехимических заводов (Техасо, 1996 г.). Самой крупной угольной ПГУ в США остается

станция Duke Energy (Эдвардспорт, Индиана) с установленной мощностью более 600 МВт, запущенная в 2013 г.: для газификации используется водоугольная суспензия (технология GE, быв. Техасо), генераторный газ сжигается вместе с природным газом (примеры других схем двухтопливных ПГУ можно найти в диссертации [79]). Средний КИУМ для нее составляет 0,6–0,7; заявленная в проекте система удаления CO₂ пока не работает, поскольку нет подходящего места для его захоронения. Компания Duke Energy планирует сокращать долю угля в производстве электроэнергии, поэтому станция в Эдвардспорте в ближайшие 10–15 лет, по-видимому, будет переориентирована на сжигание природного газа.

С 1994 по 2013 гг. работала голландская станция Nuon Buggenum с газогенератором Shell, которая считается наиболее технически совершенной угольной ПГУ: на ней были реализованы интересные инженерные решения, связанные с интеграцией элементов. Благодаря этому на станции был достигнут высокий КПД производства электроэнергии (41–43%), который, однако был достигнут за счет снижения надежности работы оборудования. Сообщалось о возможности запуска станции из холодного состояния за 90 часов и скорости изменения нагрузки 3–4% от установленной мощности в минуту. Тем не менее, станция сначала была заморожена из-за финансовых проблем, затем демонтирована (после введения законов против использования угля). Другим крупным европейским проектом была испанская станция Puertollano (Elcogas) с газогенератором Prenflo (с частичной работой на нефтяном коксе), запущенная в 1998 г. Стоимость энергии позволяла этой станции конкурировать со станциями на природном газе, однако надежность была совсем низкой (КИУМ составлял около 0,5). В 2015 г. станция была закрыта из-за финансовых проблем. Наиболее успешной (и самой мощной) европейской угольной ПГУ можно считать Sokolovska Uhelna (Vresova, Чехия), в составе которой работают более 20 слоевых газогенераторов Lurgi. Несмотря на доступ к относительно дешевому природному газу, станция работает до сих пор. Как и в США, в Европе есть большое число установок с газификацией нефтяных остатков, нефтекокса и других горючих отходов (в т.ч. смол, которые образуются при газификации угля).

Самой устойчивой угольной ПГУ с поточным газогенератором оказалась японская станция Clean Coal Power в Накосо, которая работала с 2007 г. и постоянно обновляла рекорды как по непрерывному времени работы, так и по годовой выработке электроэнергии среди станций с внутрицикловой газификацией. Для производства газа используется ступенчатый газогенератор МНН/МНПС со ступенчатой подачей угольной пыли и слабообогаченным дутьем. Установка проработала дольше заявленного срока (несмотря на проблемы, связанные с аварией 2011 г., а в некотором смысле и благодаря им). Был достигнут КПД производства электроэнергии 42,9%, время растопки из холодного состояния составил 15 часов, маневренность позволяла наращивать до 3% мощности в минуту, была достигнута

непрерывная работа до 2200 часов подряд при общей продолжительности работы 5000 часов в год [80]. В 2020 г. станция была планово остановлена, однако в 2021 г. были введены в эксплуатацию две подобные станции вдвое большей мощности. Также в Японии ведется строительство станции CoolGen (совместный проект со ступенчатыми газогенераторами MHPS и EAGLE), которая будет, как предполагается, оснащена системой удаления и захоронения диоксида углерода [81].

В последние годы установленная мощность угольных газогенераторов в мире растет преимущественно за счет Китая. Этот прирост происходит в основном в химическом секторе [77], хотя в 2012 г. была запущена станция GreenGen с разработанными в Китае газогенераторами HCERI [82]. Из других азиатских проектов надо также упомянуть угольную ПГУ в Корее (Taean, 2016 г.) с газогенераторами Shell [83]. С 2020 г. в Саудовской Аравии действует станция Jazan Refinery с внутрицикловой газификацией нефтепродуктов.

Примером крайне неудачного проекта угольной ПГУ является американская станция Kemper County. Блок газификации планировался к запуску в 2014 г., однако так и не был запущен в полноценную эксплуатацию при многократном превышении начального бюджета [84]. Основной причиной неудачи обычно называют газогенераторы новой замысловатой конструкции (TRI-G), которые предназначались для низкотемпературной конверсии бурых углей. В 2017 г. станция была переведена на природный газ, в 2021 г. блок газификации был демонтирован.

В СССР существовали проекты ПГУ с газификацией сернистых нефтяных остатков [85] и углей [86, 87], в т.ч. связанные с освоением Канско-Ачинского угольного бассейна [60]. Ни один из них, однако, не был полноценно реализован как коммерческий проект, как и некоторые более поздние начинания [88, 89]. Зато реализованы были другие проекты конверсии твердых топлив, например установки для скоростного пиролиза: УТТ-500 и УТТ-3000 для переработки горючих сланцев в Прибалтике, и несколько модификаций ЭТХ для переработки бурых углей, в том числе красноярская ЭТХ-175 [90], которая была признана неудачным проектом из-за большого числа технологических проблем (сейчас можно рассматривать ее как предтечу станции Kemper County). В качестве успешного проекта по газификации топлив на постсоветском пространстве можно выделить технологии «Термококс», позволяющие производить горючий газ и углеродистый остаток из бурых углей [91, 92]. Плазменная газификация используется в качестве термоподготовки угольного топлива перед сжиганием [93].

Общая проблемы угольных ПГУ это низкая надежность и малый КИУМ, который даже для лучших станций не превышает 0,8, а в среднем находится на уровне 0,6 [94]. Это связано с выходом из строя и ремонтом оборудования, которое происходит из-за коррозии (сопла,

футеровка), конденсации кислых продуктов, шлакования и уноса золы. Кроме того, для более стабильной работы нужны способы хранения излишков газа.

После большого числа проектов, которые были реализованы в 1980-х и 1990-х гг. прошлого века появился довольно оптимистический взгляд на будущее угольной энергетики. Например, в работе [95] от 2001 г. был дан прогноз о том, что уже к 2004 г. общая газогенераторная мощность в мире составит 60 ГВт (в реальности составила 40 ГВт), а удельные капвложения в угольные ПГУ будут снижаться за счет эффектов обучения и составят 800–1000 долл/кВт к 2012 г. В обзоре [96] к 2020 г. прогнозировалось достижение теплового КПД угольных ПГУ на уровне 53–56% при удельных капзатратах 1200–1400 долл/кВт. В статье [97] был предложен графовый подход к анализу развития угольных ПГУ, результаты которого показали возможность достижения КПД порядка 55%, ввода 7,5 ГВт мощностей в 2020-х гг. и полного замещения традиционных угольных блоков угольными ПГУ к 2035 г. Даже в более поздних статьях [98, 99] угольные ПГУ рассматривались как вариант замещения атомных мощностей в Европе, а темпы совершенствования оценивались как 1–3% прироста КПД и 2–9% снижения удельных капзатрат за 10 лет. Столь высокие ожидания не оправдались: в работе [100] удельные капвложения в угольные ПГУ оценивались в 1500 долл/кВт, а в обзоре [78] показаны примеры непредсказуемого роста капвложений (действующая станция Duke Energy была запущена с почти двукратным перерасходом средств по сравнению с начальной оценкой стоимости проекта). Обзор литературы показывает, что удельные капитальные затраты для угольных ПГУ в среднем лежат в диапазоне 3000–4000 долл/кВт (даже без систем CCS). Максимальный КПД(нетто) реализованных угольных ПГУ не достиг даже ожидаемого уровня 50% [101], при этом угольные блоки на суперсверхкритических параметрах пара благодаря прогрессу в области термостойких материалов уже могут иметь КПД порядка 44–48% [102–105]. Газовые турбины для работы на генераторном газе оказываются, как правило, дороже, чем предназначенные для сжигания углеводородов. Наконец, эксплуатация угольных ПГУ обходится почти вдвое дороже, чем эксплуатация традиционных угольных ТЭС. Как указывалось в работе [106], для существенного снижения стоимости за счет эффектов обучения необходима установленная мощность угольных ПГУ порядка 100 ГВт, а этот порог не было достигнуто.

Эффективность производства электроэнергии на угольных ПГУ (здесь и ниже рассматриваются только конденсационные режимы) во многом определяется эффективностью конверсии угля в горючий газ. Поэтому многолетние тенденции в развитии газогенераторной техники были связаны с повышением температуры реакции и производительности. Типичным газифицирующим агентом при крупнотоннажной газификации угля является кислород, поэтому для станций требуется воздухоразделительная установка, а повышение собственных

нужд станции за счет обогащения дутья должно компенсироваться повышением эффективности газификации топлива. Для химического производства это обстоятельство не всегда является значительным, поскольку азот является разбавителем, удорожающим сепарацию продуктов, а разделение воздуха требуется, например, для производства аммиака. При энергетическом использовании газификации целесообразным может быть отказ от воздуходеления или применение слабообогащенного дутья [107]. С другой стороны, тогда возрастают объемы перекачиваемых газов и возникают проблемы со шлакоудалением. Помимо криогенного способа разделения воздуха активно исследуются менее затратные способы, например, мембранное и сорбционное разделение, а также химические циклы окисления/восстановления [108] (эти методы, однако, не позволяют пока достичь высокой чистоты кислорода и производительности [109]).

Другим способом достичь высокой температуры реакции может быть высокотемпературный нагрев воздуха (high-temperature air gasification, HiTAG [110]). Такие процессы газификации предложены в работах [111, 112], где показано, что расчетный КПД производства электроэнергии при нагреве воздуха до 1000°C может достигать 37–45% в зависимости от сорта используемого топлива. Высокотемпературные процессы газификации рассматривались также в работах [113, 114] с разными способами нагрева воздуха (конвективный нагрев в канале и нестационарный нагрев в теплообменниках с керамической насадкой).

Газификация топлив в больших объемах проводится, как правило, в виде пыли или суспензии, поэтому в некоторых случаях требуется сложная топливподготовка. Например, при газификации биомассы размол требует значительных энергетических затрат (до 10% от теплотворной способности), поэтому перед размол биомассу подвергают низкотемпературной термической обработке (торрефикации) [115]. В работе [116] предлагается подогреть водоугольной суспензии (до 200°C) для поднятия эффективности газификации и станции в целом.

Генераторный газ содержит твердые частицы и соединения серы и азота, поэтому нуждается в очистке перед сжиганием. Очистка же, в свою очередь, требует глубокого охлаждения. В результате на узел очистки и охлаждения ложится значительная часть термодинамических потерь [117]. Высокотемпературная очистка газа намного сложнее технологически, поскольку требует применения химических циклов улавливания соединений серы (например, соединениями кальция или цинка [118, 119]), но позволяет повысить КПД станции [120]. Температура газоочистки ограничивается, однако, летучестью компонентов минеральной части [121].

Помимо силового цикла, рассматриваются также варианты с производством генераторного газа для питания топливных элементов и гибридные схемы с включением топливных элементов в тепловую схему ПГУ [122–126]. В Китае ведется разработка энергетических установок с электрохимической конверсией продуктов газификации угля, однако заявленные мощности пока не превышают 1 МВт [127, 128].

В ступенчатых процессах газификации (например, в ступенчатом реакторе МНН/МНPS) механический недожог возвращается в окислительную зону для достижения нужной полноты конверсии. В работах [130–131] рассматривались угольные ПГУ с неполной газификацией угля: образующийся недожог дожигается в отдельной топке и используется для подогрева воздуха либо для получения дополнительного пара. Установка с внутрицикловым пиролизом предложена в работе [132].

Как указывалось выше, газификация угля широко используется в химической промышленности, поэтому естественно ожидать попыток совмещения производства электроэнергии и химических продуктов в рамках одной энерготехнологической установки. Среди таких продуктов особое внимание уделяется водороду [76, 133, 134] и синтетическим жидким топливам (таким как диметилэфир, метанол, углеводороды, полученные синтезом Фишера-Тропша [59, 61]). Производство водорода в некоторых случаях может существенно улучшить экономические показатели установок с газификацией [135]. В общем случае энерготехнологическая установка может работать в разных режимах в зависимости от экономических условий, ориентируясь на цену разных продуктов (хотя в работе [136] делается вывод о том, что многоцелевые установки проигрывают энергетическим). В разных режимах работы станции меняются, в том числе, и режимы работы газогенератора [137].

Ограничения на углеродные выбросы заставляют отказываться от ископаемых топлив и искать возобновляемые альтернативы, и в случае установок на твердом топливе часто рассматривается замена частиц угля растительной биомассой и отходами [138]. На некоторых угольных ПГУ (в первую очередь, Nuon и Elcogas [139, 140]) проводились эксперименты по замещению части угля биомассой, в ходе которых были получены обнадеживающие результаты. Моделирование работы этих станций также показало возможность довольно глубокого замещения (до 60–70% по теплотворной способности [125, 139, 141]). При этом, однако, снижается КПД производства электроэнергии [142], а легкоплавкая зола может приводить к проблемам со шлакоудалением. В работах [137, 143] исследовались показатели энерготехнологических установок с совместной газификацией угля и биомассы (в т.ч. отходов): расчеты показывают, что добавление биомассы позволяет получать более богатый водородом газ при меньших выбросах диоксида углерода (поскольку содержание водорода в биомассе выше, чем в угле). В работе [144] рассматривался экзотический вариант интеграции

газогенератора, работающего на смеси угля и биомассы, в тепловую схему газовой ПГУ: при этом можно снизить потребление газа и сэкономить на строительстве твердотопливной станции.

Одним из конкурентных преимуществ ПГУ-ВЦГ (если говорить о таковых в смысле технологических перспектив) может стать относительная дешевизна удаления CO_2 из продуктов сгорания или газификации. Хотя при высоких базовых удельных капитальных затратах сложно ожидать, что дешевый узел CCS сделает такую установку с газификацией экономически привлекательнее, чем аналогичная ТЭС со сжиганием угля. Стоимость улавливания и захоронения тонны CO_2 составляет на настоящий момент 40–60 долларов (т.е. цена электроэнергии возрастает на 50–100% [145]), поэтому для реализации CCS нужны либо высокие углеродные налоги, либо удешевление технологии в несколько раз [146]. Падение КПД производства электроэнергии за счет собственных нужд системы CCS составляет 10–12 процентных пунктов, но для перспективных ПГУ-ВЦГ даже при таком снижении КПД может оставаться на уровне 38–42% [147–150]. В общем случае, снижение КПД зависит от степени удаления CO_2 [151]. Грубо говоря, система CCS снижает КПД угольных ПГУ до уровня обычных ТЭС со сжиганием угля [152–154]. Результаты технико-экономических исследований, проведенных в работе [47], показывают, что ПГУ-ВЦГ это самый дорогой угольный вариант без CCS, но самый дешевый, если система CCS становится обязательной. Из проектов угольных ПГУ с CCS можно выделить упомянутые выше GreenGen (Китай) [62] и CoolGen (Япония) [155].

Цикл Аллама, использующий CO_2 в качестве рабочего тела, в теории позволяет получить КПД при работе на угле 49–51% при высокой степени улавливания [156]: работы по демонстрации такого цикла ведутся довольно давно, однако о каких-либо содержательных результатах не сообщалось. Подобные циклы для технологий сжигания угля предлагались в работах [157] (цикл Брайтона на сверхкритическом CO_2 : ожидаемое повышение КПД с 38 до 44–45%) и [45] (комбинированный цикл на CO_2 : КПД 37–40%).

Существующие системы CCS пока имеют по большей части демонстрационный статус (по данным [158], в 2020 г. установленная мощность CCS в мире составляла 40 млн т CO_2 в год). Отметим, что захоронение CO_2 может производиться только в подходящих для этого местах, например, таких как выработанные нефтяные или газовые месторождения. Например, угольная станция Boundary Dam (Канада) частично компенсировала затраты, связанные с извлечением CO_2 из дымовых газов, за счет интереса со стороны нефтяных компаний, которые используют его для повышения нефтеотдачи [159]. В связи с этим представляет интерес подземная газификация угля с одновременным захоронением CO_2 в выработанных пластах

[160]. По имеющимся объемам таких мест Россия может стать одной из ведущих стран мира, осуществляющих захоронение CO_2 .

Одним из технологически освоенных методов удаления CO_2 из продуктов сгорания является абсорбция (например, метанолом или этаноламинами [161]). Этот метод довольно энергоемок: регенерация абсорбента, как правило, требует существенных тепловых затрат. ПГУ-ВЦГ позволяют снизить их за счет использования абсорбционных систем, которые необходимы для очистки генераторного газа. Сжатие и транспорт концентрированного CO_2 также требует значительных энергозатрат, однако эта стадия мало меняется в разных системах CCS. В работе [162] сообщается о возможности получения приемлемой стоимости удаления CO_2 с помощью процесса Selexol (10–20 долл/т). Использование минеральных сорбентов без регенерации может удешевить процесс, особенно если минерализация CO_2 позволяет получить, например, строительные материалы [163]. Регенерация адсорбента приводит к тому же уровню потерь, что и при использовании абсорбции [164].

Другим путем выделения CO_2 из продуктов сгорания или газификации может стать использование мембран, в том числе для разделения смесей H_2/CO_2 , которые получаются при паровой конверсии генераторного газа [165]. В работе [166] рассматривалась комбинация паровой конверсии с абсорбционным удалением CO_2 (расчетный КПД производства электроэнергии составил при этом 34–36%).

Продукты сгорания состоят, по большей части, из азота, водяного пара и углекислого газа. Можно удешевить стадию выделения CO_2 из продуктов сгорания, если избавиться от азота: водяной пар легко удаляется путем конденсации, в результате остается высококонцентрированный CO_2 . Этот способ является основой oxyfuel-сжигания [46]. Одной из проблем технологий oxyfuel-сжигания является необходимость затратного разделения воздуха: регулировка температуры горения осуществляется путем разбавления кислорода продуктами сгорания. При газификации угля разделение воздуха часто является необходимым, поэтому можно, например, использовать oxyfuel-сжигание генераторного газа в турбине, снижая таким образом затраты на CCS [167]. Рециркуляция продуктов сгорания позволяет повышать эффективность конверсии топлива, при этом дымовые газы представляют собой смесь с высокой концентрацией CO_2 . Такие схемы ПГУ-ВЦГ предлагались для реакторов кипящего слоя в работах [168, 169] (расчетный КПД производства электроэнергии 40–48%) и для поточных реакторов в работах [54, 170, 171] (расчетный КПД 42%).

Обзор данных по эффективности угольных ПГУ и сравнение их с традиционными угольными ТЭС представлены на Рисунке 1.3. Пунктирные линии ограничивают прогнозные показатели, которые приведены в прогнозе [96] на 2020 г. Видно, что угольные блоки со сверхкритическими параметрами водяного пара (СКПП) приближаются к прогнозной

границе. Большинство рреализованных угольных ПГУ лежат в довольно узком диапазоне мощностей и КПД(нетто). Видно, что потенциал установок с газификацией еще далеко не реализован. Расчетный КПД угольных ПГУ приближается к 50% и в редких случаях превышает это значение, что, согласно [96] соответствует прогрессу уровня 2000-х гг.

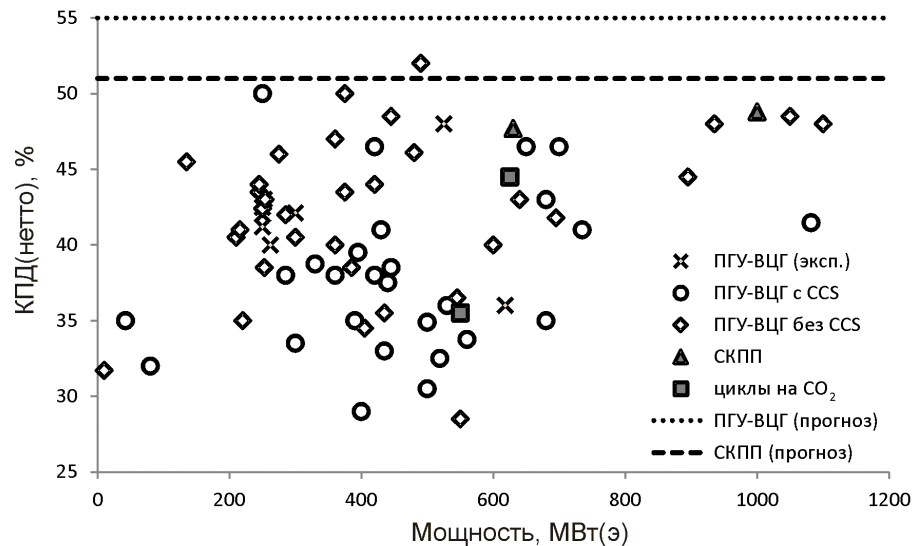


Рисунок 1.3 – КПД производства электроэнергии на угольных станциях

При использовании систем CCS, как указывалось выше, КПД в среднем снижается, хотя оценки эффективности углекислотных циклов дают довольно высокие показатели (например, оценка КПД цикла Аллама составляет около 50%). В целом, отсутствие экспериментальной базы для верификации математических моделей ПГУ-ВЦГ приводит к тому, что расчеты (за редким исключением, см. например [107, 139, 172], где использовались данные с действующих станций) проводятся с неизвестным интервалом точности. Большая часть приведенных на Рисунке 1.3 точек соответствует именно расчетным значениям КПД для перспективных тепловых схем: все эти схемы различаются между собой комбинацией элементов (системами очистки, степенью интеграции узлов, способами выделения CO₂ и т.д.), к тому же оптимизация часто проводится для разных топлив и разных условий (например, цен на топливо и электроэнергию, удельных капитальных затрат, режимов работы энерготехнологических установок), поэтому их сопоставление не всегда корректно. Даже в пределах небольшого интервала мощности КПД разных угольных ПГУ может различаться в 1,5–2 раза.

1.2 Энергетические установки с газификацией биомассы и отходов

Для биомассы характерна высокая влажность исходного материала, высокая реакционная способность (по сравнению с ископаемым топливом), вариативность

механических свойств частиц (склонность к агломерации [173] или, наоборот, к разрушению [174]), образование значительных количеств смолистых продуктов при нагреве и окислении [175], низкая зольность (которая, однако, часто имеет повышенные коррозионные свойства и склонность к образованию летучих микрочастиц [34, 176]).

Получение электроэнергии из биотоплив возможно двумя путями: либо в паросиловом цикле, который получает теплоту от топки для сжигания биотоплива (в т.ч. в смеси с углем [31, 177]); либо в газовых и парогазовых циклах, рабочим телом в которых является горючий газ, полученный путем пиролиза или газификации биотоплива. Эффективность вариантов существенно зависит от мощности установки. Как правило, паровой цикл экономически оправдан для мощностей порядка от нескольких единиц до нескольких десятков МВт [178, 179]. Технологиям газификации трудно конкурировать с технологиями сжигания в этой области (хотя некоторые авторы предлагают использовать газификацию вместе с малыми турбинами [180–182]). Однако для меньших мощностей (до 1 МВт), которые представляют наибольший интерес с точки зрения создания автономных энергетических систем, газификация оказывается перспективным способом получения электроэнергии из биотоплив [179, 183] (и других местных топлив [184]). В некоторых случаях возможна организация нижнего парового цикла на органических жидкостях даже на установках малой мощности [185, 186].

Получение жидких биотоплив (например, стабилизированных пироожидкостей [187]), пригодных для сжигания в дизель-генераторах (обычно – в смеси с проектным топливом [188]) в данной работе не рассматривается, поскольку для производства таких топлив нужны более сложные технологические схемы и химические реагенты.

Выбор способа газификации и теплового двигателя зависит от многих факторов. Биотопливо, как правило, имеет невысокую теплотворную способность (по сравнению с ископаемыми топливами), поэтому его термохимическая конверсия не позволяет достичь высоких температур. В связи с этим сырой горючий газ, полученный при газификации биотоплив, часто содержит значительные количества смолистых продуктов (до нескольких г/нм³), которые могут неблагоприятно сказываться на долговечности и надежности газовых двигателей (как внутреннего, так и внешнего сгорания). Поэтому сырой газ, как правило, нуждается в дополнительной очистке (которая включает фильтрацию, адсорбцию, промывание водой, термическую очистку [189]). Известны процессы газификации, позволяющие получать газ с небольшим содержанием смолистых продуктов: это обращенный слоевой процесс (содержание смолы в газе порядка десятых долей г/нм³); ступенчатые процессы (менее 0,1 г/нм³). Требования к качеству газа для двигателей внутреннего сгорания приведены в [190]: согласно этим данным, содержание смолы не должно превышать 0,1 г/нм³.

Типичная схема малой энергоустановки с газификацией биомассы представлена на Рисунке 1.4: топливо измельчается и сушится (либо приобретается в одной из доступных коммерческих форм, таких как пеллеты), после чего поступает в газогенератор. Газ после очистки сжигается (либо конвертируется в топливном элементе), а теплоту отработавших газов на установках малой мощности сложно использовать для получения электроэнергии, поэтому КПД мини-ТЭС с газификацией можно оценить следующим образом:

$$\eta_{PU} = \eta_{chem} \eta_{eng} (1 - \beta), \quad (1.4)$$

где η_{PU} – КПД энергоустановки, η_{eng} – тепловой КПД газового двигателя, β – собственные нужды установки (подготовка топлива, мощность компрессоров).

Двигатели внешнего сгорания менее требовательны к чистоте газа, поскольку горение газа вместе со смолами происходит во внешнем контуре теплообмена. Сжигание газа в данном случае предпочтительнее, чем нагрев продуктами сгорания биотоплив, поскольку при этом снижается загрязнение теплообменных поверхностей летучей золой. Тем не менее, образование смолистых отложений и их закоксовывание на внешней поверхности при этом не исключается. Кроме того, мощность двигателя ограничена интенсивностью теплопередачи. С другой стороны, при этом могут быть использованы прямые процессы газификации, которые менее чувствительны к влажности исходного сырья [191, 192]. Оценки КПД двигателя Стирлинга при работе на биотопливе приводятся в работах [180] (от 10% при мощности 10 кВт до 20% при мощности 200 кВт).

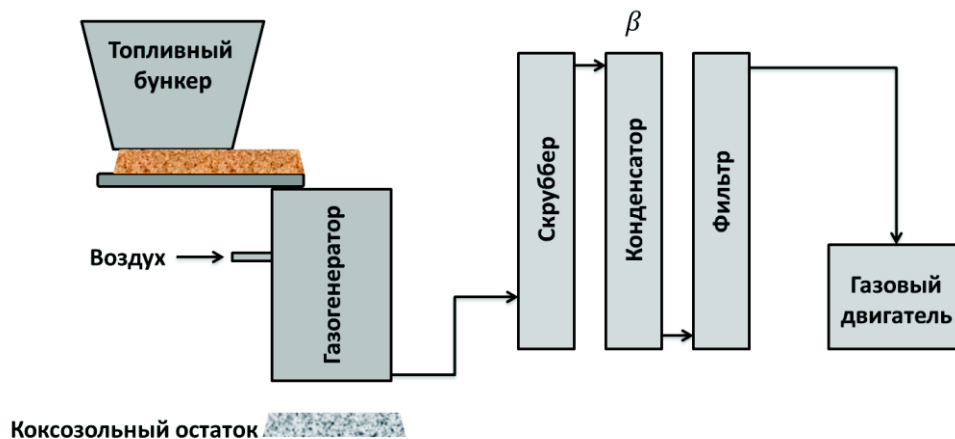


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема установки с газификацией биомассы

Двигатели внутреннего сгорания, как правило, более эффективны, хотя максимальная мощность обычно снижается на 20–30% при работе на генераторном газе по сравнению с работой на проектном топливе (природном газе, дизеле или бензине) [185, 193, 194]. Оптимальные режимы работы смещаются в область меньших расходов воздуха, а благодаря

меньшей температуре горения снижаются выбросы оксидов азота [195]. В работе [196] при сжигании газа с содержанием смолы около 20 мг/нм^3 был достигнут тепловой КПД порядка 35% при эффективности сжигания 93–97%. Несмотря на низкую концентрацию смолы, отложения конденсата наблюдались на поршневых кольцах. В работе [190] тепловой КПД бензинового двигателя при работе на генераторном газе оценивался в 15–20%. В работе [197] экспериментальные исследования показали максимальный тепловой КПД ДВС порядка 25%. Авторы [198, 199] получили тепловой КПД 19–22% при мощности 5 кВт, в качестве топлива использовали сельскохозяйственные и бытовые отходы. В работе [193] приводятся значения теплового КПД от 12 до 24% (для мощностей 2–20 кВт(э)). Более высокие значения КПД обещают производители газогенераторных мини-ТЭЦ [200] (порядка 30%, если считать по суммарному КПД станции). Это, возможно, связано с эффектом масштаба: с ростом мощности КПД, как правило, увеличивается [201].

Выхлопные газы двигателя используются, как правило, для подогрева воздуха, а также сушки и торрефикации топлива [202]. В ступенчатых процессах газификации теплота выхлопных газов используется для проведения пиролиза биотоплива [203]. Как указывалось выше, иногда теплота используется для реализации органического цикла Ренкина. Наконец, эта теплота может использоваться для отопления [191, 204].

Использование топливных элементов позволяет существенно повысить КПД получения электроэнергии. При этом, однако, нужна очень тонкая очистка газа, причем не только от смолы и твердых частиц, но и от некоторых соединений серы и азота. Например, в работе [205] КПД станции с топливным элементом и органическим циклом Ренкина на выхлопе составляет почти 55%. В работе [206] сочетание двигателя Стирлинга и топливного элемента при оптимальном распределении газа дает КПД станции порядка 40%. При использовании топливного элемента без двигателей оценочный КПД производства электроэнергии 30% [207–210]. Авторы [211] проводили трехдневный эксперимент по работе топливного элемента на генераторном газе, полученном при ступенчатой газификации биотоплива, с КПД элемента порядка 40%.

Сочетание с другими возобновляемыми источниками энергии позволяет в некоторых случаях повысить надежность энергоснабжения. Например, газогенераторная установка может работать в режиме базовой нагрузки, сглаживая провалы выработки электроэнергии на солнечных и ветряных установках (например, за счет накопления горючего газа в специальных хранилищах) [212–214]. Солнечные концентраторы и системы накопления тепловой энергии могут быть использованы для повышения температуры газификации (прямым нагревом реактора или через перегрев дутья) [215, 216], в том числе при работе в гибридных режимах,

когда при избытке теплоты дутьевым агентом является водяной пар, а при недостатке – воздух [217].

Существуют более экзотические процессы конверсии, например, плазменная переработка [228] и использование сверхкритических флюидов [219], однако они технологически сложнее и требуют больших собственных энергозатрат.

По оценкам [220], собственные нужды газогенераторной электростанции составляют порядка 16–18% от вырабатываемой мощности. Эта энергия расходуется преимущественно на топливоподготовку и работу компрессоров.

Обобщение литературных данных приведено на Рисунке 1.5. Большая часть точек относится к электростанциям с использованием горючего газа в ДВС, однако уже при мощности порядка 1 МВт(т) достигаются близкие к предельным значения КПД таких энергетических установок (порядка 30%). Топливные элементы, как указывалось выше, демонстрируют лучшие показатели, но оказываются наиболее требовательными к условиям эксплуатации. Мини-ГТУ в области мощностей порядка 1 МВт(т) не превышают по характеристикам ДВС, хотя при мощности порядка 10 МВт(т) уже оказываются более предпочтительными. В настоящей работе рассматривается газогенераторная установка мощностью менее 1 МВт(т), поэтому предполагается, что полученный газ используется для питания ДВС.

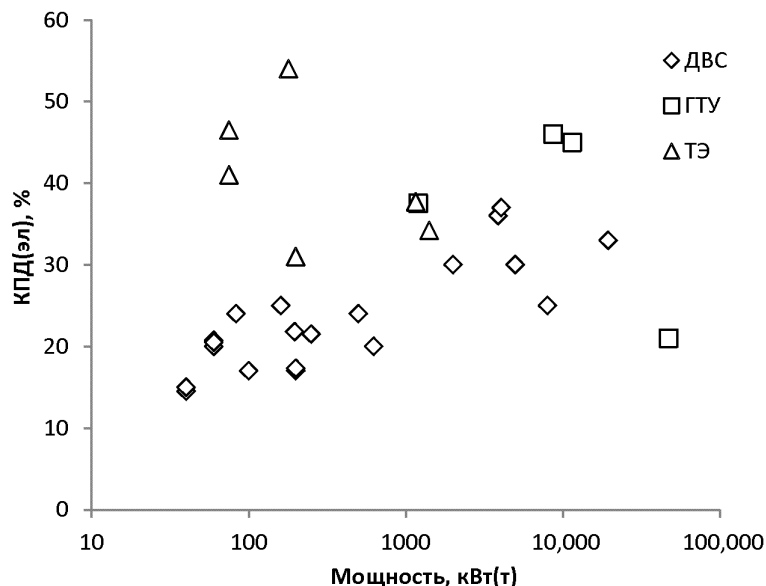


Рисунок 1.5 – Зависимость теплового КПД газогенераторной станции от мощности ее топливопотребления (ДВС – двигатель внутреннего сгорания; ГТУ – газовая турбина; ТЭ – топливный элемент)

Среди установок малой мощности наиболее широкое применение получили слоевые газогенераторы, прямого и обращенного процесса [194]. Для улучшения показателей (повышения степени конверсии топлива, снижения концентрации смол) используются ступенчатые процессы (многозонные [203], с подачей вторичного дутья [221]), каталитические процессы [222], дополнительная термическая или каталитическая конверсия газа [223, 224]. Для повышения устойчивости слоя топливо часто нуждается в подготовке: сушка, брикетирование, торрефикация [225, 226]. Решение проблем с очисткой газа и стандартизацией топлива открывает возможности для широкого применения низкосортного топлива в автономных системах энергоснабжения. Исследованию процессов слоевой газификации с разложением смолы посвящена глава 3 настоящей работы.

Сжигание отходов без предварительной сортировки практически невозможно. Во-первых, отходы содержат большое количество материалов, которые могут быть повторно использованы, поэтому их сжигание экономически неоправданно. Во-вторых, отходы могут содержать опасные компоненты, горение которых может привести к образованию вредных веществ (как органических, так и неорганических). Отходы после отсева извлекаемых и опасных компонентов называются refuse derived fuel (RDF), обычно они содержат достаточно горючего вещества, чтобы их можно было сжигать. Состав отходов колеблется в широких диапазонах, поэтому для устойчивого горения необходима дополнительная подготовка RDF, например, измельчение, брикетирование, сушка и т.д. Отходы обладают, как правило, высоким сопротивлением к разрушению, поэтому энергетически затраты на измельчение могут быть довольно большими: при размоле отходов происходит блокировка движущихся деталей, поэтому часто требуется их замена или очистка [227].

Необходимо отметить, что полный переход на повторное использование отходов представляется неосуществимым. Коэффициент возврата ценных компонентов всегда меньше единицы, поэтому некоторую часть отходов, так или иначе, надо будет утилизировать [228]. Термическое разложение и горение отходов происходит на свалках даже без их сжигания, за счет доступа воздуха и саморазогрева [229, 230], при этом продукты низкотемпературного окисления, как правило, намного вреднее и опаснее [16, 231, 232]. Кроме того, термическая переработка отходов (создание мусоросжигающих предприятий, развитие рынка утилизации) может стать одним из факторов развития «циркулярной» экономики [233]. Сжигание является наиболее зрелой технологией термической утилизации. При контролируемом горении удается соблюсти правило трех «Т» (time, temperature, turbulence), что позволяет уменьшить образование вредных ароматических веществ [234, 235]. Технологии газификации и пиролиза могут быть технически и экологически эффективнее сжигания, но для их широкого

использования требуется решить ряд проблем, таких как очистка горючего газа и разработка подходящих камер сгорания [236].

Измельчение отходов позволяет создавать подходящие композиции, в том числе топливные суспензии для эффективного сжигания [237, 238]. При горении таких композиций компоненты вступают в термохимическое взаимодействие, наблюдается повышение реакционной способности, уменьшение вредных выбросов [239, 240].

Среди других способов термической утилизации отходов можно выделить следующие: разложение в сверхкритических флюидах (в том числе, в присутствии катализаторов и окислителей) [241, 242]; автоклавный пиролиз [243]; пиролиз и газификация в шлаковом расплаве (для осуществления, как правило, требуется дополнительное топливо) [244, 245]; пиролиз и газификация отходов за счет концентрированного солнечного излучения [246]; газификация с использованием высокотемпературного воздуха (позволяет повысить термическую устойчивость) [247]; плазменная газификация (за счет высокореакционной среды) [248, 249]; гидрогенизация отходов [250]; переработка в процессах фильтрационного горения [251]. Большая часть этих процессов требует значительной мощности внешнего подвода энергии, обычно в виде теплоты (в случае плазменной газификации – подвода электроэнергии), что ухудшает энергетическую эффективность, но способствует глубокой очистке продуктов переработки от вредных веществ [252].

Быстрый пиролиз отходов (в т.ч. в смеси с биомассой) позволяет получать горючую пироожидкость [253–255], в том числе в присутствии катализаторов [256]. В пироожидкости может быть до 90% и более углеводородов (за счет разложения полимеров) [257], поэтому при подходящей стабилизации эту жидкость можно использовать в качестве топлива для газовых турбин [258]. Пироожидкость может быть использована как дополнительное топливо при сжигании и газификации нефтяных остатков [259].

Большое количество полимеров в отходах может быть как положительным, так и отрицательным фактором [260]: с одной стороны, при разложении полимеров получают продукты с устойчивым составом и высокой теплотворной способностью; с другой стороны, эти продукты могут быть нежелательными из-за сложного термического поведения и адгезионных/коррозионных свойств. Для улавливания соединений хлора и ароматических веществ используются разные способы, такие как связывание галогенов минеральными веществами [261], фильтрация продуктов через каталитически активные и сорбирующие насадки [262, 263], плазменная очистка газа [264].

Для предотвращения агломерации отходов в процессе нагрева и разложения часто используются устройства с движущимися деталями, например, печи и пиролизеры с вращающимися секциями [19, 265, 266], шнеки [267], специальные решетки [268]. Большое

влияние на конструкцию печей для утилизации отходов оказывает минеральная часть, поскольку она дает значительный вклад в коррозию теплообменных поверхностей. Скорость коррозии при сжигании отходов на порядок выше, чем при сжигании ископаемого топлива [269]. Это связано с высокой активностью минеральных отложений, которые содержат большое количество галогенов [270–272]. Характерные температурные точки золы отходов и других твердых топлив сопоставимы, однако качественное поведение при плавлении может существенно отличаться из-за высокой доли механического недожога [273–275]. Состав минеральной части оказывает влияние, в том числе, на состав образующихся при разложении отходов гетероатомных соединений [276]; образующиеся при диссоциации солей галогены являются ингибиторами некоторых цепных реакций горения [62]. При подходящей обработке, золошлаковые отходы могут быть использованы в производстве строительных материалов [277].

Газификация в кипящем слое позволяет достичь высоких скоростей теплообмена и горения, а также позволяет использовать активный материал слоя для увеличения конверсии отходов и промежуточных продуктов разложения [278, 279], но имеет недостатки, связанные, в первую очередь, с агломерацией частиц [280, 281]. В работах [282, 283] предложен способ газификации отходов в реакторе кипящего слоя с надслоевым каталитическим фильтром, который позволяет удалять до 98% смолистых веществ. Подобные ступенчатые схемы предложены в работах [284] (с реакторами кипящего слоя и плотного слоя с нижней подачей топлива) и [285] (слоевая установка с возможностью сжигания пиролизного газа в нижней части слоя).

Слоевая газификация отходов также сопровождается агломерацией, которая приводит к образованию клинкеров (блокированию слоя) [173]. Повышение доли пластика позволяет повысить выход газа и его теплотворную способность, но способствует повышению выхода смолистых веществ [286, 287]. Поэтому предельная доля пластика при газификации обычно составляет порядка 20–30% [20]. Спекание происходит как за счет образования жидких продуктов разложения и вспучивания частиц при нагреве [288], так и из-за легкоплавких минеральных составов [289]. Плавление полимеров, вместе с неоднородностью состава и негорючими включениями, приводит к неустойчивости фронта слоевого горения [290, 291].

Экспериментальные исследования часто проводятся на смесях биомассы и отходов/пластиков [292, 293]. Эксперименты по совместной газификации пеллет из биомассы и отходов в обращенном газогенераторе (мощность 100 кг/ч) в работе [33] показывают, что увеличение доли отходов приводит к увеличению недожога и спеканию слоя (максимальная доля 60%). Температура реакции составляет около 800°C, химический КПД 50–60%. В работе [199] сообщается о запуске двигателя внутреннего сгорания на генераторном газе, полученном

при совместной газификации биомассы и отходов (доля отходов до 40%). При химическом КПД на том же уровне электрический КПД установки составил 19–22%. С ростом доли отходов КПД уменьшается. В работе [294] исследовался прямой процесс слоевой газификации, при этом удалось достичь значений химического КПД 45–60% при больших температурах по сравнению с типичными для обращенных реакторов. При этом, однако, образуется больше смолистых продуктов. Образующаяся при газификации отходов смола содержит высокие концентрации ароматических компонентов [295, 296].

Кроме реакторов плотного слоя получают распространение, особенно в последнее время, газогенераторы с кипящим слоем [297]. С одной стороны, такие аппараты могут заполнить нишу средних мощностей, где технологии газификации наименее представлены; с другой стороны, в этой области технологии газификации встречают наибольшую конкуренцию со стороны других энергетических технологий. В настоящей работе газификация твердых топлив в кипящем слое не рассматривается, поскольку для их описания требуются более сложные модели переноса твердой фазы (по сравнению с приближениями, описанными в главе 2).

1.3 Физико-химические процессы, протекающие при термохимической переработке твердых топлив

Разработка процессов термохимической конверсии и их математических моделей требует достоверной экспериментальной информации о кинетике и продуктах превращений твердого топлива. Экспериментальные установки для исследования таких процессов постоянно совершенствуются за счет систем измерения температур и скоростей, улавливания и детектирования продуктов конверсии, освоения новых режимных областей (практически соответствующих условиям промышленных энергетических установок). Как правило, для воспроизведения процессов горения и газификации твердого топлива необходимы достаточно высокие температуры.

Твердые топлива это сложные композиты, состоящие из макромолекул разных сортов, имеющие специфические структурные характеристики на разных масштабах, поэтому предсказать их реакционную способность очень трудно. Свойства и состав твердых топлив очень широко изменяются в зависимости от сорта и предыстории образца. Эти особенности определяют сложность явлений переноса (диффузия, теплопроводность, фильтрация). В большинстве случаев, однако, удается установить относительно простые закономерности гетерогенного реагирования твердых топлив (в ограниченных диапазонах условий), пригодные для инженерной практики. В первую очередь нас будут интересовать исследования процессов газификации топливной пыли в условиях, близких к промышленным.

Разработка газогенераторов требует отладки отдельных элементов реактора на полупромышленных и лабораторных масштабах. Например, при разработке двухступенчатого газогенератора MNPS проводились исследования на реакторах CRIERI (80 и 2000 кг/ч), в том числе для исследования *oxyfuel*-режимов газификации угля [169]. Двухступенчатые режимы газификации с парокислородным дутьем исследовались с помощью реактора ICNERI [298, 299]. Модель газогенератора OMB (40 кг/ч) применялась для экспериментального исследования режимов шлакования и распада топливной струи [300, 301]; модель реактора ECUST использовалась для исследования миграции компонентов минеральной части и фрагментации угольных частиц [302, 303]. Экспериментальная установка ИТ СО РАН (мощность по топливу около 1 МВт) использовалась для исследования процессов газификации угля с использованием технологии микропомола и плазменного розжига [304].

Крупные установки, однако, имеют очень ограниченное применение в научных исследованиях из-за высоких требований к персоналу и оборудованию. Большее распространение получили установки лабораторного масштаба, такие как горизонтальные и вертикальные трубчатые печи. В вертикальных печах топливо, как правило, реагирует при свободном падении в атмосфере нагретого реагирующего газа (в т.ч. под высоким давлением [305]). Методы визуализации позволяют определять характеристики воспламенения частиц [306]. В работе [307] описана методика радиоактивного трассирования частиц. В работах [308, 309] такие установки использовались для определения путей превращений хлора и серы; в [310] исследовалось влияние добавок CO₂ на конверсию топливного азота; в работе [311, 312] эксперименты были применены для верификации кинетических моделей и оптимизации их численных параметров. База опубликованных экспериментальных данных, полученных с помощью вертикальных печей, составлена в работе [313].

Горизонтальные трубчатые печи позволяют взвешивать образец в процессе газификации, поэтому они используются для исследования глобальной кинетики гетерогенных реакций [314–316]. Анализ продуктов (как в газовой, так и в конденсированной фазе) позволяет судить о превращениях минеральной части, в т.ч. о влиянии атмосферы на фазовые равновесия [317, 318].

Комбинирование разных экспериментальных методов позволяет получать данные о кинетике реагирования вместе с визуализацией (например, для фиксированных частиц [319, 320] или для частиц, движущихся в целевом потоке [321]). Процессы, протекающие при газификации угольных частиц под действием интенсивного излучения, рассматривались в работе [322].

Термический анализ (термогравиметрия, калориметрия, их сочетание с методами химического анализа) давно стал рутинным методом исследования кинетических

закономерностей конверсии твердых топлив [323–326]. При этом, однако, несмотря на малые размеры образцов, могут наблюдаться диффузионные режимы реагирования [327, 328]. В работах [329, 330] течение и реагирование в камерах печей термического анализа анализировались с помощью CFD-моделирования.

Функциональный состав реагирующей поверхности и пористая структура существенно меняются при термическом разложении и газификации [331]. Скорость газификации зависит не только от сорта топлива, но и от режимов термopодготовки (температурного режима и состава газовой атмосферы [332–334]). Для практических целей обычно используют брутто-кинетические приближения, в рамках которых топливо представляет собой один или несколько компонентов с осредненной реакционной способностью [335, 36]. Зависимость кинетических коэффициентов от температуры обычно описывается формулой Аррениуса или ее модификациями. Важно отметить, что значения аррениусовских параметров определяются выбором кинетического уравнения [328, 337]. При высоких давлениях гетерогенная кинетика перестает быть аддитивной из-за адсорбционных эффектов [338–340]. Минеральная часть может участвовать в гетерогенных реакциях как катализатор [341, 342], поэтому ее фазовые превращения могут оказывать влияние на реакционную способность топлива [343, 344].

Газификация биомассы в потоке экспериментально исследовалась в работах [345] (циклонный реактор) и [346–348] (вертикальная трубчатая печь). В этих работах были определены основные закономерности процесса газификации мелких частиц биомассы (от нескольких мм до десятых долей мм), в т.ч. влияние термopодготовки, образование недожога и сажи. В работах [349, 350] проводились эксперименты с варьированием концентрации кислорода. Эксперименты по совместной газификации биомассы с углем в работе [351] показали неаддитивность конверсии топливных смесей. Реактор РЕВГ (мощность около 1 МВт) использовался для многофакторного анализа эффективности процесса газификации биомассы в работах [352, 353] (для древесной пыли), а также в [354, 355] (для торрефицированной древесины). В работах [356, 357] проводился анализ твердых частиц (летучая зола и сажа) в продуктах газификации. Влияние состава биомассы на характеристики газификации исследовалось в работе [358] с помощью реактора BOOSTER (120 кВт). Фрагментация частиц и свойства золы исследовались в работах [359, 360].

Фазовый состав продуктов часто зависит от температур и давлений в системе улавливания (обычно это несколько последовательных коллекторов для селективной конденсации или абсорбции компонентов), в то время как компонентный состав определяется условиями в реакторе. Детектирование продуктов может производиться как во время разложения образца, так и после него. В кинетических исследованиях интересен первый вариант. Аналитические методы часто интегрированы в современные приборы для

термического анализа. Состав выделяющихся при термическом разложении продуктов может быть измерен методами газовой хроматографии [361], масс-спектрометрии [362], инфракрасной спектроскопии [363].

В некоторых случаях дополнительно проводится компонентный и функциональный анализ жидких фракций продуктов конверсии. Особенно важны характеристики жидких продуктов в процессах, где они являются целевыми (флэш-пиролиз, получение смол и биодизеля, термическое растворение, гидрогенизация, каталитические процессы). Для исследования этих характеристик используются методы инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии, ЯМР и ЭПР, масс-спектрометрии (в т.ч. мальди-спектрометрия), ионообменная хроматография и т.д. [364].

В отличие от диффузионной теории горения угля [365], диффузионно-кинетическая теория горения углеродной частицы предполагает конкуренцию поверхностной гетерогенной реакции с конечной скоростью и диффузионного переноса газообразного окислителя к частице. Гетерогенное реагирование протекает в кинетической области при невысоких температурах, и в диффузионной области – при высоких [366–368]. Таким образом, можно было предположить, что, обрабатывая экспериментальные данные по выгоранию углеродных частиц, можно отнести скорость выгорания топлива к внешней поверхности частицы и получить кинетические коэффициенты (коэффициенты реакционного газообмена), которые можно затем использовать в широком диапазоне условий для расчета топков и газогенераторов. Однако наблюдаемые скорости газификации углерода разного происхождения часто демонстрируют высокую вариабельность (например, см. [369, 370]). Это связано с большим числом одновременно протекающих физико-химических процессов, которые не учитываются в рамках упрощенного анализа процессов конверсии топлива в реальных топках и газогенераторах.

При реагировании в диффузионном режиме частица взаимодействует с реагирующими газами только своей внешней поверхностью, площадь которой может быть оценена достаточно просто. Намного сложнее обстоит дело с внутренней поверхностью реагирования. Например, процессы газификации углеродной пыли в атмосфере углекислого газа и водяного пара даже при высоких температурах протекают в кинетическом или внутрипористом режиме [371, 372]. Горение и газификация топлив при невысоких температурах тоже часто протекает в этих областях.

Проблемы внутреннего реагирования углеродных частиц упомянуты еще в самых ранних трудах по теории горения твердых топлив. В работах [373, 374] были предложены поправки на внутреннее реагирование к кинетическим коэффициентам гетерогенных химических реакций. В зависимости от степени использования внутренней поверхности

частицы топлив по-разному ведут себя в топке: они могут обгорать снаружи, сохраняя свою плотность, или же, наоборот, сохранять свой объем за счет уменьшения плотности [375, 376]. На выгорание влияет также состояние золы: если рыхлая зола, образующаяся на поверхности, может уноситься газом, то плотная зольная оболочка создает дополнительное диффузионное сопротивление. Плавление золы может привести к капсуляции частицы [377, 378].

Как уже говорилось выше, особенности выхода летучих во многом определяют структуру огарка: при пиролизе происходит растрескивание углей под действием давления паров воды и летучих, сжатие или, наоборот, увеличение линейных размеров частицы, барботаж выделяющихся газов в пластичном состоянии. Образующаяся при термическом разложении смола может забивать поры, снижая реакционную способность топлив с высоким выходом летучих [379]. Повышенные температуры способствует сшивке углеродных микрокристаллических структур, что приводит к уменьшению реакционной способности [380, 381].

Пористая структура определяет процессы переноса внутри частицы. Измерения пористой структуры обычно проводятся методами порозиметрии [382] или адсорбционными методами [383]. Как правило, распределение пор по размерам имеет небольшое число характерных пиков. Детальные математические модели позволяют исследовать влияние конкретной геометрии пор в масштабе одиночной частицы [384–386].

Эксперименты показывают, что для углеродистых топлив характерно немонотонное изменение активной площади поверхности пор: по мере выгорания активная площадь сначала растет, но потом падает, и, в пределе, при полной конверсии частицы должна быть равна нулю [387, 388]. Для учета этого явления были предложены разные математические модели, как феноменологические, так и основанные на предположениях о статистике роста и слияния пор [389–391]. Наиболее известна модель роста и объединения пор внутри реагирующей частицы, известная как RPM (random pore model) [392]. Предложены разные модификации RPM, например, многомодовые варианты [393]. Еще одним способом учета пористой структуры топлива является ее моделирование в виде случайной перколяционной решетки [394]. В работах [395, 396] предложены модели эволюции распределения пор по размерам в процессе выгорания.

Внутрипористое реагирование характерно не только для газификации углеродных частиц. Влага и летучие компоненты могут взаимодействовать с углеродным каркасом топлива в процессах термического разложения даже в отсутствие окислителя. При исследовании реакционных свойств лигноцеллюлозных материалов (в первую очередь, отходов сельского хозяйства и целлюлознобумажных производств) был обнаружен эффект «автогазификации» – глубокой (в ряде случаев случаев – почти полной) конверсии

органической массы образца в процессе разложения без доступа внешнего окислителя: физически связанная и пирогенетическая влага топлива способна выступать в качестве газифицирующего агента при фильтрации в порах частицы (см., например, эксперименты [397] и теоретические работы [398, 399]). Подобным образом может реагировать частица водотопливной суспензии [400].

Как и все реакции горения, горение углерода – это процесс, протекающий через образование свободных радикалов. Уголь содержит значительное количество неспаренных электронов даже при комнатной температуре, однако они стабилизированы в ароматических системах угольных макромолекул. Повышение температуры приводит сначала к нарастанию их количества, затем происходит его уменьшение за счет рекомбинации подвижных фрагментов и термодеструкции макромолекулы. Радикальная природа реакции углерода с кислородом подтверждается экспериментальными данными по влиянию добавок на процесс горения: небольшие концентрации галогенов могут замедлить процесс, добавки озона – наоборот, ускоряют [401, 402]. Этот же принцип лежит в основе интенсификации горения и газификации топлив плазменными источниками [93]. Поэтому взаимодействие топлива с окислителями определяется не только физической структурой, но и распределением активных центров на поверхности [403].

1.3 Влияние смолы на качество генераторного газа

Среди способов повышения эффективности газификации в установках малой мощности можно выделить применение процессов газификации с подводом внешней теплоты, термические и каталитические методы разложения смол, организация ступенчатых процессов (так обычно называют процессы с разделением стадий газификации для их проведения в разных аппаратах). Подобные процессы часто используются для переработки муниципальных отходов [19, 260]. К категории ступенчатых процессов часто относят также процессы газификации с дополнительными ступенями для очистки газа от смолистых продуктов, однако они служат для улучшения качества уже полученного газа. В главе 3 будут преимущественно рассмотрены способы удаления смолы непосредственно в процессе газификации.

Наиболее простой схемой ступенчатой газификации биомассы является обращенная схема с дополнительными секциями для подвода дутья. Обычно используют две ступени для подачи воздуха, при этом удается добиться многократного снижения выхода смолы и небольшого повышения эффективности газификации [404, 405]. Расход вторичного воздуха при этом может быть близок по величине к расходу первичного дутья [406]. Вторичное дутье позволяет повысить температуру в слое и повысить термическую устойчивость процесса,

особенно для слоев топлива большой высоты [407]. В работе [408] помимо подвода вторичного дутья используется его подогрев теплотой генераторного газа, что позволяет повысить качество газа и эффективность процесса. В газогенераторе из работы [221] первичным дутьем выступает обогащенное кислородом дутье, поэтому в нижнюю секцию для снижения температуры подается пар.

Известны процессы газификации, в которых дутье подается не только на разной высоте слоя, но и в разных направлениях, например, процессы с кросс-дутьевой секцией [409] и с варьируемым углом подачи дутья [410]. Другим примером сочетания прямого и обращенного процесса в одном аппарате может служить газогенератор с двусторонней подачей дутья [411].

В более сложных схемах используется рециркуляция потоков вещества. Первые ступенчатые схемы процессов газификации такого типа (процесса De La Cotte) предполагали частичное окисление пирогаза, который отбирался непосредственно из слоя топлива, и возврат продуктов окисления обратно в слой [412]. Газогенератор с внутренней (погруженной в слой) камерой окисления пирогаза был предложен в работе [413]. Результаты испытаний показали, что с увеличением объема сжигаемого пирогаза содержание смолы в генераторном газе быстро падает, однако при этом уменьшается и химический КПД процесса. В работе [414] был предложен двухступенчатый реактор, в котором используется нижняя подача топлива через обогреваемую трубу, полученный полукокс затем газифицируется, а генераторный газ используется для обогрева систему топливоподачи. Слоевой газогенератор, в котором организован updraft-downdraft процесс с выносной камерой сгорания для пирогаза, предложен в [285], однако лишь в качестве проекта. В газогенераторе из работы [415] часть полученного газа смешивается с воздухом и сжигается в пространстве слоя перед вторичной дутьевой секцией для интенсификации стадии пиролиза и термического разложения смолы.

В конце 1990-х гг. в Датском техническом университете был разработан газогенератор Viking-DTU. В этом газогенераторе реализуется полное разделение стадий конверсии: пиролиз древесного топлива проводится в шнековом аппарате, а образующийся пирогаз сжигается над слоем древесного огарка. В результате горячие продукты сгорания являются дутьем для второй стадии процесса. Древесный огарок является не только топливом, но и активным сорбентом, что способствует глубокой очистке газа от смол. Первые испытания показали, что разнесение стадий и промежуточная конверсия засмоленного газа позволяют снизить удельный выход смолы до 10–40 мг/кг (15–60 мг/нм³) после второй стадии [416]. Такие значения позволяют существенно упростить систему очистки газа: существующие ДВС допускают использование газа с содержанием смолы не выше 50–100 мг/нм³, топливные элементы – не выше 1 мг/нм³. В работах [203, 417] сообщается об опыте непрерывной работы газогенератора Viking при мощности 75 кВт(т) в течение 2000 часов, при это процесс

газификации был устойчив по составу газа и термическому режиму. Газогенератор Viking-DTU был успешно масштабирован до 1,5 МВт(т) [418], авторы оценивают пределы увеличения мощности до 10 МВт(т) из-за ограничений на интенсивность теплообмена в шнековом пиролизере. При работе на ступенчатом газогенераторе Viking-DTU удалось достичь содержания смолы в газе до 5 мг/нм³ (до 1 мг/нм³ после фильтрации). Одним из возможных направлений для исследований авторы указывают использование обогащенного кислородом дутья (подобные исследования проводились в работе [419]).

Существует несколько аналогов газогенератора Viking-DTU: газогенератор для переработки рисовой соломы с мощностью по топливу 100 кг/ч [420]; ступенчатый газогенератор из работы [421] прямого процесса газификации огарка и каталитической сеткой в надслоевом пространстве для дополнительного обезвреживания смолистых продуктов; газогенератор УрФУ [422] мощностью 15 кВт с трехступенчатой подачей воздуха; ступенчатый газогенератор мощностью 14 кг/ч [423] прямого процесса газификации древесного угля и промежуточным сжиганием летучих вместе с частью топлива. В указанных работах сообщается о достигнутом химическом КПД > 80% и степени конверсии углерода > 90%, что выше, чем средние характеристики одноступенчатых процессов.

Существуют ступенчатые процессы газификации биомассы в кипящем слое, некоторые из них схожи со слоевыми ступенчатыми процессами. Подача небольшого количества воздуха (10–20% от общего расхода [424]) в надслоевое пространство позволяет снизить содержание смол, однако приводит к снижению химического КПД (подобный процесс использовался в [425] для газификации смесей древесины с пластиком). Процесс FLETGAS [426, 427] основан на разнесении пиролиза и газификации в разные аппараты кипящего слоя. Наиболее широко используются dual-bed процессы, в которых топливо газифицируется продуктами сгорания и паром за счет сжигания коксозольного остатка и организации перекрестного транспорта твердой фазы между двумя кипящими слоями [428]. Dual-bed процессы используются в том числе для переработки смесей биомассы с другими топливами: пластиком, углем, [429, 430]. Преимуществом таких процессов является возможность организации аллотермических процессов и их сочетания с каталитическими процессами [431, 432]. В работе [433] предложен газогенератор, в котором подобный процесс реализован в одном реакторе, однако при этом дополнительно используется сжигание части газа в надслоевом пространстве для снижения содержания смолы. Ступенчатые реакторы с транспортом твердого теплоносителя (типа Blue Tower [434, 435]) предложены в работах [436–438]. Исследуются и разрабатываются процессы, в которых используется сочетание аппаратов кипящего и плотного слоя [284, 439, 440].

Эффективность удаления смолы в ступенчатых процессах на основании литературных данных (указанные выше работы) продемонстрирована на Рисунке 1.6. Здесь показано, как

меняется загрязненность смолой генераторного газа после прохождения второй стадии (как для процессов со ступенчатым распределением дутья, так и для ступенчатых процессов с разнесением стадий в разные аппараты): в большинстве случаев содержание смолы в газе падает в 5–10 раз.

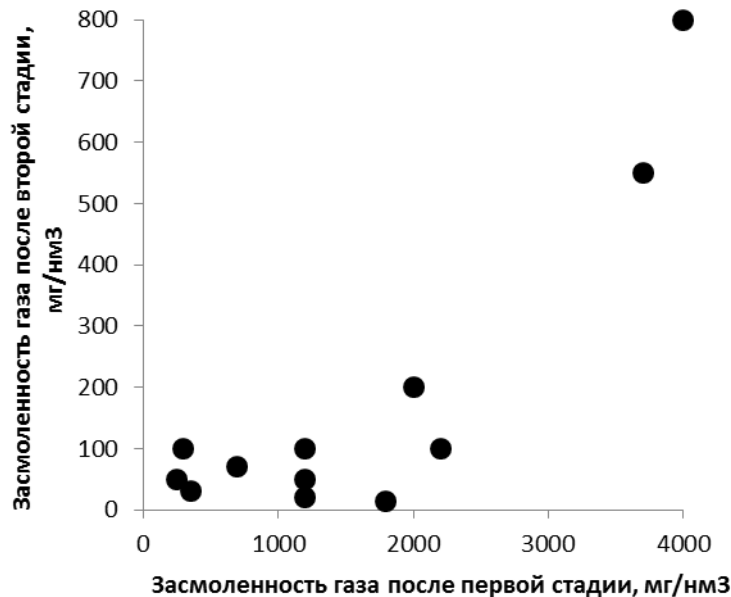


Рисунок 1.6 – Эффективность удаления смолы в процессах ступенчатой газификации (по результатам литературного обзора)

Ключевым элементом схемы Viking-DTU и ее аналогов является шнековый пиролизер, эффективность работы которого во многом определяет стабильность характеристик процесса. В работе [441] предложен процесс воздушной газификации биомассы непосредственно в шнековом аппарате и представлены результаты испытаний установки мощностью 1,5 МВт(т). Одной из особенностей этого реактора является возможность равномерного распределения дутья по длине реакционной зоны. Аллотермические процессы утилизации отходов описаны в работах [442, 443], в качестве газифицирующего агента при этом используется образующийся при нагреве сырья водяной пар. Оценки, полученные в [444] для процесса ступенчатой газификации с использованием парового дутья вместо воздушного, показывают, что его химический КПД оказывается на уровне 40–50%. Результаты сравнения термодинамической эффективности dual-bed и Viking-DTU процессов [445] показали, что в dual-bed процессе имеют место большие эксергетические потери, связанные со сжиганием твердого топлива (при сжигании пирогаза потери оказываются меньшими). Влияние вторичного дутья в обращенном процессе теоретически исследуется в работе [446] с помощью одномерной модели процессов переноса и химических реакций в слое топлива. Результаты расчетов показывают

существование разных структур реакционной зоны: однофронтной и двухфронтной, эти структуры реализуются при разном соотношении первичного и вторичного дутья и разных расстояниях между ступенями; при этом, однако, оказывается, что увеличение расстояния между областями подачи дутья способствует повышению эффективности процесса.

Математические модели процессов сушки и пиролиза биомассы и отходов в шнековом реакторе были предложены в работах [447, 448] для одномерной и двумерной постановок. Трехмерные CFD-модели шнекового пиролизера были разработаны в [449] и в работах ИСЭМ СО РАН [450] (в последних удалось провести верификацию на экспериментальном материале). Математическое моделирование режимов работы второй стадии ступенчатого газогенератора Viking-DTU проводилось в работе [451] с помощью стационарной одномерной модели (состав и температура газа, поступающего из горелки, задавалось из эксперимента). Результаты экспериментальных и теоретических исследований режимов работы газогенераторов используются для оценки эффективности установок с производством тепловой и электрической энергии [452, 453].

1.4 Высокотемпературная газификация твердого топлива

Термодинамические расчеты (например, [454]) показывают, что наиболее эффективно процесс газификации протекает при высоких температурах и при определенном соотношении топливо/окислитель, которое зависит в основном от химического состава (обычно α лежит в диапазоне 0,3–0,5). При повышении температуры оптимальный удельный расход окислителя, как правило, уменьшается. Это связано с большей устойчивостью низкомолекулярных газов CO и H₂ по сравнению с CO₂ и H₂O при высоких температурах. Кроме того, повышение температуры способствует увеличению скоростей химических реакций. Таким образом, повышение температуры процесса и подбор соответствующего стехиометрического соотношения расходов дутья и топлива являются основными способами управления процессом. Естественно, что существует широкий спектр возможностей управления процессом газификации другими факторами (подходящая организация гидродинамических условий; каталитические методы; разные способы рециркуляции теплоты и вещества и т.д.). Однако все эти методы так или иначе направлены на оптимальное использование теплоты исходного топлива в процессе конверсии. Газификацию можно рассматривать как один из вариантов химической регенерации теплоты за счет эндотермических реакций восстановления CO₂ и H₂O углеродистым топливом [455].

При высокотемпературном сжигании или газификации одним из важнейших вопросов связан с выбором источника теплоты. Можно использовать теплоту, которая выделяется

непосредственно в процессе термохимических превращений топлива (автотермический процесс, внутренний источник теплоты), либо дополнить его сопряженным процессом, в котором происходит выделение теплоты, достаточное для эффективного протекания целевого процесса (аллотермический процесс, внешний источник теплоты). Вопрос выбора теплоносителя при этом определяется спецификой процесса.

Повышение адиабатической температуры без внешнего подогрева возможно за счет уменьшения доли балласта, т.е. инертных составляющих, которые уносят теплоту химического превращения. Таким балластом является, например, воздушный азот: большая часть промышленных процессов газификации проводится с использованием обогащенного кислородом дутья, что позволяет повысить температуру и концентрацию окислителя, приближая состояние продуктов к равновесному [456]. С термодинамической точки зрения использование тепловой энергии для нагрева инертных компонентов будет иметь тот же эффект, что и обогащение дутья (некоторые варианты такой замены будут рассмотрены в главе 5). Кроме того, необходимую для подогрева тепловую энергию можно использовать не только сжигание дополнительного топлива, но и рекуперацию теплоты продуктов газификации или их сгорания.

Помимо очевидных преимуществ (высокая температура и интенсивность процесса, жидкое шлакоудаление), высокотемпературные процессы имеют также и ряд недостатков. Узел воздухоразделения усложняет и удорожает установку, а охлаждение генераторного газа производится с существенными термодинамическими (эксергетическими) потерями [172, 457]. Снижение температуры генераторного газа часто необходимо по условиям, которые требуются для систем очистки или паровой конверсии [458].

Высокотемпературный нагрев может быть произведен с помощью плазменных источников [65] или при сжигании дополнительного топлива [349, 459]. Вопросы применения высокотемпературных теплообменников для подогрева воздуха обсуждаются в работах [460–462]. Кинетика конверсии углей и полукоксов при высоких температурах исследовалась в работах [463, 464]. Горение и газификация топливных частиц в потоке горячих газов исследовалась в экспериментальных и теоретических работах [465–467]. Эффективность угольных ТЭС с высокотемпературными процессами горения и газификации оценена в работах [113, 114].

1.6 Математические модели процессов переработки твердых топлив

Математические модели процессов конверсии твердых топлив могут использоваться для разных целей: оценка состава продуктов; оценка влияния минеральной части топлива;

выбор термического режима реактора; оптимизация процесса по различным критериям, разработка способов управления им и т.д. Данная работа преимущественно посвящена разработке математических моделей физико-химических процессов, протекающих в условиях гетерогенного горения и газификации различных топлив для их последующего применения при оптимизации таких процессов в энергоустановках.

Твердое топливо, как правило, представляет собой многофазный полимерный композит, пронизанный сложной системой пор [468]. Вопрос о структуре топливного вещества ставится по-разному в зависимости от решаемой проблемы. Химические свойства топлив можно приближенно выразить через набор и удельное содержание функциональных групп, представленных в органическом веществе, хотя механизмы гетерогенных процессов нельзя считать до конца изученными, а значит, их кинетическое описание часто базируется на упрощенных аппроксимациях, границы применимости которых обычно довольно узки. В процессах энергетической переработки становятся важными такие свойства, как: распределение пор в топливном веществе, которое часто меняется в процессе конверсии; состав минеральной части, которая претерпевает химические и фазовые изменения, взаимодействует с органическим веществом и газовым окружением; механотермические свойства, отвечающие за способность топливных частиц к раскалыванию или плавлению. Некоторые из этих характеристик топлив исследуются в настоящей работе применительно к процессам переработки (сушка, пиролиз, газификация).

Естественно, что при теоретическом рассмотрении многие свойства топлив агрегируются, учитываются косвенным образом, либо вообще не учитываются, что часто приводит к большой доле эмпирических коэффициентов, которые могут вносить неопределенность в результаты математического моделирования. По мере расширения наших знаний о свойствах и структуре топлив возрастает возможный уровень их детализации при теоретическом рассмотрении, но этот потенциал используется не полностью из-за возрастающих требований к исходной информации и вычислительным мощностям. Математические модели химического поведения топлив, которые используются для практических и исследовательских расчетов, имеют широкий диапазон детализации: от стехиометрических (эмпирико-балансных) и равновесных термодинамических моделей до механизмов разложения и окисления модельных макромолекул. Выбор степени детализации модели должен оптимизироваться в зависимости от целей и возможностей исследователя [469].

Топливо претерпевает физико-химические превращения в пространствах с реагирующими течениями и сложным тепломассопереносом на разных масштабах. Горение твердого органического топлива в газовой среде это гетерогенный процесс, поэтому

изменение температурных и концентрационных полей вблизи реагирующей поверхности раздела фаз во многом определяет эффективность процесса в целом [470, 471]. Гидродинамическая обстановка в топочном устройстве влияет на структуру приповерхностного слоя, но и внешнее течение, в свою очередь, также зависит от протекания химических реакций на малых масштабах [472, 473]. При решении этих задач появляются вопросы вычислительной гидродинамики, связанные с выбором моделей турбулентности и лучистого переноса, межфазного взаимодействия, усреднения скоростей химических реакций и т.д. [474–476] В этом случае также появляется необходимость соблюдения баланса между детализацией описания, неопределенностью исходной информации и вычислительными затратами.

На режимы работы реакторов для термохимической конверсии (топок, газогенераторов, пиролизеров и т.д.) налагаются ограничения, которые связаны как с особенностями работы самого реактора (предельные температуры, условия шлакования, предельные нагрузки), так и с условиями согласованной работы с другими элементами энергетической или энерготехнологической установки (топливоподготовкой, системами газоочистки, силовыми циклами, химическими реакторами и т.д.). Работа установки, в свою очередь, должна удовлетворять потребностям энергетической системы и подстраиваться под меняющиеся условия. Поэтому для адекватного моделирования реакторов необходимо учитывать графики нагрузки, особенности переходных процессов (например, время изменения характеристик процесса при изменении расхода топлива или окислителя), возможности управления температурными режимами и т.д. Для управления и прогноза режимов работы реактора (в т.ч. в режиме реального времени) требуется его адекватная математическая модель, которая позволяет прогнозировать поведение процесса за разумное время [477]. Тогда детальная модель, при ее неоспоримой полезности в многофакторном анализе, оказывается совершенно неподходящей для технологических целей. Поэтому чаще используются более простые модели, например, эмпирико-балансные или равновесные термодинамические модели [477–480].

В настоящей работе классификация математических моделей процессов конверсии топлив проводится в соответствии с классом типовых математических задач, к которым они приводят. Разнородные математические модели, однако, не обязательно конкурируют: они могут взаимно дополнять друг друга таким образом, чтобы вычисления становились проще, а их результаты – надежнее. Эмпирико-балансные модели записываются в виде систем алгебраических уравнений (как правило, соотношения материального и энергетического баланса замыкаются эмпирическими корреляциями). Термодинамические модели записываются в виде условий равновесия для физико-химической системы, которые, как

правило, выражаются в виде задачи на поиск экстремума термодинамического потенциала. Модели химической кинетики представляются, как правило, в виде систем обыкновенных дифференциальных или дифференциально-алгебраических уравнений (для стационарных реакторов эти системы могут редуцироваться к алгебраическим); в пределе уравнения химической кинетики для закрытой системы приводят к равновесному (экстремальному) состоянию. Модели процессов переноса это, в общем случае, системы уравнений в частных производных (при этом модели химической кинетики включаются в них как источниковые слагаемые). При моделировании энергетических установок часто используется их представление в виде графов с разнородными вершинами и дугами, которое позволяет формализовать задачу из оптимизации в терминах распределения весов, при этом каждая вершина представляет собой преобразование в виде одной и перечисленных моделей. Для хоть сколько-нибудь реалистичных постановок практически не удастся найти точных аналитических решений. В таких условиях согласование разных уровней детализации в рамках одной модели существенно затрудняется [481].

Задачи разных классов требуют для своего решения разных численных методов и разного программного обеспечения. В связи с этим, актуальна разработка гибридных математических моделей, которые позволяют представить исследуемую систему в виде набора областей (подсистем) с разными законами состояния и развития. Многообразие процессов, протекающих при термохимической конверсии топлив, допускает их классификацию по разным признакам, в том числе – по пространственным и временным масштабам. Многомасштабность задачи, как правило, допускает ее декомпозицию на подзадачи, решение которых при выборе подходящей процедуры согласования может оказаться эффективнее совместного решения исходной задачи. При этом разные процессы могут описываться субмоделями разных классов в рамках одной общей математической модели, а вычислительный алгоритм может быть организован таким образом, чтобы использовать преимущества разных подходов при моделировании всего комплекса рассматриваемых явлений [482]. Число переменных в моделях, как правило, велико, а содержащие их уравнения нелинейны. Поэтому прямое аналитическое исследование режимов их работы часто невозможно, и вычислительный эксперимент приобретает большое значение. Если число управляющих параметров велико, а поведение целевых функций не исследовано в достаточной степени, оптимизация сводится к перебору большого числа вариантов. Большое значение приобретают эвристические практики.

Методы оптимизации процессов и установок химической технологии, с поправками на специфику термохимической конверсии твердых топлив, могут быть применены для энергетических и энерготехнологических установок [483–485]. Среди привлекательных

инструментов в этом направлении можно выделить подходы, связанные с понижением размерности математических моделей (reduced order models, ROM), которые особенно актуальны при многомасштабном моделировании химико-технологических и теплотехнических процессов. Понижение размерности это сокращение числа переменных, которые требуются для описания реактора, например, уменьшение пространственной размерности задачи, или исключение незначимых компонентов. Переход к ROM, однако, должен обосновываться физическим (анализ размерности, учет симметрий, качественная оценка вкладов разных эффектов) или статистическим (регрессионный анализ, факторный анализ) анализом задачи. Иногда для упрощения модели требуется объем данных, полученных при детальном моделировании (метод главных компонент, табуляция). При упрощении важно сохранить аппроксимирующие свойства модели, хотя бы в пределах области параметров, в которой проводится оптимизация. Часто простые аппроксимации, полученные на больших объемах данных, оказываются эффективнее физически обоснованных формул с точки зрения вычислительной эффективности. Тогда для обеспечения адекватности (например, для удовлетворения законам сохранения) требуются специальные меры, например, фильтрация результатов моделирования или использование штрафных функций [486]. На основе этого подхода может быть сформулирована задача об оптимальном упрощении детальной модели процесса (например, в виде минимизации вычислительных затрат) при заданных ограничениях на погрешность аппроксимации и доступную вычислительную мощность.

Вычислительные инструменты на базе ROM применялись для решения задач оптимизации режимов работы ТЭС со сжиганием и газификацией твердых топлив: например, в работах [487–489] разработаны регрессионные модели; в работах [490, 491] была проведена декомпозиция трехмерного реактора с его представлением в виде связанного набора модельных реакторов (chemical reactors network, CRN) в виде вершин гидродинамического графа (в т.ч. с непоследовательным соединением, что позволяет описать эффекты рециркуляции). Равновесные термодинамические модели часто используются для описания термохимических превращений в сочетании с моделями макрокинетики [93, 492, 493].

В настоящей работе для описания реакторов газификации применяется кинетико-термодинамический подход, в рамках которого весь набор протекающих физико-химических процессов делится на разные категории, представленные в общей модели в виде разными подзадачами: кинетическая подзадача (для гетерогенных химических реакций), равновесная подзадача (для газофазных химических реакций) и тепловая подзадача (для процессов переноса в реакторе). Путем комбинации этих подзадач и путем выбора разных уровней детализации на разных уровнях рассмотрения удастся построить достаточно эффективные численные модели процессов газификации.

Модели, полученные в результате применения методов редукции, проходят верификацию и валидацию как с использованием экспериментальных данных, так и путем сравнения с результатами детализированных расчетов. Проверенная модель, позволяющая надежно оценивать характеристики процесса, может многократно сократить вычислительное время, что позволяет использовать ее для полноценной оптимизации энергетических установок. Таким образом, свойства конкретного топлива через цепочку обоснованных упрощений и вложенных моделей явным образом могут быть учтены при оценке технико-экономических показателей перспективных установок с конверсией твердого топлива.

Все модели реальных процессов строятся на основе законов сохранения (механических, термодинамических, химических) в различных формах, выбор которых зависит от нужной степени детализации. Особенности конкретного процесса переработки топлива часто определяют выбор математической модели (или, по крайней мере, позволяет отсечь некоторые заведомо неприемлемые варианты). Можно классифицировать математические модели процессов переработки топлив по разным признакам, например: пространственные масштабы, число фаз, стационарность, число пространственных измерений, в которых рассматривается этот процесс, и т.д. Важным признаком является класс математических задач, к которым сводится модель: алгебраические системы уравнений, обыкновенные дифференциальные уравнения, уравнения в частных производных, задачи оптимизации и т.д.

На выбор вида математической модели влияют, в первую очередь, требования к точности предсказания нужных характеристик процесса. Чем больше характеристик и чем выше требования к точности, тем сложнее математическая модель (в смысле числа переменных, уравнений и их структуры). При увеличении числа уравнений возрастают объемы исходной информации, необходимой для расчетов, и неопределенность этой информации. Далеко не все процессы, связанные с горением топлив, известны достаточно хорошо, чтобы сформулировать для них точные уравнения: чаще используются аппроксимации, порядок точности которых тоже не всегда известен. Кроме того, возрастает сложность численного решения уравнений и интерпретации полученных результатов моделирования. В связи с этим широко распространены способы редукции задач к более простым постановкам, для которых существуют надежные методы решения.

Модели термодинамики. Задачи, связанные с моделированием процессов переработки топлив, часто сводятся к поиску конечного состояния, когда топливо и газообразные реагенты достигают фазового и химического равновесия. Горение твердого топлива в энергетических установках протекает, как правило, при относительно невысоких скоростях потоков, когда основной статьей энергетического баланса является химическая энергия (теплота сгорания). С одной стороны, химическая структура угольных макромолекул обычно неизвестна, с другой

стороны, накопленная эмпирическая информация позволяет связать относительно просто измеряемые свойства (элементный состав, выход летучих) с теплотой сгорания.

Условия равновесия физико-химических систем основываются на классической теории устойчивости Дж. Гиббса: в классических работах он рассмотрел общие условия равновесия (используя аналогии с теорией устойчивости в механике). Для однородной закрытой системы эти условия естественным образом приводят к задаче на экстремум термодинамического функционала, в который входят слагаемые, связанные с механическими, тепловыми и химическими процессами.

Тепловой эффект химической реакции при данной температуре может быть записан как разность суммарных энтальпий реагентов и продуктов:

$$Q_R = \sum_j^{N_p} h_j n_j - \sum_k^{N_r} h_k n_k . \quad (1.5)$$

Здесь N_p – множество продуктов, N_r – множество реагентов; h – удельная энтальпия, Дж/моль; n – количество вещества, моль. Однако удобнее объединить эти два списка в один и использовать стехиометрические коэффициенты β , отрицательные для реагентов и положительные для продуктов:

$$Q_R = \sum_j^N \beta_j h_j n_j . \quad (1.5a)$$

Количества веществ $\{n_j\}$ должны удовлетворять условиям материального баланса, а именно линейным соотношениям, которые выражают сохранение массы в химических реакциях:

$$\sum_j^N a_{ij} n_j = b_i . \quad (1.6)$$

Здесь b – количество атомов, моль; a_{ij} – число атомов в молекуле. Другое важное условие – неотрицательность n_j для всех веществ:

$$n_j \geq 0 . \quad (1.7)$$

Тогда можно поставить задачу о максимально возможном тепловыделении в химической реакции:

$$\max Q = \sum_j^N \beta_j h_j n_j , \quad (1.8)$$

при условиях:

$$\mathbf{A}\mathbf{n} = \mathbf{b} , \quad (1.6a)$$

$$\mathbf{n} \geq 0 . \quad (1.7a)$$

Это задача линейного программирования, которая для реакции полного сгорания дает то же самое решение, что и задача на максимум продуктов реакции:

$$\max \sum_j^{\beta_j > 0} \beta_j n_j, \quad (1.9)$$

при условиях (1.6, 1.7). Варианты этой модели используются при расчетах полного сгорания угля. При наличии единственной химической реакции количества всех компонентов связаны стехиометрическими соотношениями, поэтому в задаче остается одна степень свободы, а решение задачи линейного программирования дает единственное решение на границе допустимого множества.

Задача на максимум тепловыделения по своему физическому смыслу соответствует задаче на минимум энтальпии химической системы:

$$\min H = \sum_j^N h_j n_j \quad (1.10)$$

при условиях (1.6, 1.7). Такая постановка применима, если тепловой эффект реакции достаточно велик, чтобы можно было пренебречь другими эффектами. Однако энтальпия системы не может изменяться без взаимодействия с окружающей средой. Реакции горения, как правило, протекают в очень узких зонах, в которых энтальпия с достаточной близостью сохраняется. Поэтому физически верной (в соответствии со вторым законом термодинамики) является постановка задачи поиска максимума энтропии:

$$\max S = \sum_j^N s_j n_j, \quad (1.10)$$

при условиях (1.6, 1.7), а также при дополнительном условии:

$$\sum_j^N h_j n_j = H_0. \quad (1.11)$$

Здесь s_j – удельная энтропия j -го компонента, которая является функцией состава: $s_j = s_j(\mathbf{n})$. В идеальных газах $s_j \sim \ln(x_j)$, поэтому задача становится нелинейной. Удельная энтальпия и энтропия являются функциями температуры, которая становится одной из переменных задачи:

$$\max S(\mathbf{n}, T) = \sum_j^N s_j(\mathbf{n}, T) n_j, \quad (1.10a)$$

при условиях (1.6, 1.7, 1.17).

Удельная энтальпия является неубывающей функцией температуры, поэтому численное решение уравнения теплового баланса обычно не вызывает трудностей. Конкретный вид зависимости удельной энтропии от состава системы определяется условиями и применимостью простых моделей (например, модели идеального газа). Найденная таким

образом температура называется адиабатической равновесной температурой. Для задач горения она близка к теоретической температуре горения.

Если тепловые эффекты химических реакций незначительны, либо система обменивается теплотой с термостатом, тепловой баланс сводится к условию постоянства температуры. В этом случае равновесному состоянию соответствует минимум свободной энергии:

$$\min G = H - TS = \sum_j^N \mu_j n_j \quad (1.12)$$

при условиях (1.6, 1.7). Можно показать, что такая постановка остается верной и в случае максимизации энтропии. Для этого надо записать производные по переменной n_k от функции Лагранжа системы (1.10а, 1.6, 1.7, 1.11) и (1.12, 1.6, 1.7):

$$\Lambda_S = S(\mathbf{n}, T) + \sum_i^{N_e} \left[\lambda_i \left(\sum_j^{N_s} a_{ij} n_j - b_i \right) \right] + \lambda_T \left(\sum_j^{N_s} h_j(T) n_j - H_0 \right), \quad (1.13)$$

$$\Lambda_G = G(\mathbf{n}) + \sum_i^{N_e} \left[\lambda'_i \left(\sum_j^{N_s} a_{ij} n_j - b_i \right) \right], \quad (1.14)$$

$$\frac{\partial \Lambda_S}{\partial n_k} = s_k + \sum_i^{N_e} \lambda_i a_{ik} + \lambda_T h_k, \quad (1.15)$$

$$\frac{\partial \Lambda_G}{\partial n_k} = \mu_k + \sum_i^{N_e} \lambda'_i a_{ik}. \quad (1.16)$$

Поскольку для системы (1.12, 1.6, 1.7) температура является параметром задачи, положительной постоянной величиной, можно поделить (1.16) на температуру, при этом решение не изменится:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial \Lambda_G}{\partial n_k} = \frac{\mu_k}{T} + \sum_i^{N_e} \frac{\lambda'_i}{T} a_{ik} = \frac{h_k - T s_k}{T} + \sum_i^{N_e} \frac{\lambda'_i}{T} a_{ik} = -s_k + \sum_i^{N_e} \frac{\lambda'_i}{T} a_{ik} + \frac{h_k}{T}. \quad (1.16a)$$

Если в задаче (1.12, 1.6, 1.7) принять температуру равной адиабатической равновесной температуре, ее решение должно совпасть с решением задачи (1.10а, 1.11, 1.6, 1.7) (такое условие можно использовать при тестировании программ для расчета термодинамических равновесий). В таком случае уравнения, которые дают условия равновесия, также должны совпасть. Сравнивая (1.15) и (1.16а), находим:

$$\lambda_i = -T \lambda'_i, \quad (1.17)$$

$$\lambda_T = -\frac{1}{T}. \quad (1.18)$$

Можно отметить, что соотношение (1.20), следует из анализа размерностей в уравнении (1.15), а подстановка найденного множителя λ_T в функцию Лагранжа L_S дает равенство

Клаузиуса (тем же способом, через множитель Лагранжа при уравнении энергетического баланса, температура вводится в курсах статистической физики). Поэтому можно записать:

$$\frac{\partial \Lambda_S}{\partial n_k} = -\frac{1}{T} \frac{\partial \Lambda_G}{\partial n_k}. \quad (1.19)$$

Условия равновесия для адиабатической системы, таким образом, выражаются через химические потенциалы. Этот результат (следствие свойств химического потенциала) часто используется в практических расчетах. Для этого задача (1.10, 1.11, 1.6, 1.7) преобразуется в следующую задачу:

$$\min G(T, \mathbf{n}) = \sum_j^N \mu_j(T, \mathbf{n}) n_j, \quad (1.12a)$$

при условиях (1.6, 1.7, 1.11).

Уравнение химического равновесия (1.12a, 1.6, 1.7) и уравнение теплового баланса (1.11) часто решаются отдельно друг от друга, т.е. задача расщепляется на две подзадачи. Первая дает изменение химического состава системы при фиксированной температуре, вторая дает изменение температуры системы, связанное с тепловыми эффектами химических реакций. Решение этой системы эквивалентно решению энтропийной задачи, и при наличии надежных методов решения задачи на минимум свободной энергии используется чаще, чем задача на максимум энтропии. В таком виде реализуются обычно алгоритмы расчета термодинамических равновесий в реакторах газификации.

Система уравнений (1.16) может быть сформулирована относительно множителей Лагранжа, которые входят в эти уравнения в линейном виде. Тогда, пользуясь гауссовским исключением, можно составить следующую систему уравнений для химических потенциалов:

$$\mathbf{\Gamma} \boldsymbol{\mu} = \mathbf{0}, \quad (1.20)$$

$$\mathbf{A} \mathbf{n} = \mathbf{b}. \quad (1.6a)$$

Здесь $\mathbf{\Gamma}$ – так называемая стехиометрическая матрица, на коэффициенты которой накладывается ограничение:

$$\mathbf{\Gamma}^T \mathbf{A} = \mathbf{0}. \quad (1.21)$$

Коэффициенты матрицы $\mathbf{\Gamma}$ представляют собой стехиометрические коэффициенты условных химических реакций, в которых участвуют компоненты. Строки матрицы, таким образом, выражают законы сохранения массы для этих условных реакций. К набору этих строк предъявляются дополнительные требования, о которых будет сказано ниже.

Для простых систем (идеальных, с невысокой размерностью, при постоянных термодинамических условиях) система (1.6, 1.20) может быть решена относительно просто. Логарифмическая зависимость химического потенциала от концентрации вещества позволяет

представить уравнения (1.20) в классической форме закона действующих масс Гульдберга-Вааге:

$$\prod_j \left(\frac{n_j}{\sum_k n_k} \right)^{\gamma_{ij}} = \exp \left(\frac{\sum_j \gamma_{ij} \mu_j^0}{RT} \right). \quad (1.22)$$

Правая часть уравнения (1.22) представляет собой константу равновесия i -ой брутто-реакции. Использование брутто-реакций в данном случае – неизбежное упрощение, поскольку для численного решения матрица Γ должна быть невырожденной, а список брутто-реакций (строк матрицы Γ) должен быть полным. Это значит, что для заданного набора веществ необходимо сгенерировать условные химические реакции, которые могут не иметь ничего общего с протекающими в реальности химическими превращениями, однако должны быть согласованы алгебраически через наборы входящих в них коэффициентов.

Число условных химических реакций должно быть равно $N_s - N_e$ для получения замкнутой системы уравнений. Для простых систем, когда эта разность невелика, запись нужных уравнений не вызывает проблем. Для систем с высокой размерностью и сложным фазовым составом необходимо применение специальных вычислительных инструментов. Использование ЭВМ упрощает решение задач математического программирования, поэтому уравнения закона действующих масс используются реже, обычно для самых простых оценочных расчетов. Важно помнить, что решение задачи поиска химического равновесия в виде задачи математического программирования и в виде системы уравнений закона действующих масс дают одинаковый набор решений, поскольку эти формулировки эквивалентны друг другу. В некоторых случаях исследователи ошибочно сравнивают результаты, полученные с использованием «разных» моделей химического равновесия, подразумевая разные формулировки одной задачи. Численные результаты действительно могут отличаться, если использовать разные базы термодинамических свойств, или полиномиальные аппроксимации для констант равновесия вместо вычислений по химическим потенциалам участвующих в реакциях компонентов, однако нет никаких оснований считать эти модели различными на физическом уровне.

Развитие методов расчета термодинамического равновесия было связано с необходимостью знать параметры продуктов сгорания в двигателях [494]. Например, в отчетах [495, 496] предложены методики расчета температуры и состава продуктов сгорания на основе уравнения закона действующих масс (с учетом диссоциации и переменной теплоемкости). Для учета нелинейности использовались номограммные методы и методы типа простой итерации.

Известно, что расчеты равновесного состава продуктов газификации угля (с применением уравнений закона действующих масс и графических методов) проводились еще в

1940-х гг. в Германии. Одна из первых работ по расчетам процессов газификации с максимизацией энтропии (с учетом теплового баланса) была проведена в Горном Бюро США [497]. В работе [498] оценивается поведение равновесных форм серы в продуктах газификации. Элементы термодинамической теории процессов переработки топлив применялись и в отечественных исследованиях [499].

В работе [500] впервые предложен итеративный метод поиска равновесного состава физико-химической системы, основанный на аппроксимации в задаче (1.12, 1.6, 1.7) химических потенциалов постоянными коэффициентами и решении задачи линейного программирования. В то же время в работе [501] был предложен известный метод RAND, который основывался на квадратичной аппроксимации энергии Гиббса для однофазных систем. Этот итеративный метод основывается на оценке множителей Лагранжа из уравнений (1.16), с помощью которых уточняются величины химических потенциалов, а через их значения – вектор состава:

$$n_j = n_\Sigma \exp \left(- \frac{\mu_j^0 + \sum_i^{N_e} \lambda_i a_{ij}}{RT} \right). \quad (1.23)$$

Особенностью метода является выделение суммы молей компонентов n_Σ в отдельную переменную, которая также итеративно уточняется. Зная значения множителей Лагранжа для смеси макрокомпонентов, можно оценивать содержание микрокомпонентов, даже если они не учитывались в расчетах, используя уравнение (1.23).

В последующих работах алгоритм решения задачи (1.12, 1.6, 1.7) получил свою каноническую формулировку. При поиске стационарной точки функции Лагранжа (1.14) методом Ньютона мы получаем итеративную формулу для численного алгоритма:

$$\mathbf{x}^{p+1} = \mathbf{x}^p - (\mathbf{J}^p)^{-1} \mathbf{F}^p, \quad (1.24)$$

где \mathbf{x} – вектор переменных, куда входят количества веществ и множители Лагранжа; \mathbf{J} – матрица Гессе для функции Лагранжа (1.14):

$$J_{jk} = \frac{\partial^2 \Lambda_G}{\partial n_j \partial n_k} = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_k}, \quad (1.25a)$$

$$J_{ji} = \frac{\partial^2 \Lambda_G}{\partial n_j \partial \lambda_i} = a_{ij}, \quad (1.25б)$$

$$J_{ik} = \frac{\partial^2 \Lambda_G}{\partial \lambda_i \partial \lambda_k} = 0. \quad (1.25в)$$

Вектор \mathbf{F} – это градиент функции Лагранжа (1.14):

$$\mathbf{F} = \nabla \Lambda_G = \begin{bmatrix} \frac{\partial \Lambda_G}{\partial \mathbf{n}} \\ \frac{\partial \Lambda_G}{\partial \boldsymbol{\lambda}} \end{bmatrix}. \quad (1.26)$$

Тогда формула (1.24) может быть переписана следующим образом:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{n}^{p+1} \\ \boldsymbol{\lambda}^{p+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{n}^p \\ \boldsymbol{\lambda}^p \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \frac{\partial \boldsymbol{\mu}^p}{\partial \mathbf{n}^p} & \mathbf{A}^T \\ \mathbf{A} & 0 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \frac{\partial \Lambda_G}{\partial \mathbf{n}^p} \\ \frac{\partial \Lambda_G}{\partial \boldsymbol{\lambda}^p} \end{bmatrix}. \quad (1.24a)$$

Эти методы благодаря универсальности постановки получили наибольшее распространение: предложено множество их модификаций, связанных с неидеальностью, многофазностью и поверхностными эффектами [502, 503]. Одной из сложностей применения метода для многофазных систем является проверка устойчивости фаз и связанный с результатом этой проверки переход от строгого выполнения условия Гиббса-Дюгема к ограничению-неравенству [504]. Неидеальность систем может приводить к появлению локальных экстремумов целевой функции [505, 506], что усложняет алгоритмизацию расчетов.

Другой проблемой, возможно, даже более острой при рассмотрении процессов горения и газификации топлив, является отсутствие надежных данных о термодинамических свойствах (в первую очередь, связанных с энтропией) многих важных веществ и систем (органическое топливо и промежуточные продукты его термохимических превращений [507], минеральные компоненты, их растворы и расплавы). Обычно для оценки термодинамических свойств твердого топлива применяются регрессии, основанные на имеющихся данных о свойствах модельных соединений и функциональных групп, составляющих органическую массу топлива (например, ароматических и полиароматических [508, 509]). Другим способом может быть полуэмпирическая оценка свойств модельных макромолекул органического топлива методами молекулярной динамики [510, 511]. Термодинамические свойства углерода известны надежно для простых форм углерода, в первую очередь, графита и сажи. Однако углеродное вещество часто имеет очень развитую поверхность, и связанный с ней вклад в свободную энергию также непросто учесть. Наконец, нужно отметить, что состояние полимерных композитов далеко не всегда является равновесным: релаксационные процессы в них могут быть заторможены (особенно это касается органической части биомассы). Поэтому при численных расчетах широко применяются не самые надежные экстраполяции и оценки, соответствие которых опытным характеристикам оценить достаточно сложно. Не лучше обстоит ситуация с описанием минеральной части: несмотря на то, что равновесные модели давно используются для оценки состояния золы и шлаков (в т.ч. в связи с выделением ценных компонентов [512]), полноценная термодинамическая теория многокомпонентных расплавов и твердых растворов

пока не разработана, поэтому обычно в практических расчетах зола считается механической смесью компонентов, каждый из которых образует идеальную фазу и не взаимодействует с другими компонентами.

Помимо энергии Гиббса в качестве целевой функции могут быть использованы ее модификации. Как уже указывалось, для адиабатических процессов используются методы максимизации энтропии. При соответствующих условиях ищется экстремум свободной энергии Гельмгольца (для изохорных процессов) или энтальпии (например, для изоэнтропных течений [513]).

За время развития численных инструментов был накоплен большой опыт термодинамического моделирования процессов конверсии твердого топлива для оценки состава продуктов и их теплофизических свойств, возможностей извлечения катализаторов и других ценных компонентов, а также подавления эмиссии вредных веществ [514–516]. Развитие вычислительных возможностей, уточнение и расширение баз данных по термодинамическим свойствам, универсализация и повышение надежности алгоритмов делают одиночный равновесный расчет быстрым и точным. Термодинамический анализ процессов переработки твердого топлива стал рутинной процедурой, а новые программные продукты включают возможности ее автоматизации. В учебнике [517] поиск оптимальных параметров равновесного процесса газификации угля предлагается в качестве задачи для студентов.

Современные направления термодинамического анализа связаны с многовариантными расчетами, увеличением размерности задач, расширением диапазонов управляющих параметров, и с модификацией условий термохимического равновесия. Последнее направление необходимо рассмотреть более подробно.

Традиционно в рамках термодинамики рассматриваются механические процессы, связанные с расширением и сжатием газа (меньше – с учетом внешних сил, например, гравитации), и процессы теплообмена между системой и окружающей средой (резервуаром большой емкости). Вид термодинамической функции может изменяться (например, при разных условиях обмена теплотой и массой с окружающей средой) и включать дополнительные слагаемые (например, работу поверхностного натяжения, электромагнитные взаимодействия, поправки на неидеальность в смесях). При рассмотрении реальных процессов в энергетическом балансе появляются слагаемые, связанные с потерями (диссипацией).

М.А. Леонтович [518] рассматривал равновесные состояния системы в условиях, когда внешние условия не дают ей достичь конечного равновесия. Степень отклонения от равновесия при этом определяется работой обратимых процессов, которые необходимо провести, чтобы привести систему в конечное, «неограниченное» равновесие. Такое

промежуточное равновесие все еще соответствует экстремуму некоторого функционала, вид которого определяется внешними ограничениями. Этот подход может быть естественным образом распространен на широкий класс технических систем. Примеры анализа промежуточных равновесий можно найти в обзорах [519, 520]. При наличии динамических параметров в ограничениях можно рассматривать движение системы по многообразию экстремальных точек, т.е. положение равновесной точки становится функцией параметра (времени или пространственной координаты для стационарного процесса). Такие модели исследовались и применялись для анализа технических и природных систем в работах [521–523]:

$$\min G(T, \mathbf{n}) = \sum_j^N \mu_j(T, \mathbf{n}) n_j, \quad (1.12)$$

при условиях (1.6, 1.7), а также при выполнении дополнительного условия:

$$\varphi(\mathbf{n}, T, \tau) \leq 0. \quad (1.27)$$

Дополнительные ограничения (1.27), так же как система уравнений (1.6), сужают область поиска решения и входят в функцию Лагранжа с дополнительным неопределенным множителем. Если ограничение (1.27) линейное, то оно просто дополняет матрицу \mathbf{A} новой строкой [524, 525]. Если ограничение нелинейное, то при численном решении важно исследовать его влияние на достижимую область: если эта область становится невыпуклой, требуются более сложные методы поиска экстремума. Численные методы, связанные с решением задач оптимизации с нелинейными ограничениями, возникающих при исследовании термодинамических равновесий, рассматриваются в работах [526–528].

Б.М. Кагановичем с соавторами [529] были предложены модели экстремальных промежуточных состояний (МЭПС), особенностью которых является свободный выбор критерия оптимизации при исследовании термодинамических систем, например, максимизация ценных продуктов химической реакции или минимизация вредных выбросов при сжигании топлив. При этом второй закон термодинамики учитывается в постановке задачи в виде ограничения на значение термодинамической функции оптимального состояния относительно начальной точки. Такие модели позволяют исследовать предельные показатели процессов переработки топлив, оптимизировать начальный состав реагирующей смеси для достижения нужных технологических и экологических показателей и т.д.

Несколько упрощая положения работы [530], можно сказать, что при термодинамическом анализе процессов термохимической конверсии твердого топлива существуют два основных направления: от модели к эксперименту (выбор подходящей модели и ее параметров в соответствии со спецификой опытного материала); и от эксперимента к модели (подбор условий, при которых удается достичь согласия между экспериментом и

результатами расчета с помощью имеющегося модельного инструментария [531]). Можно провести аналогию между разницей в понятиях «modelling» и «simulation»: оба способа исследования системы способствуют более глубокому пониманию ее свойств, но с разной степенью детализации. И в том, и в другом случае численное решение зависит от эмпирической информации, хотя и с разными возможностями экстраполяции результатов моделирования. С другой стороны, эти направления не обязательно исключают друг друга и могут являться разными стадиями в исследованиях эффективности термохимической конверсии твердого топлива, например, путем разработки гибридной модели, которая может быть использована при оценке и оптимизации режимов работы энергоустановок.

Помимо энергетического анализа, большое распространение для исследования процессов в теплоэнергетических установках получил эксергетический анализ. Основным различием между этими двумя подходами является выбор шкалы отсчета: для технической термодинамики это абсолютный нуль температуры и вакуум, в то время как при эксергетическом анализе за состояние отсчета принимается окружающая среда. Соответственно, покоящееся вещество с параметрами окружающей среды не имеет энергетической ценности, поскольку, в соответствии со вторым законом термодинамики, не может быть использовано в качестве источника или стока теплоты в составе какой-либо тепловой машины. Тепловая, химическая и механическая энергия, запасенная в веществе, не может быть использована полностью: те же виды энергии, взвешенные по коэффициентам доступности для полезного извлечения, называются эксергией. Следуя стандартным определениям [532], запишем величину эксергии системы в виде:

$$Ex = U + P^{env}V - T^{env}S - \sum_j^{N_s} n_i \mu_i^{env} . \quad (1.28)$$

Здесь Ex – эксергия системы, U – внутренняя энергия систем, индекс env относится к состоянию окружающей среды, V – объем. Используя энтальпию, можно записать выражение для эксергии в виде:

$$Ex = H - (P - P^{env})V - T^{env}S - \sum_j^{N_s} n_i \mu_i^{env} . \quad (1.29)$$

В таком виде эксергия может быть рассчитана по таблицам термодинамических свойств веществ. Стандартные значения эксергии индивидуальных веществ табулированы в соответствующих справочниках (например, для расчетов в настоящей работе используются данные из монографий [533, 534]). Вычисление эксергии для твердых топлив связано с упомянутой выше оценки удельной энтропии, однако существуют справочные пособия и рекомендованные формулы (например, [534]).

Использование понятия эксергии оказывается удобным для анализа процессов переработки топлив, поскольку такие процессы часто нацелены на производство разнородных продуктов: сырья для химического производства (синтез-газов, шлаков) или индивидуальных химических компонентов (таких как водород или сера), тепловой и электрической энергии (например, на ТЭЦ). Оценка эффективности комплексных производств энергетическим методом оказывается малоинформативной. Например, при высокотемпературной газификации угля генераторный газ, кроме значительной химической энергии в виде теплоты сгорания, несет в себе тепловую энергию, которая может быть использована для производства пара. Тогда представление эффективности процесса газификации в виде химического КПД (1.1) не позволяет дать оценку возможности интеграции системы очистки в тепловую схему установки: с ростом температуры очистки такая интеграция может дать ощутимый выигрыш в КПД станции.

Работам по эксергетическому анализу энергетических установок и систем на ископаемых топливах посвящены работы [535–537], в том числе для многопродуктовых угольных ПГУ [76, 538] и установок с улавливанием CO_2 [125, 539]. Исследование процессов переработки биомассы и отходов проводилось в работах [540–542].

Модели химической кинетики. Динамические модели процессов горения и газификации связаны с уравнениями физической и химической кинетики. Даже в простейшем реакторе с идеальными перемешиванием реагентов и изотермическими условиями уравнения химической кинетики нелинейны: скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов. Следуя обзору [543], можно описать динамику реагирующей системы в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\mathbf{n}}{dt} = \mathbf{\Gamma}\boldsymbol{\omega}, \quad (1.30)$$

где $\mathbf{\Gamma}$ – стехиометрическая матрица, используемая в (1.23), однако составленная не для брутто-реакций, составляющих линейно независимый баланс, а для полного набора элементарных стадий химического механизма (часто избыточного). Элементы вектора $\boldsymbol{\omega}$ – это скорости элементарных химических реакций:

$$\omega_j = k_j^+ \prod_i^{N_s} \left(\frac{n_i}{V} \right)^{\alpha_{ij}} - k_j^- \prod_i^{N_s} \left(\frac{n_i}{V} \right)^{\beta_{ij}}. \quad (1.31)$$

Здесь k_j^+ и k_j^- это константы скорости для прямой и обратной реакции j -ой стадии, V – объем реакционной системы, а коэффициенты α , β – это кинетические порядки реакции по

реагентам. В одной реакции редко (практически никогда) участвуют больше, чем две сталкивающиеся молекулы, поэтому $\sum_j^{N_s} \alpha_{ij} \leq 3$.

Константы скорости меняются в процессе химического реагирования, поскольку при детальном рассмотрении зависят от давления (слабо, как степенная функция) и температуры (сильно, как экспоненциальная функция). Широко распространена аппроксимация константы скорости для больших диапазонов температур в виде следующей функции (т.н. модифицированная форма Аррениуса, которая является следствием закона распределения Максвелла-Больцмана для реагирующих систем):

$$k = k_0 T^b \exp\left(-\frac{C}{T}\right). \quad (1.32)$$

При исследовании реакций в условиях значительного перепада давлений необходимо дополнить форму (1.32) еще двумя коэффициентами. Если учесть тепловой баланс, система дополнится уравнением сохранения энтальпии реагирующей смеси (1.13), которое с учетом аддитивности энтальпии и определения теплоемкости может быть записано следующим образом:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d\left(\sum_j^{N_s} h_j n_j\right)}{dt} = \sum_j^{N_s} \left(n_j \frac{dh_j}{dt} + h_j \frac{dn_j}{dt}\right) = \sum_j^{N_s} \left(n_j C_{p,j} \frac{dT}{dt} + h_j \frac{dn_j}{dt}\right) = 0. \quad (1.33)$$

Отсюда можно получить уравнение для температуры:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-\sum_j^{N_s} \left(h_j \frac{dn_j}{dt}\right)}{\sum_j^{N_s} (n_j C_{p,j})}. \quad (1.34)$$

Таким образом, скорость изменения температуры определяется скоростью изменения состава системы, а скорость изменения состава, по уравнениям (1.31, 1.32) зависит от температуры. Кроме того, в реакторах могут существовать источники и стоки вещества и энергии. Если приближение однородности состава и температуры внутри реактора выполняется достаточно точно, можно записать уравнение (1.30) для проточной системы:

$$\frac{d\mathbf{n}}{dt} = \mathbf{\Gamma} \boldsymbol{\omega} + \frac{1}{\tau} (\mathbf{n}^0 - \mathbf{n}), \quad (1.35)$$

где τ – время пребывания реакционной смеси в реакторе.

Системы типа (1.30, 1.31) с коэффициентами в форме (1.32) для практически важных случаев не решаются аналитически (хотя для модельных систем с небольшим числом реакций были получены многочисленные результаты, например, в [544]). Численное их решение (даже

при существующем уровне развития вычислительной техники) требует применения специальных методов. Кроме того, для решения необходимо знать величины всех констант скорости, а значит, определяющих их коэффициентов из формы (1.32). С этими вопросами связана большая часть современных проблем химической кинетики.

Развитие химической кинетики процессов горения привело к появлению большого числа теоретических и экспериментальных методов, дающих оценки для кинетических коэффициентов элементарных реакций и их зависимости от термобарических условий [545]. Значения кинетических коэффициентов, полученных из разных источников, могут отличаться на порядок, поэтому неоднократно предпринимались (и продолжают предприниматься) попытки унификации и согласования таблиц кинетических коэффициентов, по крайней мере, для относительно хорошо изученных систем (например, для механизмов горения водорода [546], метана [547]), с учетом неопределенности и достоверности (по результатам сравнения с обширным экспериментальным материалом). Вместе с тем, существуют естественные ограничения на эти значения, связанные с молекулярной природой химической реакции (скорость химического превращения ограничена частотой столкновений или частотой колебаний критической связи) и условием детального баланса (скорости прямой и обратной реакции связаны между собой термодинамически) [548, 549]. В результате построение кинетического механизма требует оптимизации численных значений с учетом ограничений химической термодинамики, неопределенности измерений и теоретических оценок.

Главной особенностью задач, связанных с горением, является широта диапазона временных масштабов протекающих процессов, причем как процессов переноса (молекулярный, турбулентный перенос), так и химических реакций (причем разные реакции оказываются быстрыми или медленными в разных температурных и концентрационных диапазонах). Для системы дифференциальных уравнений (1.30, 1.34) эта особенность называется жесткостью задачи. Скорость протекания процесса и скорость изменения связанных с ним переменных не всегда однозначно определяют друг друга, однако в первом приближении можно считать, что быстрые процессы (приходящие к $\omega_j = 0$) порождают быстрые переменные ($dn_i/dt = 0$). Поэтому для решения задач, связанных с химической кинетикой, часто применяют разделение масштабов и расщепление по физическим процессам. Тогда быстрые процессы можно рассматривать как зависящие только от конфигурации «медленных» переменных, подстраивающиеся под них: на этом приближении основана большая часть методов редукции задач горения (за счет снижения размерности динамической части). С математической точки зрения это означает существование медленного притягивающего (инвариантного) многообразия, которое имеет намного меньшую

размерность по сравнению с полной задачей. Для этих многообразий можно построить термодинамические оценки [550–552].

Быстрые переменные в пределе мгновенной релаксации формируют алгебраическую подсистему, совместное решение которой с динамической подсистемой также может представлять серьезную вычислительную задачу, однако такое разделение все равно оказывается эффективнее (с вычислительной точки зрения), чем совместное интегрирование динамической задачи с быстрыми и медленными переменными. Это разделение по характеристическим временам можно рассматривать как один из вариантов расщепления системы дифференциальных уравнений. Трудности применения методов декомпозиции по временным масштабам связаны с выбором критериев скорости реакции и скорости изменения переменных (обычно это собственные числа матрицы Якоби правых частей динамической задачи (1.31, 1.32), либо их комбинации) и их значений (которые могут существенно меняться по ходу решения [553]). Первым методом редукции моделей химической кинетики был метод квазистационарных концентраций Боденштейна-Семенова, основанный на малости времен релаксации активных частиц (радикалов и ионов) в реагирующих системах [554]. Наиболее простые методы основаны на полной декомпозиции динамической задачи [555, 556]. С развитием вычислительной техники были разработаны более совершенные методы, например: методы анализа чувствительности [557]; численные методы исследования сингулярно-возмущенных задач (CSP) [558]; метод внутренних низкоразмерных многообразий (ILDM) [559]; методы редукции на реакционных графах [560]; методы, основанные на анализе спектра матрицы Якоби правых частей [561]; вариационные методы [562, 563]; методы оптимизации (минимизация ошибок, минимизация списка реакций) [564]; энтропийные методы [565]; генетические методы [566] и т.д.

Гибридные модели химической кинетики начали развиваться также в связи с задачами горения. Под гибридными моделями здесь понимаются математические модели, основанные на взаимосвязке решений задач разных типов, например, систем дифференциальных уравнений и оптимизационных задач (точнее, соответствующих им алгебраических систем). В работе [567] подробно рассматривается метод RCCE (rate-controlled constrained equilibrium), который представляет собой одну из наиболее последовательных формулировок метода квазистационарного приближения в химической кинетике. Идея заключается в выборе «равновесных» компонентов или реакций, для которых вместо условия квазистационарности ($dn_i/dt = 0$, $\omega_j = 0$) задается условие квазиравновесности через концентрации других компонентов (в виде уравнений закона действующих масс или решения задачи оптимизации). Тогда химическая система движется в пространстве квазиравновесных составов, в пределе достигая конечного равновесия, а квазиравновесные компоненты в каждый момент времени

имеют термодинамически согласованную динамику. Каждое состояние системы представляет собой «неполное», локальное равновесие, ограниченное изменением медленных переменных. Подобные постановки рассматривались в других областях, например, в моделирование социально-экономических систем [568]. Похожий метод для моделирования реагирующих течений сжимаемого газа предложен в работе [569].

Упомянутые выше требования к согласованности между термодинамическими и кинетическими моделями реагирующих систем означают (помимо прочего), что при одинаковых начальных условиях решение задачи на экстремум термодинамической функции и решение динамической задачи в пределе достаточно больших времен совпадут. Тогда, если рассматривать в первом (достаточно грубом) приближении наличие единого характерного времени завершения химических реакций (например, наибольшее из них среди всех значимых), можно оперировать числом Дамкелера для реактора и его отдельных областей. В работе [570] при решении задач газодинамики реагирующих газов предложен метод «переключения» моделей: при малых числах Дамкелера в ячейке решается задача химической кинетики; при больших числах Дамкелера решается задача химического равновесия. Естественно, что основной проблемой этого метода является выбор критического значения числа Дамкелера. Он был применен для моделирования реакторов газификации в работе [571].

Гибридные модели часто применяются для упрощенного анализа характеристик процессов горения и газификации низкосортных твердых топлив. Например, при кинетическом моделировании равновесные субмодели иногда используются для оценки состава пиролизного газа или продуктов газофазного окисления [572]. Кинетические и эмпирические соотношения выступают в качестве ограничений в задачах поиска модифицированного (ограниченного, или заторможенного) химического равновесия [573], или в виде поправок для констант равновесия реакций (как правило, гетерогенных, но часто также корректируются реакции образования метана и водяного газа) [574]. Другим вариантом гибридной модели может быть декомпозиция реакционной системы и применение разных типов моделей к разным ее областям [575].

Примером гибридной модели может быть модель динамики с энтропийным оператором [568], которая представляет собой систему алгебро-дифференциальных уравнений, где алгебраическая подсистема выражает условия экстремума (например, условия Куна-Такера). Например, система вида:

$$\frac{dy}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{y}, \mathbf{z}), \quad (1.36)$$

$$\mathbf{z} = \arg \min_{\zeta} G(\mathbf{y}, \zeta), \quad (1.37)$$

$$\varphi_i(\mathbf{y}, \mathbf{z}) = 0. \quad (1.38)$$

будет эквивалентна следующей системе:

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{y}, \mathbf{z}), \quad (1.36)$$

$$\nabla \Lambda(\mathbf{y}, \mathbf{z}, \boldsymbol{\lambda}) = 0, \quad (1.39)$$

где L это функция Лагранжа для оптимизационной подзадачи:

$$\Lambda = G(\mathbf{y}, \mathbf{z}) + \sum_i \lambda_i \varphi_i. \quad (1.40)$$

С другой стороны, можно рассматривать кинетическую подзадачу как дополнительное нелинейное ограничение в задаче оптимизации:

$$\mathbf{z} = \arg \min_{\boldsymbol{\zeta}} G(\mathbf{y}, \boldsymbol{\zeta}), \quad (1.37)$$

$$\varphi_i(\mathbf{y}, \mathbf{z}) = 0, \quad (1.38)$$

$$\psi(\mathbf{y}, \mathbf{z}, t) = 0. \quad (1.41)$$

Здесь ψ это решение дифференциального уравнения с учетом ограничений. Численное решение такой системы возможно разными способами. Наиболее простой подход – это расщепление задачи и решение ее подзадач разными методами. Решения подзадач могут согласовываться итерационно: вектор \mathbf{z} считается постоянным при решении системы дифференциальных уравнений, затем уточняется при решении оптимизационной задачи с постоянными значениями \mathbf{y} . В разностном виде можно записать:

$$\mathbf{y} - \mathbf{y}^0 - \tau \mathbf{f}(\mathbf{y}, \mathbf{z}) = 0, \quad (1.42)$$

$$\nabla_{\mathbf{z}} G + \sum_i \lambda_i \nabla_{\mathbf{z}} \varphi_i = 0, \quad (1.43)$$

$$\varphi_i(\mathbf{y}, \mathbf{z}) = 0. \quad (1.38)$$

Как правило, разделение переменных между \mathbf{y} и \mathbf{z} проводится с учетом дополнительных физических соображений, включающих качественный анализ масштабов движения, поэтому обе подзадачи по отдельности могут быть решены без существенных трудностей. Однако если масштабы задачи меняются при развитии системы, необходимо включать дополнительные проверочные условия: в этом случае состав переменных, входящих в \mathbf{y} и \mathbf{z} , может отличаться в разные моменты времени.

Необходимо отдельно выделить проблему согласования решений, полученных с помощью моделей разной математической структуры. Математическая модель может включать разнородные блоки, связанные по некоторым переменным, причем эти блоки могут допускать замену, перестановку и включение новых блоков. К примеру, если гибридная модель включает блок решения дифференциальных уравнений и блок решения

оптимизационной задачи, то при численном решении необходимо указать правила обращения с переменными. Главным условием является, конечно, наличие общих переменных или их соответствие: в кинетико-термодинамических моделях процессов горения это химический состав и температура (энтальпия) системы. Разные субмодели могут оперировать с разным числом переменных, поэтому при обмене информацией часть значений может оказаться незначительной для дальнейшего решения (например, в предложенном примере множители Лагранжа оптимизационной задачи не влияют на решение системы дифференциальных уравнений; значения скоростей реакций не влияют на решение задачи о поиске равновесия).

Наконец, как будет описано ниже, при оптимизации энергетических установок, в состав которых входят реакторы для переработки топлив, необходимо согласование материальных и энергетических потоков на уровне тепловой схемы. В этом случае описание совокупности протекающих в реакторе процессов (независимо от уровня детализации модели этого реактора) необходимо для определения лишь небольшого числа нужных параметров, которые учитываются в уравнениях баланса узлов всей установки (например, расход, температура и состав продуктов конверсии). Оптимизационная задача на уровне энергетической установки должна включать в себя решение множества оптимизационных подзадач и дифференциальных уравнений на уровне реактора.

Моделирование физико-химических процессов в масштабе реактора. При решении задач, связанных с реальными процессами горения (в камерах сгорания, топках, газогенераторах, химических реакторах) большое внимание уделяется перемешиванию реагирующих компонентов и регулировке термических режимов. Характерное время τ , введенное выше в (1.35), не является константой для реактора, а зависит от расходов, температур и т.д. Более того, в реакторе существует распределение лагранжевых объемов по временам пребывания [576]. Особенности этого распределения можно проследить, зная поля скоростей, температур и концентраций в реакционной зоне. Поэтому химическую реакцию необходимо рассматривать в комплексе с явлениями переноса. При этом мы переходим от обыкновенных дифференциальных уравнений к уравнениям в частных производных. В зависимости от детализации и условий симметрии эти системы уравнений могут выглядеть по-разному. Простейшие варианты взаимодействия между химической реакцией и процессами переноса рассмотрены в классических работах [577, 578], однако современные задачи требуют более детального рассмотрения, с учетом многокомпонентности и многофазности исследуемых систем.

Запишем здесь уравнения, которые дают одномерное приближение для гомогенного химического реактора:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(\rho u), \quad (1.44)$$

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - C_p \rho u \frac{\partial T}{\partial z} + q, \quad (1.45)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_j \frac{\partial C_j}{\partial z} \right) - u \frac{\partial C_j}{\partial z} + r_j, \quad (1.46)$$

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial z} \right) - u \frac{\partial(\rho u)}{\partial z} - \frac{\partial P}{\partial z}. \quad (1.47)$$

Здесь t – время, z – пространственная координата, ρ – плотность реагирующей среды, U – скорость движения, C_p – теплоемкость, T – температура, λ – коэффициент теплопроводности, q – источник теплоты, C_j – концентрация j -го компонента, D_j – коэффициент диффузии, r_j – скорость химической реакции, μ – вязкость, P – давление. Уравнения (1.44–1.47) замыкаются уравнением состояния $P = f(\rho)$, дополняются граничными условиями, моделями турбулентного переноса (а обычно течения с горением турбулентны) и решаются, практически всегда, численно. Кинетика химических реакций выражается через слагаемые q в (1.45) и r_j в (1.46), которые зависят от локальных параметров. В процессе вычислений уравнения (1.45, 1.46) решаются для каждого объема расчетной сетки, при том, что решение уравнений (1.44–1.47) даже при отсутствии источников требует серьезных вычислительных затрат. Для упрощения расчетов задачу (1.44–1.47), как правило, расщепляют на физическую часть (перенос) и химическую часть (источники). В связи с этим, большое значение приобретают вопросы подходящей аппроксимации источниковых членов в уравнениях (1.45) и (1.46), которая осложняется разной скоростью физических и химических процессов. Среди распространенных подходов к осреднению источников можно выделить простые и релаксационные итеративные схемы для стационарных задач [579], многошаговые и мелкошаговые методы (и их модификации) для нестационарных задач [580].

Решение уравнений переноса уже для одномерного (по пространству) реагирующего течения представляет непростую задачу, в том числе из-за существования динамических особенностей (см., например, [581]); тем большие проблемы возникают в многомерных расчетах. Поэтому обычно при решении задач преобладает либо детализация структуры течения, либо детализация химического механизма. Совместное рассмотрение химической кинетики и процессов переноса на детальном уровне для обоих аспектов (особенно при горении твердого топлива) пока ограничено, хотя в последнее время такие попытки предпринимаются [582]. Поэтому детальные многомерные модели обычно используются для анализа небольшого числа вариантов течений. В тех случаях, когда в качестве результатов моделирования требуется качественная информация о поведении процесса в широком

диапазоне условий, возникает необходимость использования упрощенных моделей (ROM). Такие модели часто возникают при исследовании процессов химической технологии и энергетики [484]. Для их разработки, как правило, используется многомасштабная редукция, как в части процессов переноса, так и в части физико-химических процессов: снижение размерности за счет симметрии, зонирование реактора (например, использование подхода Chemical Reactors Network, CRN [583]), использование стационарных и равновесных аппроксимаций и т.д. ROM, при намного меньших требованиях к исходной информации и вычислительным мощностям, позволяют исследовать поведение процесса в разных условиях и получать технологически важную информацию. Одним из направлений развития ROM является создание на их основе программных кодов для полноценной оптимизации реакторов в составе сложных технологических и энергетических установок. Если балансные и термодинамические методы широко применяются для расчета процессов в узлах энергоустановок, то применимость многомерных математических моделей при многомасштабной их оптимизации пока ограничена. Например, в работах [584, 585] на основе CFD-расчетов были предложены способы учета режимов работы топочных устройств в составе энергетических установок на основе анализа от 4 до нескольких десятков вариантов. Такой узкий выбор режимов выглядит недостаточно представительным, особенно для процессов газификации, когда число независимых параметров намного больше по сравнению со сжиганием.

Другим направлением использования ROM может быть подготовка исходных данных для детальных моделей: предварительная оценка эффективности в разных условиях позволяет отсеять заведомо неоптимальные области параметров и сузить круг поиска подходящих вариантов до разумных границ. Таким образом, может быть реализована разработка и оптимизация нового энергетического оборудования для переработки топлива (см., например, [586], где ROM служит в качестве переходного звена между 0D- и 3D-моделями перспективного газогенератора).

Редукция математических моделей процессов переноса к моделям меньшей пространственной размерности исследовалась в большом количестве работ. Реакторы идеального перемешивания и идеального вытеснения сразу появились как упрощенные способы описания процессов, связанных с химическими реакциями и процессами переноса. Упрощение двух- и трехмерных моделей до одномерных обычно проводится путем усреднения параметров реактора по сечению, однако выбор фильтра для такого осреднения не всегда очевиден. Способы осреднения обсуждаются в работах [587] для зернистого слоя, в [588] для одиночной реагирующей частицы. Примеры редукции пространственных размерностей в практических расчетах процессов горения топлив можно найти в работах [589–

591] для сжигания отходов в кипящем слое, в [592] для охуfuel-сжигания угольной пыли. Осреднение турбулентных течений, осложненных зонами циркуляции, требует более сложного подхода. В работе [593] для поточных газогенераторов предлагаются аппроксимации реактора с разбиением на одномерные зоны с разными условиями перемешивания (идеальное перемешивание, идеальное вытеснение, конвективно-диффузионный перенос), которые обмениваются массой с некоторыми эффективными коэффициентами переноса. Декомпозиция и редукция структуры факела в высокотемпературных горелках проводилась в работах [594, 595]. Статистическая модель на основе многофакторных CFD-расчетов для предсказания полей температуры в топке пылеугольного котла была построена в работе [596].

Редукция моделей испарения и горения топливных частиц широко используется при исследовании многофазных потоков: при детализации макроструктуры течения, частицы имеют усредненные параметры и квазистационарные соотношения для описания взаимодействия с потоком [597, 598]. Для верификации таких усредненных (точечных) моделей используются результаты детализированных вычислений для отдельных частиц [470, 599].

Математические модели газогенераторов. Модель процесса газификации может использоваться для разных целей: оценка состава генераторного газа; оценка влияния минеральной части топлива; выбор термического режима реактора; оптимизация процесса по различным критериям, разработка способов управления им и т.д. Выбор той или иной математической модели для расчета процесса газификации определяется информацией, которую исследователь хочет получить и которой он располагает. Можно предложить упрощенную классификацию математических моделей процессов газификации:

- 1) Эмпирические модели
- 2) Термодинамические модели: конечного равновесия; неполного равновесия
- 3) Кинетические модели: 0D; 1D; 2D; 3D.

Эмпирико-балансные модели. Наиболее простое рассмотрение процесса газификации – это представление его в виде одностадийного преобразования массы и энергии. В этом случае можно записать интегральные уравнения баланса для химических элементов и энтальпии для входящих и выходящих потоков. Исходная информация для расчета будет ограничена составами и расходами топлива и дутья. Для получения однозначного решения необходимо, чтобы число уравнений и число переменных параметров были равны друг другу. Поскольку число переменных параметров (температура, количество каждого отдельного химического компонента), как правило, больше числа балансных уравнений (это уравнение баланса энергии и уравнения баланса для химических элементов), эту систему уравнений необходимо дополнить замыкающими соотношениями. Обычно эти соотношения задаются из анализа

экспериментальных данных, однако в ряде случаев используются некоторые априорные знания о путях превращения элементов (например, часто предполагают, что топливная сера в условиях газификации преимущественно превращается в сероводород, а топливный азот – в молекулярную форму).

Наиболее широко используются эмпирические статистические зависимости, устанавливающие зависимость характеристик процесса газификации (состав и теплотворная способность газа, распределение элементов по молекулярным формам) от управляющих параметров, например, расходов топлива и окислителя. Некоторые из предложенных эмпирико-балансных методик расчета состава генераторного газа приводятся в соответствующих справочниках [600]. Подобные методы позволяют быстро оценить состав газа для приближенных расчетов [601, 602], и даже проводить оптимизацию работы газогенератора [603].

Некоторые методики, аналогичные таковым для процессов сжигания, позволяют оценить крайние случаи протекания процесса газификации, например, при предельном переходе органической массы топлива в горючие формы [604] или при минимальных потерях теплоты сгорания топлива [605] (т.е. решается задача линейного программирования (1.10) или (1.11)). Подобные оценки могут быть интересны с точки зрения определения физических границ эффективности процесса газификации (при отсутствии термодинамических и кинетических данных).

Недостатки эмпирико-балансных методик расчета процессов газификации очевидны: это ограниченная возможность экстраполяции и необходимость наработки экспериментального материала для получения нужных зависимостей. Однако эмпирико-балансные методики расчета часто используют в комбинированных математических моделях, например, для оценки состава летучих или для оценки отношения CO/CO_2 в первичных продуктах реакции углерода топлива с кислородом [480].

Термодинамические модели. Второй закон термодинамики позволяет определить направление физико-химического процесса по значениям термодинамических функций компонентов системы, в которой он протекает. Существующие базы термохимических свойств и численные методы оптимизации позволяют достаточно надежно оценивать параметры состояния конечного равновесия при исследовании процессов переработки топлив.

Промышленные процессы газификации пылеугольного топлива протекают, как правило, при достаточно высоких температурах. Поэтому конечное состояние системы газ-топливо можно, как правило, довольно точно оценить исходя из предположения о достижении в ней конечного равновесия. Во многих исследованиях эффективности угольных ПГУ используются модели конечного равновесия для соответствующих условий ($p, T = \text{const}$;

$p, H = \text{const}$). Для более точных расчетов требуется, как правило, дополнительно знать тепловой баланс реакционной зоны (изменение энтальпии системы за счет теплообмена).

Преимуществами термодинамических моделей является простота и надежность построенных на их основе вычислительных алгоритмов (по крайней мере, при выполнении допущений об идеальности газов и конденсированных веществ). В ряде случаев, однако, для воспроизведения характеристик реального процесса требуются эмпирические или полуэмпирические поправки, корректирующие состав по сравнению с равновесным. Главной целью термодинамического анализа является уточнение оценки предельной эффективности процесса: по сравнению с балансными методиками, равновесный расчет учитывает ограничения, накладываемые законами термодинамики. Равновесное состояние в реальных системах, однако, достигается лишь асимптотически, поэтому более точные оценки можно получить при использовании кинетических моделей.

При невысоких температурах процесса и малых временах пребывания, когда кинетические ограничения становятся, конечное состояние системы «газ-топливо» будет существенно отличаться от конечного термодинамического равновесия. На практике часто наблюдаются устойчивые, но далекие от конечного равновесия состояния, например, при пиролизе и воздушной газификации твердого топлива в плотном или кипящем слое. Тем не менее, можно рассматривать такие состояния как квазиравновесные, соответствующие экстремуму некоторого эффективного термодинамического потенциала, который зависит от дополнительных переменных. То есть, в задачу вводятся параметры отклонения от конечного равновесия, варьируя которые можно получить набор формально равновесных решений. Таким образом, сохраняя вычислительную и физическую простоту постановки задачи, исследователь может учесть влияние внешних и внутренних факторов на достижение конечного равновесия. В зависимости от особенностей задачи, такие поправки могут иметь вид дополнительных ограничений к задаче, или поправочных коэффициентов к химическим потенциалам или константам равновесия.

С одной стороны, такой подход требует осмысленного выбора вводимых дополнительных переменных, которые должны быть связаны с контролируемыми исследователем параметрами, как и выбора выражений, в которые эти переменные входят. Нелинейные выражения могут менять математический характер задачи, делать ее невыпуклой, многоэкстремальной, что делает некорректным применение численных методов, разработанных для решения экстремальных термодинамических задач в классической постановке. С другой стороны, статистический анализ экспериментальных данных позволяет использовать простые эмпирические зависимости, которые, не имея четкого физического обоснования, дают удовлетворительные результаты. Особенно это касается вопросов

смолообразования, где коэффициенты в эмпирических корреляциях могут нести большую долю неопределенности, связанную с особенностями конкретной экспериментальной установки. Использование таких коэффициентов сводит ценность термодинамической модели к ценности эмпирико-балансных моделей.

Пространственно одномерные модели процесса газификации. При оценке габаритов аппарата нужно знать протяженность реакционной зоны газогенератора. Для этого требуются математические модели, позволяющие связать степень превращения топливных частиц от времени их пребывания в реакционной зоне. Такие модели неизбежно должны учитывать кинетику физико-химических превращений топливной частицы (в слое или в потоке газа). Для большинства практически важных случаев уравнения переноса и химических реакций могут быть сформулированы в упрощенной форме (с применением подходящих способов усреднения). При этом возможно использование различных комбинаций субмоделей для отдельных стадий (сушки, пиролиза, гетерогенных реакций топлива с окислителем) при моделировании процесса газификации в целом.

Основной проблемой при кинетическом моделировании процесса в несущем потоке является задание уравнений, описывающих динамику химических превращений. Для упрощения задачи реактор иногда разбивают на ряд областей, для каждой из которых задают характерные законы реагирования. Пространственно одномерные модели не учитывают ряд пространственных и механических эффектов, однако дают достаточно близкие оценки по времени реагирования частиц. За счет простоты формулировки уравнений переноса одномерные модели позволяют, в том числе, исследовать детальные эффекты химической кинетики, используя полные кинетические механизмы газофазных реакций. Современные вычислительные мощности позволяют использовать одномерные модели для описания процессов газификации в составе сложных теплоэнергетических установок [606].

Многомерные модели. Развитие вычислительной техники и численных методов привело к тому, что сегодня стало возможным многомерное моделирование процессов газификации, включая учет термогидродинамических эффектов (computational fluid dynamics, CFD) и физико-химических превращений.

2D- и 3D-моделирование поточных газогенераторов позволяет решить ряд конструктивных или режимных вопросов, например, связанных с выбором расположения питателей [607], сепарации частиц или тепловыми режимами шлаковых пленок [608]. Для этого, однако, требуется подбор не только коэффициентов переноса и химических превращений, но и аппроксимирующих выражений для замыкания уравнений турбулентности и переноса излучения в запыленных потоках.

Многомерные модели применяются также для исследования слоевых процессов, в первую очередь – слоевого сжигания [609]. Эти работы дали базу для моделирования процессов газификации в реакторах шахтного типа. Обычно используется приближение сплошных сред, в которых размеры частиц определяют эффективное сечение каналов при фильтрации. CFD-модели используются для описания процессов в надслоевом пространстве или дожигания газа в горелке [610]. Многомерные расчеты позволяют проанализировать особенности течения в реагирующих пористых средах [611, 612]. В последнее время получают развитие методы дискретных элементов (discrete elements method, DEM), которые позволяют детально исследовать взаимодействие процессов переноса и химических превращений на масштабах отдельных частиц, например, при горении углерода [613] и биомассы [614].

Неоднородность наших знаний о процессах, протекающих при термической конверсии твердого топлива, а также необходимость редукции субмоделей для проведения расчетов в больших объемах приводит к появлению гибридных моделей, в рамках которых разные процессы моделируются разнородными моделями с процедурой согласования по общим переменным. Например, процессы пиролиза и окисления пирогаза в пористых средах очень сложны для описания (в т.ч. из-за влияния активной поверхности на развитие горения), поэтому в работах по моделированию обращенного процесса газификации выход летучих иногда не рассматривается, и вместо этого на границе расчетной области задается постоянный поток продуктов пиролиза и огарка. Основной проблемой при этом становится необходимость их «стыковки» по материальным и тепловым потокам: часто это итерационная процедура с неочевидной сходимостью.

Обычно при описании систем с химическими реакциями приходится значительно упрощать уравнения химической кинетики, поскольку закономерности этих реакций недостаточно изучены, либо напротив, чересчур громоздки. В случае процессов газификации чаще всего прибегают к модификации простых соотношений: например, путем модификации условий равновесия, или ввода феноменологических соотношений, позволяющих в рамках относительно простых моделей описывать более сложные явления (например, рециркуляцию в 1D-моделях).

Выводы по главе 1

1) Рассмотрены некоторые тенденции развития энергетики на твердом органическом топливе, в том числе обращение к новым угольным технологиям и малым энергосистемам с возобновляемыми источниками энергии. Твердое органическое топливо (уголь и биомасса) является одним из основных источников энергии, и его доля в общем потреблении еще долгое

время останется значимой. В связи с этим актуальны исследования, направленные на совершенствование технологических и экологических характеристик процессов переработки топлив.

2) Обсуждаются основные особенности физико-химических процессов, протекающих при термохимической конверсии твердых топлив: фазовые переходы, термическое разложение, гетерогенные реакции, развитие пористой структуры и влияние процессов переноса на наблюдаемую кинетику. Среди перспективных направлений отдельно выделены ступенчатые способы газификации низкосортного топлива, позволяющие получить генераторный газ с низким содержанием смолы, и высокотемпературная (в т.ч. аллотермическая) газификация топлива, при которой можно отказаться от обогащения дутья кислородом при сравнимой эффективности конверсии.

3) Проведен обзор основных типов математических моделей, которые используются для исследований процессов горения и газификации твердых топлив. Эти модели позволяют сформулировать задачи в виде систем алгебраических и дифференциальных уравнений. Высокая размерность и математические особенности этих задач часто приводят к трудностям при численных расчетах, особенно при исследовании процессов со сложными механизмами химических превращений. Одним из способов преодоления указанных трудностей является редукция исходных задач на основе методов, связанных с анализом их математической и физической структуры.

4) Комбинирование математических постановок в рамках одной задачи позволяет строить гибридные модели, в которых отдельные составляющие исследуемого процесса (переменные, области, отдельные стадии) моделируются разными классами математических моделей. В этом случае декомпозиция задачи производится еще на стадии формулировки, при этом, однако, могут возникать проблемы взаимоувязки решений (по граничным значениям искомых функций и их производных). Численное исследование возможно при использовании методов расщепления, решения алгебро-дифференциальных уравнений и т.д.

5) Предложенные ранее математические модели имеют недостатки, связанные с применимостью для задач, связанных с многомерной оптимизацией процессов и установок для переработки твердых топлив. Многообразие и взаимосвязанность физико-химических процессов ограничивает возможности упрощения их моделей, детальные же математические модели практически не применимы для выбора параметров оборудования и режимов. В связи с этим необходима разработка приближенных моделей, учитывающих в достаточной степени специфику исследуемых процессов (гетерогенная кинетика химических реакций, явления тепломассопереноса, фазовые переходы), но позволяющих быстро и надежно оценивать характеристики технологических процессов.

Глава 2 Разработка вычислительных инструментов для исследования эффективности процессов переработки твердых топлив на основе кинетико-термодинамического подхода

Как было сказано выше, для разработки и оптимизации новых энергетических установок с газификацией твердого топлива нужны подходящие математические модели, которые позволили бы предсказывать поведение процессов при проектировании новых энергетических установок. На настоящий момент предложено большое количество подобных моделей, однако большинство из них не может быть использовано в качестве инженерного инструмента из-за своих ограничений и допущений.

Математические модели существенно различаются по уровню детализации в описании химических превращений и процессов переноса. Каждая такая модель включает набор субмоделей для описания отдельных стадий процесса (сушки, пиролиза, гомогенных и гетерогенных реакций, процессов переноса), для которых, как правило, известны основные физико-химические закономерности протекания. Эти закономерности, однако, могут проявляться по-разному в разных условиях, или иметь несколько форм математического описания. Таким образом, на настоящий момент формулировка модели процесса газификации сводится к выбору определенного сочетания этих субмоделей для целей исследования. Этому подходу способствует, в том числе, развитие коммерческих кодов, включающих распространенные наборы стандартных субмоделей и допускающие имплементацию расширенных субмоделей из внешних источников.

Экспериментальные исследования позволяют строить статистические модели, связывающие нужные характеристики процессов с условиями их проведения через таблицы или регрессионные зависимости. Другие способы описания физико-химических процессов основываются на основных положениях механики, термодинамики и кинетики: уравнениях сохранения и движения (в обобщенном смысле, включая уравнения химической и физической кинетики). В зависимости от целей расчета и нужного уровня детализации требуются разные формы этих уравнений. Например, основным отличием процессов газификации от процессов полного сжигания твердого топлива является важная роль промежуточных газообразных горючих продуктов: их образование является целевым процессом. Поэтому возрастает роль реакций, не связанных с окислением: пиролиза, восстановления CO_2 и H_2O .

2.1 Численный метод для задач с частичным равновесием

В настоящем параграфе рассмотрены несколько подходов к численному решению задач, возникающих при разделении системы уравнений химической кинетики на «медленную» и «быструю» подсистемы. Такое разделение обычно проводится путем анализа спектра матрицы Якоби правых частей [543]. В некоторых случаях, однако, можно выделить «быстрые» переменные из физических соображений, либо на основе качественного анализа взаимосвязей в системе, для описания которой используются дифференциальные уравнения. При этом состояние «быстрой» подсистемы находится при решении оптимизационной задачи (максимум энтропии, минимум свободной энергии) [567, 615].

Рассмотрим в общем виде автономную систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{g}(\mathbf{x}), \quad (2.1)$$

Если набор переменных \mathbf{x} можно разделить на «медленную» часть \mathbf{y} и «быструю» часть \mathbf{z} , то исходная система приводится к виду:

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = \mathbf{g}(\mathbf{y}, \mathbf{z}^*), \quad (2.2)$$

$$\mathbf{z}^* = \arg \min_{\mathbf{z}} G(\mathbf{y}, \mathbf{z}), \quad (2.3)$$

$$\mathbf{h}(\mathbf{y}, \mathbf{z}) = 0. \quad (2.4)$$

Здесь G – функция, имеющая физический смысл свободной энергии, \mathbf{h} – вектор ограничений-равенств. Оператор «argmin» назван в работе [568] энтропийным оператором, поскольку ее автор использовал в качестве критерия оптимизации в подзадаче (2.3) энтропию рассматриваемой системы. В более частных случаях условия частичного равновесия определяются свободной энергией, поэтому можно назвать (2.2–2.4) системой с оператором частичного равновесия.

В работах [616, 617] были предложены методы сведения оптимизационной подзадачи к динамической (путем введения дифференциальных уравнения для множителей Лагранжа). В работах [527, 529, 618] рассматриваются методы решения оптимизационной задачи с линейными ограничениями, которые получаются из решения кинетической подзадачи. В настоящей работе сопоставляются разные варианты комбинации кинетической и оптимизационной подзадач, в том числе совместное решение дифференциально-алгебраической системы. Для нескольких (относительно простых) задач получены оценки порядка аппроксимации вычислительных схем, основанных на разделении подсистем.

Модельная система (аддитивный случай). Рассмотрим простую систему с тремя переменными – медленной y и быстрыми z_1 и z_2 . Уравнение для y запишем следующим образом:

$$\frac{dy}{dt} = -\beta_0 y + \beta_1 z_1^* + \beta_2 z_2^*. \quad (2.5)$$

Здесь z_1^* и z_2^* являются решением задачи оптимизации:

$$\min G(z_1, z_2, y), \quad (2.6)$$

$$G(z_1, z_2, y) = a_1 z_1 \ln(z_1) + a_2 z_2 \ln(z_2) + y \ln(y), \quad (2.7)$$

$$y + z_1 + z_2 = 1. \quad (2.8)$$

Считаем, что физический смысл имеют только неотрицательные значения z_1 и z_2 . Легко видеть, что функция G является выпуклой: ее минимум существует и является единственным. При $y > 0$ решение задачи минимизации $G(z_1^*, z_2^*)$ гладко зависит от y . В связи с этим система уравнений (2.5–2.8) является удобным модельным объектом для проведения численных расчетов. Можно сопоставить этой системе реакционный сосуд, в котором реагент Y распадается намного медленнее, чем превращаются друг в друга конкурирующие продукты Z_1 и Z_2 : в этом случае отношение продуктов практически не зависит от кинетики их взаимных превращений и полностью определяется количеством распавшегося продукта.

С помощью метода множителей Лагранжа можно записать условия минимальности G в виде системы алгебраических уравнений

$$a_1 + a_1 \ln(z_1^*) + \lambda = 0, \quad (2.9)$$

$$a_2 + a_2 \ln(z_2^*) + \lambda = 0, \quad (2.10)$$

$$y + z_1^* + z_2^* = 1. \quad (2.8)$$

При $a_1 = a_2$ решение существенно упрощается: $z_1^* = z_2^*$, что вместе с условием баланса (2.8) дает возможность свести задачу к дифференциальному уравнению без дополнительных условий. При $a_1 \neq a_2$ аналитическое решение можно найти, но оно уже не имеет простого вида. Поэтому далее будет рассматриваться именно случай, когда a_1 и a_2 не равны.

Используя неявную конечно-разностную аппроксимацию, запишем уравнение (2.5) в виде:

$$y^k - y^{k-1} - \tau(-\beta_0 y^k + \beta_1 z_1^k + \beta_2 z_2^k) = 0. \quad (2.11)$$

Это уравнение линейно по переменной y , однако входящие в него переменные z_1 и z_2 нелинейно связаны друг с другом. Запишем левые части уравнений (2.8–2.11) в виде:

$$\mathbf{f} = \begin{bmatrix} y^k - y^{k-1} - \tau(-\beta_0 y^k + \beta_1 z_1^k + \beta_2 z_2^k) \\ a_1 + a_1 \ln(z_1^k) + \lambda \\ a_2 + a_2 \ln(z_2^k) + \lambda \\ y^k + z_1^k + z_2^k - 1 \end{bmatrix} = 0. \quad (2.12)$$

Решаем систему уравнений (2.12) методом Ньютона:

$$\mathbf{x}^s = \mathbf{x}^{s-1} - C \left[\mathbf{J}(\mathbf{x}^{s-1}) \right]^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{x}^{s-1}). \quad (2.13)$$

Здесь \mathbf{x} – набор переменных (y, z_1, z_2, λ), \mathbf{J} – матрица Якоби, а параметр C – коэффициент, который не дает переменным y, z_1 и z_2 уйти в отрицательную область.

Пример численного расчета представлен на Рисунке 2.1 ($y(0) = 1, \beta_0 = 1, \beta_1 = 10^{-2}, \beta_2 = 0,1, a_1 = 1; a_2 = 2; \tau = 5 \times 10^{-3}$). Значение y экспоненциально уменьшается во времени, а переменные z_1 и z_2 перераспределяются в соответствии с оптимумом G . Этот оптимум, однако, локален для каждого момента времени: минимальное значение $G(t)$ за весь период времени достигается в момент времени около $t = 1,43$, после чего $G(t)$ медленно растет и выходит на стационарное значение. Это связано, по-видимому, с нарушением условий детального баланса (параметры k и a обычно связаны между собой и не могут выбираться произвольно, как в представленном случае [619]).

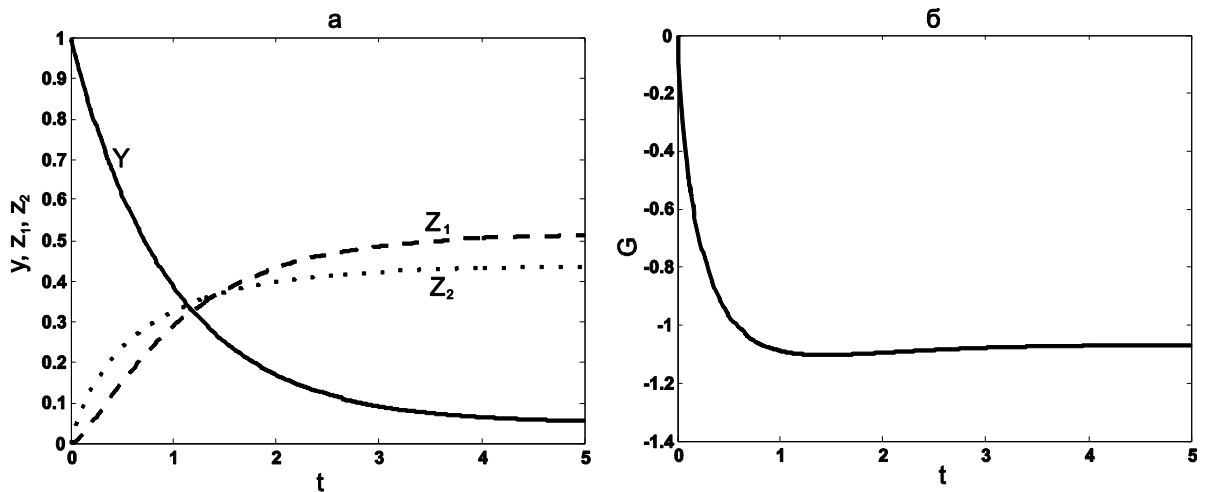


Рисунок 2.1 – Численное решение задачи (2.5–2.8): динамика изменения состава (а) и значение экстремума G (б)

Совместное решение разностных уравнений динамики и условий экстремума относительно просто в конкретном случае, однако для более сложных систем может оказаться неудобным. Во-первых, размерность задачи при этом не меняется, а во-вторых, уравнения в подсистемах существенно отличаются: для решения динамической («медленной») подзадачи лучше использовать методы решения дифференциальных уравнений (например, методы

Рунге-Кутта), в то время как уравнения для решения экстремальной («быстрой») подзадачи эффективнее применять методы нелинейного программирования (градиентные методы, методы внутренних точек и т.д.). Разные методы, как правило, реализуются разными решателями, однако можно организовать обмен данными между ними для того, чтобы упростить численное решение. Таким образом, нас интересует вопрос: допустима ли декомпозиция задачи (2.5–2.8) на параллельно или последовательно решаемые задачи разных классов, и какова погрешность такой декомпозиции? Как будет показано ниже, ответ на этот вопрос положителен.

Как указывалось выше, часто алгебраическая подсистема аппроксимирует поведение «быстрых» переменных, время релаксации которых намного меньше по сравнению с релаксацией «медленных» переменных, которые остаются в динамической подсистеме. То есть, можно рассматривать обе подсистемы как законы динамики на разных временных масштабах: в этом случае можно считать, что систему (2.5–2.8) можно аппроксимировать расщеплением по «медленным» и «быстрым» процессам. При этом, естественно, помимо погрешности, связанной с разностным представлением производных, возникает погрешность, связанная с декомпозицией. Рассмотрим два варианта расщепления задачи (2.8–2.11).

1) Двухшаговая схема

Сначала решается динамическая задача при фиксированных значениях «быстрых» переменных:

$$y^k - y^{k-1} - \tau g(y^k, z_1^{k-1}, z_2^{k-1}) = 0. \quad (2.14)$$

После того, как известно значение y^k , решаем оптимизационную задачу:

$$z_1^k, z_2^k = \arg \min_{z_1, z_2} G(z_1, z_2, y^k), \quad (2.15)$$

которую с учетом ограничения можно записать:

$$z_1^k, z_2^k = \arg \min \left[G(z_1, z_2, y^k) + \lambda (y^k + z_1 + z_2 - 1) \right]. \quad (2.15a)$$

Значение y^k входит в условие (2.15) как постоянная величина. Тогда на первом шаге схемы решается одномерная задача (для y), на втором шаге – трехмерная (для z_1, z_2 и λ). На модельной задаче различия в скорости вычислений малозаметны, однако с ростом размерности, возможно, будет наблюдаться выигрыш в использовании схем с расщеплением.

Отметим, что очередность шагов в данном случае несущественна: решение подсистем происходит последовательно. Подобный метод предложен в работе [615].

2) Трехшаговая схема

Первый шаг остается тем же, однако полученное на нем значение переменной y является не конечным, а промежуточным:

$$y^{k-1/2} - y^{k-1} - hg(y^{k-1/2}, z_1^{k-1}, z_2^{k-1}) = 0. \quad (2.16)$$

Это промежуточное значение используется при решении оптимизационной задачи:

$$z_1^k, z_2^k = \arg \min \left[G(z_1, z_2, y^{k-1/2}) + \lambda (y^{k-1/2} + z_1 + z_2 - 1) \right]. \quad (2.17)$$

Наконец, значения z_1 и z_2 используются для корректировки y :

$$y^k - y^{k-1} - hg(y^k, z_1^k, z_2^k) = 0. \quad (2.18)$$

При использовании трехшаговой схемы, с одной стороны, значение y уточняется за счет корректировки переменных z ; с другой стороны, при этом не гарантируется выполнение равенства (2.8).

Схему (2.12–2.13) будем называть, по аналогии, одношаговой.

Сравнение точности по величине y схем показано на Рисунке 2.2, из которого видно, что все три схемы (совместное решение и две схемы с расщеплением) имеют первый порядок аппроксимации. Пороговое значение погрешности $\varepsilon = \sum_{j=1}^4 |f_j|$ для решения задачи оптимизации составляет во всех случаях 10^{-3} . Расщепление практически не влияет на поведение погрешности в определении величины y .

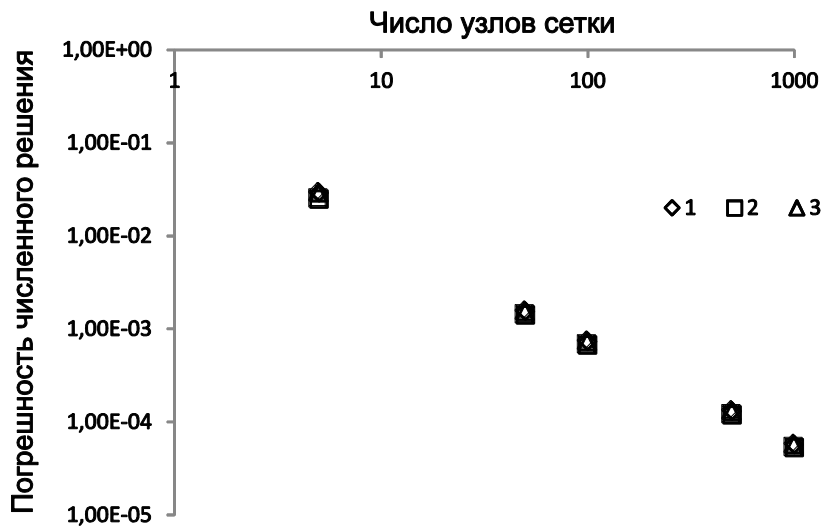


Рисунок 2.2 – Зависимость погрешности численного решения от числа шагов интегрирования:

(1) одношаговая схема; (2) двухшаговая схема; (3) трехшаговая схема

Выбор схемы, однако, оказывает влияние на погрешность выполнения условия (2.8). На Рисунке 2.3 показано, как ведет себя эта погрешность по времени (шаг по времени $\tau = 10^{-2}$). Двухшаговая схема дает примерно ту же погрешность, что и схема с совместным решением. Трехшаговая схема, как и предполагалось, дает намного большую погрешность, при этом максимальное отклонение от выполнения (2.8) наблюдается в области наибольшей скорости

изменения y . При уменьшении шага интегрирования погрешность уменьшается: чем меньше изменение y на шаге (2.16), тем меньше отклонения от выполнения равенства (2.8). Таким образом, использование трехшаговой схемы для численного решения модельной системы уравнений не дает существенного выигрыша в точности определения y при намного большем нарушении ограничения-равенства (отметим, что эта погрешность все же намного меньше пороговой). Исходя из проведенных расчетов, можно предложить двухшаговую схему как основную.

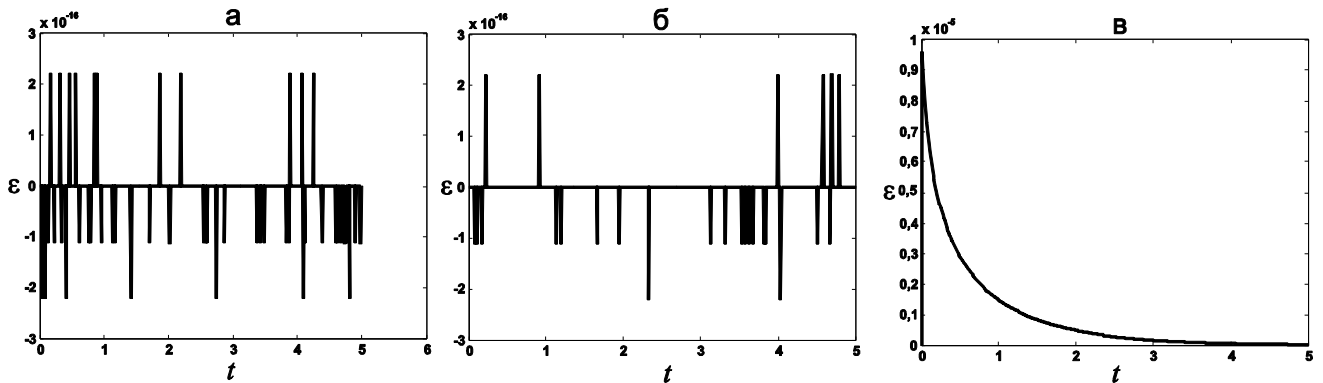


Рисунок 2.3 – Погрешность выполнения условия баланса (2.8) для разных численных схем: (а) одношаговая схема; (б) двухшаговая схема; (в) трехшаговая схема

Большую часть компьютерного времени в схемах с расщеплением занимает решение задачи оптимизации, поэтому разница в быстродействии между ними почти не заметна. При увеличении размерности динамической задачи разница во времени счета, скорее всего, будет возрастать.

Горение метана (мультипликативный случай). Рассмотрим немного более сложную систему: изотермическое окисление метана в воздухе. Эмпирическое уравнение для скорости реакции можно записать следующим образом [620]:

$$\frac{dn_{CH_4}}{dt} = -\frac{k_0}{V} \exp\left(\frac{-E_a}{R_g T}\right) n_{CH_4}^{m_1} n_{O_2}^{m_2}. \quad (2.19)$$

Значения коэффициентов приведены в Таблице 2.1 (взяты из работы [620]). Продуктами реакции являются углекислый газ и водяной пар. Условиями материального баланса для закрытой системы являются законы сохранения элементов:

$$n_{CH_4} + n_{CO_2} + n_{CO} = n_C, \quad (2.20)$$

$$4n_{CH_4} + 2n_{H_2} + 2n_{H_2O} = n_H, \quad (2.21)$$

$$2n_{O_2} + 2n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} = n_O. \quad (2.22)$$

Считаем, что азот не участвует в химических реакциях. Уравнения (2.20–2.22) баланса линейны, поэтому их можно записать в матричном виде (1.6). Вместо кинетических уравнений для продуктов реакции и возможных промежуточных компонентов запишем сразу условия частичного равновесия (1.12) для свободной энергии смеси идеальных газов:

$$\min G(\mathbf{n}) = \sum_{j=2}^{N_s} \mu_j(\mathbf{n}) n_j, \quad (2.23)$$

$$\mu_j(\mathbf{n}) = \mu_j^0 + R_g T \ln \left(\frac{n_j}{\sigma} \right), \forall j = 1 \dots N_s. \quad (2.24)$$

Здесь G это свободная энергия Гиббса, μ – это химический потенциал компонента, σ – сумма количеств всех компонентов. Физический смысл имеет решение, в котором количества всех компонентов неотрицательны. Можно видеть, что, как и в предыдущем примере, на границе допустимой области функция G имеет логарифмическую особенность, т.е. экстремум всегда находится внутри области (хотя и может находиться очень близко к границе) [619]. Количество метана входит в задачу минимизации G как параметр.

Таблица 2.1 – Значения коэффициентов, входящих в (2.19)

Коэффициент	Размерность	Значение
k_0	$\text{м}^3 \text{ моль}^{-(m_1+m_2+1)} \text{с}^{-1}$	$8,83 \times 10^6$
E_a	Дж моль^{-1}	121×10^3
R_g	$\text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$	8,314
m_1	-	1
m_2	-	0,69

Отметим, что кинетическое уравнение (2.19) пригодно только для описания полного сгорания метана. Согласно ему, при нехватке кислорода метан не может реагировать с водяным паром и диоксидом углерода, как это происходит, например, в процессах реформинга.

Одношаговая схема запишется следующим образом:

$$n_{CH_4}^k - n_{CH_4}^{k-1} + \tau K \left(n_{CH_4}^k \right)^{m_1} \left(n_{O_2}^k \right)^{m_2} = 0, \quad (2.25)$$

$$\mu_j(\mathbf{n}^k) + \sum_i^{N_e} \lambda_i^k a_{ij} = 0, \forall j = 2 \dots N_s, \quad (2.26)$$

$$\sum_j^{N_s} a_{ij} n_j^k - b_i = 0, \forall i = 1 \dots N_e. \quad (2.27)$$

Двухшаговая схема состоит из следующей последовательности:

- 1) Решение кинетической подзадачи

$$n_{CH_4}^k - n_{CH_4}^{k-1} + \tau K (n_{CH_4}^k)^{m_1} (n_{O_2}^{k-1/2})^{m_2} = 0, \quad (2.28)$$

$$n_{O_2}^{k-1/2} - n_{O_2}^{k-1} + 2\tau K (n_{CH_4}^k)^{m_1} (n_{O_2}^{k-1/2})^{m_2} = 0. \quad (2.29)$$

Решение производится методом Ньютона. Полученное на первом шаге количество кислорода $n_{O_2}^{k-1/2}$ является вспомогательным для решения кинетической задачи: на втором шаге количество кислорода приводится к квазиравновесному $n_{O_2}^k$ (для минимизации G).

Можно предложить другой вариант для первого шага. Предполагая, что концентрация кислорода меняется достаточно медленно, можно упростить задачу и решать уравнение:

$$n_{CH_4}^k - n_{CH_4}^{k-1} + \tau K (n_{CH_4}^k)^{m_1} (n_{O_2}^{k-1})^{m_2} = 0. \quad (2.30)$$

2) Решение оптимизационной подзадачи

$$\mu_j(\mathbf{n}^k) + \sum_i^{N_e} \lambda_i^k a_{ij} = 0, \forall j = 2 \dots N_s, \quad (2.31)$$

$$\sum_{j=1}^{N_s} a_{ij} n_j^k - b_i - a_{j1} n_{CH_4}^k = 0, \forall j = 2 \dots N_s, \forall i = 1 \dots N_e. \quad (2.32)$$

В трехшаговой схеме количество метана дополнительно корректируется путем решения кинетического уравнения при фиксированной концентрации кислорода (найденную при решении оптимизационной задачи):

$$n_{CH_4}^k - n_{CH_4}^{k-1} + \tau K (n_{CH_4}^k)^{m_1} (n_{O_2}^k)^{m_2} = 0. \quad (2.33)$$

На Рисунке 2.4 показано численное решение, полученное с помощью одношаговой схемы ($\tau = 10^{-3}$). Свободная энергия системы монотонно убывает, как того требуют законы термодинамики (в данном случае условия детального баланса, как и в предыдущем примере, не выполнены, однако глобальное равновесие находится довольно близко к границе области, где $n_{CH_4} \approx 0$).

Точность расчета количества метана показана на Рисунке 2.5а. Интересно, что для варианта №2 (с решением нелинейного кинетического уравнения для обоих реагентов) точность аппроксимации оказывается наихудшей, причем при уменьшении шага точность не улучшается. Видимо, введение вспомогательной переменной (количество кислорода) за счет нелинейности усиливает погрешность, связанную с расщеплением задачи. Остальные три варианта дают близкие результаты с порядком аппроксимации, близким к единице. Погрешность выполнения условий (2.20–2.22) показана на Рисунке 2.5б. Вариант №4 (трехшаговая схема) дает наименьшую точность, что согласуется с результатами, полученными в предыдущем примере. Время расчета для всех рассмотренных схем оказалось

близким. Оптимальной схемой можно назвать схему №3, которая дает наименьшую погрешность определения переменных и сохраняет выполнение ограничения-равенства.

Можно предложить и другие варианты построения численных схем для решения уравнений, включающих дифференциальные уравнения с энтропийным оператором. Например, кинетическую и оптимизационную подсистемы можно решать итеративно, подставляя результаты решения одной подсистемы в другую до тех пор, пока решение в каждой подсистеме не будет изменяться менее заданной величины. Для рассмотренных примеров итерации мало влияют на точность решения, а сходимость оказывается быстрой, поэтому они не рассматриваются в работе.

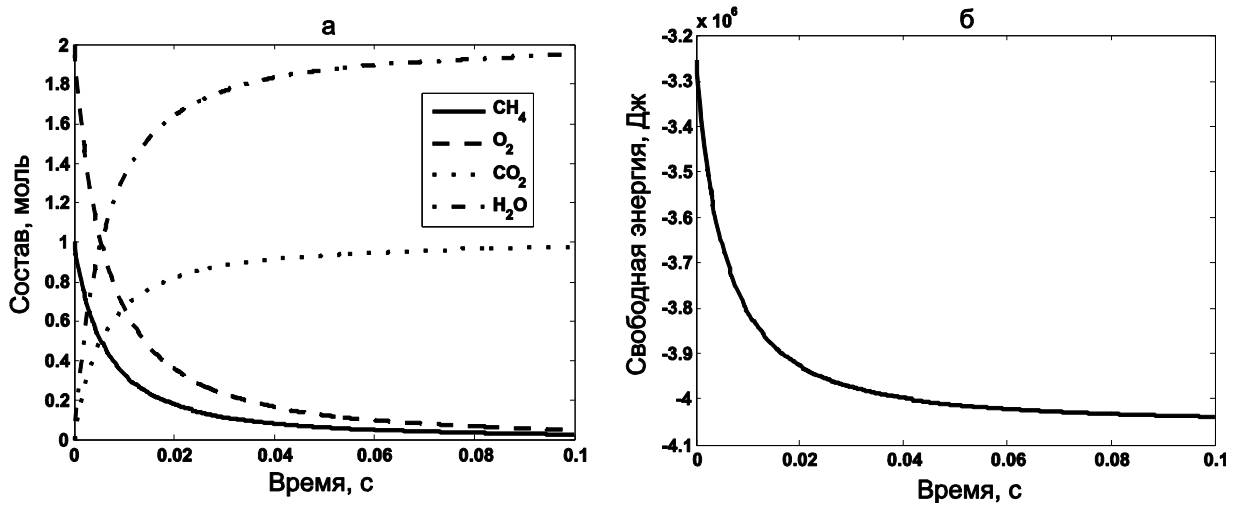


Рисунок 2.4 – Зависимость состава и свободной энергии смеси от времени

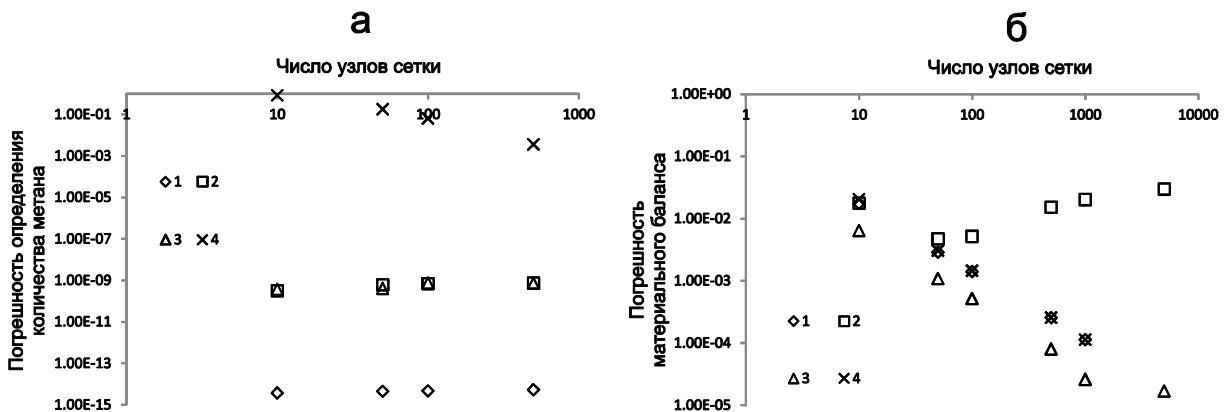


Рисунок 2.5 – Зависимость погрешностей численного решения системы (2.19–2.24) от числа узлов сетки

Метод Ньютона для решения систем нелинейных уравнений может быть менее эффективен при переходе к системам большой размерности: в этом случае оптимизационную подзадачу лучше решать другими методами, в первую очередь, с применением разработанных для химической термодинамики методов, таких как RAND и его модификации [503], методы

внутренних точек [621] и др. С помощью расщепления можно будет оптимизировать численное решение уравнений типа (2.2–2.4), поручая решение подсистем разным решателям. Ниже подобные способы используются при численном исследовании задач, связанных с горением и переработкой твердых топлив.

Рассмотренные простейшие примеры имеют небольшую размерность и небольшое число связей между подсистемами. Кроме того, в этих примерах выполняются сильно упрощающие решение условия о единственности экстремума и непрерывной зависимости его положения от параметров задачи (отметим, что для реагирующих систем эти условия, как правило, справедливы [622, 623]). Ниже будут рассмотрены методы решения уравнений, описывающих открытые системы, точнее, стационарные химические реакторы и системы с теплопередачей и диффузией.

2.2 Общее описание модели

В этом параграфе дается описание предлагаемого подхода к моделированию процессов переработки твердых топлив. Для его сравнения с существующими моделями, схемы, отражающие обобщенные последовательности вычислительных операций. Физическая область, для которой записываются эти уравнения, представляет собой реакционную зону газогенератора. В случае плотного слоя – это область, заключенная между точкой подачей дутья (фурменный пояс или верхняя граница слоя в обращенном процессе, колосниковая решетка в прямом процессе) и место выхода газа из слоя (колосниковая решетка для обращенного процесса, верхняя граница слоя для прямого процесса). В случае поточного газогенератора это область между смешением пылеугольного топлива с дутьем и выходом газа из реактора в теплообменную часть. В представленной постановке модель не описывает дальнейшие превращения газа и зольного остатка (охлаждение, очистка).

Описание процесса газификации с помощью равновесной термодинамической модели может быть представлено в виде следующей простой блок-схемы (Рисунок 2.6). В данном случае модель равновесия в системе «топливо-газ» действует как некоторый оператор, описывающий превращение исходных компонентов в продукты.

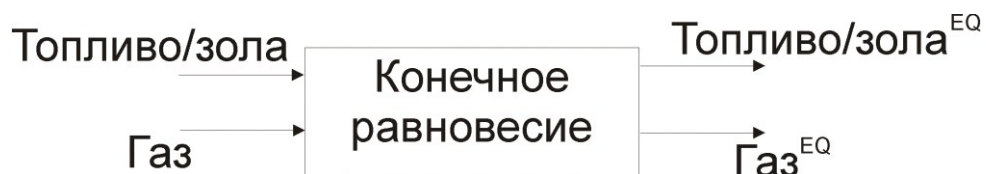


Рисунок 2.6 – Простая равновесная модель

Аналогичным образом может быть представлена модифицированная модель равновесия (Рисунок 2.7): формально она не отличается от модели простого равновесия, однако в вычислениях используется дополнительная информация о процессе (кинетическая, эмпирическая и т.д.), которая позволяет найти состояние системы, отличное от конечного равновесия.

Другим вариантом может быть некоторая комбинация подходов конечного и модифицированного равновесия, когда часть топлива (или же все топливо на одной из стадий) реагирует по одной схеме, другая же часть (или другая стадия) имеет другие условия равновесия [575] (Рисунок 2.8). Такую модель можно назвать «смешанным» равновесием: похожая схема реализуется при моделировании химико-технологических установок.

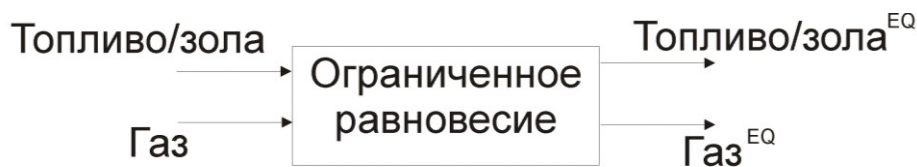


Рисунок 2.7 – Модель модифицированного равновесия

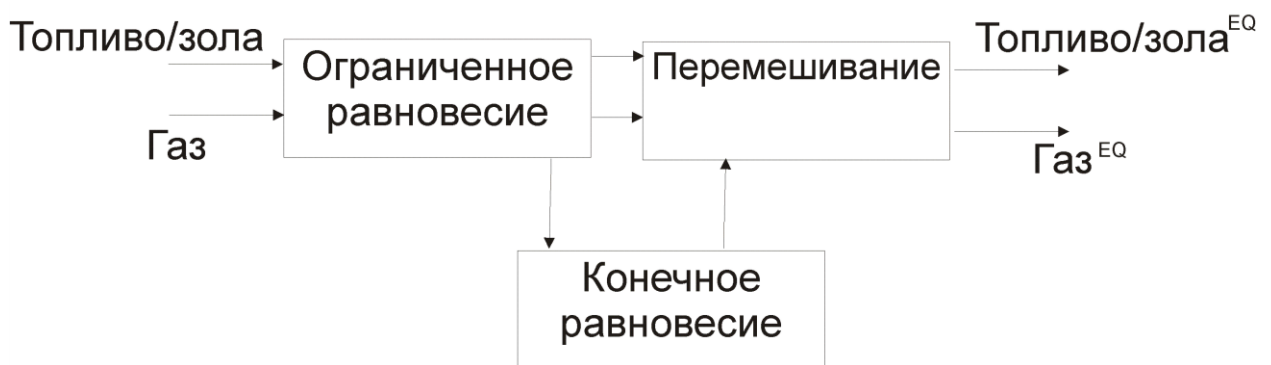


Рисунок 2.8 – Модель «смешанного» равновесия

При переходе к кинетической модели необходимо расширить набор субмоделей. Для этого введем базовые процессы термической переработки: сушка, пиролиз, гетерогенные реакции топлива с газообразными окислителями (Рисунок 2.9). Эта модель может быть применена как для реактора в целом (чаще всего модельным объектом является кипящий слой, где за счет интенсивного перемешивания достаточно хорошо выравниваются концентрации и температуры), так и для отдельных частей реактора (т.е. для разных зон, и, в пределе, для элементарного объема). Для учета энергетического баланса необходимо помимо схемы материальных потоков учесть тепловые потоки (Рисунок 2.10).

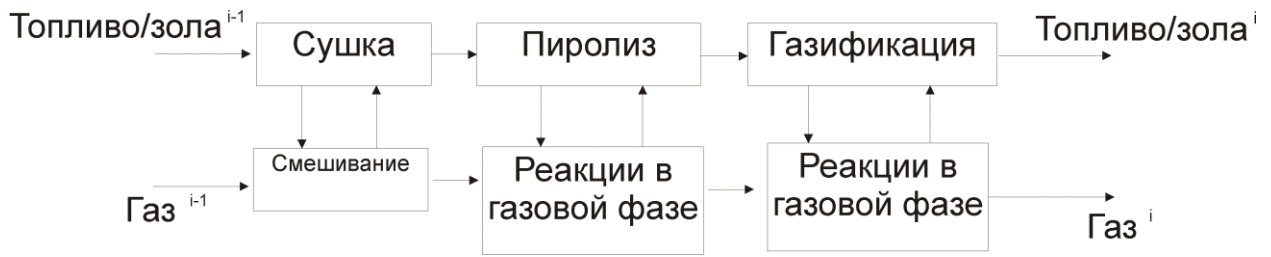


Рисунок 2.9 – Модель конверсии топлива в общем виде

В общем случае мы имеем уравнения локального баланса теплоты и массы с внутренними источниками. В некоторых случаях важно также учесть баланс импульса для исследования гидродинамических эффектов (при этом необходимо записывать также уравнения для всех значимых пространственных измерений). Уравнения химической кинетики должны быть записаны для всех видов частиц, участвующих в химических реакциях, поэтому число этих уравнений может быть очень велико. Многомасштабность протекающих процессов часто приводит к появлению явления вычислительной жесткости (сложности выбора шага вычислений из-за существования процессов с существенно разными скоростями), которое требует дополнительных вычислительных затрат. Трудности возникают также при выборе уравнений для моментов турбулентности и взаимодействия частиц. Дополнительные проблемы создает учет минеральной части: это и термодинамические условия фазовых переходов, и динамика деформации и течения шлаковой массы (на Рисунках не указаны).

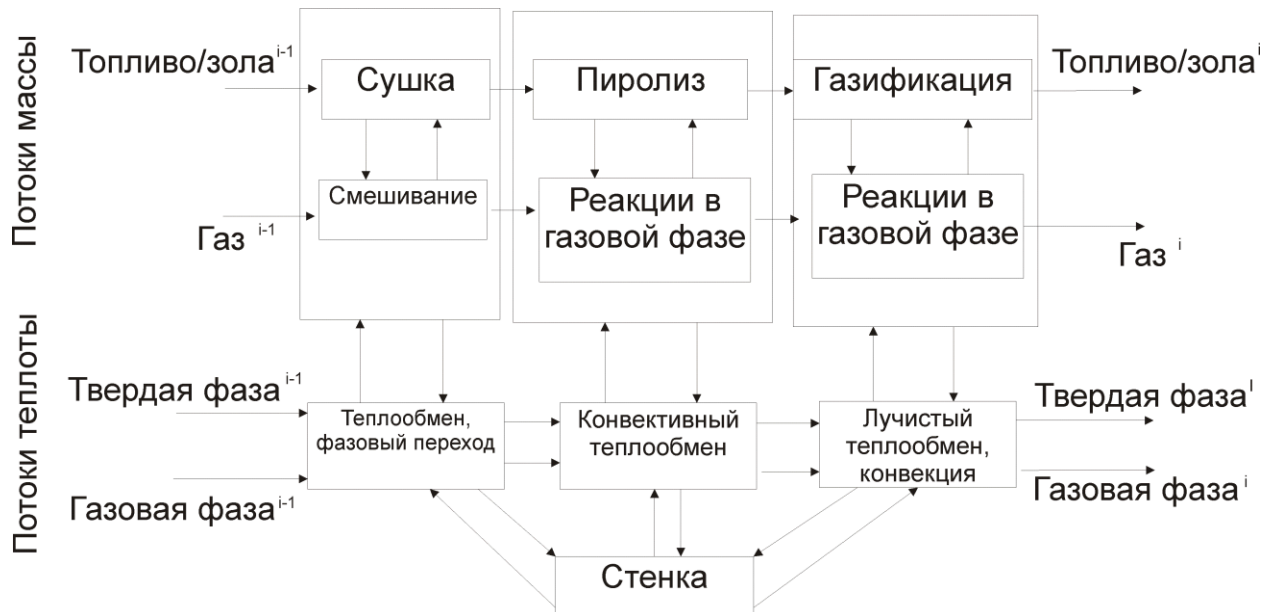


Рисунок 2.10 – Кинетическая модель конверсии топлива с учетом теплового баланса

Объектом моделирования является процесс газификации твердого топлива, и для целей исследования необходимо воспроизвести такие характеристики процесса, как качество газа,

профиль температуры в реакционной зоне и степень конверсии топлива. В связи с этим модели конечного равновесия (в традиционной постановке для реактора идеального перемешивания) не удовлетворяют требованиям. Многомерные модели слишком затратны с точки зрения объемов вычислений. Поэтому процесс газификации будет рассматриваться в одномерном приближении. Далее, необходимо задать описание отдельных стадий. В настоящей работе предлагается следующий набор субмоделей для описания процесса газификации:

- 1) Блок сушки представлен уравнением для массопереноса между частицами топлива и газовой фазой с эффективным коэффициентом массообмена.
- 2) Блок пиролиза включает одностадийное кинетическое уравнения для пиролиза
- 3) Блок газификации включает три кинетических уравнения для реакций коксозольного остатка с O_2 , CO_2 и H_2O .
- 4) Блок химических реакций в газовой фазе – это равновесная термодинамическая модель. Термодинамическое равновесие достигается в газовой фазе, однако межфазные превращения контролируются кинетически. Степень превращения топлива выступает в данном случае параметром близости системы к конечному равновесию.

Этот подход не накладывает значительных ограничений на возможность учета неравновесных продуктов, таких как смола или углеводороды. Однако для такого учета требуются дополнительные параметры, которые позволят описать процессы их образования и разложения.

Появление замкнутых контуров на графе означает, что решение на каждом шаге требует взаимочета химических процессов и процессов переноса. Упрощение вычислений возможно за счет разрыва связей в схеме для расчета химической подзадачи, то есть, расщепление по физическим процессам (Рисунок 2.11). При использовании равновесной модели химических реакций в газовой фазе не имеет значения, в какой форме продукты пиролиза выделяются из топливной частицы. Тогда газофазные реакции учитываются суммарно на той стадии расчета, когда изменение состава топлива уже известно (Рисунок 2.12).

Представление системы преобразований потоков в ячейке в виде такой блок-схемы удобно потому, что его отдельные блоки не обязательно должны быть аналитическими процедурами. Например, возможно использование равновесного (оптимизационного) расчета в качестве оператора узла. Такой подход позволяет сократить вычисления (по сравнению с чисто кинетическими моделями), и в то же время не требует специального выделения равновесного расчета в разностной схеме.

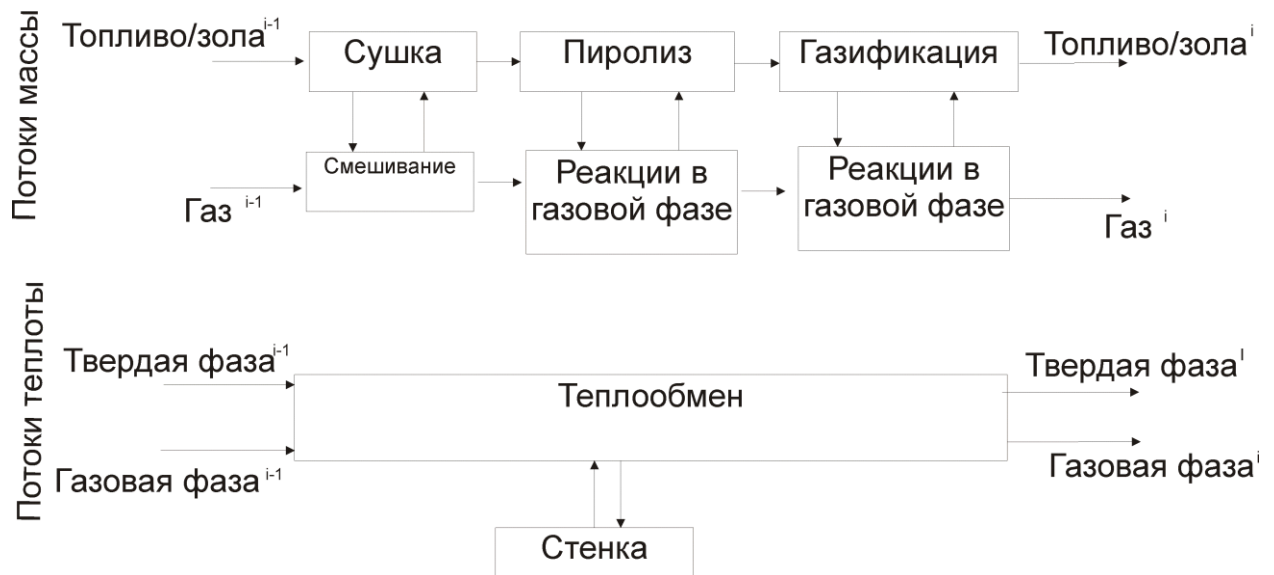


Рисунок 2.11 – Схема с расщеплением химических и теплообменных процессов

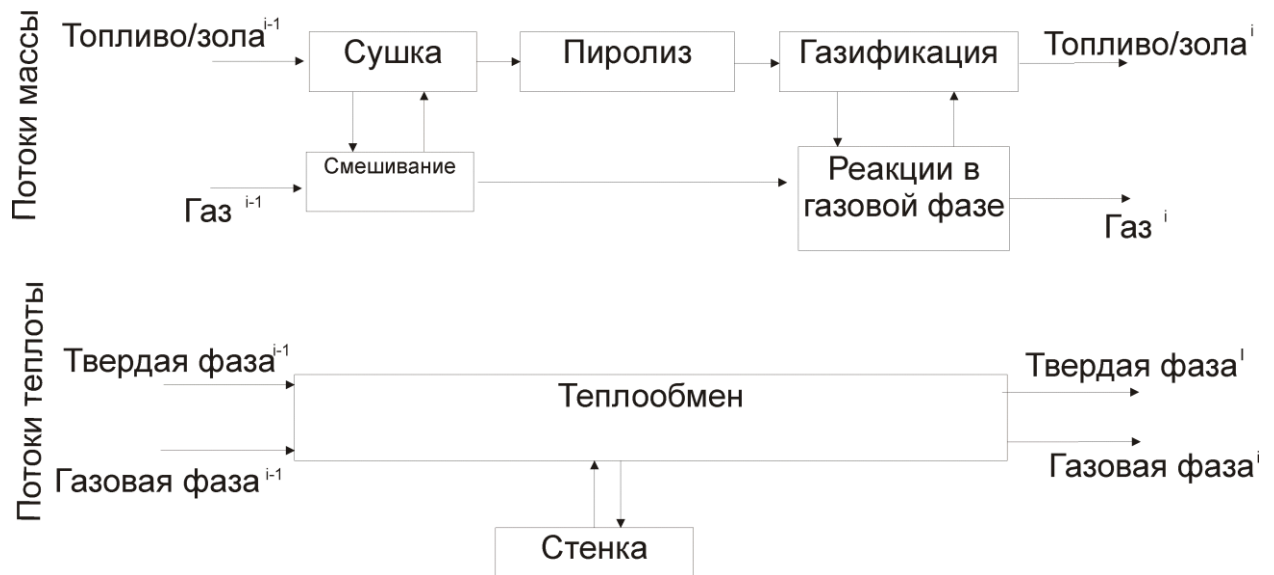


Рисунок 2.12 – Схема с расщеплением кинетических и теплообменных процессов без учета горения летучих

При моделировании процессов в плотном и кипящем слое необходимо учитывать образование смолистых продуктов. Расчеты показывают, что в равновесном состоянии смола в составе продуктов практически отсутствует, поэтому ее количество определяется кинетическими закономерностями. Эти закономерности можно учесть путем использования известных кинетических подходов к описанию пиролиза органической массы твердых топлив (типа CPD, FG-DVC, FLASHCHAIN [624, 625] и т.д.), либо из более простых брутто-кинетических данных. Другим путем может быть использование эмпирической информации о выход смолистых продуктов.

Размеры частиц учитываются в данном случае, в первую очередь, в уравнениях теплопереноса. Размер частицы определяет толщину диффузионного слоя вблизи ее поверхности, а значит, задает предельную скорость гетерогенной реакции. В плотном слое от размера частиц существенно зависит перепад давления в слое. Наконец, при пиролизе и сушке топливных частиц необходимо учитывать минимальное время их прогрева, которое непосредственно связано с их размером. В рамках этого подхода отдельная (в данном случае усредненная) частица рассматривается как отдельный объект, реактор в реакторе. Фиксируя потоки на границах частицы, можно перейти к выделенному описанию ее конверсии с учетом различных факторов, таких как неоднородность реакционной поверхности, стефановский поток и т.д., в рамках соответствующей субмодели.

Особенностью предлагаемой модели является использование равновесного (оптимизационного) блока для расчета состава газовой фазы. Применимость этого подхода может быть ограничена, например, из-за низких температур процессов переработки топлив, или малых времен выгорания топливных частиц. Выделение летучих веществ и их взаимодействие с окислителем и частицей определяет условия зажигания частиц, что критически важно при моделировании нестационарных процессов. При рассмотрении стационарных процессов, однако, равновесная аппроксимация может быть использована с большей степенью надежности. Нас интересуют, в первую очередь, термически устойчивые режимы горения топлива, в которых после зажигания летучие вещества сгорают достаточно полно, чтобы считать состав газовой фазы равновесным. Для высокорекреационного топлива, которое выделяет летучие при относительно низких температурах (например, древесной биомассы), равновесная субмодель может быть использована только при достаточно большом времени пребывания вещества в реакторе: для условий плотного слоя это условие не всегда выполняется, поэтому полученные с таким предположением оценки неизбежно содержат погрешности. С другой стороны, применение достаточно детальных моделей химической кинетики в данном случае приводит к многократному увеличению времени расчетов. Возможны, однако, зональные модификации модели, в которых детальные кинетические модели будут использоваться только на начальной стадии, когда происходит зажигание и интенсивное горение топливных частиц. Другим вариантом может быть использование результатов детального моделирования в виде регрессионных зависимостей.

Предлагаемая модель содержит как кинетический блок, так и термодинамический (равновесный). С математической точки зрения такая гибридная модель горения и газификации твердого топлива формулируется в виде системы алгебро-дифференциальной системы уравнений, в которой дифференциальная часть системы описывает транспорт и химическую кинетику, а алгебраическая часть выражает условия локального равновесия с

учетом теплового баланса. Метод последовательного решения таких задач рассматривался в предыдущем параграфе.

Для численных расчетов физическая схема преобразуется в разностную схему с постоянным шагом по пространству. Реакционная зона разбивается на множество расчетных элементов, в каждом из которых состав и температура считаются однородно распределенными. Между расчетными элементами устанавливаются стационарные потоки теплоты и массы. Внутри элементов протекают химические реакции, степень завершенности которых зависит от времени пребывания (от расходов газа и топлива). Алгоритм решения стационарной задачи распределения температуры в реакторе идеального вытеснения строится на основе расщепления по физическим процессам:

1) «Тепловая подзадача»: решение задачи теплопроводности при постоянных расходах J_i и источниках Q_i . Разностные уравнения теплообмена в узлах сетки записываются в дискретном виде следующим образом [626]:

- для газа:

$$\begin{aligned} c_p^g T_{i-1}^g J_{i-1}^g + a_g (T_{i-1}^g - T_i^g) - a_{gf} (T_i^g - T_i^f) - a_{gw} (T_i^g - T_i^w) \\ + Q_i^g - c_p^g T_i^g J_i^g - a_g (T_i^g - T_{i+1}^g) = 0 \end{aligned} \quad ; \quad (2.34)$$

- для топлива:

$$\begin{aligned} c_p^f T_{i-1}^f J_{i-1}^f + a_f (T_{i-1}^f - T_i^f) + a_{gf} (T_i^g - T_i^f) - a_{fw} (T_i^f - T_i^w) \\ - a_{fw}^{rad} \left[(T_i^f)^4 - (T_i^w)^4 \right] + Q_i^f - c_p^f T_i^f J_i^f - a_f (T_i^f - T_{i+1}^f) = 0 \end{aligned} \quad ; \quad (2.35)$$

- для стенки:

$$\begin{aligned} a_w (T_{i-1}^w - T_i^w) + a_{gw} (T_i^g - T_i^w) + a_{fw} (T_i^f - T_i^w) + a_{fw}^{rad} \left[(T_i^f)^4 - (T_i^w)^4 \right] \\ - a_w (T_i^w - T_{i+1}^w) - a_{env} (T_i^w - T^{env}) - a_{env}^{rad} \left[(T_i^w)^4 - (T^{env})^4 \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.36)$$

Здесь T^g – температура газа, T^f – температура топлива, T^w – температура стенки, коэффициенты a – приведенные значения коэффициентов теплопередачи. Каждый из расчетных элементов включает по 3 значения температуры, поэтому для сетки из N элементов необходимо решить $3N$ уравнений с $3N$ неизвестными. Эти уравнения нелинейны, входящие в них коэффициенты зависят от температуры (полиномы для аппроксимации теплоемкости имеют степень до 4, интенсивность лучистого теплового потока от температуры по закону Стефана-Больцмана, кинетические коэффициенты для химических реакций растут с температурой экспоненциально), поэтому стационарное решение не всегда единственно (процессы горения обычно характеризуются наличием нескольких стационарных состояний, как устойчивых, так и неустойчивых). В настоящей работе проводился поиск устойчивого стационарного решения с максимальной температурой: такое состояние должно существовать

при условиях сохранения массы и энергии. Для численного решения используется метод Ньютона с коррекцией шага. В условиях множественности стационарных состояний, найденное этим методом стационарное решение не обязательно является нужным. Поэтому сначала нужно найти такое приближение, которое с большей вероятностью приведет к устойчивому высокотемпературному решению: расчеты показывают, что достаточно хорошим приближением является однородное распределение температуры со значением порядка адиабатической температуры горения. Найденное таким образом решение, как правило, хорошо соотносится с экспериментальными данными. Таким образом, решение ищется при указанном начальном приближении путем итераций по формуле:

$$\mathbf{T}_{i+1} = \mathbf{T}_i - \alpha_i \mathbf{J} \mathbf{F}_i, \quad (2.37)$$

где \mathbf{T} – распределение температуры по реакционной зоне, \mathbf{J} – матрица частных производных для уравнений теплового баланса (2.34–2.36), \mathbf{F} – вектор-столбец, элементами которого являются невязки баланса тепловых потоков в каждом узле, α – коэффициент, предупреждающий «выбрасывание» решения в нефизическую область. В качестве условия остановки принято выполнение неравенства:

$$\sum_i^{3N} F_i^2 \leq N \varepsilon_T. \quad (2.38)$$

Значение ε_T принято равным 0,1–0,2: расчеты показывают, что средняя локальная погрешность для стационарного решения при этом составляет доли Вт.

2) «Химическая подзадача»: для полученного на первом этапе распределения температур можно рассчитать распределение состава (концентраций компонентов) в реакционной зоне и, с учетом теплоты химических реакций, уточнить распределение источников. Для упрощения каждый расчетный элемент считается реактором идеального вытеснения, для которого можно записать уравнения материального баланса по каждому компоненту в виде:

$$(Jx_j)_{i-1} = (Jx_j)_i - \tau_i \Gamma_j w. \quad (2.39)$$

Здесь τ – характерное время пребывания вещества в расчетном элементе:

$$\tau_i = \frac{\Delta V_i}{\beta \frac{J_{i-1}}{\rho_{i-1}} + (1-\beta) \frac{J_i}{\rho_i}}. \quad (2.40)$$

Как видно из уравнения (2.40), время пребывания зависит от плотности вещества в расчетном элементе, которая, в свою очередь, зависит от времени пребывания (поскольку определяется протекающими химическими реакциями). Для расчетов, особенно на начальном этапе, когда текущее решение далеко от стационарного, удобнее использовать явное выражение (которое соответствует значению параметра β , равному 1). Иногда при численном

решении могут наблюдаться осцилляции, связанные с явным выбором времени пребывания (т.е. вблизи границы тепловой устойчивости одного из расчетных элементов). В этом случае приходится использовать неявное выражение ($\beta = 0$), т.е. многократно решать задачу для одного расчетного элемента до достижения заданной точности.

Число гетерогенных реакций твердого топлива, как правило, невелико. Поэтому решение находится с помощью расчетной схемы, предложенной в предыдущем параграфе. На первом шаге явным методом оценивается изменение степени конверсии топлива за счет гетерогенных реакций (пиролиз, газификация). На втором шаге для газовой смеси решается задача поиска равновесного состава (для соответствующих термобарических условий). Переход от одного расчетного элемента к другому происходит с помощью рекуррентной схемы:

$$\mathbf{n}_i = \arg \min G(\mathbf{n}, T_i), \quad (2.41)$$

$$\mathbf{A}\mathbf{n}_i = \mathbf{A}\mathbf{n}_{i-1}, \quad (2.42)$$

$$n_i^C = n_{i-1}^C - \tau_i \sum_q w_q(\mathbf{n}_{i-1}, T_i). \quad (2.43)$$

Оптимизационная задача решается методом оптимального спуска (одним из вариантов метода внутренних точек [621]). Распределение функции тепловыделения определяется разностью энтальпии потоков на входе и выходе в каждый расчетный элемент (поскольку изменением скорости и давления, как правило, можно пренебречь):

$$Q_i(z) = \frac{-\Delta H_i^r}{\tau_i} = \frac{(\sum h_j n_j^{in} - \sum h_j n_j^{out})}{\tau_i}. \quad (2.44)$$

Здесь ΔH^r – изменение энтальпии компонентов в результате химических реакций, Дж; индекс *in* относится к входящему потоку, *out* – к выходящему. Рассчитанное распределение функции источника Q_i используется при решении тепловой подзадачи (2.34–2.36).

Описанный итерационный процесс, как правило, сходится (каждая его стадия связана с выполнением законов сохранения, которые ограничивают решение). Решения подзадач согласуются между собой через общие переменные (температура для химической подзадачи, составы потоков в тепловой задаче). Проверка результатов вычислений проводится по суммарному балансу химических элементов.

Каждый расчетный элемент является равновесным (с учетом наложенных ограничений): его внутренние параметры удовлетворяют условиям оптимальности (2.41), а взаимодействие с соседними элементами определяется простыми градиентными законами (2.34–2.36). Поэтому полученное численное решение представляет собой последовательность равновесных состояний, которые проходит физико-химическая система за время пребывания в

реакционной зоне. То есть, вместо одного равновесного состояния мы получаем множество равновесных состояний, которые помимо обычно принимаемых параметров состояния (температура, давление, состав) зависят также от кинетических параметров (времени пребывания, кинетических коэффициентов).

Полная схема алгоритма для расчета стационарного состояния приведена на Рисунке 2.13. На каждой итерации расчета уравнения теплового и материального баланса решаются отдельно. Это приводит к необходимости регулировать итерационный процесс. Поскольку ведущую роль в данном случае играет температура процесса, критерием останова является стационарность температурного поля (т.е. близость двух последовательных приближенных решений).

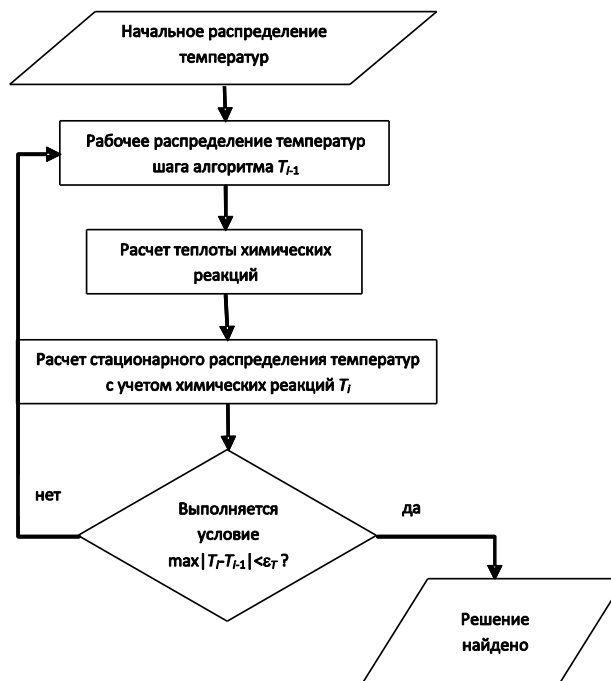


Рисунок 2.13 – Схема алгоритма для расчета процесса газификации

Вид матрицы \mathbf{J} зависит от конкретных зависимостей теплового потока от геометрических, теплофизических и химических свойств системы. Подробное описание модели (т.е. явные выражения для потоков) будет дано в следующем параграфе. Выбор размера шага сетки проводится в несколько этапов: сначала оцениваются характерное сеточное число $Pe_{\Delta} = U\Delta z/a$ и по соотношению между кондуктивным и конвективным переносом и выбирается подходящий шаг Δz ; затем, после нескольких пробных расчетов исследуется зависимость решения от шага сетки при кратном увеличении и уменьшении. Далее, в процессах газификации часто наблюдается ситуация, когда начальная стадия (пиролиз и зажигание) требует для описания уменьшения шага сетки, в то время как стадия

газификации протекает достаточно медленно и допускает значительное увеличение шага сетки.

В настоящей работе используется простейший способ адаптации сетки: начальная область (до 10–20% длины от начала реакционной зоны) рассчитывается с шагом сетки, в два раза меньшим, чем остальная область. Необходимо отметить, что излишнее уменьшение размера сетки, повышая устойчивость вычислений, в данном случае не всегда способствует улучшению конечного решения: одномерная постановка исключает рассмотрение эффектов неоднородности процесса по сечению, поэтому насколько бы мелким ни был шаг сетки, точно воспроизвести поведение процесса с ее помощью не удастся. Процесс газификации крупнозернистого топлива также не может быть адекватно описан путем простого уменьшения шага сетки для аппроксимации усредненных уравнений переноса и реагирования: осреднение в многофазных системах производится по объему с характерным размером, большим характерных неоднородностей, поэтому уменьшение шага сетки до длины порядка среднего размера топливной частицы требует, вообще говоря, перехода к другим моделям переноса и реагирования (например, к DEM-подходам).

Число переменных задачи, помимо шага сетки, определяется списком веществ, которые участвуют в химических реакциях. В зависимости от состава топлива список может меняться: например, при газификации древесной биомассы можно пренебречь соединениями серы; если не рассматривать превращения минеральной части, то все компоненты золы можно считать одним суррогатным веществом с эффективными свойствами. Список основных компонентов газа для расчетов был принят следующим: N_2 , O_2 , Ar , CO_2 , H_2O , CO , H_2 , CH_4 , NH_3 , NO , NO_2 , H_2S , SO_2 . В некоторых расчетах к этому списку добавлялись C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$, сажа и активные частицы (H, O -радикалы). Состав конденсированной фазы включает H_2O , C , огарки промежуточных составов и золу как суррогатное вещество. Таким образом, список химических элементов включает C , H , O , N , S , Ar . Химическая подзадача (2.41–2.43) решается в каждом расчетном объеме для полного состава, то есть имеет размерность порядка 20–30, при этом число ограничений в оптимизационной задаче составляет 5–10 (в зависимости от выбора кинетических ограничений). Число шагов сетки составляет обычно 50–100, поэтому общее число переменных составляет несколько тысяч.

На настоящий момент нет доказательств того, что описанный выше алгоритм является сходящимся для всех случаев. Его сходимость показана лишь путем численного эксперимента (некоторые частные случаи для подобных схем рассмотрены в [634, 635]). Решение каждой подзадачи ограничено условиями материального и теплового баланса, поэтому итерации не приводят к расходящемуся процессу, однако расчеты показывают, что в процессе решения

могут образовываться циклы, которые необходимо прерывать, вводя специальные процедуры сравнения решений, полученных на разных итерациях.

Всюду ниже для численных расчетов используются значения кинетических коэффициентов для гетерогенных химических реакций (пиролиз, газификация), поэтому необходимо отметить их происхождение. Ранее (в параграфе 1.3) более подробно объясняется, что кинетические коэффициенты для гетерогенных реакций неизбежно содержат существенную долю неопределенности, связанную с особенностями реагирующей поверхности и свертыванием многостадийного и многомаршрутного химического превращения в одну усредненную брутто-реакцию. Экстраполяция кинетических зависимостей, полученных в лабораторных условиях, к реагированию в условиях топок и газогенераторов, не всегда оправдана. В связи с этим, кинетические коэффициенты для гетерогенных реакций оказываются не столько физико-химическими свойствами реагирующих материалов, сколько эмпирическими константами, а иногда и оптимизируемыми параметрами модели. В диссертационной работе, как правило, используются результаты кинетического анализа экспериментальных данных по конверсии топлив (как правило, в условиях термического анализа), либо литературные данные, в редких случаях – оценки (о способах определения реакционной способности топлив и ее корреляциях с другими свойствами топлив можно подробнее прочитать в оригинальных исследованиях [629–634]).

2.3 Модель слоевого процесса

Первый из рассматриваемых вариантов модели – это модель слоевого процесса. Газификация крупных кусков топлива имеет ряд макрокинетических особенностей. Например, это неравномерность температуры в топливных частицах, которая может привести, в том числе, к раскалыванию кусков. Это в свою очередь влечет за собой изменение порозности слоя и условий течения газа. По мере выгорания отдельных кусков могут образовываться прогары и застойные зоны. Для описания таких явлений нужны специфические модели, учитывающие механику многофазных систем. Влияние этих явлений в данном параграфе считается незначительным, однако некоторые из указанных проблем обсуждаются более подробно в главе 4.

Физическая схема обращенного процесса газификации изображена на Рисунке 2.14: топливо подается сверху, подвергается пиролизу и газификации, по мере конверсии превращается в золу и просыпается через колосниковую решетку. Дутье обычно продувается за счет разрежения, создаваемого на выходе из слоя: либо через весь слой топлива (схема open-

top, с набором воздуха из надслоевого пространства), либо через отверстия в стенке (фурменный подвод).

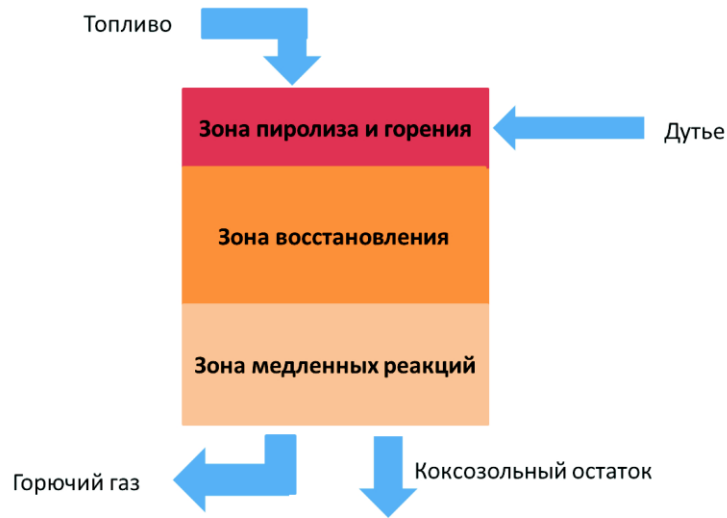


Рисунок 2.14 – Физическая схема обращенного слоевого процесса газификации

Уравнения и коэффициенты. В дальнейших расчетах предполагаем, что газ движется в режиме идеального вытеснения (диффузионное число Пекле велико) и диффузионные потоки в газовой фазе можно не учитывать. Уравнения (2.33–2.36) можно записать в виде простого баланса тепловых потоков. Например, баланс потоков теплоты в газовой фазе может быть записан следующим образом:

$$q_{g,conv}^+ + q_{g,cond}^+ + q_{fg} + q_{g,chem} - q_{gw} - q_{g,conv}^- - q_{g,cond}^- = 0. \quad (2.45)$$

Здесь $q_{g,conv}$ – это теплота, переносимая конвективным движением газа; $q_{g,cond}$ – тепловой поток между соседними расчетными элементами, связанный с теплопроводностью (в случае плотного слоя этот поток обычно очень мал); q_{fg} – усредненный тепловой поток между газовой фазой и топливом; $q_{g,chem}$ – источник теплоты, связанный с химическими превращениями в газовой фазе; q_{gw} – усредненный тепловой поток между газом и стенкой реактора. В уравнении (2.45) верхние индексы «+» и «-» означают соответственно входящий и уходящий для данной вершины тепловые потоки в пределах одной фазы.

Аналогичные балансы для топлива и стенки:

$$q_{f,conv}^+ + q_{f,cond}^+ + q_{f,chem} - q_{fw} - q_{fg} - q_{f,conv}^- - q_{f,cond}^- = 0, \quad (2.46)$$

$$q_{w,cond}^+ + q_{gw} + q_{fw} - q_{w,cond}^- - q_{out} = 0. \quad (2.47)$$

Здесь $q_{f,conv}$ – теплота, переносимая потоком топлива (для плотного слоя – обычно малая величина в большей части реакционной зоны); $q_{f,cond}$ – тепловой поток, переносимый за счет теплопроводности; $q_{f,chem}$ – источник теплоты, связанный с химическими превращениями топлива; q_{fw} – усредненный тепловой поток между топливом и стенкой (может достигать

больших значений в зоне горения); $q_{w,cond}$ – тепловой поток, переносимый через стенку за счет теплопроводности; q_{out} – тепловой поток между стенкой и окружающей средой.

Уравнения для отдельных потоков представлены в Таблице 2.2. Наибольшую сложность представляет определение потока, связанного с физико-химическими превращениями (q_{chem}). Он включает в себя тепловые эффекты сушки, пиролиза и газификации.

Таблица 2.2 – Формулы для тепловых потоков в плотном слое

Тепловой поток	Формула	Коэффициент переноса	Площадь обмена
Газ-стенка	$q_{gw} = \alpha_{gw} S_{gw} (T_g - T_w)$	$\alpha_{gw} = \frac{0.6 \text{Re}_d \lambda_g}{d_f}$ [635]	$S_{gw} = \pi d \Delta L$
Газ-топливо	$q_{fg} = \alpha_{fg} S_{fg} (T_f - T_g)$	$\alpha_{fg} = \frac{0.23 \text{Re}_d^{0.83} \lambda_g}{d_f}$ [636]	$S_{fg} = \bar{S}_f m_f$ $\bar{S}_f = \frac{6(1-\Pi)d_f}{\rho_f}$
Топливо-стенка	$q_{fw} = \alpha_{fw} S_{fw} (T_f - T_w) + \frac{\sigma S_{fw} (T_f^4 - T_w^4)}{\frac{1}{\varepsilon_f} + \frac{1}{\varepsilon_w} - 1}$	$\alpha_{fw} = \frac{0.33 \lambda_f (1-\Pi)}{\pi d_f}$ [637]	$S_{fw} = \pi d \Delta L$
Топливо (cond)	$q_{f,cond} = -\lambda_f S_f \frac{\Delta T_f}{\Delta L}$	$\lambda_f = \lambda_f^0(T) + \frac{16}{3} \varepsilon_f \sigma (0.35 + 0.52 \Pi^{0.85}) d_f T_f^3$ [638]	$S_f = \pi \frac{d^2}{4} (1-\Pi)$
Топливо (conv)	$q_{f,conv} = h_f j_f$	$h_f = f_1(x_f, T_f)$	
Газ (cond)	$q_{g,cond} = -\lambda_g S_g \frac{\Delta T_g}{\Delta L}$	$\lambda_g = \lambda_g^0 \left(1 + 0.5 \frac{\text{Pe}}{\Pi}\right)$ [638] $\lambda_g^0 = C_1^g \sqrt{T_g} + C_2^g$	$S_g = \pi \frac{d^2}{4} \Pi$
Газ (conv)	$q_{g,conv} = h_g j_g$	$h_g = f_2(x_g, T_g)$	
Стенка (cond)	$q_{w,cond} = -\lambda_w S_w \frac{\Delta T_w}{\Delta L}$	$\lambda_w = f_3(T_w)$	$S_w = \frac{\pi}{4} [(d + \Delta d)^2 - d^2]$
Стенка-окр. среда	$q_{out} = \alpha_{out} S_{out} (T_w - T_{env}) + \varepsilon_w \sigma S_{out} (T_w^4 - T_{env}^4)$	$\alpha_{out} = \frac{0.76 \text{Re}_{D,env}^{0.4} \lambda_g^{env}}{d}$ [639]	$S_{out} = \pi d \Delta L$

Для простоты можно принять следующую запись для тепловых потоков, связанных с химическими реакциями:

$$q_{f,chem} = q_{evap} + q_{pyr} + q_{gasif} - q_{vol,conv} \quad (2.48)$$

$$q_{g,chem} = q_{vol,conv} + q_{vol,comb} \quad (2.49)$$

Детальное рассмотрение тепловых эффектов и структуры пограничного слоя вблизи частицы представляет собой отдельную задачу. Для упрощения принимаем теплоту химических превращений равной разности энтальпий входящего и выходящего потоков для

данной вершины. Для того, чтобы найти составы этих потоков, необходимо решить соответствующие макрокинетические уравнения. Эти уравнения будут отличаться для разных способов газификации, ниже они приводятся для плотного слоя и пылегазового потока.

Отметим, что уравнения баланса потоков (2.34–2.36) в пределе малых шагов сетки эквивалентны дифференциальным уравнениям, описывающим стационарный теплообмен в слое топлива:

$$\lambda^f \frac{d^2 T^f}{dz^2} - C_p^f J^f \frac{dT^f}{dz} + \alpha_1 S_1 (T^g - T^f) + Q^f(z) = 0, \quad (2.50)$$

$$\lambda^g \frac{d^2 T^g}{dz^2} - C_p^g J^g \frac{dT^g}{dz} - \alpha_1 S_1 (T^g - T^f) - \alpha_2 S_2 (T^g - T^w) + Q^g(z) = 0. \quad (2.51)$$

Здесь T – температура, К; C_p – теплоемкость, Дж/кг/К, λ – эффективная теплопроводность, Вт/м/К; α – коэффициент теплоотдачи, Вт/м²/К; J – массовый поток, кг/с; S_1 – площадь теплообмена между газом и топливом, м²/м³; S_2 – площадь теплообмена между газом и стенкой, м²/м³; Q – источник теплоты, Вт; z – пространственная координата (высота слоя), м; индексы f , g и w соответствуют топливу, газу и стенке.

При слоевой газификации дутьем, как правило, служит воздух, или смеси на его основе. Поэтому некоторые теплофизические свойства газа (в первую очередь, коэффициент теплопроводности) можно считать близкими к свойствам молекулярного азота, а коэффициенты диффузии окислителей рассчитывать как бинарные. Теплоемкость газовой смеси, естественно, аддитивна по своим компонентам. Термодинамические функции газов рассчитываются по таблицам свойств веществ ИВТАН.

Удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности твердых топлив рассчитывается по рекомендациям из работы [640]. Решение задачи (2.41–2.43) не требует определения других термодинамических функций топлива. Влага топлива считается обычной жидкой водой (без поправок на поверхностные взаимодействия), поэтому свойства влажного топлива считаются аддитивными. Теплоперенос в слое частиц при высоких температурах включает лучистый перенос: величина теплового потока, связанного с излучением, включается в коэффициент теплопроводности твердой фазы. (см. Таблицу 2.2). Материалом стенки реактора считается сталь, коэффициент теплопроводности для которой стенки взят из справочных данных (марка стали известная только для экспериментов ИСЭМ СО РАН, но для остальных экспериментов принята та же марка). Теплопроводная стенка позволяет осуществить рекуперацию теплоты, т.е. направить часть теплоты, выделяющейся в зоне окисления (например, вблизи фурменного пояса), в область термоподготовки топлива или зоне эндотермических реакций [641]. Впрочем, расчеты показывают, что перераспределение теплоты за счет теплопроводной стенки незначительно из-за ее небольшой толщины

(исключение уравнения теплопроводности для стенки при обычных режимах конверсии топлива почти не влияет на основные характеристики процесса). Коэффициенты в уравнениях переноса теплоты в плотном слое приняты по рекомендациям работ [635, 640].

Для распределения температуры устанавливаются соответствующие граничные условия. На входе в реакционную зону для топлива и газа требуется выполнение условий Данквертса [641] (т.е. на входной границе слоя реагенты не смешаны и потому не взаимодействуют), а для стенки – граничные условия второго рода:

$$C_p^g J_0^g (T_0^g - T^g(0)) - \lambda^g \left. \frac{dT^g}{dz} \right|_{z=0} = 0, \quad (2.52)$$

$$C_p^f J_0^f (T_0^f - T^f(0)) - \lambda^f \left. \frac{dT^f}{dz} \right|_{z=0} = 0, \quad (2.53)$$

$$\left. \frac{dT^w}{dz} \right|_{z=0} = 0. \quad (2.54)$$

На выходе из слоя устанавливаются граничные условия второго рода для всех температур:

$$\left. \frac{dT^g}{dz} \right|_{z=L} = 0; \quad \left. \frac{dT^f}{dz} \right|_{z=L} = 0; \quad \left. \frac{dT^w}{dz} \right|_{z=L} = 0. \quad (2.55)$$

Для численного решения необходимо знать также распределение химических источников теплоты $Q(z)$. Этот этап является, как правило, самым сложным в вычислительном плане, поскольку требует решения задачи химической кинетики в каждом расчетном элементе сетки. В настоящей работе этот этап упрощается благодаря применению упрощенного кинетико-термодинамического подхода: при записи выражения для $Q(z)$ в явном виде учитывается только кинетика гетерофазных реакций (пиролиз, газификация), а реакции в газовой фазе считаются равновесными. Это приближение, безусловно, требует более тщательного обоснования, чем возможность упростить вычисления. Как указывалось в параграфе 1.6, редукция становится возможной за счет существенно разных временных масштабов протекания разных процессов (в данном случае – гетерогенных и газофазных реакций), а намеренное использование брутто-реакций позволяет снизить неопределенность, проистекающую из неизвестных кинетических коэффициентов и механизмов химических реакций твердого топлива. Следующие параграфы будут посвящены верификации этого подхода с использованием экспериментальных данных.

При численном решении реакционная зона представляется в виде одномерного отрезка, который разбивается на ряд расчетных элементов. Размер расчетного объема и состояние соседних элементов позволяет определить время пребывания газа в нем. Тогда для i -го

элемента можно записать функцию источника теплоты, связанного с химическими превращениями, в виде (2.44). Химические превращения, в свою очередь, разбиваются на две стадии. Сперва протекают гетерогенные процессы: сушка (испарение влаги с поверхности частиц), пиролиз (одностадийная брутто-реакция) и реакции углеродистого остатка с O_2 , CO_2 и H_2O (также одностадийные брутто-реакции):

$$\frac{dn_{H_2O}}{dt} = \beta S_1 \left(C_{H_2O}^{eq} - \frac{n_{H_2O}}{V_g} \right), \quad (2.56)$$

$$\frac{dn_V}{dt} = -k_{pyr} n_V, \quad (2.57)$$

$$\frac{dn_C}{dt} = -k_{O_2}^{eff} S_1 \frac{n_{O_2}}{V_g} - k_{CO_2}^{eff} S_1 \frac{n_{CO_2}}{V_g} - k_{H_2O}^{eff} S_1 \frac{n_{H_2O}}{V_g}. \quad (2.58)$$

Здесь V_g – порозный объем, m^3 ; β – эффективный коэффициент массообмена, m/c ; C^{eq} – равновесная концентрация паров воды, mol/m^3 ; n_V – количество летучих веществ в топливе, mol ; n_{O_2} , n_{CO_2} , n_{H_2O} – количество молей соответствующих веществ в порозном объеме, mol ; n_C – количество углерода топлива, mol ; S_1 – площадь реакционной поверхности топлива, m^2 ; k_{pyr} – брутто-константа скорости пиролиза, c^{-1} ; k^{eff} – эффективная константа скорости гетерогенной реакции, m/c (нижний индекс относится к газифицирующему агенту). Эффективная константа скорости гетерогенной реакции k^{eff} является обратной величины от суммы диффузионного и реакционного сопротивлений [577]:

$$k^{eff} = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}}. \quad (2.56)$$

Здесь k_0 – предэкспонент, m/c ; E – энергия активации, $Дж/моль$; R – универсальная газовая постоянная. С достаточно хорошим приближением можно принять медленным изменение поверхности топлива (по сравнению с изменением концентрации реагирующих газов). Таким образом, становится возможным применение простых (линейных) уравнений в процессе решения химической подзадачи. При переходе в следующую ячейку состояние газа и топлива пересчитывается как равновесное с учетом произошедших изменений.

При расчете физико-химических превращений топлива можно считать, что масса топлива в данном объеме практически не меняется за время прохождения газа через этот объем. Действительно, при средней порозности слоя около 0,4 мгновенный коэффициент избытка окислителя (для воздушного дутья) составляет около 0,03. Этот факт позволяет принять неизменной площадь межфазной поверхности в уравнениях кинетики гетерогенных реакций за время контакта отдельной порции окислителя с топливом. При фиксации

температур на каждом шаге решения химической подзадачи получаем систему линейных дифференциальных уравнений для изменения концентраций газовых компонентов (O_2 , CO_2 и H_2O).

Еще раз отметим, что в предложенной модели не учитывается кинетика химических реакций в газовой фазе, либо учитывается в наиболее простом (возможно, даже примитивном) виде: газообразные продукты разложения топлива достигают состояния химического равновесия за время протекания газа через расчетный элемент. Это обстоятельство является следствием принятого приближения, и в некоторых случаях оно может оказаться слишком грубым (например, для разложения смолы: см. параграф 3.2). Гетерогенные реакции (пиролиз и газификация) задают макрокинетические и балансовые ограничения, в рамках которых для газовой фазы каждый раз решается новая задача поиска равновесного состояния в виде (2.41–2.43). Квазиравновесное приближение часто применяется при моделировании процессов, протекающих при высокой температуре, когда скорость химических реакций становится достаточно высокой. Важной особенностью модели является выбор термодинамической функции, экстремум которой определяет состояние равновесия. В настоящей работе это свободная энергия Гиббса G , соответствующая изобарно-изотермическим условиям (перепад давления по слою считается незначительным). Как видно из Рисунка 2.13, задача на определение температуры решается отдельно от задачи определения химического состояния, поэтому на каждой итерации производится поиск равновесного состояния при фиксированной температуре; теплота, связанная с протеканием химических реакций, включается в тепловой баланс на следующей стадии алгоритма.

При автотермической газификации химическое превращение (горение топлива) является единственным источником теплоты (в восстановительной зоне слоя топлива суммарный тепловой эффект становится отрицательным, и химический процесс становится стоком теплоты, т.е. тепловая энергия вновь превращается в химическую). При расчете стационарного состояния этот тепловой поток считается постоянным, что позволяет существенно упростить расчет температурного поля. Для установления решения требуется, как правило, несколько десятков полных итераций.

Верификация модели теплообмена в зернистом слое. Для верификации математической модели без учета химических превращений были проведены эксперименты по прогреву слоя инертных частиц горячим газом на лабораторном стенде ИСЭМ СО РАН. Лабораторный стенд представляет собой реактор шахтного типа, оснащенный необходимой измерительной аппаратурой (расходомерами, термопарами, точками для отбора газов). Вспомогательное оборудование позволяет проводить экспериментальные исследования процессов

термохимической конверсии твердых топлив в широком диапазоне условий [643]. Схема стенда представлена на Рисунке 2.15.

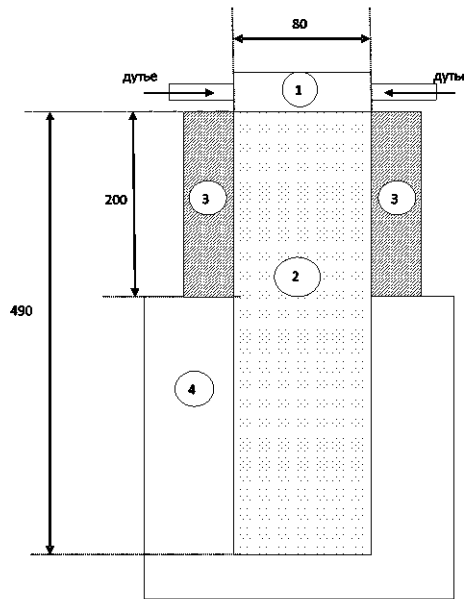


Рисунок 2.15 – Схема реактора лабораторного стенда (размеры в мм): (1) фурменный пояс; (2) слой частиц; (3) теплоизоляция; (4) газоотборный пояс

Максимальная высота слоя (т.е. расстояние между фурменным поясом и колосниковой решеткой) составляет 49 см, внутренний диаметр – 8 см. Стенки реактора выполнены из стали (толщина 4 мм). Нижняя часть реактора на 29 см погружена в так называемый газоотборный пояс, предназначенный для охлаждения газа и гашения пульсаций. Для обеспечения нужного уровня теплотеря верхняя часть реактора может быть обернута слоем теплоизоляции (нижняя часть слоя при этом остается незакрытой).

Для заполнения шахта реактора использовался пористый инертный материал – керамзит, который предварительно прокаливался в течение 4 часов до постоянной массы при температуре 800°C (для удаления влаги и органики). В экспериментах использовалась фракция 4–6 мм, насыпная плотность (изменение проводилось путем взвешивания небольших засыпок) около 460 кг/м³. В экспериментах с теплоизоляцией стенка реактора снаружи покрывалась 10-сантиметровым слоем стекловолна для обеспечения приемлемого уровня теплотеря.

В экспериментах через слой инертного материала пропускали продукты сгорания пропан-бутановой смеси, подавая их из камеры сгорания в фурменный пояс. При разных расходах горючей смеси в камере сгорания и в слое инертных частиц устанавливается разное стационарное распределение температуры. Достижение стационарного режима фиксировалось по показаниям термопар. На Рисунке 2.16 показан ход кривых для опытов без теплоизоляции:

можно видеть три стационарных режима, которые соответствуют разным расходам горючей смеси.

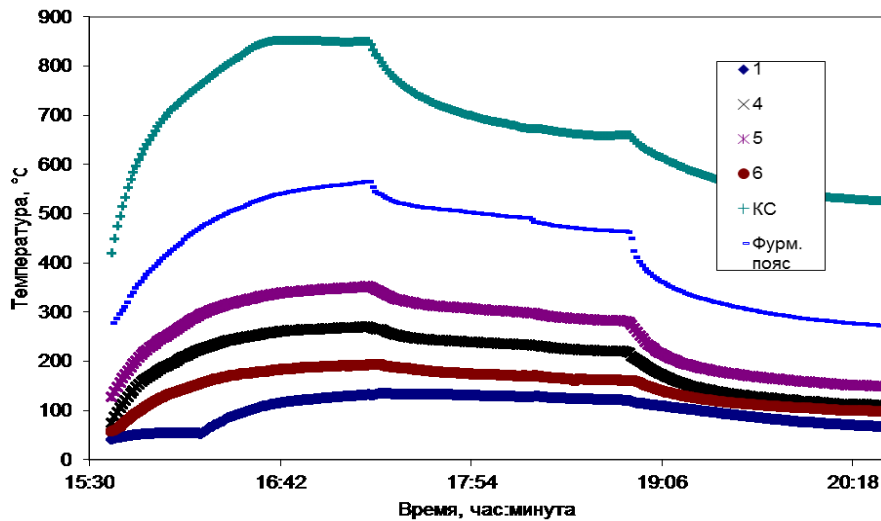


Рисунок 2.16 – Изменение температуры в разных точках по высоте слоя (цифры на легенде – номера термопар)

Характеристики экспериментальных режимов представлены в Таблице 2.3. Температура в камере сгорания устанавливается как температура газа на входной границе в математической модели. Для инертных частиц степени черноты поверхности принята равной 0,9, для стенки – 0,7. Теплофизические свойства керамзита соответствуют теплофизическим свойствам минеральной частиц топлив (рассчитаны по рекомендациям их работы [640]).

Таблица 2.3 – Данные экспериментальных измерений

№ эксперимента		Расход горючего газа, нл/ч	Расход воздуха, нм ³ /ч	Температура в камере сгорания, °С	Температура газа на входе в слой, °С
без теплоизоляции	1	134,1	2,2	850	563
	2	78,4	2	660	462
	3	34,5	0,9	525	272
с теплоизоляцией	4	139,9	1,95	840	785
	5	81,7	1,95	692	632
	6	31,7	0,88	540	443

Сравнение теоретических и измеренных профилей представлено на Рисунке 2.17. Состав газа соответствовал составу продуктов полного сгорания исходной углеводородной смеси в воздухе.

Среднее отклонение между рассчитанными и экспериментально измеренными значениям температуры составляет 3,76% для опытов без теплоизоляции и 4,4% для опытов с

теплоизоляцией (среднее отклонение для всех шести экспериментов составляет 4,1%), т.е. лучшее соответствие наблюдается для экспериментов без использования теплоизоляции. Локальные отклонения для условий с теплоизоляцией выше, чем для условий без теплоизоляции (12,53% против 8,43%). Температура в области газоотборного пояса (погруженная часть слоя, см. Рисунок 2.10) в большинстве случаев воспроизводится моделью хуже, чем начальный участок: газ в поясе экранирует стенку реактора, снижая теплопотери.

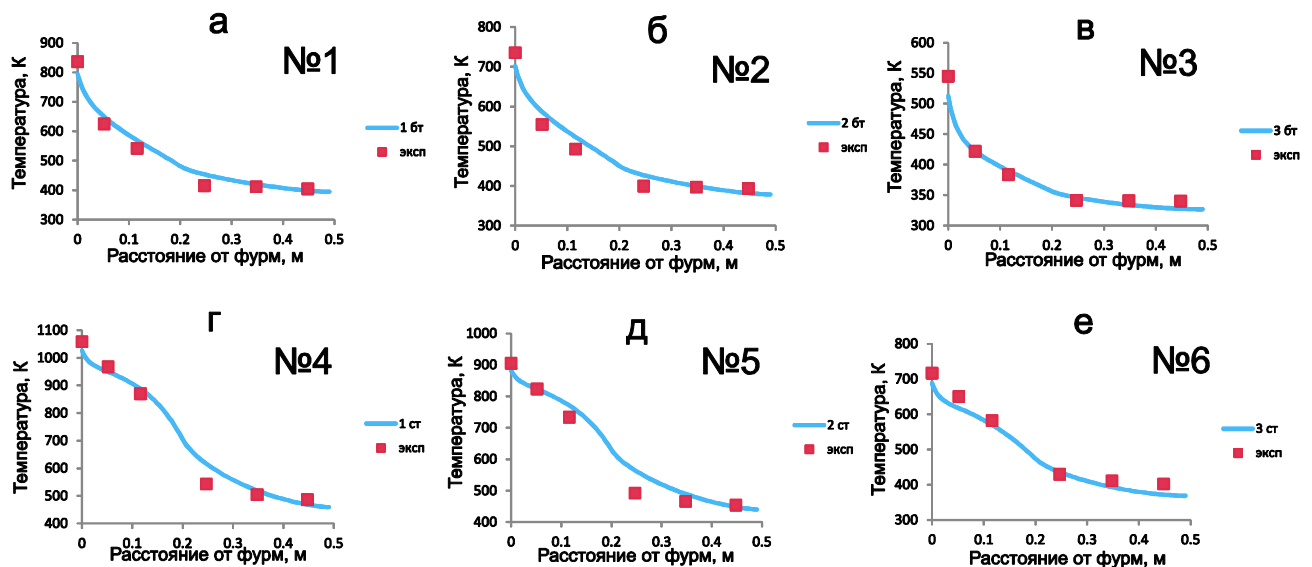


Рисунок 2.17 – Профили температуры в слое, полученные в расчетах (сплошные линии) и в экспериментах (маркеры). Номера экспериментов соответствуют Таблице 2.3

Наибольшее отклонение между измеренными и рассчитанными значениями наблюдается для температуры в слое на расстоянии примерно 25 см от фурменного пояса (№4). Вблизи с этой точкой находится соединение реактора с массивной металлической пластиной, которая гасит вибрации. В месте стыка за счет теплопроводности металлической конструкции возникают дополнительные теплопотери.

С учетом принятых приближений, соответствие экспериментальных и расчетных температурных профилей можно считать удовлетворительным. Далее проводится верификация модели с учетом описания химических реакций, поэтому ниже приведены результаты сравнения расчетных результатов с экспериментальными данными по газификации угольного кокса (близкого по составу к чистому углероду) и бурого угля.

Верификация модели слоевой газификации твердого топлива. Для верификации предложенной модели были использованы экспериментальные данные из разных источников. Сводные данные о характеристиках аппаратов газификации используемого топлива и дутья приведены ниже (Таблицы 2.4 и 2.5).

Таблица 2.4 – Параметры экспериментов по газификации кокса из работы [644]

№		1	2	3	4
Длина реактора	м	0,5	0,5	0,5	0,5
Диаметр реактора		0,2	0,2	0,2	0,2
Рабочее давление	атм	1	1	1	1
Расход топлива	кг/ч	1	1	1	1
Размер частиц	см	2,5	2,5	2,5	2,5
Температура дутья	К	300	480	590	700
Концентрация кислорода	% об.	21	21	21	21
Коэф-т избытка кислорода		0,5	0,5	0,5	0,5
Добавка пара	кг/кг (топл)	0	0	0	0
Состав топлива	C^{daf}	% масс.	97,28		
	H^{daf}		0,54		
	O^{daf}		0,44		
	N^{daf}		0,98		
	S^{daf}		0,76		
	V^{daf}		0		
	A^d		7,4		
	W^r		0,6		

Таблица 2.5 – Параметры экспериментов по газификации бурого угля (ИСЭМ СО РАН)

№		7	8	9	10	11	12	13
Длина реактора	м	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Диаметр реактора		0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Рабочее давление	атм	1	1	1	1	1	1	1
Расход топлива	кг/ч	1,08	0,61	0,75	1,05	1,18	0,79	1
Размер частиц	см	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Температура дутья	К	641	646	660	612	613	615	638
Концентрация кислорода	% об.	21	21	21	21	21	21	21
Коэф-т избытка кислорода		0,41	0,37	0,39	0,42	0,41	0,33	0,4
Добавка пара	кг/кг (топл)	0,11	0,15	0,13	0,14	0,14	0,09	0,13
Состав топлива	C^{daf}	% масс.	76,3					
	H^{daf}		4,39					
	O^{daf}		17,31					
	N^{daf}		1,54					
	S^{daf}		0,46					
	V^{daf}		44					
	A^d		17,6					
	W^r		9,7					

Экспериментальные данные по газификации в плотном слое включают данные Николльса [644], которые используются в качестве тестовых примеров для подобных моделей [613, 645], и данные, полученные в ИСЭМ СО РАН на лабораторном стенде. Данные

Николльса включают профили температуры слоя и концентраций основных газовых компонентов. Данные ИСЭМ включают профили температур и составы газа на выходе из реактора.

Значения некоторых исходных параметров, необходимых для расчета, пришлось оценивать, поскольку они не были даны в соответствующих источниках. Так, для опытов Николльса оценивались расход топлива и избыток окислителя. Для всех экспериментов с плотным слоем средняя порозность слоя принималась равной 0,4 (такая порозность характерна для монодисперсных хаотических шаровых упаковок). Исходные данные по кинетике гетерогенных реакций были взяты из экспериментальных данных или оценены. В данном случае кинетические параметры могут выступать в роли подгоночных параметров: удачный выбор кинетических констант дает возможность воспроизвести любые экспериментальные данные с высокой степенью близости. Однако проверить применимость самой модели можно только для случаев, когда кинетические параметры известны. Кинетические данные, которые использовали при верификации модели, приведены в Таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Кинетические коэффициенты, использованные в модели слоевой газификации

Топливо	Пиролиз		C + O ₂		C + CO ₂		C + H ₂ O	
	k_0	E	k_0	E	k_0	E	k_0	E
Кокс	-	-	$1,71 \times 10^5$	177	$2,23 \times 10^7$	266	$1,76 \times 10^3$	180
	-	-	м/с	Дж/моль	м/с	Дж/моль	м/с	кДж/моль
Бурый уголь	$3,38 \times 10^5$	113,3	$4,88 \times 10^6$	177	$2,48 \times 10^{11}$	266	$1,76 \times 10^6$	180
	1/с	кДж/моль	м/с	кДж/моль	м/с	кДж/моль	м/с	кДж/моль

Слоевая газификация – эксперименты Николльса. Для сравнения взяты экспериментальные данные по обращенной газификации кокса [644]. Результаты расчетов и сравнение их с экспериментальными данными приведены на Рисунке 2.18: видно, что для газификации кокса модель дает достаточно близкое к наблюдаемым опытным величинам решение. Это связано с тем, что такие процессы как сушка и выход летучих оказывают очень малое влияние на протекание процесса в целом.

Начальный и конечный участки температурной кривой для всех случаев оказываются наименее точно воспроизведенными моделью. Это может быть следствием неверного учета теплопотерь: модель предсказывает усиление теплопотерь в области зоны горения при подаче горячего дутья. В реальном аппарате, однако, коэффициент теплообмена был, видимо, ниже оцененного теоретически. Обратная ситуация наблюдается для температурного поля на выходе из слоя: модель недооценивает теплопотери в этой области, следствием чего является

завышенный уровень температур слоя, предсказанный моделью. Однако в целом реакционная зона воспроизведена моделью вполне адекватно, в том числе и по составу газа на выходе из слоя. В модели учитывались, кроме того, и реакции водяного пара (поскольку в исходных данных [644] указывалось о наличии влаги), однако влияние этих реакций невелико, а данных по концентрациям пара и водорода нет, поэтому на рисунках они не представлены. Тем не менее, можно объяснить часть отклонений расчета от опыта этими процессами.

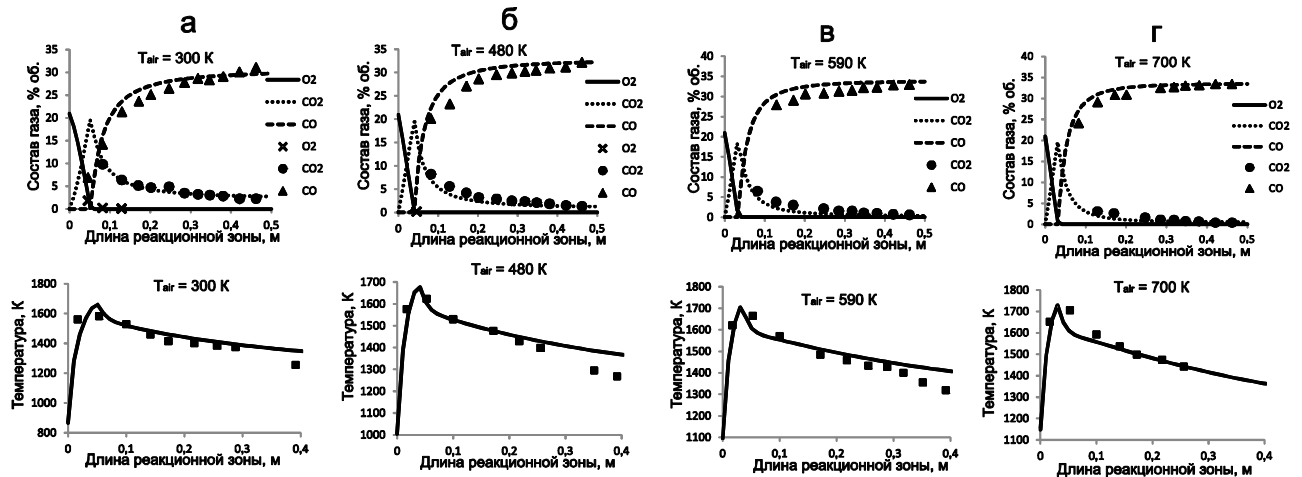


Рисунок 2.18 – Профили температур и концентраций в слое кокса с разной температурой воздуха на входе: а – 300 К; б – 480 К; в – 590 К; г – 700 К (сплошные линии – расчет, маркеры – измерения из [651])

Слоевая газификация – эксперименты ИСЭМ. Характеристики достигнутых стационарных режимов приведены в Таблице 2.7. На Рисунке 2.19 показаны примеры расчетов температурного поля по высоте слоя при паровоздушной газификации азейского бурого угля. Сравнение по составу газа приведено в Таблице 2.8. Можно сделать вывод об удовлетворительном согласии результатов измерений и теоретического расчета (концентрации оксидов углеродов воспроизводятся моделью с $R^2 = 99\%$).

Таблица 2.7 – Экспериментальные режимные параметры газификации бурого угля [653]

ID режима	Температура дутья, °С	Расход воздуха, нм ³ /ч	Расход пара, кг/ч	Степень конверсии топлива на выходе, %
103.2	368	1,38	0,12	60
104.1	373	0,9	0,09	75
104.2	387	1,14	0,1	73
105.1	339	1,64	0,15	71
105.2	340	1,9	0,17	76
106.1	342	0,75	0,07	55
106.2	365	1,4	0,13	67

Таблица 2.8 – Сравнение модели и эксперимента по составу газа для слоевой газификации угля (в формате экспериментальное значение / расчетное значение)

ID режима	Состав газа, % об.						
	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂	O ₂	N ₂
103.2	<u>11,28</u>	<u>11,86</u>	<u>12,09</u>	<u>1,89</u>	<u>13,98</u>	<u>2,59</u>	<u>55,09</u>
	16,23	18,58	10,86	1,01	11,87	0	47,09
104.1	<u>12,07</u>	<u>12,84</u>	<u>12,84</u>	<u>2,03</u>	<u>14,87</u>	<u>2,53</u>	<u>52,48</u>
	10,54	17,64	13,55	1,37	14,92	0	47,96
104.2	<u>14,73</u>	<u>13,99</u>	<u>10,74</u>	<u>0</u>	<u>10,74</u>	<u>2,66</u>	<u>52,68</u>
	17,41	18,45	10,65	1,46	12,11	0	46,5
105.1	<u>14,07</u>	<u>16,73</u>	<u>10,8</u>	<u>1,98</u>	<u>12,78</u>	<u>2,83</u>	<u>49,4</u>
	17,13	18,01	10,62	0,72	11,34	0	47,59
105.2	<u>15,02</u>	<u>14,16</u>	<u>10,08</u>	<u>1,38</u>	<u>11,46</u>	<u>3,17</u>	<u>52,22</u>
	18,39	19,09	9,89	0,59	10,48	0	46,18
106.1	<u>8,53</u>	<u>12,54</u>	<u>14,4</u>	<u>1,24</u>	<u>15,64</u>	<u>2,94</u>	<u>56,71</u>
	14,85	14,66	13,15	3,07	16,22	0	49,2
106.2	<u>13,94</u>	<u>13,77</u>	<u>10,77</u>	<u>1,08</u>	<u>11,85</u>	<u>3,17</u>	<u>53,15</u>
	15,91	19,17	10,88	0,95	11,83	0	46,5

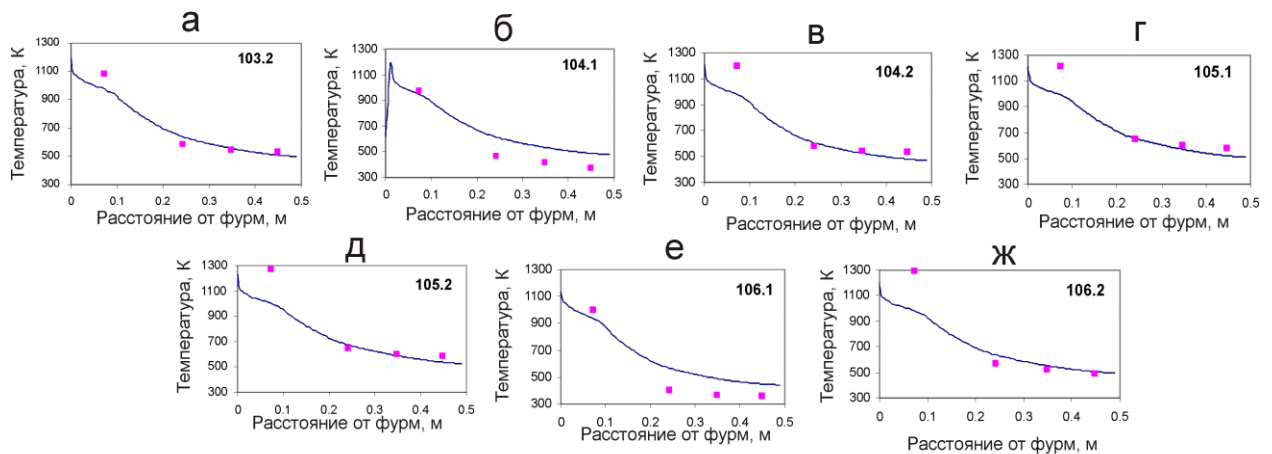


Рисунок 2.19 – Профили температуры по высоте слоя при газификации бурого угля: сплошные линии – расчет, маркеры – экспериментальные данные [646]. Номера экспериментов соответствуют Таблице 2.8

В случае газификации бурого угля стадия выхода летучих в большей мере сказывается на составе газа: экспериментальный газ содержит в т.ч. C₂-углеводороды, происхождение которых связано, скорее всего, с пиролизом ОМУ. Сравнение температурных профилей показывает, что измеряемая первой термопарой температура для всех случаев оказывается намного выше, чем предсказывает модель. Это может быть связано с двумя возможными причинами: подготовкой (сушкой и торрефикацией) поступающего в реактор топлива за счет теплоты, выделяющейся в кислородной зоне (частичная рекуперация теплоты процесса) и неопределенностью описания процесса выхода летучих, которая обусловлена принятыми в модели упрощениями. Качественно картина процесса описывается верно ($R^2 = 96\%$), хотя для

полноценного количественного описания модель может потребовать учета некоторых дополнительных эффектов для лучшего согласия с экспериментом.

2.4 Модель процесса газификации твердого топлива в потоке окислителя

Уравнения и коэффициенты. Процесс газификации пылевидного топлива в несущем потоке можно упрощенно представить в следующем виде (Рисунок 2.20). В зависимости от процесса подача топлива и дутья может осуществляться как в верхней части аппарата (GE, Siemens, ECUST), так и в нижней его части (некоторые схемы Prenflo, E-Gas, MHI). При высоких скоростях потока различия между способами пропадают, однако остается проблема одномерного описания зоны перемешивания и ядра факела. В настоящей работе не делается попыток построения модели зоны рециркуляции вблизи питателей: развитие процесса считается однородным по сечению реактора, что достаточно близко к условиям промышленных реакторов (характерная длина реакционной зоны 5–10 м).

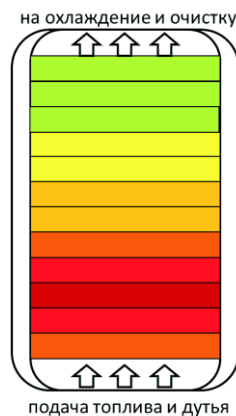


Рисунок 2.20 – Физическая схема процесса газификации в потоке (одноступенчатый газогенератор типа Shell)

Топливная пыль движется вместе с газифицирующим агентом. В грубом приближении, можно считать, что скорость движения угольных частиц мало отличается от скорости движения газа, поэтому можно рассмотреть реагирование репрезентативной угольной частицы со своим относительно неподвижным газовым окружением. Как и в прошлом параграфе, принимаются простейшие предположения о механизме разложения твердого топлива: скорость испарения влаги определяется массопереносом между поверхностью частицы и газовой средой; скорость пиролиза может быть приближена кинетическим уравнением первого порядка с эффективным кинетическим коэффициентом в аррениусовской форме; скорость реагирования углерода с окислителями определяется из квазистационарного выражения (2.56).

Скорость сушки, пиролиза и реакций газификации рассчитываются таким же образом, как и для слоевого процесса (см. параграф 2.4). Система уравнений стационарного теплопереноса в потоке выглядит следующим образом:

$$-c_p^f J^f \frac{dT^f}{dz} + \lambda_r \frac{d^2 T^f}{dz^2} + \alpha^f S^f (T^g - T^f) + Q^f(z) = 0, \quad (2.57)$$

$$-c_p^g J^g \frac{dT^g}{dz} + \lambda_t \frac{d^2 T^g}{dz^2} - \alpha^f S^f (T^g - T^f) - \alpha^w S^w (T^g - T^w) + Q^g(z) = 0, \quad (2.58)$$

где индекс f соответствует топливу, g – газу, w – стенке; c_p – удельная теплоемкость, Дж/кг/К; J – массовый расход, кг/с; T – температура, К; z – координата, направленная вдоль оси реактора, м; λ_r – эффективная лучистая теплопроводность облака частиц топлива, Вт/м/К; λ_t – эффективная турбулентная теплопроводность газа, Вт/м/К; α – коэффициент межфазного теплообмена, Вт/м²/К (индекс f – для теплообмена между газом и частицами топлива; w – для теплообмена между газом и стенкой реактора); S – площадь теплопереноса, м²/м³ (f – теплообмен между газом и топливом, w – между газом и стенкой); Q – тепловой источник, Вт. Коэффициенты тепломассопереноса рассчитываются по формулам, приведенным ниже в Таблице 2.9. В основном это формулы для запыленного турбулентного потока в канале и вблизи плоской стенки (поскольку в установках большой мощности радиус кривизны поверхности достаточно велик).

В некоторых случаях удобно принять постоянной температуру стенки реактора. В первую очередь, такое приближение относится к реакторам с жидким шлакоудалением, где температура поверхности определяется условиями стационарного течения шлаковой пленки шлака. При этом предполагается также, что температура пленки незначительно меняется по длине реактора (за счет прогрева и плавления поверхностных слоев шлаковой пленки). Более детальные расчеты требуют учета особенностей теплообмена в охлаждающей рубашке: для такой детализации требуется более подробное рассмотрение особенностей пристеночного теплообмена и фазовых превращений минеральной части.

Можно видеть, что уравнения тепломассообмена похожи на уравнения, которые решаются в предыдущем параграфе (по большому счету, меняются только коэффициенты переноса), поэтому для решения используется та же итеративная процедура (Рисунок 2.13).

Верификация модели процесса газификации в потоке. Расчеты на модели проводились для разных режимов газификации: в масштабе лабораторной установки, пилотной установки и промышленного реактора. Основные параметры режимов приведены в Таблице 2.10.

Лабораторный реактор BYU. Для верификации модели в масштабе лабораторного реактора были использованы экспериментальные данные [648]. В этой работе есть некоторые неопределенности, связанные, в первую очередь, с отсутствием температурного профиля,

однако проделаны тонкие количественные измерения по основным газообразным компонентам (CO, CO₂, H₂). При этом, однако, не измерялась концентрация водяных паров (поскольку перед газовым анализом продукты газификации охлаждались впрыском воды). Заявленное значение коэффициента избытка окислителя равно 0,39. Это значение, однако, не согласуется с соотношением оксидов углерода. Возможной причиной такого расхождения может быть окисление угля: в работе указывается, что размер частиц составляет около 40 мкм, что достаточно для заметной механоактивации топлива [66]. Поскольку интегральных балансов реактора в исходной статье не приводится, можно оценить количество хемосорбированного кислорода по результатам расчетов. Сравнение расчетного и экспериментального состава сухого газа по длине реакционной зоны представлено на Рисунок 2.21.

Таблица 2.9 – Формулы для расчета тепловых потоков в модели газификации пылевидного топлива в потоке окислителя

Тепловой поток	Формула	Коэффициент переноса	Площадь обмена
Газ-стенка	$q_{gw} = \alpha_{gw} S_{gw} (T_g - T_w)$	$\alpha_{gw} = 1.4 \left(\frac{D}{L} \right)^{0.4} \text{Re}_D^{0.4} \frac{\lambda_g}{d}$ [647]	$S_{gw} = \pi d \Delta L$
Газ-топливо	$q_{fg} = \alpha_{fg} S_{fg} (T_f - T_g)$	$\alpha_{fg} = \left(2 + 0.16 \text{Re}_d^{0.6} \right) \frac{\lambda_g}{d_f}$ [636]	$S_{fg} = \bar{S}_f m_f$ $\bar{S}_f = \frac{6(1-\Pi)d_f}{\rho_f}$
Топливо-стенка	$q_{fw} = \frac{\sigma S_{fw} (T_f^4 - T_w^4)}{\frac{1}{\varepsilon_f} + \frac{1}{\varepsilon_w} - 1}$ [614]		$S_{fw} = \pi d \Delta L$
Топливо (cond)	$q_{f,cond} = -\lambda_f S_f \frac{\Delta T_f}{\Delta L}$	$\lambda_f = \varepsilon_f \sigma (1-\Pi) d_f T_f^3$	$S_f = \pi \frac{d^2}{4} (1-\Pi)$
Топливо (conv)	$q_{f,conv} = h_f j_f$	$h_f = f_1(x_f, T_f)$	
Газ (cond)	$q_{g,cond} = -\lambda_g S_g \frac{\Delta T_g}{\Delta L}$	$\lambda_g = \lambda_g^0 + 0.009 \frac{w_g d}{\text{Re}_D^{1.16} c_p \rho_g}$ [647]	$S_g = \pi \frac{d^2}{4} \Pi$
Газ (conv)	$q_{g,conv} = h_g j_g$	$h_g = f_2(x_g, T_g)$	
Стенка (cond)	$q_{w,cond} = -\lambda_w S_w \frac{\Delta T_w}{\Delta L}$	$\lambda_w = f_3(T_w)$	$S_w = \frac{\pi}{4} [(d + \Delta d)^2 - d^2]$
Стенка-окр. среда	$q_{out} = \alpha_{out} S_{out} (T_w - T_{env}) + \varepsilon_w \sigma S_{out} (T_w^4 - T_{env}^4)$	$\alpha_{out} = \frac{0.76 \text{Re}_{D,env}^{0.4} \lambda_g^{env}}{d}$ [647]	$S_{out} = \pi d \Delta L$

Таблица 2.10 – Параметры режимов газификации угольной пыли, выбранных для верификации математической модели

№		14	15	16	
Источник		[649]	[650]	[648]	
Длина реактора	м	7	6	1,2	
Диаметр реактора		3	0,28	0,2	
Рабочее давление	атм	30	20	1	
Расход топлива	кг/ч	126000	100	24,5	
Размер частиц	мкм	100	100	40	
Температура дутья	К	400	400	100	
Концентрация кислорода	% об.	95 (70)	25	95	
Коэф-т избытка кислорода		0,39	0,4	0,6	
Добавка пара	кг/кг (топл)	0,09	0	0,256	
Состав топлива	C^{daf}	% масс.	85,45	86,0	78,7
	H^{daf}		4,86	4,6	6
	O^{daf}		7,01	6,7	13,1
	N^{daf}		2,01	2,0	1,5
	S^{daf}		0,67	0,7	0,7
	V^{daf}		29,4	30,1	40
	A^d		15,4	14,95	8,5
	W^r		2	7,9	2,5

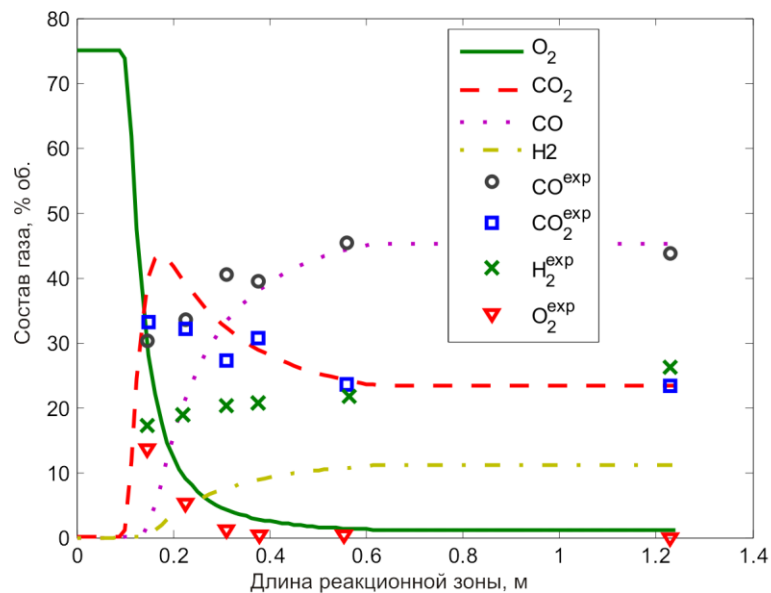


Рисунок 2.21 – Изменение состава газа при газификации угольной пыли в реакторе ВУУ: сплошные линии – расчет, маркеры – эксперимент [648]

Измеренная в эксперименте длина, на которой расходуется кислород, оказывается немного меньше расчетной. Концентрация водорода оказывается сильно заниженной, что

может быть связано с переоценкой скорости реакции водяного сдвига. Значительные отклонения наблюдаются также для профиля CO_2 : модель предсказывает больший пик по сравнению с измеренным. Это связано, по-видимому, с особенностями теплообмена в зоне смешения топлива и окислителя. Пиролиз топлива в условиях кислородной газификации протекает очень быстро, сопровождаясь интенсивным выделением и окислением горючих газов. Затем горючие газы сгорают, при этом температура вырастает достаточно для начала интенсивных гетерогенных реакций между газом и огарком. Согласие между экспериментальными данными и экспериментом можно считать удовлетворительным, особенно по выходным параметрам (состав сухого газа).

Промышленный реактор Shell/Prenflo. В работе [649] рассмотрены режимы работы промышленного газогенератора типа Shell/Prenflo. В достаточно хорошем приближении реакционную зону можно считать цилиндрической (внутренний диаметр 3 м, высота 7 м), при этом реагенты подаются в нижнюю часть, где формируется факел, а продукты конверсии отводятся из верхней части, после чего быстро охлаждаются орошающей водой.

Потребление топлива составляет 35 кг/с (126 т/ч). Дутьем является смесь технического кислорода (концентрация O_2 95% об.) и водяного пара, коэффициент избытка окислителя, согласно данным [649], равен 0,39, а удельный расход пара составляет 0,085 моль/моль углерода топлива. Топливом служит уголь Douglas premium, кинетические коэффициенты для которого можно считать близкими для похожего угля (см. предыдущий пример). Температуру стенки принимается равной 1700 К, что примерно соответствует температуре растекания золы. Для подачи топливной пыли используется сжатый азот, который несколько разбавляет газифицирующий агент. Можно учесть это разбавление, снизив концентрацию O_2 . В расчетах эффективная концентрация O_2 равна 80% об.

Математическая модель позволяет рассчитать распределение переменных по длине реакционной зоны. Профили наиболее важных величин (температура, состав газовой фазы, степень конверсии топлива, интенсивность тепловыделения) представлены ниже на Рисунке 2.22. На начальном участке происходит перемешивание реагентов и прогрев топлива, после чего кислород расходуется в очень узкой области: как видно из Рисунка 2.22 (а и б), кислородная зона занимает около полуметра. Выделяющиеся летучие и часть коксозольного остатка сгорают, повышая температуру в реакторе. После этого начинается зона восстановления, в которой горячие продукты сгорания (CO_2 и H_2O) вступают в реакции газификации с твердым углеродом. По мере протекания эндотермических реакций, реагенты исчерпываются, а температура снижается, так что уже на расстоянии около 3 м от входа в реактор конверсию топлива завершённой (Рисунок 2.22в). Состав газа при этом оказывается довольно близким к равновесному состоянию. Большая часть энергии выделяется в начальной

области реакционной зоны, где происходит перемешивание топлива с окислителем (Рисунок 2.22а), после чего происходит более медленный процесс конверсии, который и определяет общую длину реакционной зоны.

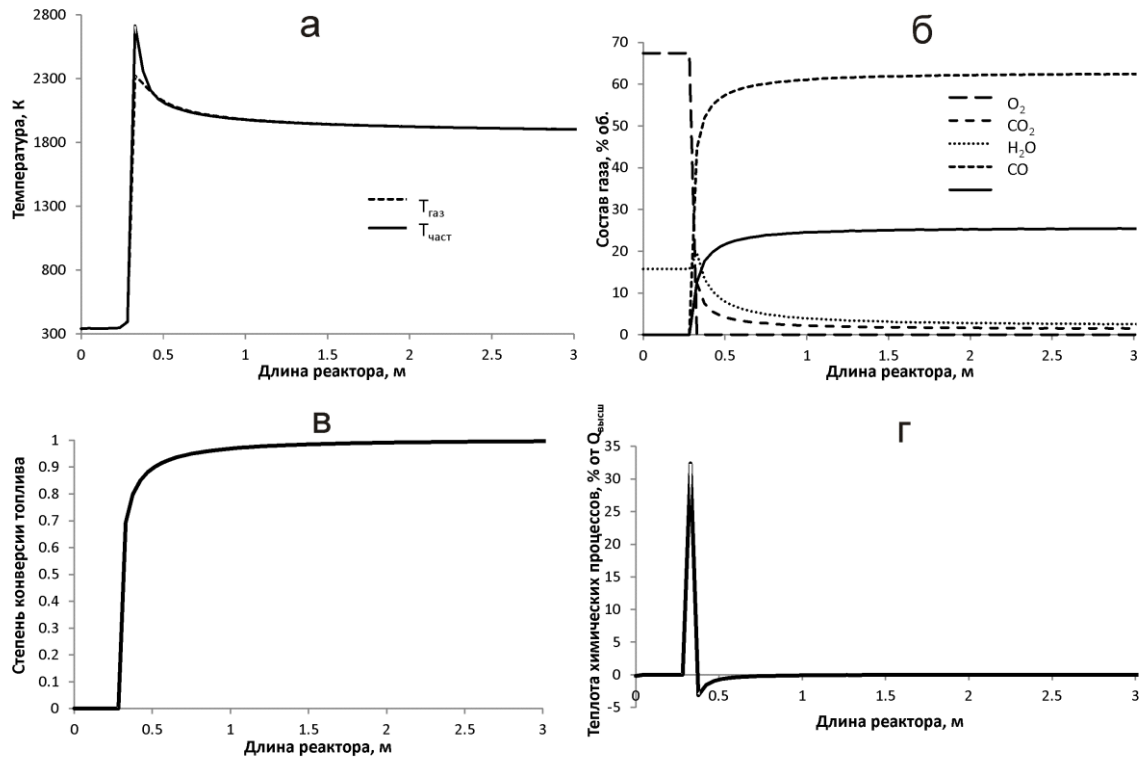


Рисунок 2.22 – Распределение температуры (а), концентраций компонентов газа (б), степени конверсии топлива (в) и тепловыделения (г) по длине реакционной зоны при газификации угля в промышленном газогенераторе типа Shell-Prenflo

Сравнение составов сырого газа (т.е. газа на выходе из реактора) приведено в Таблице 2.11. Составы газа, полученные в результате расчетов на основе различных моделей, оказываются близки.

Сравнение с измеренными данными для промышленного газогенератора приведено в Таблице 2.12. Измерения проводились для охлажденного газа, т.е. после того, как в горячий сырой газ впрыскивается вода, поэтому составы в Таблицах 2.11 и 2.12 отличаются. Как указывается в работе [651], охлаждение генераторного газа происходит в несколько ступеней: смешивание с охлажденным генераторным газом; конвективное охлаждение в трубчатом теплообменнике; орошение водой, после которого газ насыщается водяным паром. В присутствии водяного пара протекает реакция $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, в связи с чем концентрация CO снижается.

Уточненная оценка глубины протекания паровой конверсии требует рассмотрения химического механизма. Температура газа после всех ступеней охлаждения составляет около

600 К: в таких условиях реакции в газовой фазе протекают очень медленно, поэтому паровую конверсию часто проводят с использованием катализаторов (например, для улавливания CO_2 перед сжиганием и для получения водорода). При таких температурах реакция водяного газа является экзотермической, т.е. сопровождается потерей теплотворной способности генераторного газа. Подробный учет процессов переноса при испарении капель влаги в реагирующей среде требует разработки специальных математических моделей, однако в рассмотренном случае термодинамический расчет дает достаточно хорошие результаты.

Таблица 2.11 – Состав генераторного газа (%) на выходе из реактора

Состав газа	Расчет с помощью разработанной модели	Равновесный расчет [651]	Модель [651]
CO	62,52	62,09	62,28
H ₂	25,57	25,91	25,93
CO ₂	1,47	1,16	1,05
H ₂ O	2,31	1,87	1,78
CH ₄	0,17	0	0
H ₂ S	0,19	0,19	0,17
N ₂	7,43	7,88	7,87
КПД _{хим} , %	79,98	82,9	82,3
T _{газа} на выходе, °C	1516	1536	1588

Таблица 2.12 – Состав генераторного газа (%) после водяного охлаждения

Состав газа	Расчет с помощью разработанной модели	Модель [651]	Эксперимент [649]
CO	53,53	51,90	48,74
H ₂	21,89	21,72	22,37
CO ₂	1,26	0,84	2,34
H ₂ O	16,36	16,70	17,97
CH ₄	0,14	0,0	0,02
H ₂ S	0,16	0,13	0,13
N ₂	6,36	7,94	7,37

Двухступенчатый реактор МНІ. Для верификации модели ступенчатого пылеугольного реактора были использованы экспериментальные данные, полученные на полупромышленной установке СRIEPI (производительность по углю 2 т/ч). Особенностью установки является двухступенчатая подача топлива (более подробно такие процессы газификации будут рассмотрены ниже, в параграфах 5.3 и 6.4). Из приведенных в работе [657] режимов выбран первый. Как видно из Рисунка 2.23, результаты математического моделирования удовлетворительно описывают измененный температурный профиль. Расчетный состав газа также довольно близко соответствует экспериментальному (см.

Таблицу 2.13). Такое соответствие связано, по-видимому, со стехиометрическими ограничениями. Можно считать, что химические реакции на первой ступени (высокотемпературное сжигание) протекают достаточно быстро, а на второй ступени время пребывания достаточно велико, чтобы можно было считать близким к равновесному. В этом случае состав и температура газа определяются преимущественно стехиометрическими факторами (видимо, поэтому все режимы, описанные в работе [650], имеют близкие характеристики). Модель, однако, не учитывает рециркуляцию (точнее, использует экспериментальные данные для замыкания материального баланса). Более подробная схема, которая позволяет уйти от таких упрощений, будет предложена в параграфе 5.3.

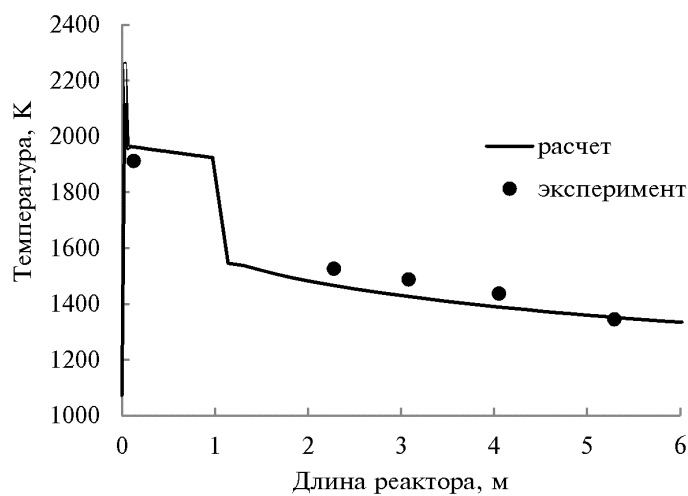


Рисунок 2.23 – Температурные профили при ступенчатой газификации угля: сплошная линия – расчет, маркеры – измерения (воспроизведены по [657])

Таблица 2.13 – Сравнение состава генераторного газа из эксперимента (реактор CRIEPI) и результатов моделирования

Содержание компонентов, % об.	Эксперимент [650]	Расчет
H ₂	7,3	7,4
CO	20,2	20,7
CO ₂	6,3	4,2
H ₂ O	2	6,2

Для иллюстрации применения модели при оптимизации параметров процесса, найдем оптимальный расход пара в ступенчатом процессе газификации. Предварительно с помощью программного комплекса для расчета химических равновесий Theodore [621] были проведены расчеты для поиска оптимальных равновесных условий газификации угля (результаты представлены в Таблице 2.14). Как известно, зависимость химического КПД от коэффициента избытка окислителя (при прочих равных условиях) имеет экстремальный характер: существует

оптимальный избыток окислителя, при котором наблюдается близкая к полной конверсия органической массы топлива: при меньших его значениях образуется значительное количество мехнедожога (коксозольного остатка), при больших – избыточный окислитель реагирует с горючими компонентами генераторного газа [652]. Далее для полученных режимов паровоздушной газификации проведены расчеты для двух вариантов распределения топлива по ступеням (20%/80% и 80%/20%). Меняющимся параметром является удельный расход пара (0–0,8 моль/моль углерода топлива). Результаты приведены на Рисунке 2.24.

Таблица 2.14 – Оптимальные значения коэффициента избытка окислителя для условий термодинамического равновесия

Удельный расход пара	Оптимальный коэффициент избытка окислителя	Химический КПД, %
0	0,382	79,3
0,2	0,342	82,4
0,4	0,316	85,3
0,5	0,304	85,6
0,6	0,291	85,8
0,7	0,278	86
0,8	0,264	84,3

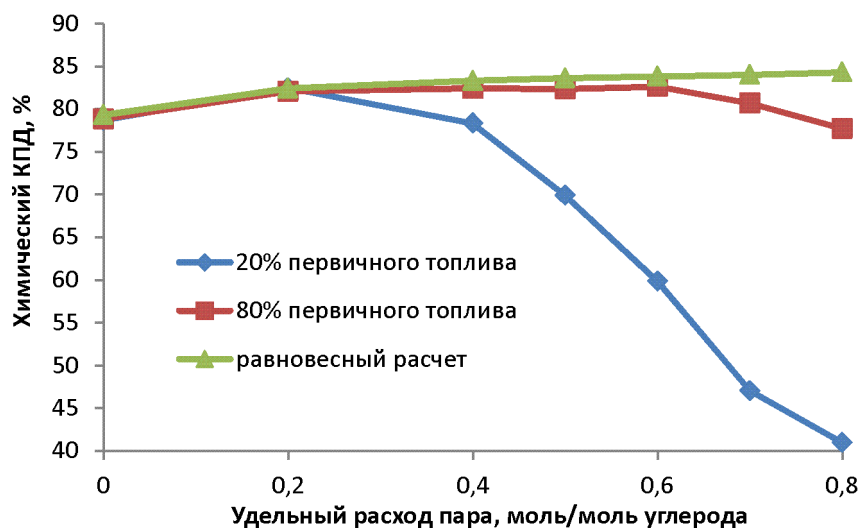


Рисунок 2.24 – Зависимость химического КПД ступенчатой газификации от содержания пара в дутье и доли первичного топлива (20% и 80%)

Результаты расчетов показывают, что зависимость химического КПД от удельного расхода пара имеет экстремальный характер, который, однако, связан с кинетическими особенностями реагирования топливных частиц. В области малых удельных расходов пара оба варианта распределения топлив мало отличаются друг от друга и от равновесного решения.

С ростом удельного расхода пара различия между вариантами усиливаются. При удельном расходе пара 0,4–0,6 моль/моль углерода разбавление воздуха на первой ступени становится значительным, к тому же уменьшается характерное время пребывания топлива в реакционной зоне. На второй ступени возрастает роль эндотермических реакций. В результате снижение средней температуры приводит к снижению скорости конверсии топлива, и, как следствие, к снижению эффективности процесса газификации. Для варианта с долей первичного топлива 20% химический КПД особенно чувствителен к расходу пара, поскольку температура продуктов первой ступени становится недостаточной для сколько-нибудь эффективной газификации вторичного топлива. При доле первичного топлива 80% процесс близок к протеканию в одноступенчатом режиме, поэтому химический КПД остается близок к равновесному (хотя снижение при больших расходах пара все же заметно).

Таким образом, основными параметрами, которые требуют оптимизации в ступенчатом процессе поточной газификации с учетом кинетики конверсии угля, являются доля пара в дутье и распределение топлива по ступеням реактора. Более подробно эти вопросы будут обсуждены в главе 5.

Выводы по главе 2

1) Дано описание математической модели процессов переноса в реакционной зоне реакторов термохимической конверсии твердого топлива (газогенераторов, пиролизеров). В модели процесс газификации рассматривается как последовательная трансформация промежуточных равновесных состояний. Рассматривается стационарный процесс в приближении реактора идеального вытеснения. Для реакторов газификации в плотном слое и пылеугольном потоке детализируются значения коэффициентов тепломассопереноса, строится вычислительный алгоритм, основанный на методах расщепления по физическим процессам.

2) Проведена верификация математической модели на обширном экспериментальном материале, как с привлечением экспериментов, проведенных в ИСЭМ СО РАН, так и с опубликованными данными других авторов, для реакторов разных мощностей (лабораторные, пилотные, промышленные).

Глава 3 Перспективные способы снижения выхода смол в слоевых процессах газификации

В этой главе подробнее рассмотрены вопросы, связанные с использованием низкосортных топлив для получения горючего газа в слоевых газогенераторах обращенного типа. Этот газ, как правило, используется для питания двигателей внутреннего сгорания в малых энергосистемах (см. параграф 1.2). Под качеством газа можно понимать разные его характеристики, такие как теплотворная способность, содержание отдельных компонентов (например, водорода), низкая загрязненность смолой и сажей и т.д. Достижение этих критериев качества часто требует разных условий для проведения процесса газификации, кроме того, некоторые из них могут быть ограничены дополнительными требованиями, которые связаны с термической устойчивостью процесса или требованиями к степени использования топлива. При оценке технико-экономических показателей установок с газификацией оптимальная эффективность процесса не всегда соответствует предельным показателям эффективности процесса газификации и качества генераторного газа. В связи с этим представляет интерес не только разработка методов оптимизации выбранных (по тем или иным соображениям) характеристик процесса газификации, но и создание режимных карт, наиболее полно охватывающих физически достижимые варианты. Такой подход позволяет более гибко подходить к выбору оптимизируемых характеристик процессов газификации, в том числе в составе энерготехнологических установок. Вычислительные инструменты, разработке которых посвящена предыдущая глава, позволяют решить ряд задач для слоевых процессов газификации, в первую очередь – рассмотреть и сопоставить эффективность разных методов, направленных на снижение загрязненности газа смолистыми веществами. Среди этих методов можно выделить ступенчатую газификацию, использование топливных смесей, частичное окисление смолистого газа и каталитические методы.

3.1 Моделирование смолообразования при слоевой газификации биомассы

Существующие математические модели, как правило, описывают смолу как суррогатное вещество с постоянными свойствами и элементным составом. Модели, в которых состав и свойства смолы определяются условиями реагирования (температурой, давлением и степенью превращения топлива) требуют сложных кинетических схем и данных о структуре и свойствах топлива, которые не всегда могут быть надежно оценены. В данном параграфе с помощью одномерной стационарной модели (см. параграф 2.3) будет исследован типичный

процесс газификации древесной биомассы с учетом смолообразования. Для этого вводится дополнительное условие, связанное с распределением продуктов пиролиза.

Температурная граница начала термического разложения древесины зависит от ее происхождения и состава, обычно эта границы находится в диапазоне 500–600 К. Многообразие реакционных путей приводит к большому набору продуктов, которые можно разделить на категории по разным признакам, в первую очередь – по фазовому состоянию. К смолистым продуктам относят жидкие продукты, точнее – конденсирующиеся при охлаждении и очистке. Смола включает как водорастворимую часть, так и органические фракции. Наиболее проблемными являются ароматические соединения, достаточно устойчивые для преодоления высокотемпературных областей реакционной зоны, но при этом достаточно летучие, чтобы покинуть слой вместе в газовой фазе.

Наиболее простое приближение для описания кинетики пиролиза – это представление всей стадии в виде брутто-реакции первого порядка по исходному топливу. При этом не учитывается влияние размеров частицы (либо учитывается в виде поправки к эффективному кинетическому коэффициенту). Тогда скорость разложения может быть записана следующим образом:

$$\frac{dm_f}{d\tau} = -k_{pyr} m_V. \quad (3.1)$$

Здесь m_f – масса топлива, кг; m_V – часть массы топлива, которая может перейти в летучие ($m_V = m_f - m_C$, где m_C – масса твердого остатка), кг; k_{pyr} – эффективная константа скорости процесса пиролиза, 1/с.

Для численных расчетов предлагается упрощение: считаем, при пиролизе топлива продукты делятся в постоянном массовом отношении, а смола представляет собой единый макрокомпонент с усредненными свойствами (lumped species). В математической модели это условие записывается следующим образом:

$$\Delta m_T = -a_T \Delta m_f^{pyr}. \quad (3.2)$$

Здесь Δm_T – приращение массы смолистых продуктов, кг; Δm_f^{pyr} – изменение массы топлива при пиролизе, кг; a_T – постоянный коэффициент, $0 \leq a_T \leq 1$.

На этом этапе не учитывает разложение смол: коэффициент a_T учитывает все составляющие изменения количества смолы (образование смолы при пиролизе, термическое разложение в слое). Как указывалось выше, распределение продуктов пиролиза аппроксимируется равновесным, т.е. зависит только от температуры и элементного состава летучих (2.41–2.43). Элементный состав летучих веществ может быть найден из эмпирических зависимостей состава топлива от степени превращения: поскольку получение таких зависимостей требует большого объема экспериментальных работ, в настоящей работе обычно

используется линейная интерполяция состава между исходным топливом и углеродистым огарком. Изменение элементного состава, однако, не всегда может происходить с нужными атомными соотношениями, поэтому количество образующейся смолы ограничено условиями стехиометрии и элементного баланса. Поэтому при численных расчетах условие (3.2) ослабляется:

$$\Delta m_T \leq -a_T \Delta m_f^{pyr}. \quad (3.3)$$

При численных расчетах ограничение на количество смолы проходит предварительную проверку. Состав смолы может быть известен из экспериментальных измерений (например, по результатам элементного анализа или из материального баланса), либо задается подходящим модельным соединением. Зная элементный состав летучих веществ, можно определить максимальное количество смолы заданного состава, которое может образоваться (по атомным соотношениям Н/С и О/С) и сравнивается с правой частью (3.3). В соответствии с результатами этой проверки, количество смолы корректируется.

Коэффициент a_T оказывается наименее определенной величиной в такой схеме. Образование и разложение смолистых продуктов определяется большим числом факторов, влияние которых к тому же трудно разделить. Наиболее простой способ – это определение a_T из экспериментальных данных. В проведенных расчетах коэффициент a_T является варьируемым параметром. Сопоставляя данные расчета и эксперимента, можно установить зависимость характеристик процесса от a_T , либо зависимость a_T от условий проведения газификации. Выход смолы на рабочую массу топлива P^r (%) может быть выражен через коэффициент a_T из соотношений материального баланса:

$$P^r = a_T V^r = a_T V^{daf} \left[(1 - W^r / 100) (1 - A^d / 100) \right]. \quad (3.4)$$

Представленная в предыдущей главе модель слоевого процесса газификации биомассы с субмоделью смолообразования (3.3) была использована для исследования зависимости эффективности процесса газификации биомассы от выхода смолы. Модельным соединением смолы служит крезол (брутто-формула C_7H_8O).

Для расчетов приняты следующие параметры, характерные для процесса слоевой газификации биомассы. Элементный состав топлива (древесина) на сухую беззольную массу: $C^{daf} = 49,5\%$; $H^{daf} = 6,3\%$; $O^{daf} = 44,2\%$; (содержанием азота и серы в топливе пренебрегаем); $V^{daf} = 85\%$; $A^d = 1\%$; $W^r = 10\%$. Коэффициент избытка окислителя равен 0,3, дутьем является воздух комнатной температуры. Размер частиц топлива 1 см, удельный расход топлива $600 \text{ кг/м}^2/\text{ч}$. Результаты расчетов для $a_T = 0,1$ ($P^r = 7,6\%$) приведены на Рисунках 3.1 и 3.2 (представлен участок слоя в 10 см, прилегающий к фурменному поясу), из которых видно, что стадия интенсивного горения (кислородная зона) заканчивается уже после первого слоя

частиц. Окислительная зона завершается уже на расстоянии 3–4 размеров частиц от входа в слой.

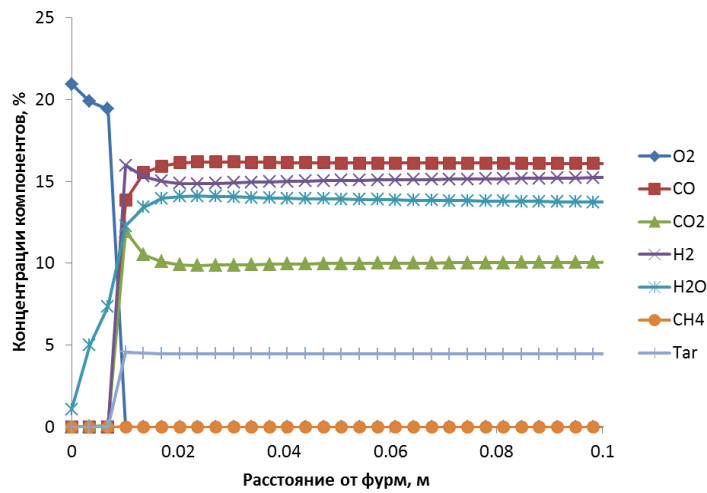


Рисунок 3.1 – Профили концентраций по высоте слоя при газификации древесины

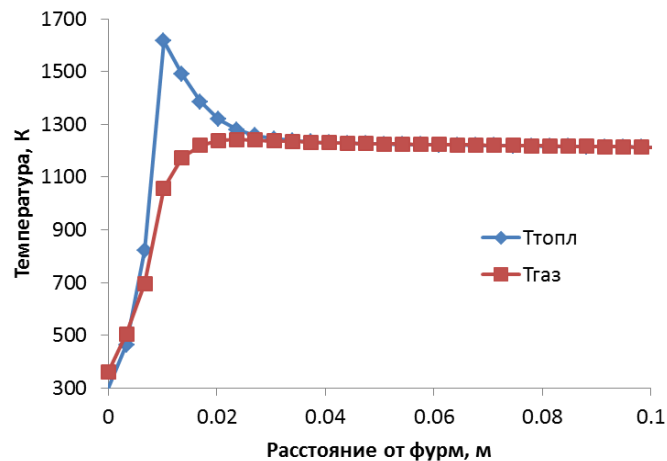


Рисунок 3.2 – Распределение температуры газа и топлива по высоте слоя

Влияние коэффициента a_T на энергетическую эффективность процесса газификации показано на Рисунке 3.3. Химический КПД ожидаемо уменьшается с ростом выхода смолы, и при доле смолы в летучих 40% генераторный газ уже не практически содержит горючих компонентов. Полученная расчетная зависимость химического КПД от выхода смолы может быть, с некоторыми оговорками, сопоставлена с экспериментальными результатами, которые были получены в ИСЭМ СО РАН [653]. Для сравнения зависимости приведены к безразмерным координатам.

Экспериментальные данные, описанные в работе [653], охватывают довольно широкий диапазон условий, включая режимы окислительного пиролиза, воздушной и паровоздушной газификации (состав и выход смолы определялся из материального баланса реактора). Расход топлива в наиболее интенсивных и наименее интенсивных режимах различается до 10 раз,

удельный массовый расход пара составляет до 1,6 кг/кг топлива, нагрева дутья позволяет обеспечить удельный подвод теплоты в диапазоне от 0,8 до 12,7 МДж/кг топлива. Тем более интересным кажется достаточно близкое согласие между экспериментальной зависимостью и результатам моделирования. Можно предположить, что в условиях проведения эксперимента одним из основных факторов, определяющих эффективность процесса, является выход смолы. Значительная часть режимов в работе [653] проводилась в условиях подвода теплоты, что способствует смолообразованию. Для древесины, как и для других топлив с высоким выходом летучих, теплотворная способность газа во многом определяется стадией пиролиза. Повышение химической энергии газа будет означать уменьшение его тепловой энергии, а значит, снижение температуры и переход в область режимов с низкой эффективностью. И наоборот, повышение тепловой энергии газа возможно за счет уменьшения его химической энергии [654]. Смола (если не созданы подходящие условия для ее разложения) содержит в себе ту часть химической энергии, которая безвозвратно теряется на стадии охлаждения и очистки газа, поэтому повышение тепловой энергии становится возможным только за счет окисления части горючих газов. Таким образом, чем благоприятнее условия для смолообразования (например, при высокой степени аллотермичности), тем ниже химический КПД процесса.

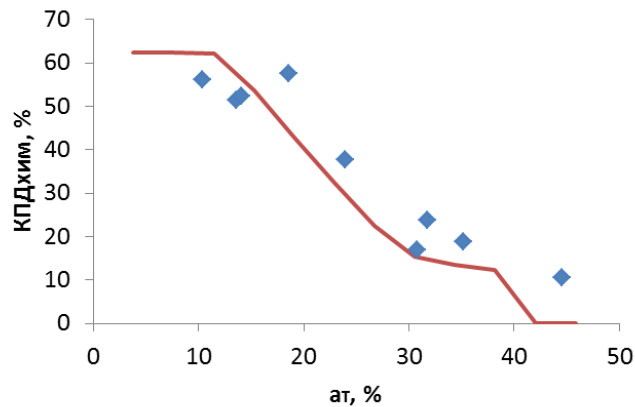


Рисунок 3.3 – Зависимость химического КПД и степени конверсии топлива от коэффициента a_T . Точки – экспериментальные данные [653], сплошная линия – расчет

3.2 Модель термического разложения смолы в процессе обращенной газификации биомассы

Для того чтобы учесть разложение смолы в восстановительной зоне, рассмотрим модельную задачу реакции-диффузии для концентрации смолы в пористой среде (слое огарка). Снова используем приближение одномерного стационарного процесса газификации, при этом

будем рассматривать только область слоя ниже области фурм. В слоевых процессах скорости движения газа и топлива различаются на порядки, поэтому слой будем считать неподвижным. Градиентом давления пренебрегаем. Входная температура газа и начальная концентрация смолы определяются условиями перемешивания и сгорания продуктов пиролиза в воздухе. Считаем, что в нижней части слоя гетерогенные реакции практически завершены, Смолистые вещества переносятся путем адвекции и диффузии, а также претерпевают термическое разложение. Концентрацию смолы и тепловой эффект разложения считаем достаточно малыми, чтобы можно было не учитывать их влияние на изменение температурного профиля и скорости газа. Тогда дифференциальное уравнение баланса массы смолистых веществ в слое запишется следующим образом:

$$\rho u \frac{dC}{dz} = \frac{d}{dz} \left(\rho D \frac{dC}{dz} \right) - \rho K(T)C. \quad (3.5)$$

Здесь C – массовая концентрация смолистых веществ в газе; ρ – плотность газа, кг/м^3 ; u – скорость движения газа, м/с ; z – пространственная координата (расстояние от входа газа в зону), м ; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; K – кинетический коэффициент реакции разложения смолистых веществ, $1/\text{с}$; T – температура слоя, К . Начальные и граничные условия записываются следующим образом:

$$C(0) = C_0, \quad (3.6)$$

$$\left. \frac{dC}{dz} \right|_{z=L} = 0. \quad (3.7)$$

Здесь L – высота слоя, м . Кинетический коэффициент в (3.5) зависит от температуры следующим образом:

$$K = k_0 \exp \left(-\frac{E}{R_g T} \right). \quad (3.8)$$

Здесь k_0 – предэкспоненциальный множитель, $1/\text{с}$; E_a – энергия активации, кДж/моль ; R_g – газовая постоянная, Дж/моль/К . Кинетические параметры являются эффективными величинами: они складываются из взаимодействия большого числа элементарных стадий и поэтому оцениваются для некоторого узкого диапазона условий (все еще достаточно, однако, для целей расчета). Коэффициент диффузии зависит от температуры по степенному закону:

$$D = D_0 \left(\frac{T}{273} \right)^n. \quad (3.9)$$

Плотность связана с температурой уравнением состояния идеального газа:

$$\rho = \frac{PM_g}{R_g T}. \quad (3.10)$$

Здесь M_g – молярная масса газа, кг/моль. Скорость может быть найдена из уравнения непрерывности $\rho u = \text{const}$ (считаем, что гетерогенные реакции протекают без значимого изменения плотности). Распределение температуры считаем заданным. В первом (как будет показано ниже, достаточно хорошо) приближении можно считать его линейным:

$$T = T_{max} \left(1 - \frac{z}{L}\right) + T_{min} \frac{z}{L}. \quad (3.11)$$

Таким образом, задача сводится к интегрированию дифференциального уравнения (3.5). Полученное решение позволит рассчитать степень разложения смолы в слое и ее зависимость от условий протекания процесса газификации. Таким образом, для того, чтобы найти эффективность разложения смолы за счет теплоты процесса, необходимо проинтегрировать линейное дифференциальное уравнение второго порядка (3.5). Если считать коэффициенты задачи постоянными, можно получить аналитическое решение уравнения (3.5) в виде громоздкого выражения, включающего специальные функции. Это решение, однако, не поддается простому анализу, поэтому далее для оценки степени разложения смолы используются численные методы (которые позволяют учесть зависимость коэффициентов от температуры) и асимптотические приближения.

Приближенное аналитическое решение. Задачу (3.5) можно привести к безразмерному виду, используя характерные масштабы задачи [578]:

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = \frac{1}{Pe} \frac{d^2\varphi}{d\xi^2} - Da\varphi, \quad (3.12)$$

где ξ – безразмерная пространственная координата, z/L ; φ – безразмерная концентрация смолы, C/C_0 ; Pe – диффузионное число Пекле; Da – число Дамкелера. Заметим, что диапазон относительного изменения скорости газа в процессе газификации гораздо меньше диапазона изменения скорости химической реакции. Поэтому в качестве масштаба времени реакции удобно принять гидродинамическое время, т.е. время, за которое порция газа преодолевает участок слоя:

$$Pe = \frac{UL}{D}, \quad Da = \frac{KL}{U}. \quad (3.13)$$

Безразмерные параметры Da и Pe являются функциями координаты ξ . Используя разложение Франк-Каменецкого [577], можно аппроксимировать зависимость константы скорости реакции K от температуры экспоненциальной функцией для $E \gg RT_0$:

$$K \approx K(T_0) \exp\left(\frac{E(T - T_0)}{RT_0^2}\right). \quad (3.14)$$

Подставляя сюда линейное распределение температуры и принимая $T_0 = T_{max}$, получаем:

$$K \approx K(T_{max}) \exp\left(\frac{E(T_{min} - T_{max})}{RT_{max}^2} \xi\right) = K(T_{max}) \exp(-Ze\xi). \quad (3.15)$$

В уравнении (3.15) появляется новый безразмерный параметр Ze (число Зельдовича [655]), отражающее чувствительность скорости реакции в границах выбранного диапазона температур. В качестве характерной скорости реакции выступает скорость разложения смолы при температуре газа, поступающего в слой из зоны окисления. Тогда уравнение (3.12) записывается в следующем виде:

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = \frac{1}{Pe} \frac{d^2\varphi}{d\xi^2} - \varphi Da_0 \exp(-Ze\xi). \quad (3.16)$$

Как правило, слоевые газогенераторы (даже при малой мощности, которая характерна для переработки биомассы) работают при таких размерах слоя и расходах дутья, что число Pe доходит до значений 100–1000. Тогда первое слагаемое в правой части (3.16) содержит малый параметр, а само уравнение является сингулярно возмущенным. Поэтому с погрешностью, которая зависит от величины малого параметра, можно отбросить слагаемое, отвечающее диффузионному переносу в (3.16) и перейти к следующему обыкновенному дифференциальному уравнению:

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = -\varphi Da_0 \exp(-Ze\xi). \quad (3.17)$$

Это уравнение элементарно интегрируется, и с учетом начального условия $\varphi = 1$ можно записать:

$$\varphi = \exp\left\{\frac{Da_0}{Ze} [\exp(-Ze\xi) - 1]\right\}. \quad (3.18)$$

При больших $Ze\xi$ относительная концентрация смолы стремится к постоянному значению $\exp(-Da_0/Ze)$.

Численное решение. Уравнение (3.5) может быть приближено системой разностных уравнений [630]:

$$-\frac{(\rho u)_i}{h} C_i + \frac{(\rho u)_{i-1}}{h} C_{i-1} + \frac{(\rho D)_{i-1,j}}{h^2} (C_{i-1} - C_i) + \frac{(\rho D)_{i,j+1}}{h^2} (C_{i+1} - C_i) - \rho_i K_i C_i = 0. \quad (3.19)$$

Такая система может быть легко решена методом прогонки. Численное решение, в отличие от приближенного, позволяет исследовать зависимость степени разложения смолы от большого числа параметров, в том числе для разных зависимостей температуры от пространственной координаты и разных кинетических схем. Как указывалось выше, смола является смесью органических компонентов, поэтому фазовые переходы термическое разложение смолы протекают стадийно: эти особенности также требуют учета в модели.

Модельным соединением при исследовании особенностей разложения смолистых продуктов часто является толуол [656, 657]. В одной из наших работ [656] были проведены расчеты на основе детального кинетического механизма разложения и окисления толуола для условий печи термического анализа. Результаты расчетов показали, что эффективная энергия активации реакций, приводящих к раскрытию ароматического кольца, может быть представлена в виде кусочно-постоянной функции температуры. Представленный на Рисунке 3.4 аррениусовский график, построенный по результатам этих расчетов, отражает существование двух разных механизмов раскрытия ароматического кольца.

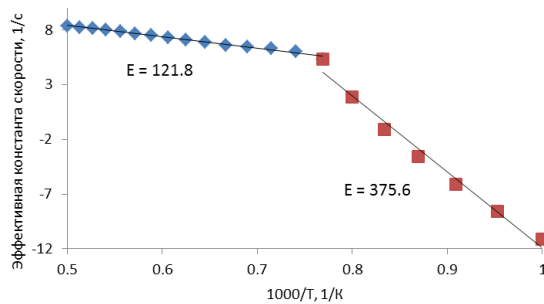


Рисунок 3.4 – Аррениусовский график по результатам расчетных экспериментов разложения толуола (модельного соединения смолы)

При температуре ниже 1300 К кольцо разрушается с высокой эффективной энергией активации: можно предположить, что этот реакционный путь связан исключительно с термическим распадом. При температуре выше 1300 К эффективная энергия активации снижается почти втрое, т.е. становятся возможными новые реакционные пути, позволяющие разрушить химические связи ароматической системы с меньшими энергетическими затратами. Кинетический коэффициент разложения смолистых веществ может быть представлен в виде комбинации двух составляющих:

$$K(T) = \frac{1}{\frac{1}{k_1 e^{-\frac{E_1}{R_g T}}} + \frac{1}{k_2 e^{-\frac{E_2}{R_g T}}}} \quad (3.20)$$

При автотермической газификации биомассы температура в области ниже фурм обычно не достигает 1300 К. При подходящей организации процесса, однако, могут быть достигнуты даже большие температуры, например, при фильтрационном горении смесей древесины с инертным материалом (за счет аккумуляции теплоты), при использовании обогащенного кислородом дутьевого агента, при высокотемпературном подогреве воздуха и т.д. Значения параметров и коэффициентов для расчетов представлены в Таблице 3.1.

Сравнение численного и аналитического решения. Для сравнения моделей были взяты экспериментальные данные из работы [658] (см. Таблицу 3.2), в которой представлены результаты для типичных значений высоты слоя и расхода газа. Сравнение численных расчетов и приближенного аналитического решения (3.18) представлено на Рисунке 3.5а. В аналитической формуле число Зельдовича оценивается по значению энергии активации E_1 (Таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Значения коэффициентов в модели

Величина и обозначение	Размерность	Значение
Давление газа, P	Па	101325
Молярная масса газа, M_g	кг/моль	0,028
Газовая постоянная, R_g	Дж/моль/К	8,314
Коэффициент диффузии при стандартной температуре, D_0	м ² /с	$2,69 \times 10^{-6}$
Показатель степени n		1,917
Предэкспонент k_1	1/с	$1,366 \times 10^{17}$
Энергия активации E_1	кДж/моль	375,6
Предэкспонент k_2	1/с	$6,9 \times 10^6$
Энергия активации E_2	кДж/моль	121,8

Таблица 3.2 – Расчетные параметры для разных реакторов газификации

Источник	[658]	[659]	[653]
Длина реакционной зоны, м	0,24	0,1–0,8	0,5
Начальная скорость газа, м/с	1,17	$0,3(T_{max}/273)$	0,1–0,5
Начальная температура, К	1240	1200–1800	1000–1300
Конечная температура, К	810	600	800

Приближенное аналитическое решение занижает степень конверсии смолистых продуктов по сравнению с численным решением (которое, в отсутствии точного решения, является референтным). Причиной такого занижения, по-видимому, является то обстоятельство, что аналитическое решение не учитывает диффузионный перенос смолы, который может оказываться значимым при высоких градиентах концентрации смолы, особенно вблизи входной границы, где значение $Pe\xi$ мало, а значение Da максимально. Именно эта область является «пограничным слоем» для выбранного приближения. Суммарная погрешность приближения, однако, оказывается небольшой: для варианта, представленного на Рисунке 3.5а, различие между численным и аналитическим решением составляет всего 2,5% (при этом число Pe превышает 8000).

В рассмотренном случае конверсия оказывается невысокой, разложению подвергается всего около 20% поступающей в слой смолы. Отметим, что начальная концентрация смолы соответствует ее содержанию не в продуктах пиролиза, а в продуктах их окисления. Тем не менее, в условиях автотермической слоевой газификации степень разложения смолы оказывается невысокой (что, как будет показано ниже, обусловлено, в том числе, и термодинамическими причинами). Помимо прочего, значение температуры на выход из зоны окисления также является неопределенной величиной. Натурные измерения здесь практически невозможны: в горящем слое измеренная температура зависит от близости термопары к поверхности частиц, кроме того, граница между зонами окисления и восстановления нестационарна, поскольку ее положение определяется проседанием частиц по мере газификации и механического разрушения коксозольного остатка в нижней части слоя.

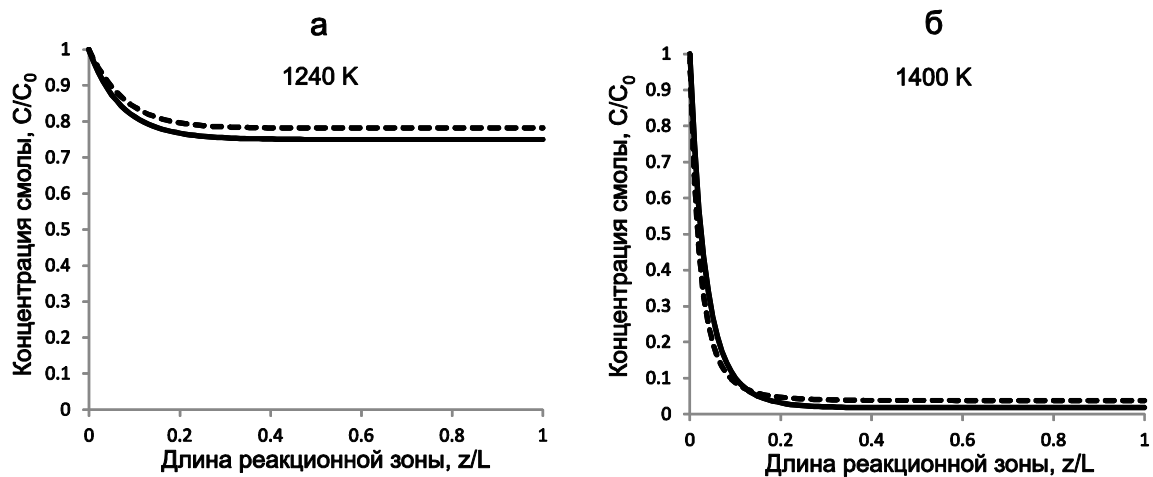


Рисунок 3.5 – Расчетная зависимость концентрации смолы от длины реакционной зоны для условий из работы [658] и для начальной температуры 1240 К (а) и 1400 К (б) (сплошные линии – численный расчет, пунктирные линии – формула (3.18))

Более детальный анализ вопроса о том, какую температуру газа на выходе из зоны окисления следует использовать в расчетах, был проведен в работе [660], в которой авторы варьировали реакционные и теплофизические параметры компонентов слоя: предложенная ими корректировка средней температуры газа приводит к значению около 1400 К. Расчеты для скорректированной по рекомендациям [660] температуры газа представлены на Рисунке 3.5б: с ростом температуры степень разложения смолы ожидаемо возрастает до 98%. Приближенная аналитическая формула снова дает заниженную степень разложения, причем отличие от численного решения составляет около 7%.

На Рисунке 3.6 показана зависимость распределения концентрации смолы по высоте слоя от начальной температуры газа. Общая высота слоя и расход газа для всех случаев

фиксированы и соответствуют условиям работы [658]. Сечения этой поверхности при температурах 1240 и 1400 К дадут кривые на Рисунке 3.5. В области высоких и низких температур распределение смолы становится достаточно однородным, основные изменения (как это видно по сгущению изолиний) происходят в области температур 1200–1400 К. Длина реакционной зоны, на которой протекает разложение смолы, занимает 20–40% от общей высоты слоя.

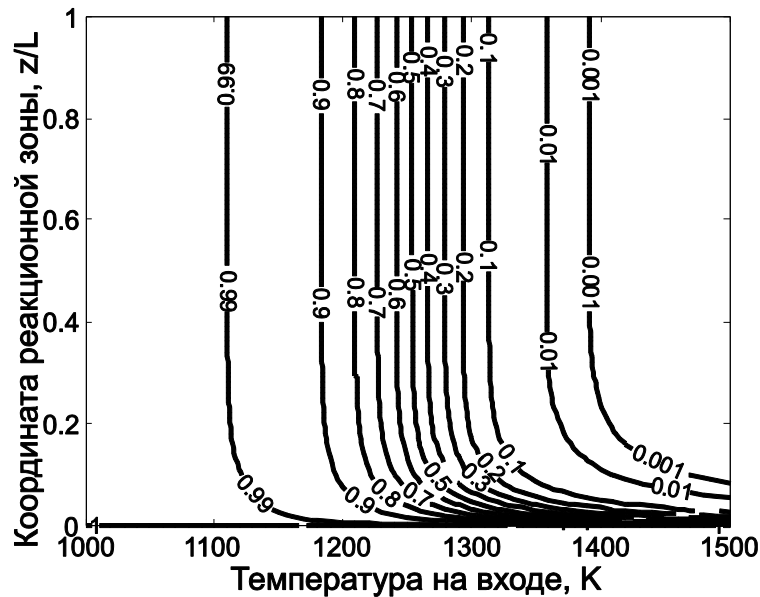


Рисунок 3.6 – Зависимость концентрации смолы φ от начальной температуры газа и расстояния от входа в слой

С увеличением начальной температуры газа растет число Da , что приводит к увеличению градиента концентрации смолы вблизи входа в слой и увеличению диффузионного потока, поэтому можно ожидать, что аналитическая формула будет давать большую погрешность. Однако увеличение температуры приводит к более глубокому разложению смолы в слое. Поэтому результаты, полученные с помощью аналитической формулы (3.18), в среднем оказываются довольно близки к численному решению.

На Рисунке 3.7а представлены результаты численных расчетов, в которых варьируемыми параметрами являются начальная температура газа и общая высота слоя. Изолинии показывают зависимость концентрации смолы на выходе из слоя от этих параметров. Эти расчеты показывают, что концентрация смолы менее чувствительна к общей высоте слоя и более чувствительна к начальной температуре (что соответствует экспериментальным данным [530, 661]). Пятикратное увеличение высота слоя дает эффект, сравнимый с увеличением температуры газа 100 К. Этот результат ожидаем, поскольку скорость химических реакций чувствительна к температуре, однако, как показано выше,

значение температуры не всегда может быть определено с достаточной точностью. Условия в реакционной зоне можно оценить с помощью термодинамических расчетов.

На Рисунке 3.7б для сравнения показана та же зависимость, полученная с помощью формулы (3.18). Видно, что приближенное аналитическое решение достаточно близко соответствует результатам численных расчетов (в области высоких температур соответствие становится количественным).

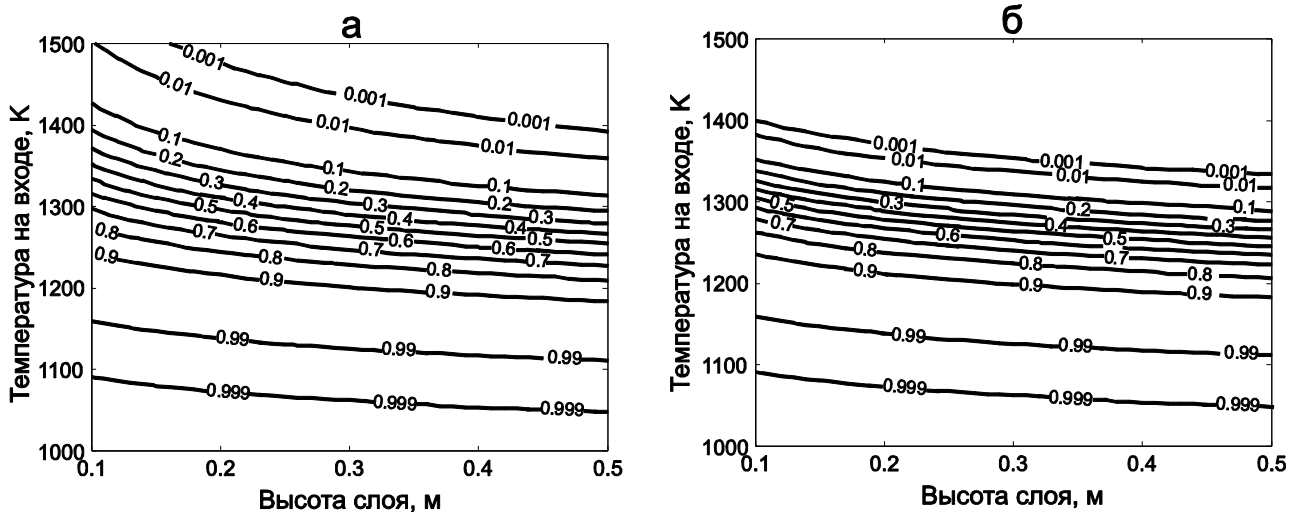


Рисунок 3.7 – Зависимость концентрации смолы φ на выходе из слоя от начальной температуры газа и длины реакционной зоны (а – численное решение, б – приближенное аналитическое решение)

Результаты расчетов для других условий газификации биомассы приведены на Рисунке 3.8. Для данных из работы [653] (см. Таблицу 3.2) получена зависимость концентрации смолы на выходе из слоя от начальных значений температуры и скорости газа, которая показывает, что для низкотемпературных режимов газификации концентрация смолы все так же определяется температурой зоны горения, однако с ростом скорости степень разложения смолы уменьшается, поскольку уменьшается среднее время пребывания газа в слое. В приближенной модели (3.5), однако, не учитываются эффекты теплообмена, поэтому вывод о том, что для лучшей конверсии смолы нужно уменьшать расход воздуха, был бы неверен. В работе [653] описывается обратный эффект: с увеличением расхода воздуха качество генераторного газа растет, поскольку при этом снижаются удельные теплопотери.

В работе [659] исследовался процесс газификации биомассы с внутренней рекуперацией теплоты, которая позволяет достичь высоких температур в зоне горения. Зависимость концентрации смолы на выходе из слоя от температуры и длины реакционной зоны оказывается такой же, как и на Рисунке 3.8: для этого варианта, однако, время

пребывания засмоленного газа в высокотемпературной области оказывается небольшим, поэтому для достаточно полной конверсии смолы требуются большие температуры.

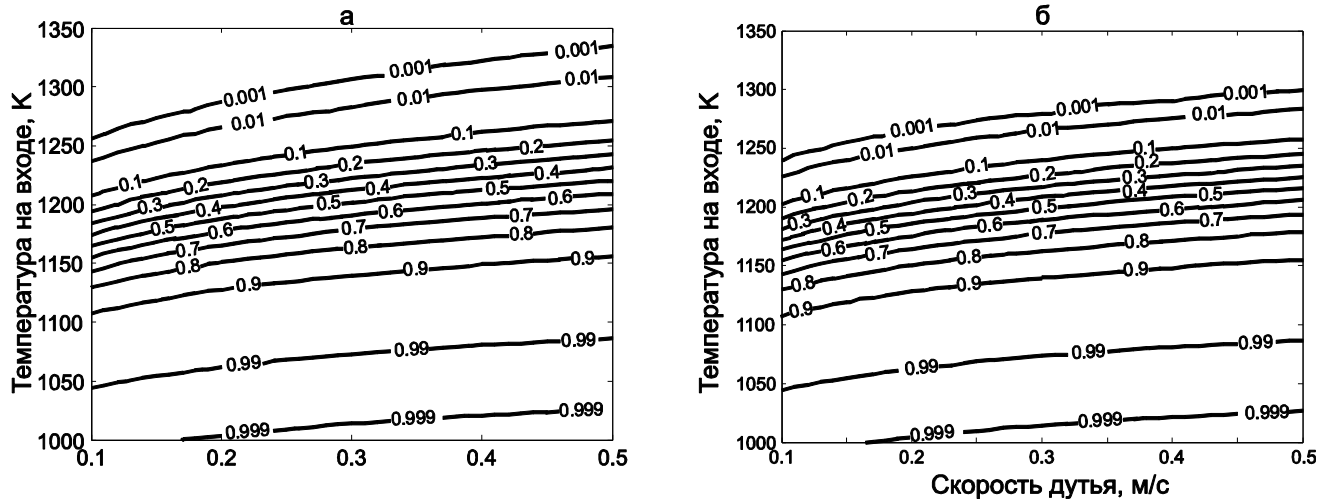


Рисунок 3.8 – Зависимость концентрации смолы φ на выходе из слоя от начальной температуры и скорости газа для условий работы [659] (а – численное решение, б – аналитическое решение)

Термодинамическая оценка температуры процесса газификации. В процессе газификации температура существенно неоднородна, поэтому трудно выбрать некую характерную, среднюю температуру. Обычно наиболее важными значениями является максимальная температура слоя, которая определяет выбор конструкционных материалов, и температура генераторного газа на выходе из слоя, под которую проектируются системы охлаждения и очистки. Последнюю температуру часто сопоставляют с адиабатической (равновесной) температурой процесса газификации, то есть, с температурой, при которой достигается химическое равновесие без теплообмена с окружающей средой (т.е. для решения задачи (1.10, 1.11, 1.6, 1.7)). Адиабатическая температура газификации обычно намного ниже адиабатической температуры горения. При фиксированном значении температуры реагентов (топлива и воздуха) эта величина определяется стехиометрическим соотношением (коэффициентом избытка воздуха). Типичная зависимость равновесной температуры продуктов газификации от расхода воздуха представлена на Рисунке 3.9. Если не рассматривать область удельных расходов выше стехиометрического (т.е. для $\alpha \leq 1$), то зависимость адиабатической температуры от расхода воздуха становится однозначной, а значит, можно рассматривать обе величины как приведенные к разным масштабам полноту конверсии биомассы. В частности, может быть построена зависимость химического КПД процесса газификации от равновесной температуры. Такие зависимости построены на Рисунке 3.9а: видно, что кривые имеют характерный экстремум, т.е. существует оптимальная

температура продуктов газификации (так же, как существует оптимальный удельный расход воздуха), при котором химический КПД процесса газификации достигает значений порядка 80–90%. (начальная температура 200 К приблизительно описывает процесс газификации с существенными теплотерями). Как указывалось выше, в реальных процессах газификации биомассы редко достигаются значения химического КПД выше 70%. Поэтому термодинамические оценки требуют корректировки, в т.ч. с привлечением эмпирических зависимостей. Например, в работе [661] при анализе термодинамических особенностей слоевой газификации биомассы было показано, что равновесные зависимости между условиями газификации (удельный расход окислителя, удельные теплотери) и эффективность конверсии топливного углерода позволяют описать многочисленные экспериментальные данные. Режимы газификации биомассы в приведенных координатах группируются вблизи областей, которые соответствуют границе полной конверсии топлива для условий термодинамического равновесия. Это связано с тем, что удельный расход воздуха (коэффициент избытка окислителя) в экспериментальных режимах не является независимым параметром. Расход биомассы в слоевых газогенераторах зависит от расхода воздуха, поскольку топливо поступает в реакционную зону, как правило, по мере газификации, механического разрушения и просыпания коксозольного остатка через колосниковую решетку.

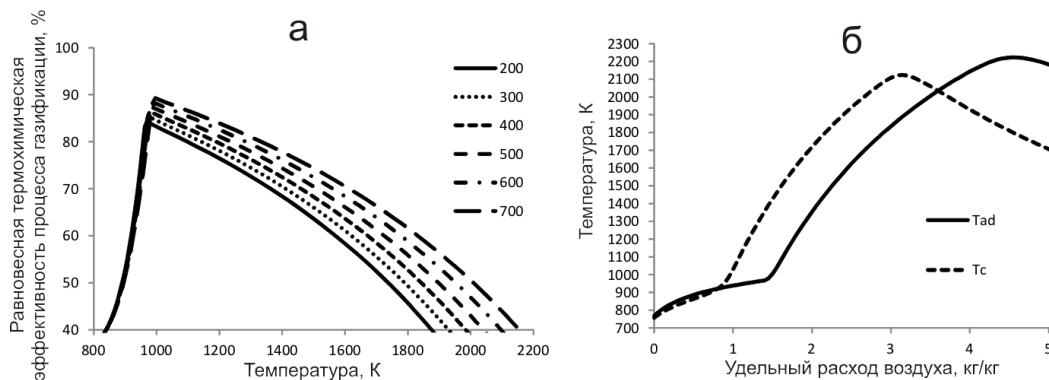


Рисунок 3.9 – Зависимость термодинамической эффективности процесса газификации от адиабатической температуры (а); зависимость температуры процесса газификации от удельного расхода воздуха (б). T_{ad} – температура конечного равновесия; T_c – температура зоны горения

Максимум химического КПД газификации биомассы находится в довольно узком диапазоне равновесных температур (900–1000 К). Термодинамические модели дают возможность оценить максимальную температуру процесса, которую можно соотнести с температурой зоны горения, т.е. с начальной температурой газа для предложенной выше

модели разложения смолы. Для этого были проведены термодинамические расчеты, в которых количество углеродистого остатка сред продуктов газификации фиксировано (т.е. используется ограничение типа (1.27)). Если считать, что в зоне горения происходит преимущественно пиролиз топлива и сгорание летучих, то масса твердого остатка, которая остается в промежуточном состоянии, составляет $(100 - V^{daf})\%$ от начальной органической массы топлива. Результаты расчетов для фиксированного выхода огарка представлены на Рисунке 3.9б. В диапазоне удельных расходов воздуха 1–1,5 кг/кг углерода, который соответствует неполной газификации углерода, температура после стадии окисления летучих на 300–400 К выше равновесной температуры. Удельный расход окислителя около 3 кг/кг соответствует стехиометрическому количеству воздуха для полного сжигания летучих, поэтому при больших значения расхода температура зоны окисления падает, и при 3,5 кг/кг становится ниже равновесной температуры. Эта область, по-видимому, практически недостижима в эксперименте в рамках одноступенчатого процесса газификации (но вполне может быть достигнута в многоступенчатых реакторах).

При равновесной температуре продуктов газификации в 900–1000 К температура зоны горения составляет примерно 1400 К, что соответствует условиям расчетов Рисунка 3.5б. С помощью формулы (3.18) для длины реакционной зоны 0,5 м (большая высота слоя редко используется из-за значительного гидравлического сопротивления, которое создается за счет увеличения доли мелких фракций по мере выгорания топливных частиц) были проведены оценочные расчеты эффективности разложения смолы для области параметров, соответствующей химическому КПД 70–90%, т.е. для начальной температуры газа 1000–1400 К (удельный расход воздуха 1–1,5 кг/кг топлива). Предельно достижимое снижение концентрации смолы в слое высотой 0,5 м можно с достаточной точностью воспользоваться приближением больших значений $Ze\xi$.

Для оценочных расчетов можно выбрать область удельных расходов 1–1,5, где температура зоны горения составляет 1000–1400 К. Результаты расчетов с варьированием начальной и конечной температуры газа представлено на Рисунке 3.10 (конечная температура газа зависит от условий теплообмена реактора с окружающей средой, температура 400 К соответствует крайне высокому уровню теплотерь). Расчеты показывают, что при начальной температуре газа порядка 1000–1200 К разложение смолистых продуктов оказывается незначительным (что соответствует результатам, представленным на Рисунке 3.6). С повышением уровня удельных теплотерь (т.е. при понижении температуры газа на выходе из слоя) полнота разложения смолы ожидаемо уменьшается.

Совместное применение кинетических и термодинамических моделей показывает, что для автотермической газификации биомассы существуют обусловленные внутренними

причинами ограничения на термохимическую эффективность. Равновесный химический КПД биомассы достигает значений 80–90%, однако для его достижения необходимо преодолеть барьер температуры, необходимый для достаточно высокой степени разложения смолистых веществ. Собственной теплоты сгорания биомассы для этого не хватает. Повышение температуры процесса газификации возможно либо за счет внешних источников теплоты, либо за счет повышения удельного расхода воздуха выше оптимального значения. В последнем случае, снижение выхода смолы происходит за счет окисления части горючих газов.

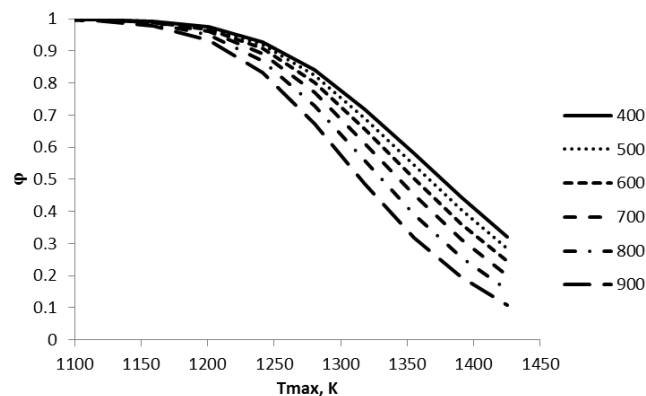


Рисунок 3.10 – Зависимость относительной концентрации смолистых продуктов от максимальной температуры в зоне горения (числа на легенде – температура газа на выходе из слоя, K)

3.3 Использование вторичного дутья

Использование ступенчатой подачи дутья дает дополнительные возможности управления процессов газификации. Первичная зона горения, как правило, сопровождается разложением топлива и смолообразованием, а вторичная (и последующие) способствуют дополнительному разложению и окислению смолы, хотя и за счет окисления части горючих газов. Оптимальное распределение дутья позволяет понизить выход смолистых продуктов, а также достичь нужных условий реагирования для топлив разного состава. Например, при газификации низкорекреационных топлив (коксообразных остатков или углей высокой степени метаморфизма) повышение средней температуры процесса за счет нескольких зон горения позволяет интенсифицировать процесс (хотя и не всегда улучшить другие его характеристики).

В главе 1 был дан обзор некоторых экспериментальных исследований по ступенчатой газификации биомассы, в том числе при использовании вторичного дутья. Эти исследования показывают, что использование вторичного дутья позволяет в несколько раз снизить содержание смолы в генераторном газе, а также, в некоторых случаях, повысить химический

КПД, если удастся организовать разложение смолы таким образом, чтобы повысить выход горючих продуктов разложения.

В теоретической работе [446] с помощью одномерной математической модели были исследованы режимы газификации древесной биомассы с применением вторичного дутья. В результате расчетов авторы получили зависимость характеристик процесса от доли вторичного дутья и высоты, на которой вторичное дутье подается в слой. Содержание смолы в генераторном газе имеет минимум при варьировании управляющих параметров. В оптимальных условиях вторичный воздух подается на расстоянии 20–30 см от места подачи первичного воздуха, а доля его составляет 60–70%. Этот экстремум связан с перестройкой структуры реакционной зоны. Авторы [446] выделяют однофронтную (с единственным очагом окисления) и двухфронтную структуру (с двумя очагами окисления): для последней наблюдается наиболее эффективное разложение смолы в слое.

В настоящем параграфе также рассматривается обращенный процесс газификации с подачей вторичного воздуха. Математическая модель реактора соответствует описанию из параграфа 2.3, с той лишь разницей, что в одном из расчетных элементов в газовой смеси примешивается заданное количество воздуха. Влияние вторичного дутья исследовалось для двух топлив: угольного кокса (содержание летучих близко к нулю, доля углерода близка к единице), и древесной биомассы (содержание летучих более 80%, доля углерода в органической массе составляет около половины) Эти два варианта соответствуют крайним случаям качественного и низкосортного топлива. Технические параметры топлива и реактора приведены в Таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Параметры топлива и реактора

Параметр	Размерность	Значение	
Параметры реактора			
Длина реактора	м	0,5	
Диаметр реактора	м	0,2	
Расход топлива	кг/ч	1	
Состав топлив			
		Кокс	Древесина
C^{daf}	% масс.	97,3	49,5
H^{daf}	% масс.	0,54	6,3
O^{daf}	% масс.	0,43	44,2
N^{daf}	% масс.	0,98	0
S^{daf}	% масс.	0,76	0
V^{daf}	% масс.	0	85
A^d	% масс.	7,4	1
W^r	% масс.	0,6	20
Средний размер частиц топлива	мм	25	25

Как указывалось в предыдущем параграфе, подробное описание кинетики разложения и окисления смолистых соединений представляет значительные трудности (см. также [662]). Поэтому для численного моделирования применяется упрощенная схема. Как и в параграфе 3.1, устанавливается постоянная доля смолы в продуктах пиролиза топлива. Помимо термического разложения, учитывается окисление смолы, которое протекает при температурах выше 800 К и концентрации кислорода выше 5 % об. (т.е. используется вариант модели eddy-break up). Кинетические параметры реагирования кокса и биомассы в аррениусовской форме приведены в Таблице 3.4. Варьируемыми параметрами в расчетах являются относительный расход вторичного воздуха и место его подачи вторичного дутья (т.е. расстояние между фурменными поясами). Расчеты позволяют построить зависимости характеристик процесса от управляющих параметров (режимные карты). Для каждого топлива выбрано единственное значение коэффициента избытка окислителя (0,55 для кокса и 0,45 для древесины), что позволяет уменьшить объемы вычислений и упростить анализ результатов.

Таблица 3.4 – Кинетические константы гетерогенных брутто-реакций

Брутто-реакция	Предэкспонент	Энергия активации
Кокс		
$C + O_2$	$1,71 \times 10^4$ м/с	177 кДж/моль
$C + CO_2$	$2,23 \times 10^7$ м/с	266 кДж/моль
$C + H_2O$	$1,76 \times 10^3$ м/с	180 кДж/моль
Биомасса		
Пиролиз	$5,4 \times 10^5$ 1/с	96 кДж/моль
$C + O_2$	$1,27 \times 10^{10}$ м/с	142 кДж/моль
$C + CO_2$	7×10^{10} м/с	259 кДж/моль
$C + H_2O$	$4,93 \times 10^5$ м/с	175 кДж/моль

Расчетные зависимости химического КПД газификации от варьируемых параметров представлены на Рисунках 3.11 (для кокса) и 3.12 (для древесной биомассы). Сравнение зависимостей показывает, что для выбранных топлива наблюдаются качественные различия. Зависимость на Рисунке 3.11 многоэкстремальна, а зависимость на Рисунке 3.12 имеет единственный, довольно пологий экстремум.

Эффективность газификации обоих топлив ограничена значением порядка 70%, которое определяется, однако, разными причинами: для кокса это стехиометрические ограничения, в то время как для древесины – макрокинетические. Особенности режимов с вторичной подачей воздуха определяются, как и в работе [446], сменой структуры

реакционной зоны. В проведенных расчетах наблюдаются режимы с однофронтовой и двухфронтной структурой, что отражается на режимных картах.

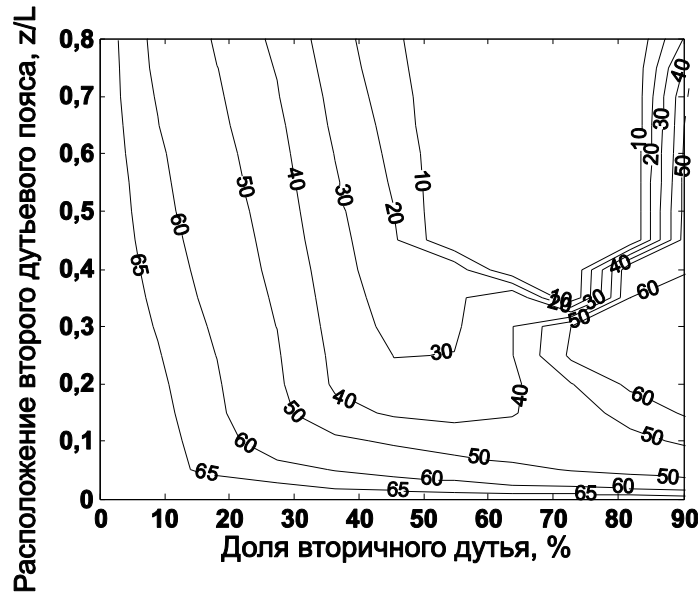


Рисунок 3.11 – Химический КПД газификации кокса в зависимости от параметров подачи вторичного воздуха

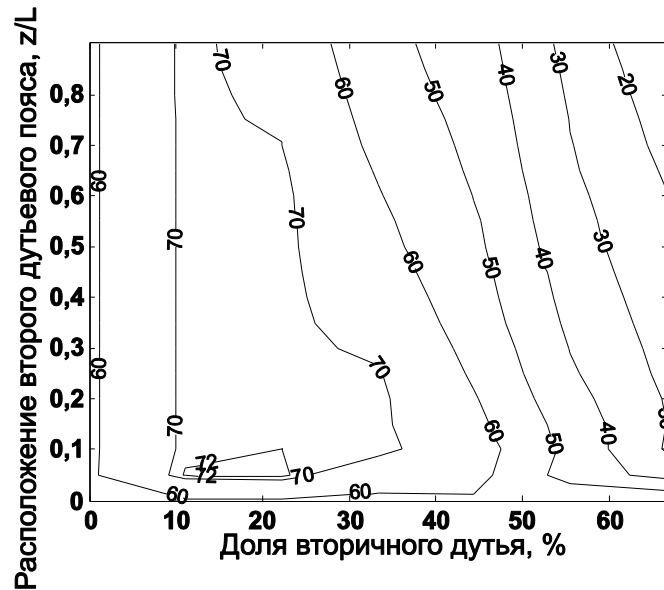


Рисунок 3.12 – Химический КПД газификации биомассы в зависимости от параметров подачи вторичного воздуха

Эффективная газификация высокоуглеродистого топлива происходит при однофронтной структуре реакционной зоны, и увеличение доли вторичного воздуха снижает химический КПД. Это связано с охлаждением слоя и газа при подаче вторичного воздуха: при двухфронтной структуре вторичное окисление происходит, в основном, за счет горючих компонентов газовой фазы, а низкая реакционная способность кокса не позволяет полезно

использовать выделяющуюся при окислении теплоту. При увеличении расстояния между точками подачи первичного и вторичного воздуха, и при достаточной большей доле последнего (порядка 70%) двухфронтная структура становится неустойчивой. Доля первичного дутья становится недостаточной для поддержания зоны горения в верхней части слоя, поэтому единственный очаг горения образуется в месте подачи вторичного воздуха. Химический КПД газификации при этом восстанавливается до 60%.

Если точка подачи вторичного дутья отодвигается ближе к выходу из слоя, то зона восстановления не формируется, химический КПД падает. В некоторых случаях неустойчивыми становятся оба очага горения.

Как и в случае, рассмотренном в параграфе 3.1, эффективность процесса газификации древесной биомассы во многом определяется глубиной разложения смолистых веществ. Поэтому увеличение концентрации кислорода и связанное с ним локальное увеличение температуры в области подачи вторичного воздуха приводит к повышению эффективности. Область параметров, в которой процесс газификации характеризуется близким к максимальному значению химического КПД (около 70%), оказывается довольно широкой. Место подачи вторичного воздуха оказывается менее значимым, чем его расход: лучшие результаты соответствуют доле вторичного дутья в 10–20%. С ростом расхода вторичного дутья может происходить, как и при газификации кокса, тушение процесса за счет смешивания холодного дутья с горячими продуктами реагирования.

Результаты моделирования, естественно, имеют ограниченную применимость. Для представленных расчетов нужно отметить, в первую очередь, что они были получены для постоянного суммарного расхода воздуха; при использовании вторичного дутья оптимальные значения коэффициента избытка окислителя могут изменяться по сравнению с одноступенчатыми процессами. Во-вторых, в связи с предыдущим приближением, расход топлива также считается постоянным. Это означает, что недогоревший коксозольный остаток непрерывно покидает реактор через нижнюю часть слоя (в реальных газогенераторах такое золоудаление возможно, например, с помощью шнековых аппаратов или механических колосниковых решеток). Наконец, переход между однофронтной и двухфронтной структурами исследован лишь качественно: для практических приложений в условиях, когда в реакторе возможны несколько устойчивых стационарных решений, требуется анализ динамических режимов (к тому же, в связи с дискретной природой процесса, такие переходы могут быть обусловлены вероятностными факторами). Расчеты с учетом этих поправок могут быть объектом будущих исследований.

3.4 Ступенчатая газификация бурого угля

При исследовании процессов ступенчатой газификации возникает необходимость в математической модели, которая позволит описать взаимосогласованную работу двух реакторов. В данном параграфе рассматривается один из вариантов процесса ступенчатой газификации угля, в котором пиролиз исходного топлива производится за счет теплоты сгорания части генераторного газа.

Модель одноступенчатой газификации подробно обсуждается выше в параграфе 2.3. Эта модель служит одиночным блоком для расчета режимов ступенчатой газификации. Расчетная схема ступенчатого процесса приведена на Рисунке 3.13. Состав и температура газов на выходе из камер сгорания считаются равновесными. Для сжигания используется воздух при коэффициенте избытка окислителя 1,2. Предполагается, что все процессы протекают в условиях, мало отличающихся от изобарических (давление атмосферное), а перетоки массы и теплоты между реакторами происходят без потерь.



Рисунок 3.13 – Схема ступенчатого процесса газификации угля [663]

Для расчета стационарных режимов работы ступенчатого газогенератора используется метод простой итерации. В качестве начального приближения задается температура и расход продуктов сгорания генераторного газа в пиролизер (реактор №1). Эти величины уточняются после каждого расчета. Схема расчетного алгоритма представлена на Рисунке 3.14.

В первом реакторе за счет нагрева происходят сушка и пиролиз топлива. Пирогаз поступает в реактор №2, где полностью сгорает. Продукты сгорания пирогаза поступают в реактор №3, где реагируют с нагретым полукоксом. Часть газа после реактора газификации

поступает в дополнительную камеру сгорания – реактор №4, в которой образуется газ-теплоноситель для реактора пиролиза. В результате последовательного расчета начальные данные уточняются, и расчет повторяется снова. Остановка алгоритма производится тогда, когда на двух последующих итерациях расход, состав и температура газа меняются меньше, чем на 5%.

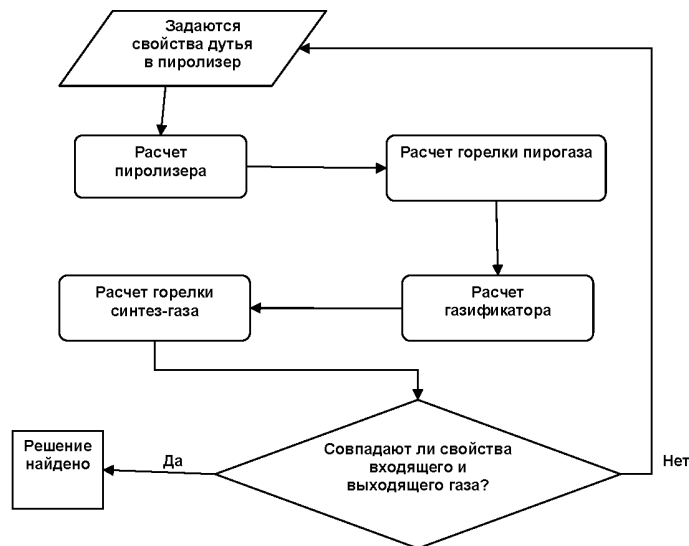


Рисунок 3.14 – Расчетный алгоритм для расчета процесса ступенчатой газификации

Расчеты проводились для азейского угля (технические характеристики: $W^r = 20\%$; $A^d = 17\%$; $C^{daf} = 77,4\%$; $H^{daf} = 4,6\%$; $O^{daf} = 18\%$; $V^{daf} = 44\%$, средний размер частиц 30 мм); размеры реакционных зон реакторов (диаметр/высота слоя, м): пиролиза 1/1; газификации 1/1; расход топлива 1 т/ч. Коэффициент избытка окислителя в реакторе №2 был принят равным 1,2.

Пример расчета реакционных зон пиролизера (реактор №1) и газификатора (реактор №3) представлен на Рисунке 3.15. К стадии пиролиза относятся кривые Рисунке 3.15, а-в. Наблюдаемый излом – термодинамический эффект, связанный с переходом от преимущественного перехода водорода в молекулярную форму к образованию метана при понижении температуры. В реальности такой переход вряд ли будет настолько резким, однако при отсутствии надежных экспериментальных данных по изменению состава газа в слое можно придерживаться такого рассмотрения. Данные, приведенные на Рисунке 3.15, г-е относятся к стадии газификации. Эндотермические реакции полукокса с CO_2 и H_2O приводят к понижению температуры и замедлению реакций. При температурах ниже 1000 К реакции сильно замедляются, что соответствует опытным данным. В целом результаты расчетов

показывают возможность применения модели для описания работы слоевых газогенераторов, работающих в аллотермических режимах.

В первую очередь интересен вопрос об оптимальной доле возврата (рецикла) горючего газа. Чем больше доля рецикла, тем больше теплоты возвращается в процесс, однако тем выше общий коэффициент избытка окислителя в системе. Для исследования совместного влияния этих факторов были проведены расчеты с варьированием доли рецикла.

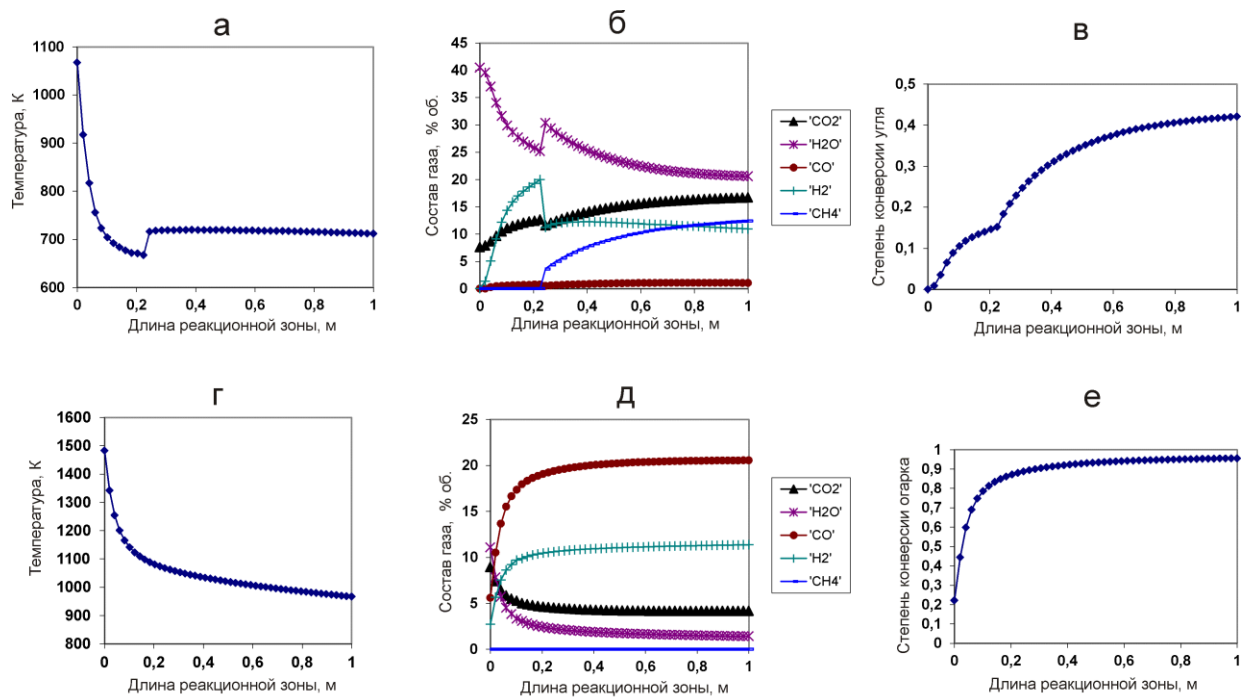


Рисунок 3.15 – Результаты расчетов процесса ступенчатой газификации угля: *а-в* – пиролизер; *г-е* - газификатор

Как видно из Рисунке 3.16а, оптимальное значение доли рецикла составляет около 6–7%. Понижение этого значения приводит к нехватке теплоты на сушку и пиролиз топлива, поэтому горение затухает и процесс газификации прекращается – появляется значительный недожог, эффективность резко падает. При повышении доли рецикла до 15% эффективность меняется незначительно, затем быстро уменьшается. При доле рецикла в 35% процесс практически полностью затухает. Поскольку оптимальное значение доли рецикла находится в опасной близости к области потухания, реальный процесс нужно вести «с запасом», т.е. при значениях, превышающих оптимальное. При этом эффективность процесса уменьшается менее чем на 5%, однако процесс будет более устойчивым к колебаниям характеристик топлива. Таким образом, можно рекомендовать диапазон изменения коэффициента рециркуляции синтез-газа от 7 до 15%.

Важным вопросом также является организация полного сжигания пирогаза. Смолистые вещества при близких к стехиометрическому избытках окислителя могут сгорать не полностью, что может приводить к сажеобразованию, загрязнению газоходов и снижению эффективности. Исследования по сжиганию засмоленного газа требуют надежных экспериментальных данных и анализа кинетических путей превращения смолистых продуктов (см. параграф 3.5). Одним из способов повышения эффективности горения высокомолекулярных соединений может быть увеличение избытка окислителя по газу. В рамках данной работы было исследовано влияние коэффициента избытка окислителя в горелке пирогаза (реактор №2) на эффективность работы схемы. Результаты расчетов представлены на Рисунке 3.16б. Видно, что в диапазоне избытков от 1 до 1,8 наблюдается плато эффективности, в пределах которого общий химический КПД процесса практически не зависит от коэффициента избытка окислителя. Это означает, что часть кислорода поступает в слой полукокса, что позволяет повысить температуру в слое и эффективность аллотермических реакций восстановления углекислоты и водяного пара. При избытках окислителя выше 2 эффективность падает, что говорит об избыточном сгорании генераторного газа.

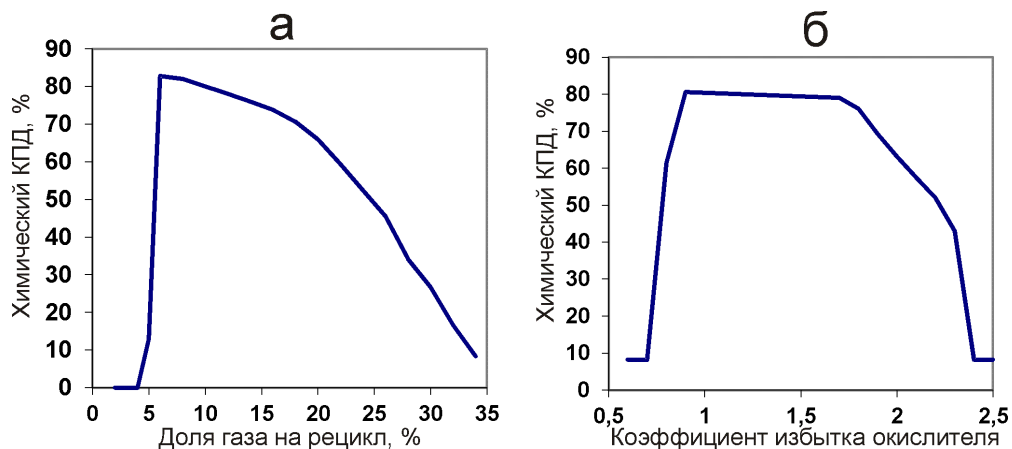


Рисунок 3.16 – Зависимость эффективности процесса от доли рецикла (а) и коэффициента избытка окислителя (б)

3.5 Ступенчатая газификация древесной биомассы

Общая схема ступенчатого процесса, аналогичная предложенной ранее схеме газогенератора Viking-DTU, представлена на Рисунке 3.17. Ступенчатый газогенератор разделен на два реактора, связанных потоками вещества. На первой ступени, в шнековом реакторе пиролиза, исходное топливо высушивается и подвергается термическому разложению за счет внешнего нагрева. Газообразные продукты пиролиза сжигаются в

надслоевом пространстве второго реактора, при этом за счет высокой температуры горения происходит крекирование и окисление смол. Горячие газы (продукты окисления пирогаза) служат газифицирующим агентом для конверсии твердого остатка пиролиза. При достаточной глубокой конверсии древесный уголь становится не способен к образованию смол и, за счет развитой поверхности, может сорбировать их недогоревшие остатки. В результате полученный газ содержит малые количества смолы (порядка нескольких десятков мг/нм³ и ниже). Теплота сгорания пирогаза полезно используется в эндотермических реакциях восстановления CO₂ и H₂O поверхностью древесного угля, что позволяет снизить термодинамические потери.

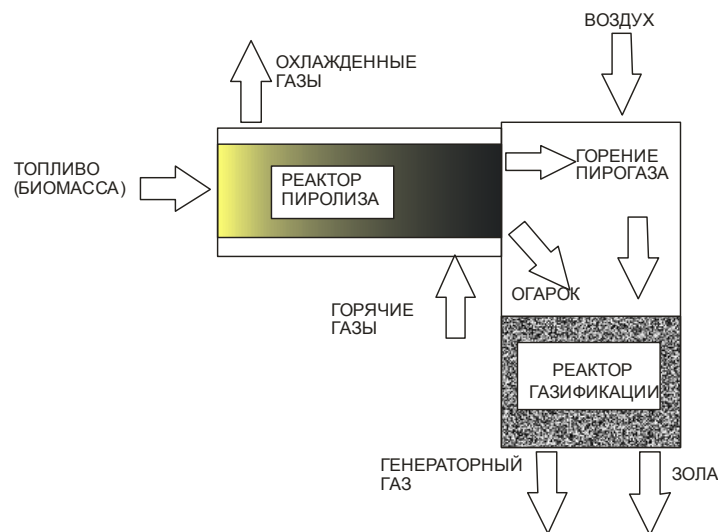


Рисунок 3.17 – Схема ступенчатого реактора газификации DTU [203]

Ключевым элементом ступенчатого газогенератора является шнековый реактор пиролиза. Пиролиз должен протекать достаточно полно, чтобы обеспечивать нужную теплотворную способность газа для надслоевого сжигания и высокую степень реакционной способности огарка. Шнековый реактор работает за счет подводимой извне теплоты. Эта теплота может быть получена из разных источников, например, при сжигании дополнительного топлива (древесины, пирогаза, генераторного газа, огарка). В оригинальной схеме для обогрева шнека используется выхлоп газового двигателя. Интеграция узлов приводит к усложнению управления процессом: потоки массы и теплоты должны быть организованы таким образом, чтобы обеспечить устойчивое протекание процесса. В данной работе мы не рассматриваем силовую часть установки, поэтому считаем, что горячие газы обеспечивают постоянную тепловую мощность.

В предыдущем параграфе с помощью были оценены границы параметров, в которых возможно стационарное проведение ступенчатой газификации угля. Здесь будет проведено аналогичное исследование для ступенчатого газогенератора, работающего на биомассе. Структура модели представлена на Рисунке 3.18. Входными параметрами являются

геометрические параметры реакторов, характеристики исходного топлива и его расход, интенсивность подвода теплоты на стадии пиролиза (q^{int}), коэффициент избытка окислителя на стадии сжигания пирогаза (α_g) и кинетические константы гетерогенных брутто-реакций.

Внешний нагрев на стадии пиролиза обеспечивается подачей горячего теплоносителя в теплообменную рубашку шнекового аппарата. Распределение теплового потока по поверхности реакционной зоны при этом определяется множеством факторов и является нестационарным (пересыпающееся топливо воспринимает теплоты преимущественно при контакте с металлическими деталями). В настоящем параграфе принимается приближение о равномерном распределении теплового потока, поскольку основной целью исследования является оценка общей эффективности ступенчатого процесса газификации (детали теплообмена могут быть уточнены на основе детальных моделей, как это сделано, например, в работе [483]).

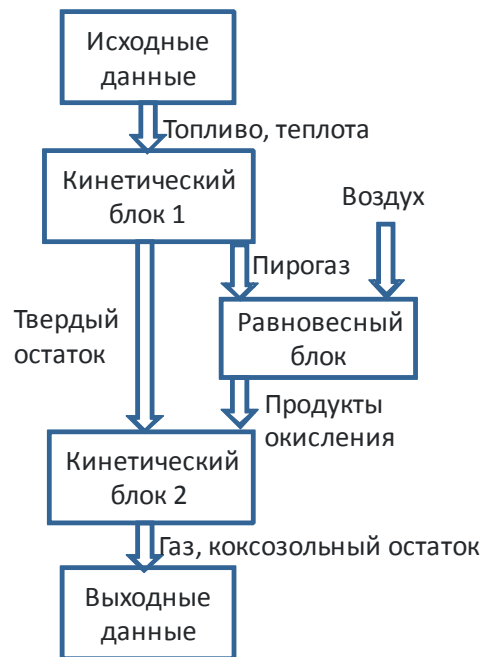


Рисунок 3.18 – Схема вычислительного алгоритма для расчета ступенчатого процесса газификации биомассы

Пересыпание частиц при движении шнека способствует выравниванию температурных неоднородностей в движущем слое, поэтому реактор пиролиза считается одномерным (т.е. поперечными градиентами в выбранном приближении пренебрегаем). В шнековом реакторе происходит не только пиролиз, но и сушка топлива, поэтому теплоты затраты зависят от влажности биотоплива. Горение пиролизного газа считается достаточно интенсивным, чтобы принять состав и температуру продуктов сгорания равновесными (решается задача максимизации энтропии в изобарно-изоэнтальпийной системе (1.10, 1.11, 1.6, 1.7)). При этом

существуют возможности как понизить коэффициент избытка воздуха при сжигании пиролизного газа, что сохранить горючие компоненты, так и повысить его, чтобы конверсия огарка протекала более интенсивно. Таким образом, ключевыми параметрами, которые определяют эффективность ступенчатого процесса, являются характеристики исходного топлива (в первую очередь – влажность), удельный подвод теплоты на стадии пиролиза и коэффициент избытка воздуха в секции сжигания пирогаза (α_g).

Как и в предыдущем параграфе, модель слоевой термохимической конверсии топлива (параграф 2.3) использовалась в качестве блоков для описания отдельных стадий. Топливо по ходу конверсии меняет свой элементный состав непрерывно, от исходной биомассы к углеродистому огарку. На стадиях конверсии до полного завершения термического разложения огарок содержит летучие вещества, однако предполагается, что на стадии газификации смола не образуется.

При пиролизе биомассы выделяется большое количество смолы, которая моделируется компонентом с формулой $\text{C}_{\text{H}_{0,6}\text{O}_{0,6}}$ (теплота сгорания 16,4 МДж/кг). После стадии сжигания пиролиза смола разлагается полностью (т.е. в равновесном состоянии смола не наблюдается среди продуктов), поэтому конкретная формула не имеет большого значения. Об особенностях модельного описания будет сказано ниже, при обсуждении результатов расчета.

Верификация модели была проведена с использованием экспериментальных данных [664], в которой представлены профили температуры и концентраций в обращенном слоевом реакторе. Топливом является древесный уголь, дутьем – продукты сгорания пропана. Интенсивность процесса по топливу составляет 1,6 кг/ч. На Рисунках 3.19 и 3.20 приведены экспериментальные измеренные данные (маркеры) и расчетные кривые.

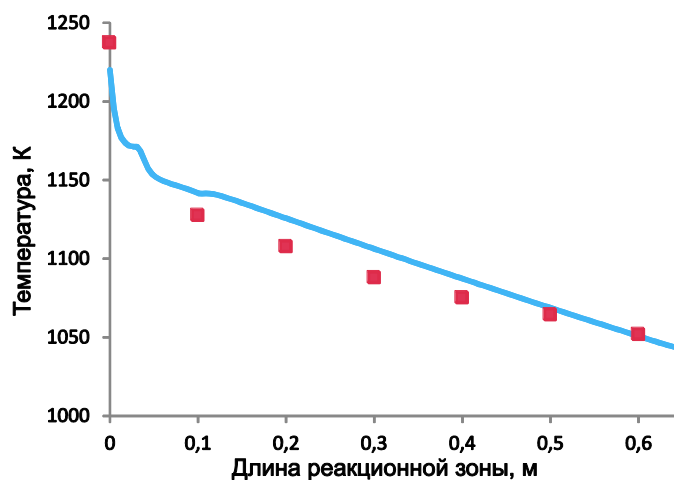


Рисунок 3.19 – Сравнение профиля температуры по высоте слоя: маркеры – данные работы [664]; сплошная линия – расчет

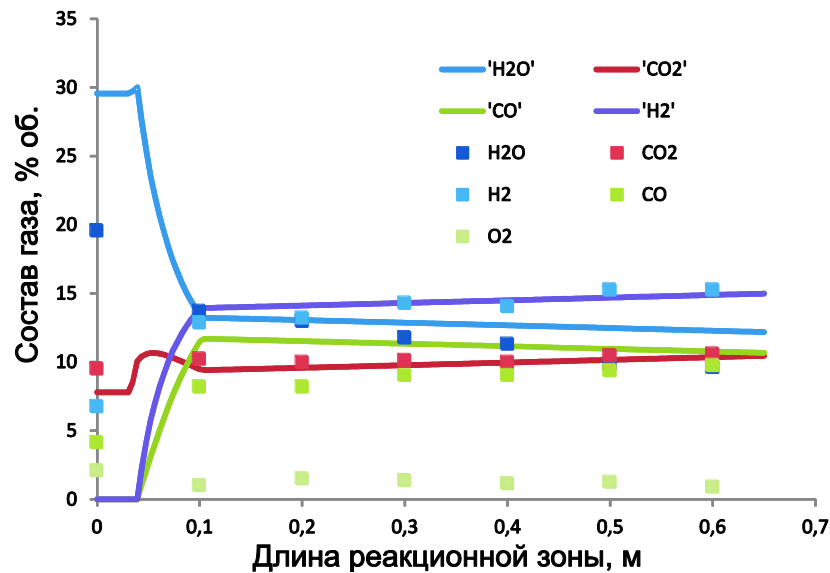


Рисунок 3.20 – Сравнение состава газа по высоте слоя: маркеры – данные работы [664];
сплошная линия – расчет

С помощью разработанной математической модели была проведена параметрическая оптимизация процесса ступенчатой газификации влажного древесного топлива. Варьируемыми параметрами являются суммарный тепловой поток, который идет на обогрев шнекового реактора; коэффициент избытка воздуха для сжигания пиролизического газа; влажность древесного топлива. Приняты следующие свойства древесного топлива: $W^r = 20\text{--}40\%$; $A^d = 1\%$; $V^{daf} = 85\%$; $C^{daf} = 49,5\%$; $H^{daf} = 6,3\%$; $O^{daf} = 44,2\%$; средний размер частиц 1 см; начальная плотность топлива 600 кг/м^3 . Расход топлива составляет 100 кг/ч , тепловая мощность около $0,4 \text{ МВт(т)}$. Размеры реакторов: диаметр $0,5 \text{ м}$, длина реакционной зоны 1 м . На Рисунке 3.21 приводятся характерные профили температур и концентраций по длине для реакторов пиролиза и газификации. Условия расчета: внешний тепловой поток равен 8% от тепловой мощности по топливу; коэффициент избытка окислителя на стадии сжигания пирогаза равен единице; влажность исходного топлива 20% .

Принятое значение теплового потока обеспечивает нагрев стенок шнекового реактора на уровне $600\text{--}700^\circ\text{C}$. За счет прогрева топлива происходят последовательно его сушка (в представленном варианте сушка протекает довольно быстро, поскольку скорость сушки определяется внешней поверхностью массообмена топливных частиц) и термическое разложение. Особенностью модели является равновесный характер распределения элементов, выделяющихся при разложении топлива, по молекулярным формам. Пиролизный газ содержит как горючие компоненты (CO , H_2 , небольшое количество углеводородов), так и балласт (CO_2 и образующийся при сушке водяной пар, содержание которого настолько велико, что показано на Рисунке 3.21б в масштабе 1:5). Азот практически отсутствует, поскольку воздух специально

не подается в реактор пиролиза (хотя следовые количества содержатся, поскольку воздух содержится в порозном пространстве сырого топлива). Теплотворная способность газов рассчитывается только по содержанию H_2 , CO и CH_4 : образующаяся смола не считается полноценным горючим компонентом. Интересно, что модель предсказывает образование значительных количеств смолистых веществ, хотя доля смолы, в отличие от расчетов в предыдущих параграфах, не фиксируется. «Образование» смолы в равновесной модели происходит по стехиометрическим причинам: при интенсивном пиролизе соотношение H/C и O/C в продуктах пиролиза уменьшается, так что углерод не может распределяться только в низкомолекулярные формы. Смолообразование оказывает влияние и на температурный профиль шнекового реактора: скачок температуры на Рисунке 3.21а как раз связан, по-видимому, с переходом в область параметров, при которых условия равновесия, таковы, что смолистые продукты частично разлагаются с образованием горючих газов. В связи с этим, предсказанный моделью состав газа, существенно отличается от экспериментальных данных. Внедрение детальных кинетических схем пиролиза в модель реактора откроет возможности для уточнения расчетов.

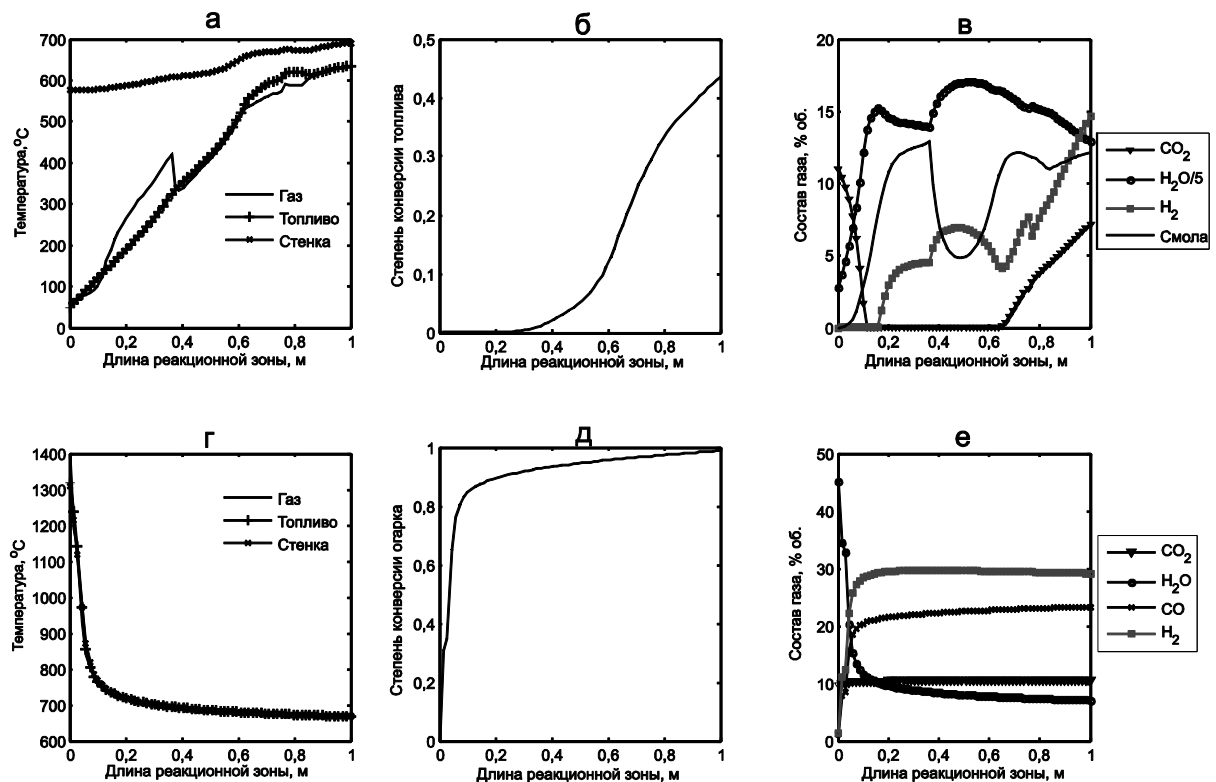


Рисунок 3.21 – Результаты расчета стационарных профилей температур (°C), концентраций (% об.) и конверсии топлива в реакторе пиролиза (а–в) и реакторе газификации (г–е)

Реактор газификации, напротив, достаточно реалистично описывается с помощью разработанной математической модели. Как видно из Рисунке 3.14г, эндотермические реакции

на стадии газификации приводят к монотонному (и на начальном этапе – довольно резкому) снижению температуры. Древесный уголь обладает развитой поверхностью и высокой реакционной способностью, поэтому температура генераторного газа существенно ниже температуры продуктов сгорания. Таким образом, происходит регенерация теплоты сгорания, которая позволяет снизить термодинамические потери [455].

В расчетах исследуется влияние влажности на эффективность газификации (рассматривается топливо с влажностью 20, 30 и 40%). Для корректной оценки эффективности ступенчатой газификации необходимо учитывать не только качество газа, но и затраты теплоты на сушку и нагрев топлива в реакторе пиролиза. Поэтому выражение для химического КПД (1.1) необходимо модифицировать. Предположим, что для подогрева топлива в реакторе пиролиза используется теплота, полученная за счет сжигания либо части топлива, либо части генераторного газа (в оригинальной схеме это часть теплоты, остающаяся в продуктах сгорания генераторного газа после силового цикла). Тогда критерием эффективности процесса газификации будет следующая величина:

$$\eta_{\Sigma}^{chem} = \frac{Q^g B^g - 3600q^{int}}{Q^f B^f}. \quad (3.21)$$

Здесь η_{Σ}^{chem} – модифицированный химический КПД (включающий тепловые затраты стадии пиролиза); Q^f – теплотворная способность топлива (на рабочую массу), Дж/кг; B^f – расход топлива, кг/ч; Q^g – удельная теплотворная способность генераторного газа, Дж/нм³; B^g – расход генераторного газа, нм³/ч; q^{int} – расход теплоты на обогрев реактора пиролиза, Вт. Расход теплоты на Рисунках 3.22–3.24 дается в относительных единицах, т.е. приводится к высшей теплотворной способности потребляемого биотоплива:

$$\tilde{q} = \frac{q^{int}}{B^f}. \quad (3.22)$$

Относительный расход теплоты (3.22) меняется от 0 до 30%: дальнейшее увеличение этого параметра требует повышения температуры выхлопных газов (т.е. снижение КПД газового двигателя), либо увеличения сжигаемой доли генераторного газа (если эта доля отводится сжигается в горелке для подогрева стадии пиролиза). Оба варианта приведут к существенному снижению общего КПД производства тепловой и электрической энергии.

Естественно, что влажное топливо требует больше теплоты для сушки и пиролиза, что наглядно демонстрируют результаты расчетов. Как указывалось выше, стадия пиролиза является критической, поэтому при нехватке теплоты конверсия топлива становится невозможной. Ожидаемо растет значение минимального теплового потока, который требуется для обеспечения стационарного процесса ступенчатой газификации. Если ограничиться достаточно высоким значением химического КПД в 80%, можно оценить типичные

теплотраты, которые должны быть обеспечены за счет внешнего источника. При увеличении влажности древесины с 20 до 40 % потребность стадии пиролиза в теплоте возрастает с 8 до 12 % в пересчете на теплотворную способность.

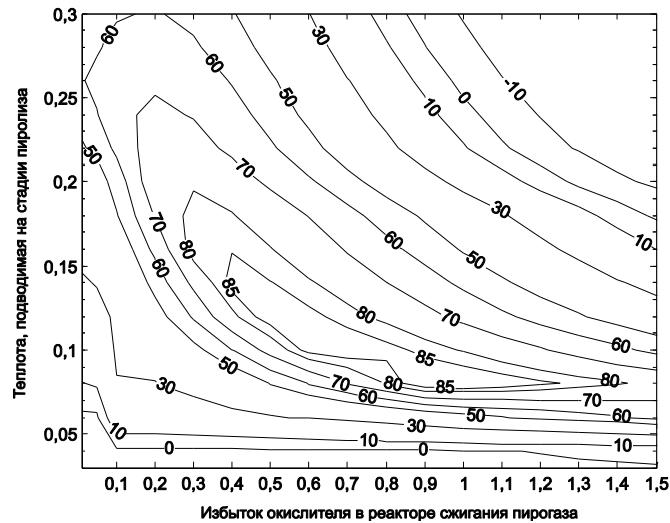


Рисунок 3.22 – Зависимость суммарного химического КПД ступенчатой газификации от управляющих параметров при влажности исходного топлива 20%

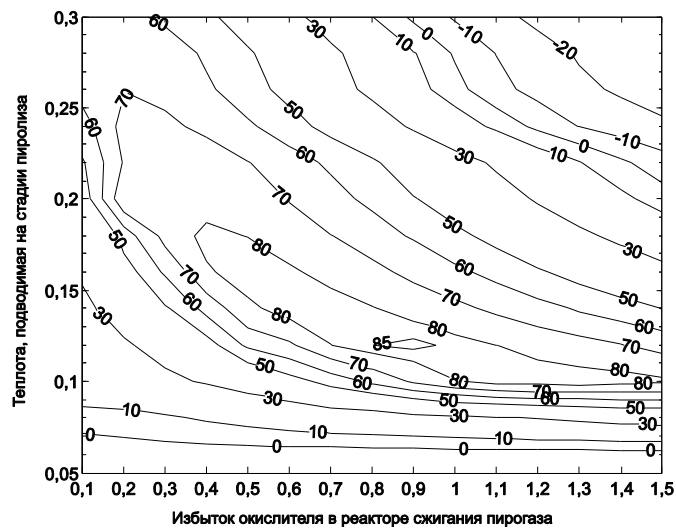


Рисунок 3.23 – Зависимость суммарного химического КПД ступенчатой газификации от управляющих параметров при влажности исходного топлива 30%

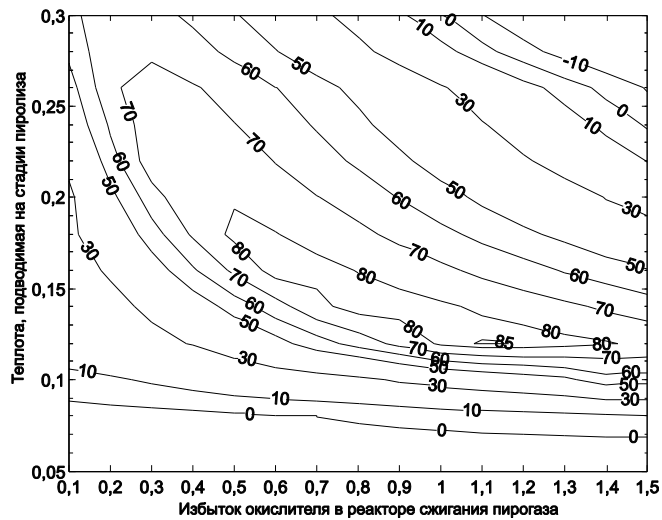


Рисунок 3.24 – Зависимость суммарного химического КПД ступенчатой газификации от управляющих параметров при влажности исходного топлива 40%

Отметим, что традиционные одноступенчатые процессы характеризуются большей чувствительностью к влажности топлива (например, для обращенного процесса при влажности топлива более 30% газификация становится практически невозможной, поскольку сушка и горение протекают практически одновременно [194]). В связи с этим ступенчатые процессы газификации могут быть использованы для газификации отходов сельского хозяйства и лесной промышленности без предварительной подготовки. За счет внешнего обогрева при сушке (как и при сжигании пиролизического газа) образуются значительные количества водяного пара (см. Рисунок 3.21б), который является дополнительным дутьевым агентом при газификации огарка на второй ступени. При достаточно высоких значениях теплового потока в шнековом реакторе благодаря перегретому пару снижается удельный расход воздуха в оптимальных режимах.

Как указывалось в предыдущих параграфах, при газификации древесины значительная часть теплотворной способности генераторного газа может определяться теплотворной способностью продуктов пиролиза. Поэтому в некоторых случаях оптимальный коэффициент избытка воздуха стать меньше единицы. В таких режимах, однако, необходим достаточно высокий уровень температуры, чтобы обеспечить нужную полноту разложения смолистых веществ.

Полученные расчетные значения химического КПД для ступенчатого процесса, даже с учетом тепловых затрат в реакторе пиролиза, достигают значений 80–85%. При этом высокая влажность топлива может быть преимуществом, влага превращается в газифицирующий агент. Эти значения на 10–20% выше по сравнению с одноступенчатыми процессами газификации [530]. В работе [417] сообщается о достижении химического КПД порядка 90%. Такие

значения эффективности открывают возможности создания автономных электростанций с газификацией биомассы с КПД производства электроэнергии порядка 30% при достаточно надежной работе двигателя. Оценки, полученные в этом параграфе, были использованы в работе [214] для технико-экономической оценки энергетических установок с комбинированным применением различных ВИЭ при энергоснабжении потребителей, удаленных от централизованных сетей.

Представленная модель имеет ряд ограничений и недостатков. Требуется детализация, в первую очередь, описание пиролизного разложения: упрощенная одностадийная брутто-кинетическая схема, как и квазиравновесная модель смолообразования, является довольно грубым приближением. Возможным выходом может быть использование эмпирических корреляций между условиями пиролиза и выходом смолы, вроде рассмотренных в параграфе 3.1. Во-вторых, результаты моделирования на данном этапе нельзя сравнить с какими-то характеристиками процесса, кроме состава генераторного газа и суммарной энергетической эффективностью (совпадение расчетов с результатами экспериментов [203] по этим показателями достаточно хорошее). Данные [664], с которыми сравнивались расчеты для реактора второй ступени, не учитывают стадию пиролиза. Интересно было бы сопоставить результаты моделирования с измерениями для шнекового реактора. Наконец, модель не учитывает некоторых явлений, например, разрушения частиц при механическом воздействии шнека. В некоторых случаях, частицы топлива могут спекаться, что приводит к неоднородности их реагирования (в модели фаза топлива считается однородной). Учет этих особенностей, однако, требуется скорее для анализа конкретных установок, поэтому на данном этапе может быть опущен. Некоторые из этих явлений будут рассмотрены в следующей главе.

3.6 Каталитическая слоевая газификация биомассы

Границы каталитической и некаталитической газификации не всегда можно четко разделить. В некоторых случаях сопутствующие вещества (например, минеральная часть или углеродистый остаток) выступают в качестве катализаторов газификации, способствуя увеличению полноты конверсии углерода или смолистых веществ. В настоящем параграфе каталитической газификацией называется газификация при добавлении нетопливного компонента. Газификация в кипящем слое часто проводится с добавлением активных материалов. Чаще в качестве присадки используются природные минералы (содержащих соли кальция и магния, например, известняк и доломит [665], или соединения железа, такие как гематит [666]), но в некоторых случаях применяются и специальные каталитические системы

(например, соли никеля [667]). Достаточное количество инертного твердого материала является обязательным условием при газификации топлив в аппаратах кипящего слоя: инерт позволяет обеспечивать нужный уровень перемешивания, обеспечивая устойчивость работы реактора. Поэтому добавки катализаторов практически не изменяют условия проведения процесса. При газификации в плотном слое добавки негорючих материалов используются реже. Как правило, негорючий материал выступает либо в качестве аккумулятора теплоты (например, в процессах фильтрационного горения [659, 668], где рекуперация позволяет подогреть воздух перед попаданием в реакционную зону и достигать высоких температур реагирования в узкой области), либо для обеспечения механической устойчивости слоя (т.е. материал не позволяет частицам спекаться, либо способствует равномерному проседанию по мере выгорания). В общем случае, добавление негорючего материала снижает удельную теплотворную способность (т.е. теплотворную способность единицу массы смеси). Если негорючий компонент не применяется в качестве теплоносителя, то границы тепловой устойчивости сужаются вплоть до невозможности осуществления стационарного процесса. Компенсировать это снижение теплотворной способности может каталитическая активность материала, если его добавление позволяет более полно конвертировать смолистые вещества в горючие газы, увеличивая химический КПД и теплотворную способность генераторного газа [669].

Рассмотрим, как и ранее, стационарный процесс газификации древесной биомассы в плотном слое. Топливо поступает в реакционную зону в виде однородной смеси древесной биомассы с негорючим материалом. Материал может быть как инертным, так и активным: в последнем случае поверхность материала служит реакционной поверхностью для разложения смолы. Состав древесины соответствует составу, приведенному в Таблице 3.4, с той лишь разницей, что для расчетов в настоящем параграфе исходная влажность топлива составляет 10%. Начальный размер частиц древесины и негорючего материала равен 1 см. Кинетические коэффициенты гетерогенных реакций приведены в Таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Кинетические коэффициенты гетерогенных реакций

Реакция	Предэкспонент [м, с]	Энергия активации, кДж/моль
Пиролиз древесины	$5,4 \times 10^5$	96
$C + O_2$	$2,4 \times 10^5$	142
$C + CO_2$	$1,32 \times 10^6$	259
$C + H_2O$	$9,3 \times 10^5$	175
Каталитическое разложение смолы	$0 \div 10^5$	90

Доля смолы в продуктах пиролиза снова считается постоянной и равной 20%. Скорость каталитического разложения смолы пропорциональна реакционной способности материала и площади его активной поверхности. Если частицы негорючего компонента распределены в слое равномерно, то удельная площадь активной поверхности в смеси равна удельной поверхности материала, умноженной на его массовую долю. По мере выгорания топлива доля негорючего материала растет, а значит, растет и удельная площадь активной поверхности. В качестве простейшей кинетической модели примем, что скорость разложения смолы в слое описывается выражением:

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_T^a C_T - k_T^b S_c C_T. \quad (3.22)$$

Здесь C_T – концентрация смол; S_c – площадь поверхности активного материала. Правая часть (3.22) содержит два слагаемых, соответствующих разным реакционным путям разложения смолы: первое – скорость термического разложения паров и капель смолы в газовой фазе (см. параграф 3.2); второе – скорость каталитического разложения смолы при контакте с поверхностью активного материала. Предполагаем, что оба кинетических коэффициента имеют аррениусовский вид, но если первый соответствует данным Таблицы 3.1, то для оценки второго используется следующая схема. Эффективная энергия активации для коэффициента k_T^b постоянна для всех случаев и равна 90 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель выступает в роли варьируемого параметра. Это связано с тем обстоятельством, что предэкспонент, как правило, является наименее определенной величиной, так же как и удельная поверхность активного материала. Их произведение (которое имеет размерность с^{-1}), объединяющее неопределенность разных источников, далее называется наблюдаемой реакционной способностью. Этот параметр определяется состоянием поверхности (которая может изменяться по ходу конверсии, например, при закоксовывании смолы), пористой структурой (которая также может изменяться из-за капиллярного транспорта и диффузии смолистых веществ) и химической природой материала, однако для приближенных оценок считаем, что эта величины остается постоянной в течение всего процесса газификации.

Для синтетических каталитических компонентов критическим является вопрос об их извлечении из продуктов газификации: они могут перемешиваться с коксозольным остатком и даже вступать с ним в химические взаимодействия. Даже при высокой удельной реакционной способности таких добавок их применение может оказаться невыгодным. Поэтому более вероятно применение природных минералов, более дешевых, но с меньшей наблюдаемой реакционной способностью. С помощью математической модели был исследован широкий диапазон наблюдаемых значений реакционной способности. При моделировании используется дополнительное предположение том, что негорючий материал может оказывать влияние

только на разложение смолы, и не участвует в других гетерогенных реакциях (конверсия СО и СН₄, пиролиз и зажигание летучих, реакции газификации углеродистого остатка, взаимодействие с минеральной частью).

Суммарный эффект от добавления негорючего материала складывается из снижения теплотворной способности топлива (и снижения температуры горения), с одной стороны, и из улучшения качества газа (которое, в свою очередь, упрощает систему очистки), с другой стороны. Естественно ожидать, что для каждого значения наблюдаемой реакционной способности существует оптимальная доля негорючего компонента. С помощью математической модели были проведены расчеты с варьированием доли и наблюдаемой реакционной способности негорючего компонента, которые позволяют определить для конкретных условий его оптимальную долю в смеси с топливом. Результаты приведены в виде зависимостей химического КПД от варьируемых параметров на Рисунке 3.25.

При нулевом значении реакционной способности негорючий материал является инертным разбавителем, добавление которого ожидаемо снижает химический КПД газификации (Рисунок 3.25*а, б*). При доле негорючего компонента около 30-40% наблюдается скорее тлеющий процесс конверсии с очень низкой интенсивностью и эффективностью. С ростом активности негорючего компонента разложение смолы приводит к повышению химического КПД, при этом оптимальное значение доли активного компонента в смеси также немного увеличивается (Рисунок 3.25*в, д*). При наблюдаемой реакционной способности негорючего материала 10^5 с^{-1} , химический КПД достигает 62% (почти на 25% выше, чем при газификации без каталитических добавок) при доле негорючего компонента 5–10%.

Даже при высокой наблюдаемой реакционной способности не происходит существенного расширения границ тепловой устойчивости для процесса газификации. Снижение теплотворной способности частично компенсируется разложением смолы (когда этому способствует уровень температуры и катализатор), но условия зажигания частиц ухудшаются, к тому же, разложение смолы это, как правило, эндотермический процесс.

Расчеты показывают, что для получения ощутимого эффекта в процессе каталитической газификации требуется высокая наблюдаемая реакционной способности негорючего материала (порядка 10^4 с^{-1} и выше). При меньших значениях реакционной способности действие негорючего материала мало отличается от действия инертной добавки, т.е. сводится к снижению теплотворной способности.

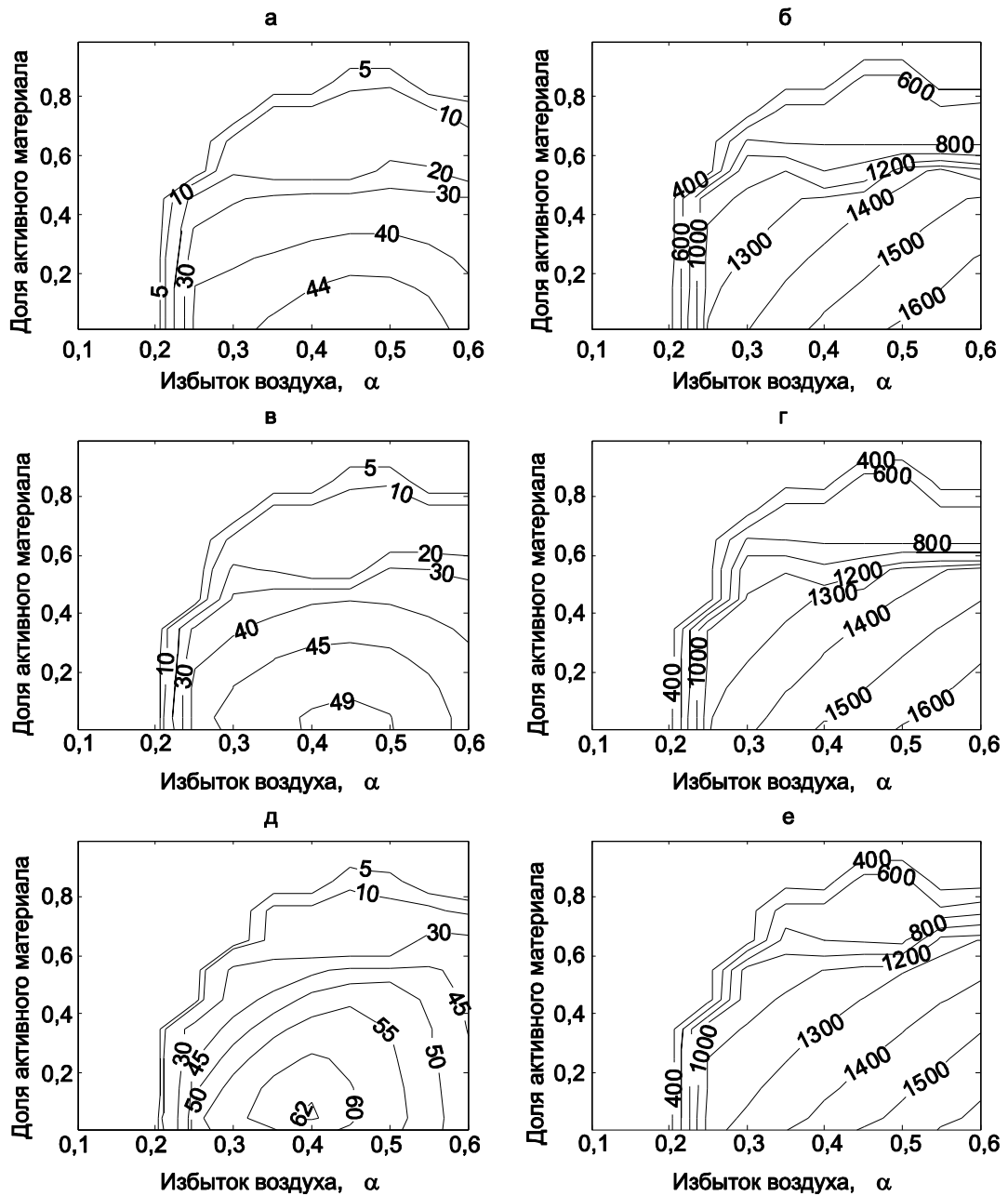


Рисунок 3.25 – Зависимость химического КПД процесса газификации (%) и максимальной температуры процесса газификации (К) от управляющих параметров. Наблюдаемая реакционная способность: *a, б* – 0 (инертный материал); *в, г* – 10^4 с^{-1} ; *д, е* – 10^5 с^{-1}

Помимо проблемы извлечения каталитически активного материала может появиться также проблема его термической устойчивости. При достижении высоких температур может происходить деградация поверхности (из-за закоксовывания или плавления), спекание частиц активного материала с золой, восстановление компонентов углеродом или водородом. Поэтому при каталитической газификации важно найти подходящий температурный режим процесса. Температура в ядре горения не должна превышать температуру деформации золы или негорючего материала, чтобы избежать проблем со спеканием слоя и упростить

извлечение катализатора. Если при выборе условий газификации учитывать температурные ограничения, то оптимальные режимы могут несколько сместиться, причем как по величине коэффициента избытка окислителя, так и по доле негорючего материала. Например, на Рисунке 3.30 в области коэффициентов избытка окислителя 0,3–0,4 температура слоя может превышать характерные температурные точки, соответствующие размягчению и плавлению древесной золы. Тогда может быть целесообразным увеличить долю негорючего материала, чтобы снизить температуру до нужного уровня при сохранении нужного количества воздуха (чтобы обеспечить нужную степень конверсии топлива). Небольшой проигрыш в эффективности позволит добиться нужной надежности работы газогенератора. Некоторые другие примеры влияния минеральной части на условия газификации будут рассмотрены в главе 5.

Выводы по главе 3

1) В приближении брутто-реакции рассмотрен процесс термического разложения смолы при одномерном течении газа в восстановительной зоне газогенератора. Для больших числе Пекле получено аналитическое решение для концентрации смолы на выходе из слоя. С помощью численной модели и аналитических оценок получены расчетные зависимости эффективности термического разложения смолы от параметров реактора. Условия на входе в восстановительную зону находятся из термодинамических оценок. Показано, что при типичных значениях температуры в зоне горения термическое разложение смолы оказывается неполным.

2) С помощью разработанной в главе 2 математической модели процесса слоевой газификации проведены расчетные исследования эффективности использования вторичного воздушного дутья при газификации кокса и биомассы. Варьируемыми параметрами являются расход вторичного дутья (точнее, его доля от полного расхода) и расстояние между точками подачи первичного и вторичного воздуха. В зависимости от значений этих параметров реализуются однофронтной или двухфронтной режимы газификации. Состав топлива определяет выбор режима: для кокса наиболее эффективным является однофронтной режим газификации, в то время как для биомассы двухфронтной режим позволяет создать условия для более полного разложения смолы. Вариантные расчеты позволяют оценить оптимальную долю вторичного воздуха (10–20 %).

3) Исследованы границы эффективности ступенчатого процесса газификации влажной древесной биомассы при варьировании удельных тепловых затрат реактора пиролиза и условий сжигания пиролитического газа. Результаты расчетов позволяют определить

оптимальные условия ступенчатой газификации для сетки параметров с учетом обратных связей, позволяющих регенерировать теплоту химических реакций. Показано, что для ступенчатой газификации существуют довольно широкие области управляющих параметров, в которых следует искать устойчивые термические режимы работы газогенератора. За пределами этой области, однако, эффективность процесса довольно резко падает. Математическая модель и результаты расчетов может быть использованы при оценке эффективности энергетических установок, использующих ступенчатую газификацию, с учетом разных способов нагрева пиролизера, в том числе при исследовании автономных энергетических систем с применением ВИЭ.

4) Проведено расчетное исследование эффективности каталитической газификации биомассы в плотном слое. Предполагается, что вместе с топливом в слой поступает негорючий каталитически активный материал, способствующий разложению смолистых веществ. С помощью математического моделирования получены оценки оптимальных условий проведения процесса газификации. Из-за небольшой теплотворной способности топлива доля негорючего материала не может превышать 5–10% масс. Достаточно интенсивное разложение смолы при таком содержании активного материала возможно только при достаточной его высокой удельной реакционной способности (расчета оценка порядка 10^4 – 10^5 с⁻¹). Добавление активного материала поднимает вопрос об его извлечении, поэтому следующее ограничение связано с температурой процесса (которая не должна превышать температуры плавления минеральной части).

Глава 4 Эффективность слоевых процессов газификации биомассы и отходов при агломерации

4.1 Влияние расходов топлива и пара на характеристики слоевого процесса паровой газификации древесной биомассы при интенсивном нагреве

Биомасса является одним из наиболее распространенных ВИЭ. Поскольку солнечная и ветровая энергия имеют стохастический характер, представляет интерес комбинирование разных ВИЭ для повышения надежности энергоснабжения на их основе [670]. Солнечное излучение обычно концентрируется с помощью специальных коллекторов [671–673]. Существующие солнечные тепловые станции позволяют достигать пиковой тепловой мощности до 100 МВт при эффективности сбора излучения порядка нескольких десятков Вт/м². Процессы термохимической конверсии твердых топлив могут использоваться для запасания тепловой энергии солнечного излучения. Для проведения таких процессов разработаны реакторы плотного или кипящего слоя и вихревые аппараты [674–676], Дутьевым агентом обычно является перегретый водяной пар или паровоздушные смеси [677, 678]. Полученный синтез-газ с высоким содержанием водорода может быть использован для дополнительной выработки энергии или в качестве товарного продукта [679]. Концентрированное солнечное излучение также может быть использовано на ТЭС со сжиганием твердых топлив, например, для подогрева водяного пара [680] или дутьевого воздуха при сжигании низкокалорийных топлив [681].

Газификация и горение биомассы и углей под действием интенсивного излучения исследовалась экспериментально в работах [322, 682, 683]. Коэффициент преобразования лучистой энергии в процессе газификации биомассы обычно невысок и составляет 10-20%. Математические модели процессов газификации под действием солнечного излучения предложены в работах [75, 247, 684–687]. В настоящей работе будет рассмотрен один из вариантов модели, использованной в параграфе 2.3 с нагревом топлива и пара постоянным потоком теплоты.

Принимаются следующие упрощения: реакционная зона газогенератора равномерно обогревается через стенку постоянным тепловым потоком 10 кВт; поток теплоты не меняется во времени; топливо нагревается через горячую стенку, а не напрямую излучением. Для расчетов приняты следующие размеры реакционной зоны: длина 0,25 м; диаметр 0,2 м. Топливом является древесная биомасса со следующим составом: $W^* = 12\%$, $A^d = 0,67\%$, $V^{daf} = 80\%$, $C^{daf} = 46,96\%$, $H^{daf} = 5,92\%$; $O^{daf} = 45,23\%$; $N^{daf} = 1,08\%$; $S^{daf} = 0,08\%$; средний размер частиц 2,5 см. Варьируемыми параметрами являются расход топлива (4–10 кг/ч) и расход пара

(2–10 кг/ч). Температура топлива на входе равна 300 К, температура водяного пара 600 К. При высшей теплотворной способности сырья около 15 МДж/кг подводимая теплота эквивалентна сжиганию 25–60% теплотворной способности биомассы поступающей в реактор.

При низких расходах биомассы и пара большая часть подводимой теплоты идет на нагрев реактора: как видно на Рисунке 4.1, температуры могут при этом достигать очень высоких значений (до 2000 К). Естественно, что такие режимы газификации не будут реализовываться в реальных установках из-за высокой стоимости подходящих материалов. Кроме того, кинетика химических реакций и процессов переноса при таких высоких температурах может отличаться от принятой в модели. Уже на этом этапе рассмотрения можно исключить заведомо неподходящие области параметров.

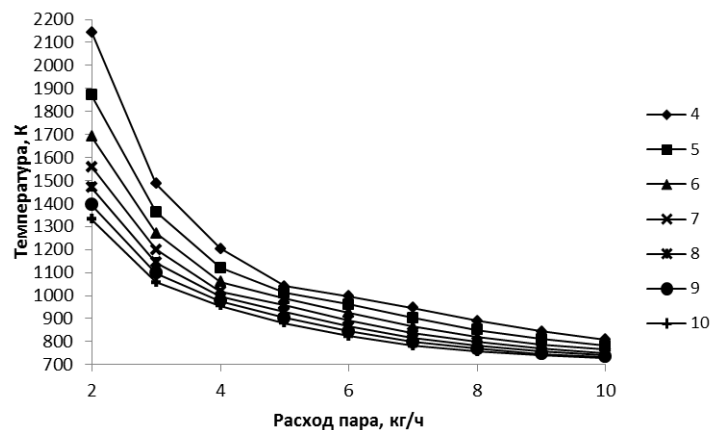


Рисунок 4.1 – Зависимость максимальной температуры в реакторе от расхода пара и расхода топлива (числа на легенде – расход топлива, кг/ч)

С увеличением расходов топлива и пара, однако, ухудшается конверсии топлива (Рисунок 4.2): снижение температуры приводит к снижению скорости газификации, поэтому при расходах пара более 3–4 кг/ч резко увеличивается механический недожог. При больших расходах топлива реактор может работать как пиролизер (например, в составе ступенчатой установки). Для более полной газификации биомассы нужно выбирать режимы с низким расходом топлива и высоким расходом пара, большая часть которого служит в качестве балласта для предотвращения перегрева. Зависимость химического КПД от параметров процесса представлена на Рисунке 4.3: при изменении расхода пара и фиксированном расходе топлива процесс газификации имеет экстремум, соответствующий полной конверсии топливного углерода. При этом наблюдается также максимальная концентрация водорода в генераторном газе (около 26%).

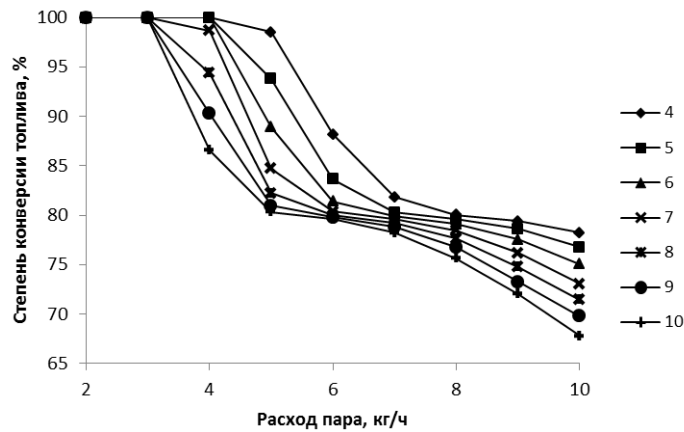


Рисунок 4.2 – Зависимость степени конверсии топлива от расходов пара и топлива

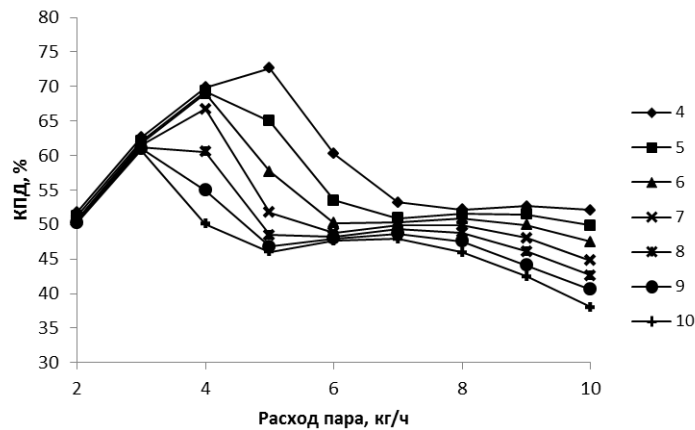


Рисунок 4.3 – Зависимость термохимического КПД процесса газификации от расходов пара и топлива

Таким образом, при фиксированном теплоподводе оптимальные параметры процесса газификации определяются соотношением топливо-пар и суммарным расходом реагентов: при низких расходах температура в реакторе становится недопустимо высокой. Можно принять диапазон оптимальных температур, в которых реакции газификации протекают достаточно интенсивно, но не наблюдается перегрев реактора, в пределах 1000-1100 К. Тогда, ориентируясь на Рисунок 4.1, можно отсечь область неподходящих режимов.

Избыток водяного пара приводит к смещению равновесия в реакции водяного сдвига в сторону образования водорода и углекислого газа, CO образуется только на стадии газификации, и итоговый его выход очень мал. Если полученный газ подвергается охлаждению с полной конденсацией водяного пара, то содержание водорода в нем может достигнуть 60% (см. Рисунок 4.4). Часть водорода, однако, при охлаждении конвертируется в реакции водяного сдвига ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$). Сравнение с литературными данными приведено в Таблице 4.1.

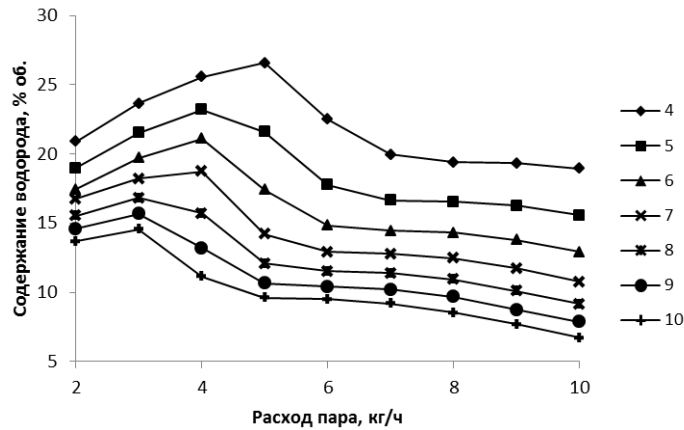


Рисунок 4.4 – Зависимость концентрации водорода в генераторном газе от расходов топлива и пара

Таблица 4.1 – Сравнение составов сухого газа, полученного при конверсии биомассы под действием концентрированного излучения

Источник		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
[676]		44,7	25,2	5,8	1,8
[688]	Пиролиз	44,2	51,8	18,3	23,8
	Газификация	48,8	32,8	16,7	1,7
[683]		52,4	38,9	3,2	1,5
[689]		44,6	19,7	22,3	13,4
[675]		37,2	40,0	11,1	8,8
Настоящая работа	Высокий расход пара	54,5	26,7	15,5	2,5
	Оптимальный режим	61,0	10,3	26,4	1,5

Следует отметить, что экспериментальные данные очень разнородны: одни относятся к реакторам непрерывного действия (в основном, с псевдоожиженным слоем), а другие получены путем усреднения нестационарных режимов. Тем не менее, их можно ранжировать по их близости к условиям пиролиза. При пиролизе биомассы содержание метана может быть достаточно высоким (до 10–20 об.%). При газификации содержание метана составляет до 2% об. Таким образом, представленные результаты моделирования качественно согласуются с данными по паровой газификации биомассы под действием концентрированного излучения. Область пиролиза описывается с меньшей точностью: равновесная модель предсказывает увеличение выхода водорода при уменьшении удельного расхода пара (из-за высокой температуры и концентрации водяных паров), но в экспериментах наблюдается увеличение выхода метана.

Газификация топлива с помощью концентрированного солнечного излучения в реальности протекает при значительных колебаниях теплового потока даже на небольших временах, что связано с естественной переменностью атмосферных условий. Поэтому для

более точной оценки эффективности подобных процессов необходимо учитывать переменный характер теплоподвода.

4.2 Совместная газификация влажной биомассы с углем

Процесс газификации биомассы может быть неустойчивым из-за низкой теплоты сгорания, а также сопровождаться образованием значительного количества смолы. Добавление угля способствует повышению эффективности переработки биомассы, поскольку позволяет повысить температурный уровень. С другой стороны, высокая реакционная способность биомассы может способствовать стабилизации режимов горения и газификации углей высокой степени метаморфизма или коксовых остатков. В данном параграфе с помощью математического моделирования рассматривается совместная газификация угля и биомассы в обращенном реакторе.

Объектом моделирования является реактор высотой 0,5 м, диаметром 8 см (размеры лабораторной установки ИСЭМ СО РАН). Средний размер частиц составляет 5 мм для угля и 10 мм для биомассы. Суммарный расход топлива J_{Σ} варьируется от 1 кг/ч для чистого угля до 2 кг/ч для чистой биомассы. Коэффициент избытка окислителя α в расчетах изменяется от 0,25 до 0,8, начальная влажность древесины W^{BM} составляет 10–40%. Критериями эффективности являются химический КПД и степени конверсии топлива (усредненная для смеси). Свойства азейского бурого угля и древесной биомассы представлены в Таблице 4.2. Предполагается, что реакционная способность топлив в смеси не отличается от реакционной способности индивидуальных компонентов, поэтому взаимодействие между углем и биомассой происходит только через изменение теплотворной способности и элементного состава.

Таблица 4.2 – Свойства угля и биомассы

% масс.	W^r	A^d	C^{daf}	H^{daf}	O^{daf}	$(N+S)^{daf}$	V^{daf}
Уголь	10	17	76,4	5,3	16,3	2,0	44
Биомасса	10–40	1	47,2	5,7	47,0	0,1	85

Результаты расчетов показаны на Рисунках 4.5 и 4.6. Для смесей угля и биомассы наблюдается постепенный переход от «угольных» режимов к «древесным»: с ростом доли биомассы оптимальный избыток воздуха сдвигается в сторону меньших значений, и с увеличением влажности такой переход становится более плавным. Газификация смесевых топлив оказывается менее эффективной: увеличение доли биомассы снижает температуру процесса, поэтому газификация угля протекает менее полно. Фиксируя минимальный химический КПД равным 60%, можно оценить допустимую долю биомассы в смеси в

зависимости от ее начальной влажности. Для влажности 10–20% газификация угля и биомассы может проводиться в любом соотношении. При влажности выше 20% полная конверсия топлив достигается лишь при высоких значениях избытка окислителя, поэтому химический КПД снижается. При начальной влажности 30% доля биомассы не может превышать 15% масс. в смеси с углем; при влажности 40% допустимая доля падает до 5%.

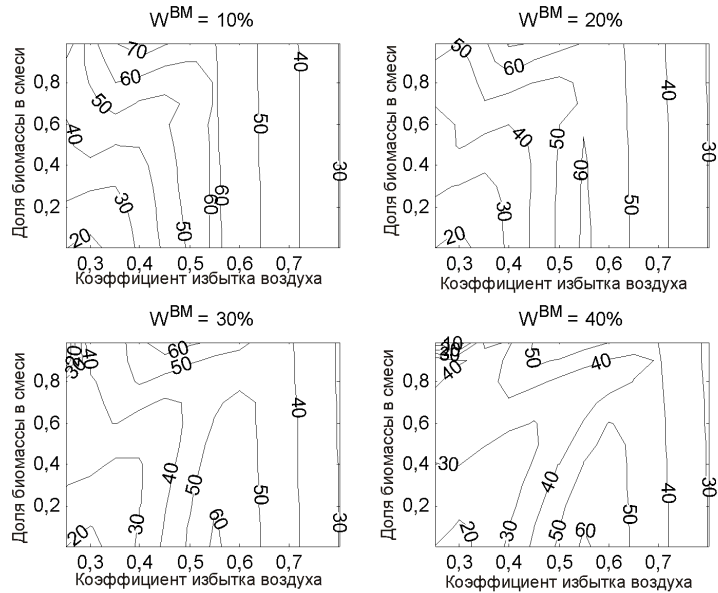


Рисунок 4.5 – Зависимость химического КПД газификации от коэффициента избытка окислителя, начальной влажности биомассы W^{BM} и ее доли в смеси с углем

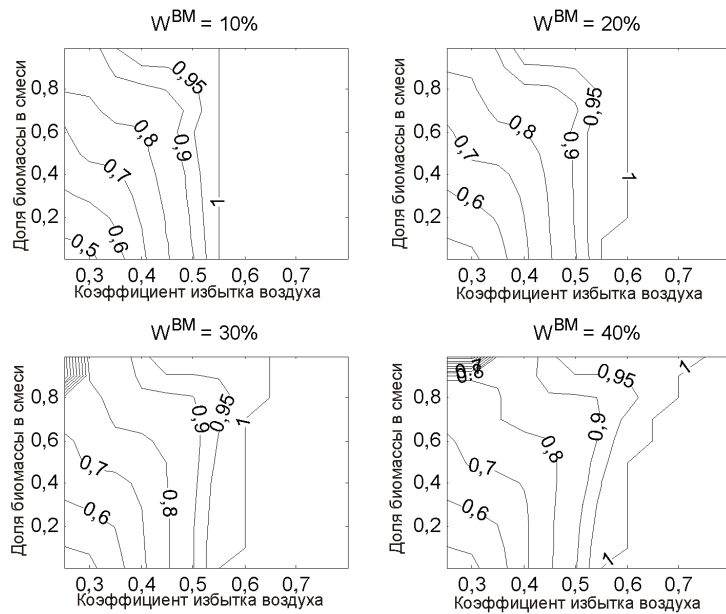


Рисунок 4.6 – Зависимость степени конверсии топлива от коэффициента избытка окислителя, начальной влажности биомассы W^{BM} и ее доли в смеси с углем

4.3 Совместная газификация пластика древесной биомассой

Пластики составляют значительную часть бытовых отходов. Одной из главных проблем термохимической переработки пластиков является образование смолистых продуктов, которые уносят значительную часть теплотворной способности и вызывают агломерацию топливных частиц, что снижает эффективность процессов окислительной конверсии [690]. Лабораторные исследования при низких скоростях нагрева (например, в приборах ТГА) показывают, что температурные диапазоны, в которых протекает термическое разложение и газификация полимеров и природных топлив обычно не совпадают [691]. Однако при горении и нагреве частиц в условиях топок могут возникать достаточно высокие температурные градиенты, чтобы стадии разложения отдельных компонентов накладывались друг на друга. Например, эксперименты по совместной переработки угля, биомассы и пластика [692, 693] показывают, что состав газа и содержание смолы оказываются неаддитивными характеристиками процесса газификации. Одной из проблем газификации пластиков является высокий выход смолы (даже больший, чем для растительной биомассы), для борьбы с которой используются ступенчатые схемы [19], термическую очистку газа [265] и т.д.

Для оценки состояния продуктов совместной газификации пластиков с другими твердыми топливами чаще используются равновесные термодинамические модели. В некоторых случаях учитывается кинетика процессов разложения [491]. В настоящем параграфе для поиска оптимальных условий процесса слоевой газификации применяется модель, разработанная в параграфе 2.3.

Расчеты проводятся для условий из работы [320]. Реактором является обращенный слоевой газогенератор (высота слоя 2 м, внутренний диаметр 0,44 м). Расход топлива равен 30 кг/ч, расход воздушного дутья варьируется от 30 до 60 нм³/ч. Содержание пластика (полиэтилена) в смеси с древесными частицами топливе меняется от 0 до 50%. Средний размер частиц биомассы 5 см, средний размер полиэтиленовой гранулы 5 мм. В Таблице 4.3 приведен состав топлив, а также доля углеводородных компонентов в составе продуктов пиролиза (эта доля используется в расчетах так же, как в параграфе 3.1). Состав древесины, приведенный в работе [287], кажется нереалистичным: например, содержание углерода в органической массе составляет менее 40% (возможно, что при элементном анализе часть влаги была ошибочно отнесена к органической части). Поэтому расчеты проводились для древесины со скорректированным составом (см. Таблицу 4.3).

Для расчетов используются кинетические параметры, представленные в Таблице 4.4 (для полиэтилена значения взяты из работы [694]). Предполагаем, что реакционная

способность смолы не зависит от ее происхождения. Ключевыми характеристиками процесса являются химический КПД, температурный уровень и полнота конверсии топлива.

Таблица 4.3 – Состав древесины и пластика

Свойства топлива		Древесина из [287]	Древесина (для расчетов)	Пластик
W^r , %		29	29	0,0
A^d , %		0,45	0,45	0,1
V^{daf} , %		85,9	84,65	99,9
C^{daf} , %		35,3	41,04	85,0
H^{daf} , %		7,60	7,01	14,0
O^{daf} , %		57,2	51,93	0,0
Доля в продуктах пиролиза	Смола	0,2	0,2	0,4
	Метан	0,08	0,08	0,18
	Этилен	0,06	0,06	0,4

Таблица 4.4 – Кинетические характеристики древесины и пластика

Реакция	Древесина		Пластик	
	k_0	E_a , кДж/моль	k_0	E_a , кДж/моль
Пиролиз	$5,4 \times 10^3$, с ⁻¹	96	$1,7 \times 10^{14}$, с ⁻¹	220
C + O ₂	$2,4 \times 10^8$, м/с	142	-	-
C + CO ₂	$1,32 \times 10^9$, м/с	259	-	-
C + H ₂ O	$9,3 \times 10^7$, м/с	175	-	-
Разложение смолы	5×10^8 , с ⁻¹	150	5×10^8 , с ⁻¹	150

Сравнение результатов моделирования и результатов измерений для стационарных экспериментальных режимов (данные работы [287]) представлены в Таблице 4.5. Предложенная математическая модель позволяет достаточно близко оценить состав и характеристики генераторного газа ($R^2 = 97\%$), для остальных характеристик наблюдается лишь качественное соответствие с экспериментом. Наилучшее соответствие между экспериментом и расчетами наблюдается для газификации древесины (без добавления пластика). В среднем модель занижает температуру газа на выходе из слоя, что, вероятно, связано с переоценкой теплопотерь.

Разложение древесины и полиэтилена может сопровождаться взаимодействием компонентов, поэтому кинетические коэффициенты для разложения индивидуальных компонентов становятся неприменимы. Поэтому для режимов с газификацией смесей наблюдаются наибольшие отклонения между расчетными и экспериментальными значениями. Кроме того, возможно не только химическое, но и механическое взаимодействие компонентов, а также протекание вторичных процессов, например, при взаимодействии продуктов пиролиза биомассы с продуктами разложения пластика. Применительно к конверсии отходов,

представляет интерес разработка детальных кинетических схем разложения и окисления природных и искусственных полимеров [491].

Таблица 4.5 – Сравнение экспериментальных данных [287] и результатов математического моделирования (число сверху – экспериментальное значение, число внизу – результат расчета)

№	$J_{\text{возд}}$	$J_{\text{топл}}$	Доля ПЭ	$t_{\text{возд}}$	$J_{\text{газ}}$	Состав сухого газа, % об.							$Q_{\text{газ}}$	КПДхим	$t_{\text{вых}}$
	нм ³ /ч	кг/ч	%			°С	нм ³ /ч	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂			
P1-1	43,0	34,4	0,0	75	56,8	59,30	0,50	17,30	10,10	11,20	0,80	0,70	3,2	44,5	888
					56,3	54,81	0,00	18,06	9,74	14,99	0,93	0,81	3,7	59,6	870
P1-2	50,0	40,4	0,0	70	66,9	57,40	0,70	14,70	10,20	15,10	0,90	0,90	3,7	48,5	875
					65,9	54,47	0,00	18,02	9,74	15,23	0,93	0,81	3,7	60,1	870
P1-3	60,0	46,0	0,0	113	82,4	56,00	0,40	17,20	9,40	14,80	1,20	1,10	3,8	52,1	939
					75,7	56,61	0,00	17,78	9,74	13,48	0,92	0,80	3,5	57,4	926
P2-1	38,7	29,6	9,6	85	59,5	50,90	0,30	12,00	19,20	13,90	2,00	0,80	5,6	66,3	797
					64,2	45,65	0,00	12,56	17,71	20,15	2,20	1,19	5,9	78,4	792
P2-2	51,9	35,3	9,8	116	80,3	50,50	0,50	10,60	20,10	13,70	2,50	1,20	6,1	81,9	888
					77,9	50,01	0,00	12,75	16,48	16,66	2,17	1,33	5,4	73,9	871
P2-3	59,3	37,9	9,5	139	94,3	49,20	0,40	10,80	20,20	15,10	2,40	0,90	6,1	90,2	962
					84,4	52,37	0,00	12,62	16,20	14,75	2,11	1,29	5,2	71,4	945
P3-1	40,0	33,4	15,2	109	61,9	50,40	0,10	9,60	19,60	14,40	3,10	1,70	6,7	65,9	641
					75,4	40,77	0,00	13,06	16,77	24,22	2,83	1,37	6,6	81,3	610
P3-2	52,5	30,9	17,4	126	81,5	50,80	0,60	7,30	22,50	14,60	3,00	1,60	6,9	93,6	912
					74,9	52,63	0,00	11,46	16,35	14,52	2,85	1,57	5,6	73,4	931

Далее с помощью модели проведены расчеты эффективности процесса совместной газификации древесины и полиэтилена с варьированием удельного расхода воздуха и доли пластика в исходном топливе. Результаты этих расчетов представлены на Рисунках 4.7–4.10.

При исследовании эффективности процесса газификации наблюдается типичная зависимость химического КПД от удельного расхода окислителя (т.е. существование выраженного экстремума [652]). Интересно, что при газификации смесей биомассы и пластика (для которых выход летучих превышает 80%) указанный экстремум эффективности располагается вблизи границы тепловой устойчивости: небольшое снижение удельного расхода воздуха может привести к невозможности протекания стационарного процесса. Улучшить ситуацию можно, если использовать подогрев воздушного дутья. Уже при начальной температуре воздуха 200°С область эффективных режимов несколько расширяется: модель предсказывает устойчивое протекание газификации уже при достаточно низких значениях коэффициента избытка окислителя, соответствующих скорее окислительному пиролизу (до 0,15). Оптимальное значение избытка окислителя, однако, меняется мало и колеблется в пределах 0,25–0,27 (видимо, в данном случае стехиометрические ограничения оказываются более значительными). Для всех рассмотренных случаев максимальный

химический КПД газификации растет с увеличением доли пластика в смеси. Отметим, однако, что часть режимов, изображенных на Рисунках 4.8–4.10, недостижима из-за механической неустойчивости слоя топлива. При увеличении доли пластика может происходить спекание слоя, и, как следствие, быстрое затухание процесса. Если включить в модель зависимость допустимой доли пластика в смеси от условий газификации, то станет возможной более реалистичная оценка эффективности подобных процессов. Попыткам решить такую задачу с помощью теоретических и экспериментальных подходов будет посвящены параграфы 4.5 и 4.6.

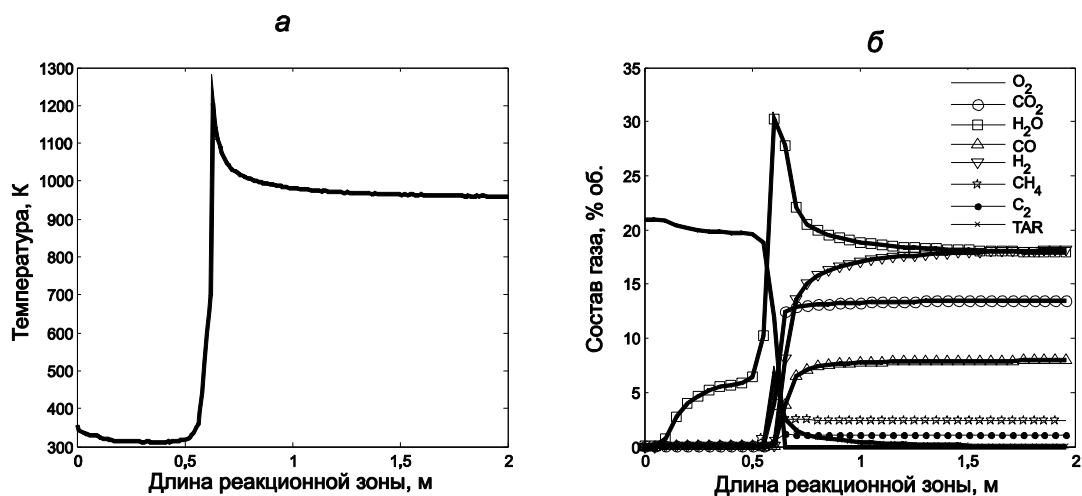


Рисунок 4.7 – Расчетные профили температур и концентраций по высоте слоя топлива при газификации древесины с полиэтиленом

Численные оценки показывают, что максимальный химический КПД газификации может достигать достаточно высоких значений (до 90%), однако состав топлива при этом лежит в области доли пластика 30–40%. При этом необходимо, чтобы пластик разлагался достаточно полно, не образуя значительных количеств смолистых веществ. В литературе нет сведений об успешных экспериментах по стационарной газификации таких смесей в плотном слое. Если ограничиться известными из литературы значениями предельной доли пластика (до 15–20%), можно получить максимальный химический КПД газификации на уровне 80%, что примерно соответствует литературным данным [286].

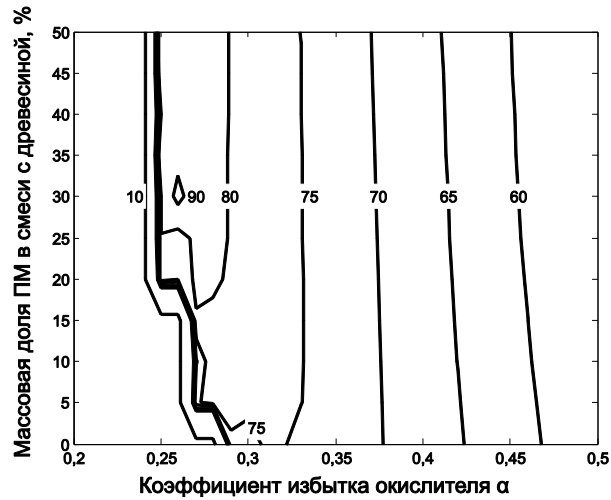


Рисунок 4.8 – Зависимость химического КПД процесса совместной газификации древесины и пластика (%) от состава смеси при начальной температуре дутья 30°C

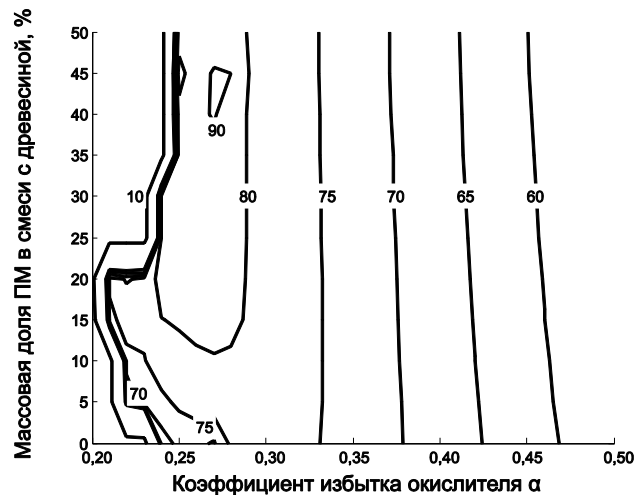


Рисунок 4.9 – Зависимость химического КПД процесса совместной газификации древесины и пластика (%) от состава смеси при начальной температуре дутья 100°C

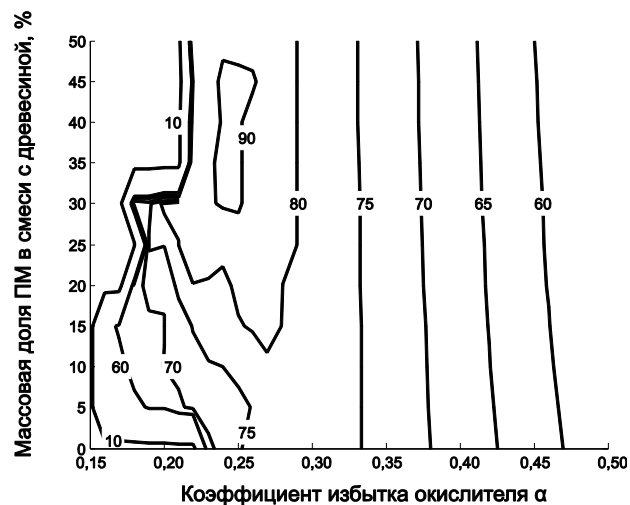


Рисунок 4.10 – Зависимость химического КПД процесса совместной газификации древесины и пластика (%) от состава смеси при начальной температуре дутья 200°C

4.4 Газификация шлама сточных вод с древесной биомассой и углем

При очистке сточных вод образуется осадок, или шлам, который является одним из распространенных бытовых отходов: по оценкам, на каждого человека приходится несколько кг шлама в год (в пересчете на сухую массу) [695]. Состав шлама неоднороден и нестабилен, как и его физические свойства. Кроме того, шлам в исходном состоянии содержит большое количество влаги. Из-за большого разнообразия органических и неорганических компонентов, практически невозможно предложить универсальную технологию для его переработки. Наиболее распространена термическая переработка, в первую очередь – сжигание, хотя иногда шлам также применяется в качестве удобрения и даже для извлечения отдельных компонентов. Отметим, что шлам сточных вод часто демонстрирует сложное термическое поведение: многостадийное разложение; образование токсичных веществ, смолы и летучей золы; агломерация органической массы и золы.

Из-за высокого содержания влаги (и других негорючих составляющих) теплотворная способность шламов, как правило, довольно низкая. Большая часть установок для сжигания шламов используют дополнительное (более качественное) топливо, как правило, ископаемое. При сжигании шлама часто используются специальные перемешивающие устройства, позволяющие обеспечить однородность прогрева и доступа окислителя в процессе переработки. Обычно для термической переработки применяются печи с вращающимися секциями, шнековые аппараты, в некоторых случаях – специальные реакторы с кипящим слоем [19, 696]. Продукты сжигания шламов требуют глубокой очистки от вредных веществ, как органических, так и минеральных. Для уменьшения выбросов сжигание часто проводится ступенчато, при этом одна из ступеней – это процесс пиролиза или газификации отходов.

Среди математических моделей, предложенных для описания процессов сжигания и газификации шламов, наиболее распространены равновесные термодинамические модели (в т.ч. с учетом поведения минеральной части) [697]. В работах [698, 699] предложены нестационарные и пространственно одномерные модели, с помощью которых авторы исследовали переходные режимы в слоевых газогенераторах. В [700] применяются сразу несколько математических моделей: термодинамическая модель (с ограничениями на образование смолы и степень близости к равновесию для некоторых реакций) и трехмерная CFD-модель с учетом физико-химических процессов в пористой среде. Сравнение результатов показывает что, детализация модели мало влияет на интегральные характеристики процесса, хотя и позволяет проанализировать характеристики течения и распределение температур в слое.

Объектом исследования, как и в предыдущих параграфах, является обращенный слоевой процесс газификации. Для шламов, которые характеризуются существенным выходом смолистых продуктов, особенно важно поддерживать условия для их разложения. Газификация шлама проводится в присутствии древесной биомассы, во-первых, слой частиц был механически устойчивым, и во-вторых, для обеспечения достаточно высокой температуры в ядре горения. Для проверки адекватности модели возьмем режимы совместной газификации древесины и шлама для условий из работы [699]. Рассмотрим стационарный, пространственно одномерный процесс с постоянным расходом топлива (10 кг/ч). Высота слоя составляет 0,25 м, внутренний диаметр реактора 0,2 м. Расход воздуха около 3–4 нм³/ч. В качестве топлива используются смеси частиц древесины и шлама (средний размер 2,5 см). Состав и реакционные свойства индивидуальных топлив приведены в таблицах 4.6 и 4.7.

Таблица 4.6 – Состав и свойства топлив

	Уголь	Древесина	Шлам
W^r , %	10	8,3	10–40
A^d , %	17	6,2	28,4
V^{daf} , %	44	80	76
C^{daf} , %	76,3	47,0	47,3
H^{daf} , %	5,3	5,9	6,5
O^{daf} , %	17,3	45,2	36,9
N^{daf} , %	1,54	1,0	7,0
S^{daf} , %	0,46	0,8	2,3
Размер частиц, см	2,5	2,5	2,5

Результаты расчетов и их сравнение с экспериментальными данными [699] приведены в Таблице 4.8, из которой видно, что сравнение расчетных и экспериментальных составов генераторного газа показывает удовлетворительное совпадение ($R^2 = 95\%$). Отклонения наблюдаются главным образом для содержания кислорода на выходе из слоя. Экспериментально измеренное содержание кислорода в газах доходит до нескольких процентов. Возможно, что это результат примешивания атмосферного воздуха или проскока газа через инертные зоны вблизи стенок. Расчетные профили температур и концентраций для одного из рассмотренных вариантов (газификация древесины и шлама при массовом содержании последнего в 10%) приведены на Рисунке 4.11.

Далее разработанная математическая модель была применена для поиска оптимальных условий совместной газификации древесины и шлама. Для этого были проведены для широкого диапазона условий. Варьируемыми параметрами являются: массовая доля шлама в смеси с древесиной (от 0 до 100% с шагом 10%); коэффициент избытка окислителя (от 0,1 до 0,8 с шагом 0,05); начальная влажность шлама (от 10 до 40% на рабочую массу с шагом 10%).

Результаты представлены, как и в предыдущих параграфах, в виде режимных карт (Рисунки 4.12 и 4.13). В качестве основных характеристик процесса приняты химический КПД и теплотворная способность сухого газа. Зависимость химического КПД от коэффициента избытка воздуха снова имеет экстремальный характер, при этом максимум достигается на нижней границе составов, т.е. для древесины без добавок шламов. При фиксированном составе наблюдается типичная картина, когда сначала с ростом коэффициента избытка воздуха сначала растет степень конверсии топлива, что способствует увеличению химического КПД, затем воздух расходуется на окисление горючих газов, что приводит к снижению эффективности [652]. С ростом содержания шлама химический КПД монотонно падает.

Таблица 4.7 – Кинетические характеристики древесины и шлама

Реакция	Древесина		Шлам	
	k_0	E_a , кДж/моль	k_0	E_a , кДж/моль
Пиролиз	$5,4 \times 10^3$, с ⁻¹	96	$2,7 \times 10^6$, с ⁻¹	120
C + O ₂	$2,4 \times 10^8$, м/с	142	$1,6 \times 10^6$, м/с	99
C + CO ₂	$1,32 \times 10^9$, м/с	259	$2,7 \times 10^6$, м/с	218
C + H ₂ O	$9,3 \times 10^7$, м/с	175	$2,1 \times 10^6$, м/с	158

Таблица 4.8 – Состав продуктов совместной газификации древесины и шлама сточных вод [699]: сверху в ячейках – измеренное значение, снизу – расчетное

Характеристики сухого газа	Содержание шлама в смеси, % масс.			
	0	10	20	33
CO, % об.	17,1	15,9	15,6	12
	16,9	16,1	15,7	15,5
H ₂ , % об.	17,3	17,1	16,8	13,4
	18,2	17,0	16,6	10,6
CH ₄ , % об.	1,7	2,0	2,1	1,8
	2,1	2,1	2,1	1,8
CO ₂ , % об.	11,9	12,2	12,7	12,5
	14,9	14,9	14,8	13,5
O ₂ , % об.	1,3	1,7	1,0	3,4
	0,0	0,0	0,0	0,0
Q, МДж/нм ³	4,7	4,6	4,5	3,6
	4,8	4,6	4,5	3,7

Газификация древесины без добавок шлама протекает достаточно эффективно, с максимальным химическим КПД около 70% (оптимальный коэффициент избытка окислителя примерно 0,35). Газификация шлама с невысокой влажностью (10%) возможна без добавления древесины (если при этом обеспечена механическая устойчивость слоя). При увеличении влажности шлама химический КПД становится чувствительнее к составу топлива (это видно,

например, по увеличению наклона изолиний на Рисунке 4.12). Газификация влажного шлама (влажность 40%) протекает с низким химическим КПД (около 30%), однако расчеты показывают, что стационарный процесс газификации оказывается возможен, хотя и протекает скорее в режиме тления.

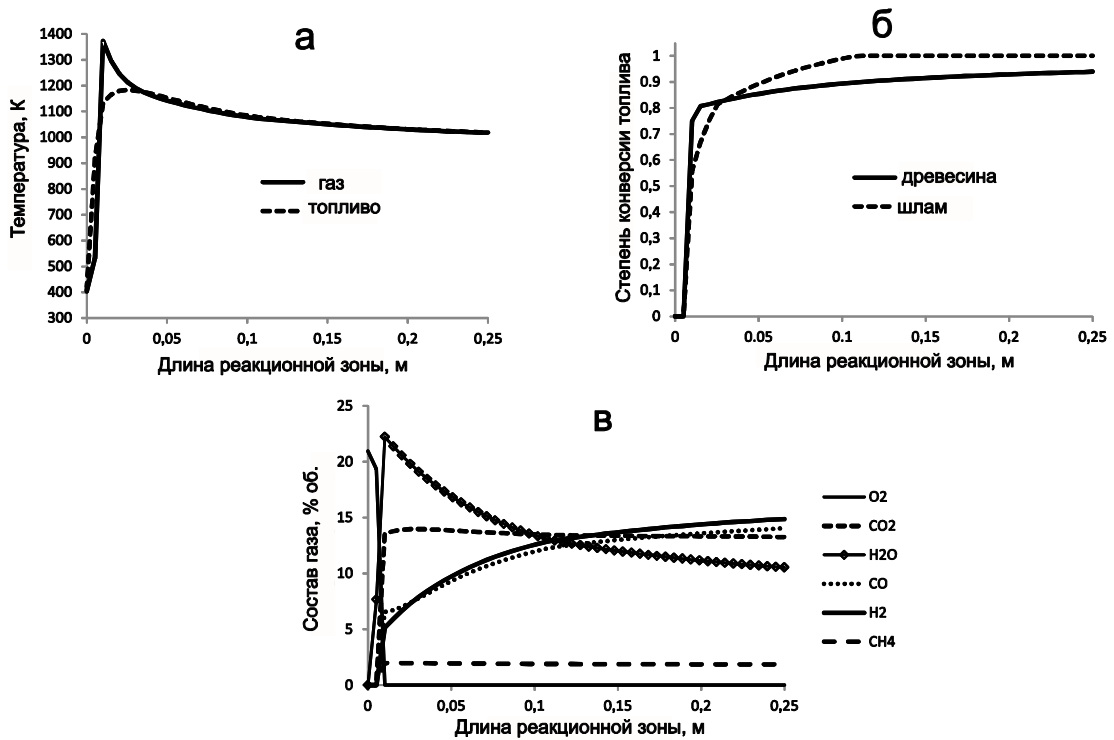


Рисунок 4.11 – Расчетные профили температуры (а), степени конверсии топлива (б) и состава газа (в) по высоте слоя

Другим показателем, который определяется влажностью шлама, является минимальный удельный расход воздуха, при котором возможен устойчивый процесс газификации (еще раз отметим, что расход топлива считается постоянным). Чем выше влажность шлама, тем больше минимальное значение коэффициента избытка окислителя. Возможность стационарного процесса газификации определяется балансом за счет тепловыделения в кислородной зоне и затратами теплоты на сушку и пиролиз топливной смеси: при достаточно высокой влажности требуется окисление значительной части топлива, чтобы обеспечить термоподготовку топлива. Древесина и шлам с влажностью 10% достаточно интенсивно разлагаются при α около 0,15. С увеличением влажности шлама до 30–40% эта величина возрастает до 0,3.

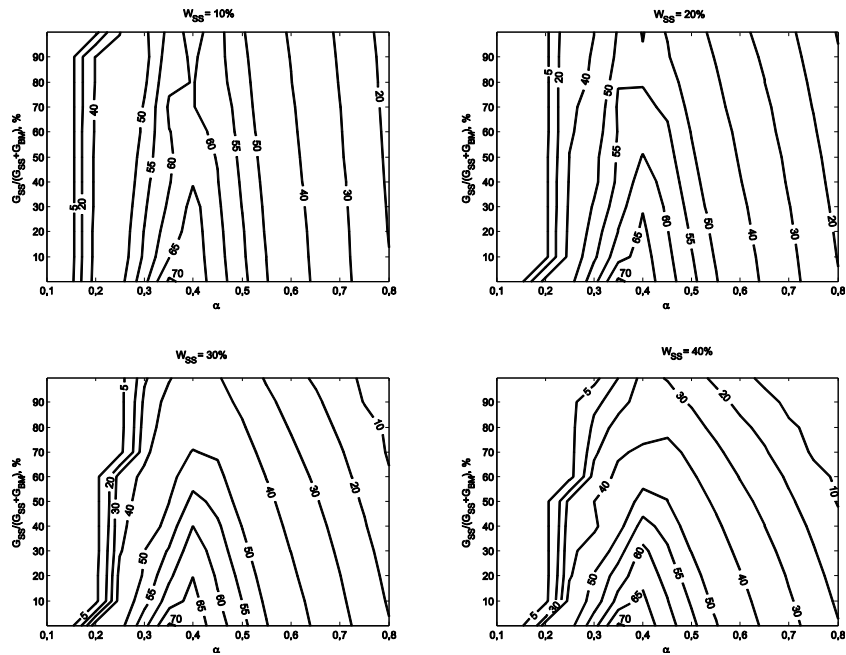


Рисунок 4.12 – Зависимость химического КПД от коэффициента избытка окислителя, доли шлама в смеси с древесиной и его начальной влажности

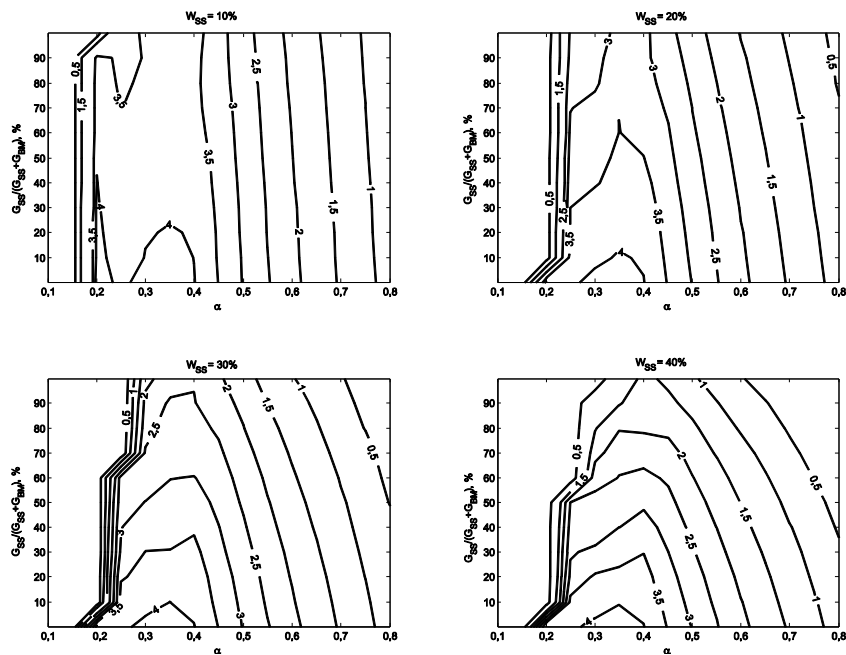


Рисунок 4.13 – Зависимость теплоты сгорания генераторного газа (МДж/нм^3) от коэффициента избытка окислителя и доли шлама в смеси с древесиной

Для того чтобы определить предельно допустимую долю шлама в смеси с древесиной, можно использовать два подхода. Первый подход аналогичен принятому в параграфе 4.2: оценить состав, фиксируя минимальное значение химического КПД на уровне 50–60% (например, по условиям работы газового двигателя, который работает вместе с газогенератором). Тогда из Рисунка 4.12 можно определить максимальную долю шлама:

результаты оценок приведены в Таблице 4.9 (еще раз отметим, что расчеты проводились для смесей с шагом по доле шлама 10%). Результаты расчетов показывают, что шлам с влажностью 10–20% может выступать в качестве сырья для газификации без добавок древесины (если, конечно, будут решены подходящим образом проблемы его сушки и грануляции). Доля шлама с максимальной влажностью не должна превышать уровня 30–40%. Эти значения оказываются выше экспериментальных границ [20].

Таблица 4.9 – Зависимость допустимой доли шлама в смеси с древесиной от его влажности

Минимальный КПД _{хим} , %	Начальная влажность шлама, %	Максимальная доля шлама, %
60	10	100
	20	50
	30	40
	40	30
50	10	100
	20	100
	30	70
	40	40

Второй подход – это установление эмпирической границы для допустимой доли шлама. Как и в предыдущих параграфах, используемая математическая модель не учитывает изменение механической устойчивости слоя. Авторами работы [699], на основе которой проводилась верификация модели, при газификации шлама сточных вод были получены довольно крупные золистые агломераты (размером до 7–8 см). Накопление таких образований может приводить к неравномерному распределению воздуха вплоть до закупоривания слоя. Повышение влажности шлама увеличивает опасность образования агломератов за счет его растекания и заполнения порозного пространства. Поэтому многие режимы, представленные на Рисунках 4.12 и 4.13, невозможно реализовать в эксперименте. Опираясь на экспериментальные данные, можно установить граничное значение массовой доли шлама на уровне 20–30% (эта граница довольно условна, поскольку спекание зависит от нескольких факторов, и состав смеси – только один из них), т.е. принимаем предположение, что при доле шлама ниже установленной образующиеся агломераты, даже если образуются, не мешают стабильной работе газогенератора. Тогда из Рисунка 4.12 можно определить достижимые значения химического КПД: эти оценки приведены в Таблице 4.10 для шламов разной влажности.

Теплотворная способность генераторного газа изменяется в примерном соответствии с химическим КПД (Рисунок 4.13). С увеличением доли шлама и его влажности теплотворная

способность ожидаемо уменьшается: при газификации древесины теплотворная способность газа составляет около 4 МДж/нм³, при газификации сухого шлама – около 3,5 МДж/нм³, при газификации влажного шлама – менее 1 МДж/нм³. Интересно, что при газификации шлама с влажностью 10% существует область параметров, в которой наблюдаются два локальных экстремума теплотворной способности: первый соответствует полной газификации смеси (основные горючие компоненты газа СО и Н₂), а второй – окислительному пиролизу шлама с небольшими добавками древесины (основной горючий компонент Н₂). При увеличении влажности шлама теплотворная способность снижается, поэтому водяной пар не способствует получению газа лучшего качества: уже при влажности 20% экстремум теплотворной способности становится единственным (при фиксированном составе смеси).

Таблица 4.10 – Химический КПД процесса газификации с ограничением на массовую долю шлама в смеси с древесиной

Максимальная доля шлама, %	Начальная влажность шлама, %	Максимальный КПД _{хим} , %
20	10	67,1
	20	66,0
	30	64,9
	40	63,8
30	10	67,0
	20	64,6
	30	62,8
	40	61,2

Далее были проведено исследование эффективности совместной газификации шлама с бурым углем (состав см. в Таблице 3.9). Результаты расчетов качественно повторяют картину, полученную для смесей шлама с древесиной (Рисунок 4.14). Газификация бурого угля протекает с химическим КПД примерно той же величины (70%). Однако, за счет более высокой теплотворной способности угля, температура генераторного газа на выходе из слоя претерпевает большой скачок при переходе от пиролитических режимов к полноценной газификации (Рисунок 4.15). В области максимальных значений химического КПД температура генераторного газа равна 950–1100 К.

Минимальное значение коэффициента избытка окислителя, при котором становится возможным устойчивый процесс газификации шлама в смеси с углем, увеличивается до 0,2–0,25 (древесина является более реакционноспособным топливом с меньшим содержанием углерода и большим выходом летучих). Как и для предыдущего варианта, увеличение влажности шлама сдвигает эту границу в сторону увеличения удельных расходов воздуха: для

шламов с влажностью 30% и 40% пороговое значение коэффициента избытка окислителя составляет около 0,3–0,4.

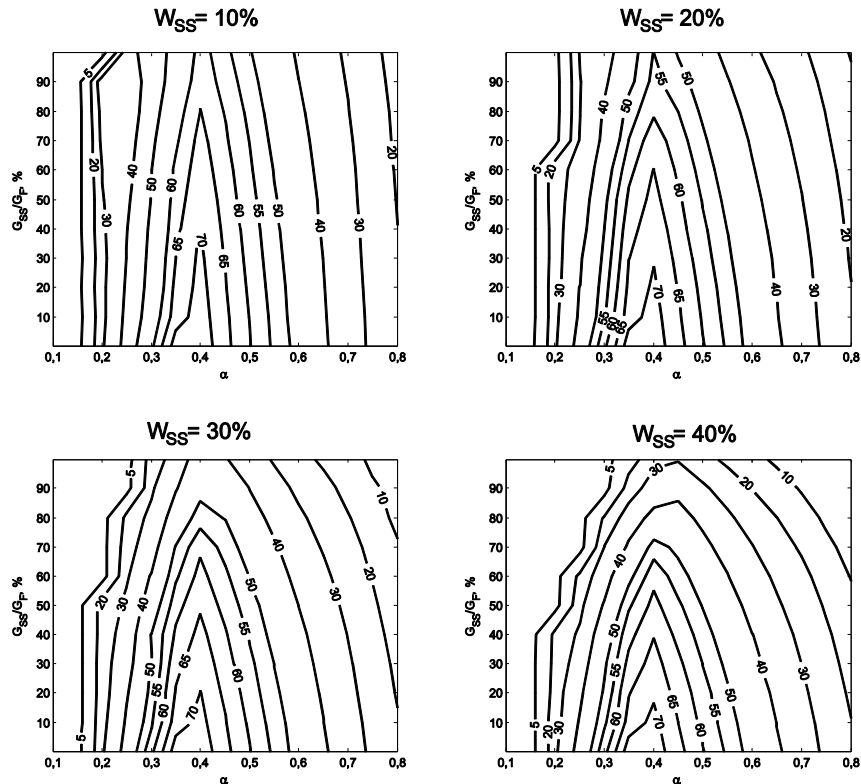


Рисунок 4.14 – Зависимость химического КПД от коэффициента избытка окислителя, доли шлама в смеси с углем и его начальной влажности

Снова ограничимся минимальным значением химического КПД в 50–60% и определим предельно допустимую долю шлама в смеси для разных уровней влажности. Эти значения приведены в таблице 4.11. Условия, при которых возможна газификация шлама без добавок более качественного топлива, не меняются. Интересно, что для шлама с влажностью 40%, его предельно допустимая доля в смеси с углем оказывается такой же, как и как для смеси с древесиной, т.е. не более 30–40% (см. Таблицу 4.10). Если ограничить долю шлама тем же уровнем в 20–30%, то средний химический КПД возрастет для смесей шлам-уголь по сравнению со смесями шлам-древесина (Таблица 4.12).

На Рисунке 4.16 приведены значения теплотворной способности сухого генераторного газа (после конденсации и удаления влаги). При газификации угля со шламом с влажностью 10% опять наблюдается локальный экстремум теплотворной способности.

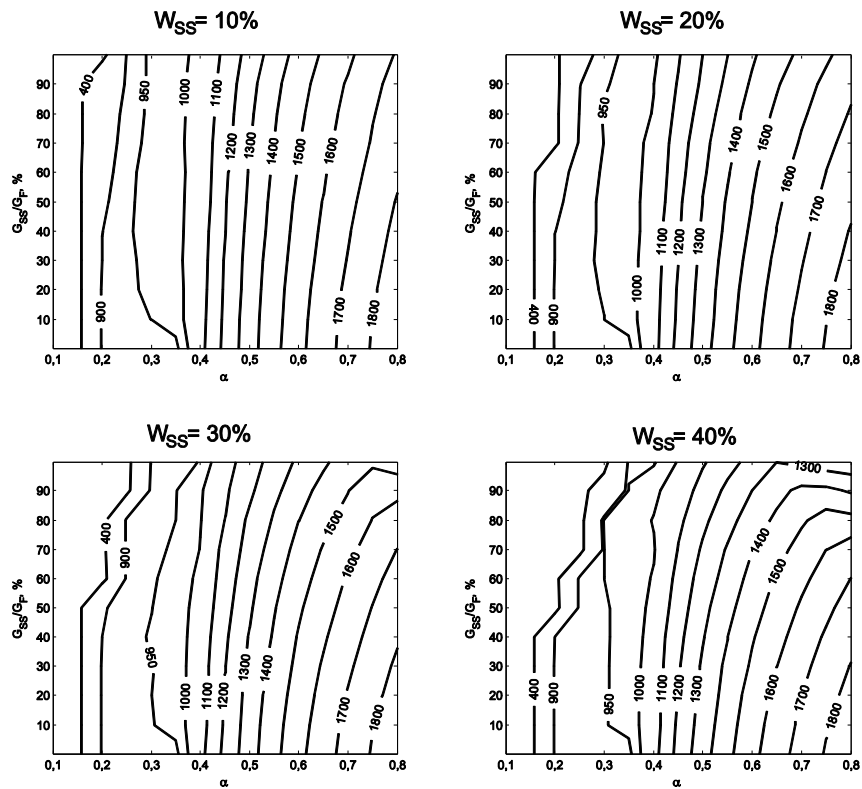


Рисунок 4.15 – Зависимость температуры генераторного газа от коэффициента избытка окислителя, доли шлама в смеси с углем и его начальной влажности

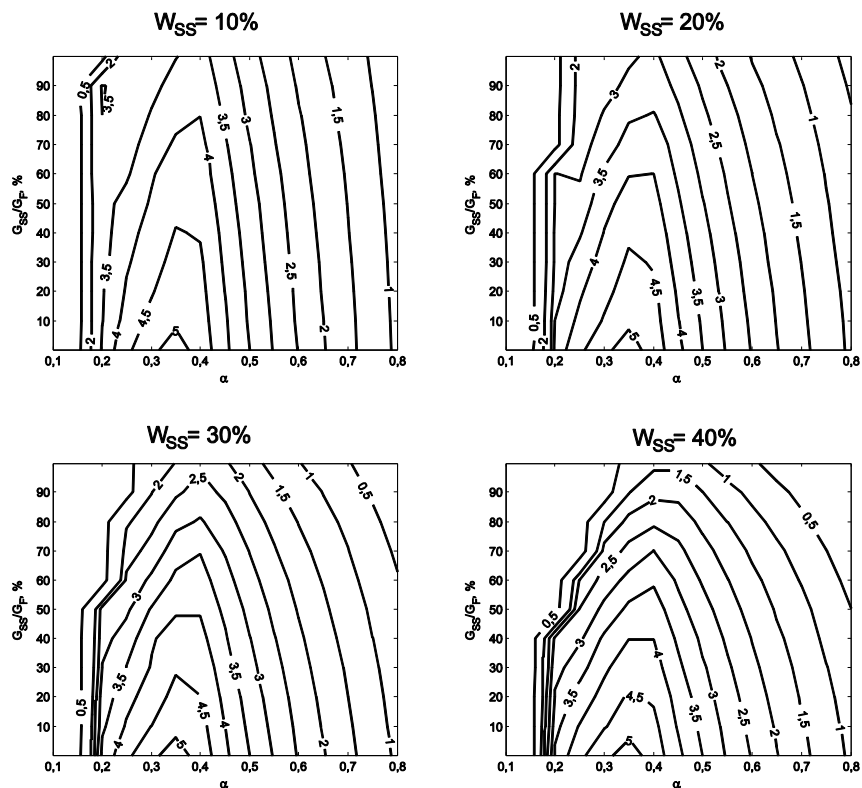


Рисунок 4.16 – Зависимость теплоты сгорания газа от коэффициента избытка окислителя, доли шлама в смеси с углем и его начальной влажности

Несмотря на то, что модель не учитывает прямого взаимодействия компонентов, наблюдается интересный эффект смещения экстремума концентрации водорода в сторону больших значений доли угля с увеличением влажности шлама, связанное с превращением содержащейся в шламе влаги в водяной пар, который выступает в качестве дополнительного газифицирующего агента. Уголь имеет большую теплотворную способность, поэтому его совместная конверсия со шламом возможна в большем широком диапазоне составов. Модель, однако, не учитывает некоторых особенностей взаимодействия угля и шлама, в первую очередь – эффектов взаимодействия их минеральной части, которые могут приводить к низкотемпературному шлакованию.

Таблица 4.11 – Зависимость допустимой доли шлама в смеси с углем от его влажности

Минимальный КПД _{хим} , %	Начальная влажность шлама, %	Максимальная доля шлама, %
60	10	100
	20	70
	30	60
	40	50
50	10	100
	20	100
	30	80
	40	70

Таблица 4.12 – Химический КПД процесса газификации с ограничением на массовую долю шлама в смеси с углем

Максимальная доля шлама, %	Начальная влажность шлама, %	Максимальный КПД _{хим} , %
20	10	71,6
	20	70,9
	30	70,1
	40	69,3
30	10	70,8
	20	69,6
	30	68,4
	40	67,2

4.5 Влияние условий нагрева на образование и рост агломерата в реагирующей пористой среде

Проблемы термической утилизации отходов связаны с низкой эффективностью их горения, которая связана с высоким содержанием негорючих веществ (в первую очередь, влаги) и сложным термическим поведением горючих веществ (например, пластиков). Эти особенности приводят к тому, что сжигание отходов сопровождается низкой эффективностью конверсии органической части и образованию вредных веществ. В предыдущих параграфах обсуждались ограничения на химический КПД процесса газификации, связанные со спеканием топливных частиц. Для решения этих проблем (в т.ч. для разработки способов прогнозирования спекания) необходимо более детально исследовать теплофизические процессы в реагирующем слое.

Пластик это один из основных компонентов бытовых отходов. Его нагрев, даже в окислительной среде, сопровождается размягчением и плавлением. Минеральная часть отходов часто представлена легкоплавкими веществами, которые также размягчаются при высоких температурах, сопровождающих сжигание. Физико-химические превращения этих компонентов могут приводить к механической неустойчивости слоя частиц. При сжигании отходов образуются агломераты (клинкеры) – спекшиеся участки слоя, для которых характерна низкая проницаемость для окислителя. Спекание слоя приводит к неоднородности его сечения – закупориванию, образованию прогаров. В ряде экспериментальных работ исследовали образование агломератов при горении и газификации биомассы [173, 701], торфа [702], пластиков [289].

В связи с проблемами термической утилизации отходов представляет интерес теоретическое рассмотрение процессов слоевой агломерации, в том числе, разработка математических моделей. В настоящем параграфе предлагается такая модель, основанная на ряде упрощающих предположений, которые будут подробнее рассмотрены ниже. Основным механизмом образования агломератов является плавление одного из компонентов слоя и заполнение порозного пространства его текучей (или вспученной) массой. За счет особенностей теплопереноса в пористой среде могут образовываться области с пониженной проницаемостью, препятствующие попаданию окислителя (или газового теплоносителя) к реагирующей поверхности (такие участки наблюдались в экспериментальной работе [703]). Процессы, протекающие при спекании, как правило, являются случайными, поскольку связаны с взаимным расположением частиц в засыпке, но в данном случае применяется континуальное приближение. Подобные математические модели применялись

для исследования процессов в слое при сжигании отходов [268] и для исследования режимов свободной конвекции в пористых средах со сложной геометрией [704, 705].

Рассмотрим цилиндрический участок пористой среды (точнее, зернистого слоя), через который пропускается инертный газ. В начальный момент времени участок начинает нагреваться – через боковую стенку, либо поступающим газом. Зернистый слой содержит однородно распределенные частицы разных сортов, среди которых есть плавящийся компонент (пластик или низкоплавкая зола). Частицы плавящегося компонента претерпевают фазовый переход при фиксированной температуре, а затем, находясь в жидком состоянии, подвержены термическому разложению. Расплавленные частицы заполняют пространство между твердыми частицами, поэтому за счет фазового перехода локальная проницаемость уменьшается. Предполагаем, что образующийся расплав достаточно вязкий, чтобы считать, что он незначительно утекает из зернистого слоя за расчетное время [706]. По мере термического разложения расплавленного компонента проницаемость пористой среды возвращается к начальному значению. Уравнения тепломассопереноса записываются следующим образом:

$$c^s \rho^s \frac{\partial T^s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda^s \frac{\partial T^s}{\partial z} \right) + \frac{1}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left(y \lambda^s \frac{\partial T^s}{\partial y} \right) + Q_m r_m + Q_R r_R + \alpha S (T^g - T^s). \quad (4.1)$$

Здесь T^s – температура частиц, c^s – теплоемкость частиц, ρ^s – плотность частиц, t – время, λ^s – эффективная теплопроводность засыпки, z – координата, направленная вдоль оси, y – координата, направленная вдоль радиуса, Q_m – тепловой эффект плавления, r_m – массовая скорость плавления, r_R – массовая скорость термического разложения, Q_R – тепловой эффект термического разложения, α – коэффициент теплопередачи между частицами и газом, S – удельная поверхность теплообмена. Уравнение на температуру газа T^g записывается следующим образом:

$$c^g \rho^g \left(\frac{\partial T^g}{\partial t} + u \frac{\partial T^g}{\partial z} + w \frac{\partial T^g}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda^g \frac{\partial T^g}{\partial z} \right) + \frac{1}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left(y \lambda^g \frac{\partial T^g}{\partial y} \right) - \alpha S (T^g - T^s). \quad (4.2)$$

Здесь c^g – теплоемкость газа, ρ^g – плотность газа, u – скорость движения газа по направлению z , w – скорость движения газа по направлению y , λ^g – теплопроводность газа.

Уравнение непрерывности газа записывается следующим образом:

$$\frac{\partial \rho^g}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (u \rho^g) + \frac{1}{y} \frac{\partial}{\partial y} (y w \rho^g) = \frac{r_R}{\Pi}. \quad (4.3)$$

Уравнения сохранения массы частиц содержит слагаемые, отвечающие за плавление и разложение:

$$\frac{\partial \rho_p}{\partial t} = -\frac{r_m}{1-\Pi}, \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} = \frac{r_m - r_R}{1-\Pi}, \quad (4.5)$$

$$\rho^s = \rho_c + \rho_p + \rho_m. \quad (4.6)$$

Здесь ρ_c – плотность частиц твердого каркаса, ρ_p – плотность нерасплавившегося компонента, ρ_m – плотность расплавленного компонента. Скорость плавления определяется температурой плавления T_m и интенсивностью теплообмена [707], а скорость брутто-реакции разложения зависит от температуры по закону Аррениуса [694]:

$$r_m(T^s) = \begin{cases} 0, T^s < T_m \\ c^s \rho^s \frac{\partial T^s}{\partial t}, T^s \geq T_m, \rho_p > 0 \end{cases}, \quad (4.7)$$

$$r_R(T^s) = k_R^0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_g T^s}\right) \rho_m. \quad (4.8)$$

Скорость движения газа может быть найдена в приближении Дарси (максимальное число Re составляет около 20):

$$u = -\frac{k_F}{\mu} \frac{\partial P}{\partial z}, w = -\frac{k_F}{\mu} \frac{\partial P}{\partial y}. \quad (4.9)$$

Здесь P – давление газа, μ – вязкость газа, k_F – коэффициент проницаемости. Плотность и давление связаны уравнением состояния идеального газа:

$$P = \frac{\rho^g R_g T^g}{M_r}. \quad (4.10)$$

Из баланса теплоты и массы в конденсированной фазе в каждый момент времени можно найти долю расплавленного компонента X_m :

$$X_m = \frac{\rho_m}{\rho_p}. \quad (4.11)$$

Заполнение пор при плавлении моделируется уменьшением локальной пористости Π с увеличением доли расплавленного компонента. Для оценки связанного с ним снижения локальной проницаемости используется один из простейших вариантов формулы Козени-Кармана:

$$k_F = \frac{\Pi^3 d_p^2}{150(1-\Pi)^2}, \quad (4.12)$$

$$\Pi = \Pi^{min} X_m + \Pi^{max} (1 - X_m). \quad (4.13)$$

Похожая модель использовалась в работе [708] для описания усадки плавящейся засыпки полистирола. В отличие от этой работы, мы не учитываем усадку, но рассматриваем разложение полимера и восстановление проницаемости.

Границами области являются: нижняя граница Ω^{in} ; верхняя граница Ω^{out} , через которую поступает поток газа; ось симметрии Ω^c ; внешняя стенка Ω^w . Условия на этих границах записываются следующим образом:

$$T^g(\Omega^w) = T^s(\Omega^w) = T^w, \quad (4.14)$$

$$T^g(\Omega^{in}) = T^{in}, \quad (4.15)$$

$$\frac{\partial T^g}{\partial z}(\Omega^{out}) = \frac{\partial T^s}{\partial z}(\Omega^{out}) = \frac{\partial T^s}{\partial z}(\Omega^{in}) = 0, \quad (4.16)$$

$$P^g(\Omega^{out}) = P^{out}, P^g(\Omega^{in}) = P^{out} + \Delta P, \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial T^g}{\partial y}(\Omega^c) = \frac{\partial T^s}{\partial y}(\Omega^c) = \frac{\partial P^g}{\partial z}(\Omega^c) = \frac{\partial P^g}{\partial z}(\Omega^w) = 0. \quad (4.18)$$

Граничные условия (4.14–4.18) соответствуют следующей физической ситуации. Температура стенки и температура газа на входе в слой постоянны в течение всего времени нагрева. Нижняя и верхняя граница слоя на вступают в теплообмен с окружающей средой. Распределения температуры и давления симметричны относительно центральной оси. Для подачи газа в слой между верхней и нижней границей поддерживается постоянный перепад давлений (ΔP). Расход газа при этом, однако может изменяться как из-за изменение пористости, так и из-за изменения температуры [709].

Численное решение уравнения (4.1–4.18) происходит следующим образом. Уравнения записываются в дискретном виде на двумерной пространственной сетке с постоянным шагом и линеаризуются. Уравнения (4.1–4.3) расщепляются по направлениям. Сначала решается задача переноса в радиальном направлении y . Распределение скорости V находится из решения вспомогательной задачи пьезопроводности:

$$P_j^{k-1/2} - P_j^{k-1} = \frac{\Delta t R_g A_{j-1,j}^g}{M_r \Delta y \Delta v_j} \left(\frac{T^g \rho^g k_F}{\mu} \right)_{j-1,j} (P_{j-1}^{k-1/2} - P_j^{k-1/2}) + \frac{\Delta t R_g A_{j,j+1}^g}{\Delta y \Delta v_j} \left(\frac{T^g \rho^g k_F}{\mu} \right)_{j,j+1} (P_{j+1}^{k-1/2} - P_j^{k-1/2}) + \Delta t \frac{(r_m^{k-1})_j R_g (T^g)_j^{k-1}}{M_r}. \quad (4.19)$$

Здесь A^g – граница между расчетными элементами, которая зависит от координаты y и локальной пористости, Δv – объем расчетного элемента. Решение системы уравнений вида (4.19) дает промежуточное распределение давления в горизонтальных сечениях пористой среды, которое используется для определения скорости потока газа между расчетными

элементами w . Для повышения устойчивости решения используется простейшая схема аппроксимации конвективных членов по потоку, поэтому вводится вспомогательная переменная $\delta_{j,j+1}$, которая равна единице, если скорость движения газа направлена от элемента j к элементу $j+1$, и равная нулю, если это не так. После того, как известно распределение скорости w , решаются одномерные задачи теплопереноса по направлению y :

$$\begin{aligned} (T^s)_j^{k-1/2} - (T^s)_j^{k-1} &= \frac{\Delta t \lambda_{j-1,j}^s A_{j-1,j}^s}{\Delta y C_j^s} \left[(T^s)_{j-1}^{k-1/2} - (T^s)_j^{k-1/2} \right] \\ &+ \frac{\Delta t \lambda_{j,j+1}^s A_{j,j+1}^s}{\Delta y C_j^s} \left[(T^s)_{j+1}^{k-1/2} - (T^s)_j^{k-1/2} \right] + \frac{\Delta t S_j \alpha_j}{C_j^s} \left[(T^s)_j^{k-1/2} - (T^g)_j^{k-1/2} \right] \\ &+ \frac{\Delta t}{C_j^s} \left[(r_m^{k-1})_j Q_m + (r_R^{k-1})_j Q_R \right], \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} (T^g)_j^{k-1/2} - (T^g)_j^{k-1} &= \frac{\Delta t \lambda_{j-1,j}^g A_{j-1,j}^g}{\Delta y C_j^g} \left[(T^g)_{j-1}^{k-1/2} - (T^g)_j^{k-1/2} \right] \\ &+ \frac{\Delta t \lambda_{j,j+1}^g A_{j,j+1}^g}{\Delta y C_j^g} \left[(T^g)_{j+1}^{k-1/2} - (T^g)_j^{k-1/2} \right] + \frac{\Delta t S_j \alpha_j}{C_j^g} \left[(T^s)_j^{k-1/2} - (T^g)_j^{k-1/2} \right] \\ &+ \delta_{j-1,j} \frac{\Delta t w_{j-1,j} \rho_{j-1}^g A_{j-1,j}^g}{C_j^g} (T^g)_{j-1}^{k-1/2} - (1 - \delta_{j-1,j}) \frac{\Delta t w_{j-1,j} \rho_j^g A_{j-1,j}^g}{C_j^g} (T^g)_j^{k-1/2} \\ &- \delta_{j,j+1} \frac{\Delta t w_{j,j+1} \rho_j^g A_{j,j+1}^g}{C_j^g} (T^g)_j^{k-1/2} + (1 - \delta_{j,j+1}) \frac{\Delta t w_{j,j+1} \rho_{j+1}^g A_{j,j+1}^g}{C_j^g} (T^g)_{j+1}^{k-1/2}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Здесь величина C – это теплоемкость расчетного объема.

После этого направление y меняется на направление z : снова решается задача пьезопроводности, а затем задача теплопереноса.

$$\begin{aligned} P_i^k - P_i^{k-1/2} &= \frac{\Delta t R_g A_{i-1,i}^g}{M_r \Delta z \Delta v_i} \left(\frac{T^g \rho^g k_F}{\mu} \right)_{i-1,i} (P_{i-1}^k - P_i^k) \\ &+ \frac{\Delta t R_g A_{i,i+1}^g}{\Delta z \Delta v_i} \left(\frac{T^g \rho^g k_F}{\mu} \right)_{i,i+1} (P_{i+1}^k - P_i^k) + \Delta t \frac{(r_m^{k-1/2})_j R_g (T^g)_i^{k-1/2}}{M_r}, \end{aligned} \quad (4.22)$$

$$\begin{aligned} (T^s)_i^k - (T^s)_i^{k-1/2} &= \frac{\Delta t \lambda_{i-1,i}^s A_{i-1,i}^s}{\Delta z C_i^s} \left[(T^s)_{i-1}^k - (T^s)_i^k \right] + \frac{\Delta t \lambda_{i,i+1}^s A_{i,i+1}^s}{\Delta z C_i^s} \left[(T^s)_{i+1}^k - (T^s)_i^k \right] \\ &+ \frac{\Delta t S_i \alpha_i}{C_i^s} \left[(T^g)_i^k - (T^s)_i^k \right] + \frac{\Delta t}{C_i^s} \left[(r_m^{k-1/2})_i Q_m + (r_R^{k-1/2})_i Q_R \right], \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$\begin{aligned}
(T^g)_i^k - (T^g)_i^{k-1/2} &= \frac{\Delta t \lambda_{i-1,i}^g A_{i-1,i}^g}{\Delta z C_i^g} \left[(T^g)_{i-1}^k - (T^g)_i^k \right] + \frac{\Delta t \lambda_{i,i+1}^g A_{i,i+1}^g}{\Delta z C_i^g} \left[(T^g)_{i+1}^k - (T^g)_i^k \right] \\
&+ \delta_{i-1,i} \frac{\Delta t u_{i-1,i} \rho_{i-1}^g A_{i-1,i}^g}{C_i^g} (T^g)_{i-1}^k - (1 - \delta_{i-1,i}) \frac{\Delta t u_{i-1,i} \rho_i^g A_{i-1,i}^g}{C_i^g} (T^g)_i^k \\
&- \delta_{i,i+1} \frac{\Delta t u_{i,i+1} \rho_i^g A_{i,i+1}^g}{C_i^g} (T^g)_i^k + (1 - \delta_{i,i+1}) \frac{\Delta t u_{i,i+1} \rho_{i+1}^g A_{i,i+1}^g}{C_i^g} (T^g)_{i+1}^k + \frac{\Delta t S_i \alpha_i}{C_i^g} \left[(T^s)_i^k - (T^g)_i^k \right].
\end{aligned} \quad (4.22)$$

Шаг Δt выбирается таким образом, чтобы выполнялось условие CFL:

$$\Delta t = 0.5 \frac{\min(\Delta y, \Delta z)}{\max(|u|, |w|)}. \quad (4.23)$$

Распределение стоков теплоты, связанных с фазовым переходом и химической реакцией (r_m и r_p), явным методом определяется из уравнений (4.7) и (4.8) для заданного значения текущей температуры температуры T^s для предыдущего временного шага. Можно показать, что численная схема (4.19–4.23) является устойчивой и имеет первый порядок аппроксимации как по Δy и Δz , так и по Δt .

В Таблице 4.13 приведены численные значения коэффициентов, которые используются в расчетах. Коэффициент теплопроводности зернистого слоя складывается из коэффициента теплопроводности твердого материала и поправки на лучистый теплоперенос (согласно рекомендациям [710]):

$$\lambda^s = (1 - \Pi) \lambda_0^s + \Pi \frac{16}{3} \pi \sigma d_p \varepsilon (T^s)^3. \quad (4.24)$$

Здесь σ – постоянная Стефана-Больцмана, ε – степень черноты поверхности. Коэффициент межфазного теплообмена рассчитывается по формуле:

$$\alpha = Nu \frac{\lambda^g}{d_p}. \quad (4.25)$$

Число Нуссельта Nu обычно определяется как среднеинтегральная величина по всему слою. Локальное число Нуссельта определяется зависит от особенностей течения газа в порозном пространстве. Для упрощения в данном параграфе число Нуссельта постоянным и равным 10. Результаты численных расчетов показывают, что при таком значении температуры газовой и конденсированной фаз мало отличаются друг от друга, поэтому детальное рассмотрение особенностей межфазного теплообмена становится нецелесообразным. Удельную поверхность теплообмена S может оценить, если считать зернистый слой состоящим из частиц сферической формы:

$$S = \frac{6(1 - \Pi)}{d_p}. \quad (4.26)$$

На основе математической модели были проведены расчеты нестационарных режимов фильтрации газа через зернистый слой для разных условий нагрева. Были проведены две серии расчетов. В первой серии температура газа T^{in} равна 300 К, а температура стенки T^w варьируется от 400 до 900 К. Во второй серии расчетов температура стенки T^w равна 300 К, а температура газа на входе T^{in} является варьируемым параметром (также в пределах от 400 до 900 К). Перепад давлений по высоте подбирался таким образом, чтобы обеспечить скорость фильтрации 0,1 м/с при начальной проницаемости. Шаг пространственной сетки принят постоянным в обоих направлениях: $\Delta y = \Delta z = 2,5 \times 10^{-3}$ м.

Таблица 4.13 – Значения коэффициентов, используемые в расчетах

Параметр	Размерность	Значение, формула
Высота слоя Z	м	0,14
Радиус слоя Y	м	0,07
Теплопроводность каркаса λ_0^s	Вт м ⁻¹ К ⁻¹	0,15 [711]
Теплопроводность газа	Вт м ⁻¹ К ⁻¹	0,02
Теплота плавления Q_m	кДж кг ⁻¹	-100 [712]
Температура плавления T_m	К	410 [712]
Теплота разложения Q_p	кДж кг ⁻¹	-280
Предэкспоненциальный множитель k_R^0	с ⁻¹	10^{16} [694]
Энергия активации E_a	кДж моль ⁻¹	268 [694]
Средний размер частиц d_p	м	0,005
Плотность инертных частиц ρ_c	кг м ⁻³	400
Плотность твердого полимера ρ_p	кг м ⁻³	1000
Плотность расплавленного полимера ρ_m	кг м ⁻³	305
Теплоемкость частиц c^s	Дж кг ⁻¹ К ⁻¹	$1000 + (T^s - 300)$
Теплоемкость газа c^g	Дж кг ⁻¹ К ⁻¹	$1000 + (T^g - 300)$
Вязкость газа μ	Па с	$1,7 \cdot 10^{-5} (T^g/273)^{2/3}$
Π^{min}	-	0,01
Π^{max}	-	0,4
Универсальная газовая постоянная R_g	Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	8,314
Молекулярная масса газа	кг моль ⁻¹	0,028
Постоянная Стефана-Больцмана σ	Вт м ⁻² К ⁻⁴	$5,67 \times 10^{-8}$
Степень черноты поверхности ε	-	0,9
Перепад давления ΔP	Па	

Результаты расчетов представлены ниже на Рисунках 4.17–4.20. Образование и рост агломерата при нагреве слоя стенкой при температуре 800 К показаны на Рисунке 4.17.

На начальной стадии зона плавления располагается вблизи стенки, со временем в этой же области начинается термическое разложение. Внутренняя область слоя также постепенно прогревается до температуры плавления, поэтому пристеночная область приобретает наибольшую проницаемость, поэтому фильтрация происходит преимущественно через нее. Образуется прогар, холодный воздух омывает стенку, выступая в роли своеобразной тепловой

защиты для внутренних областей слоя. Прогрев слоя замедляется, но не прекращается: как видно из Рисунка 4.17, постепенно почти весь участок нагревается выше температуры плавления. Разложение расплавленного компонента происходит в верхней части слоя, и практически не происходит вблизи нижней границы, где постоянный поток холодного газа не дает частицам достичь температуры интенсивного разложения. Поэтому, несмотря на высокую температуру стенки, значительная часть сечения оказывается блокированной: проницаемость зернистого слоя не восстанавливается полностью.

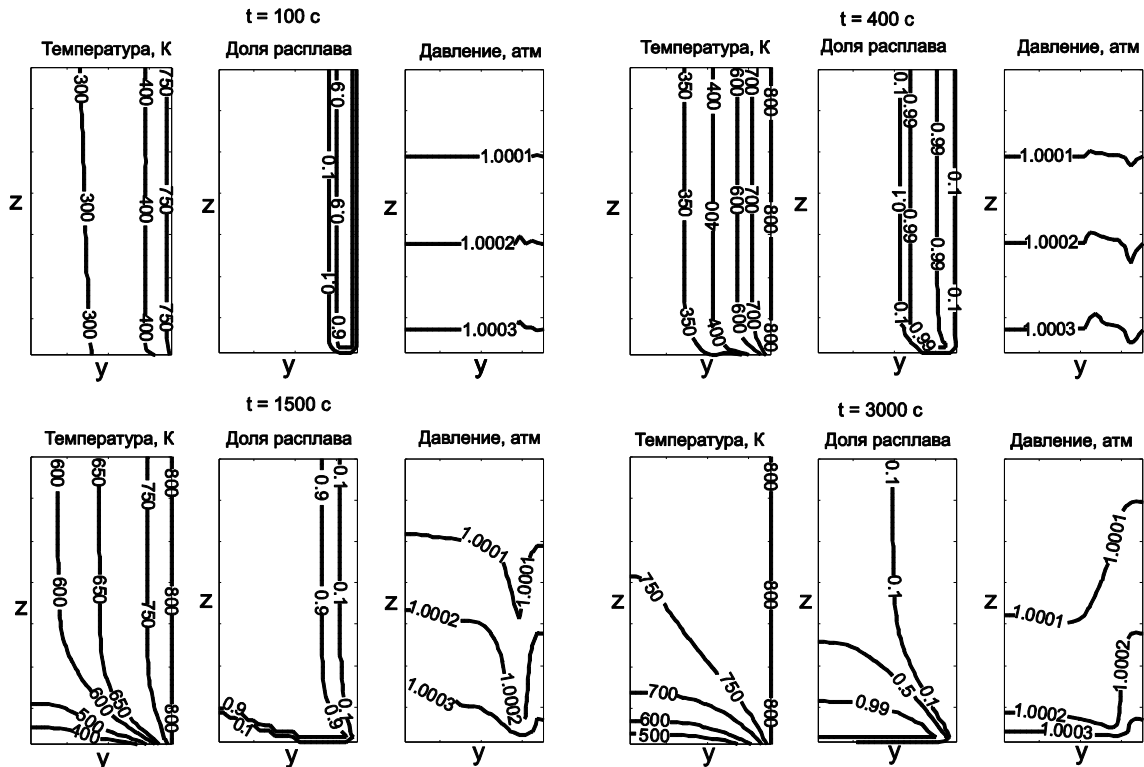


Рисунок 4.17 – Результаты расчетов для случая нагрева стенкой с температурой 800 К:

распределение температуры, давления и доли расплавленного материала

При втором варианте нагрева поступающий через нижнюю границу горячий газ быстро прогревает нижнюю часть слоя до температуры плавления (Рисунок 4.18). Вблизи стенок происходит охлаждение слоя за счет стенок. Поэтому граница агломерата не достигает стенки, а вверх движется очень медленно. Снижение проницаемости слоя приводит к снижению расхода теплоносителя: прогрев замедляется (происходит в режиме теплопроводности через газовую среду), разложение практически не происходит. Полученный при этом агломерат оказывается более устойчивым, и блокирует большую часть сечения, хотя и не охватывает значительную часть объема засыпки.

Интересно, что при обоих вариантах нагрева вблизи стенки образуется область с высокой проницаемостью: в эксперименте это явление наблюдается в виде образования и

развития газовых каналов, хотя их происхождение, как видно из расчетов, может быть различным.

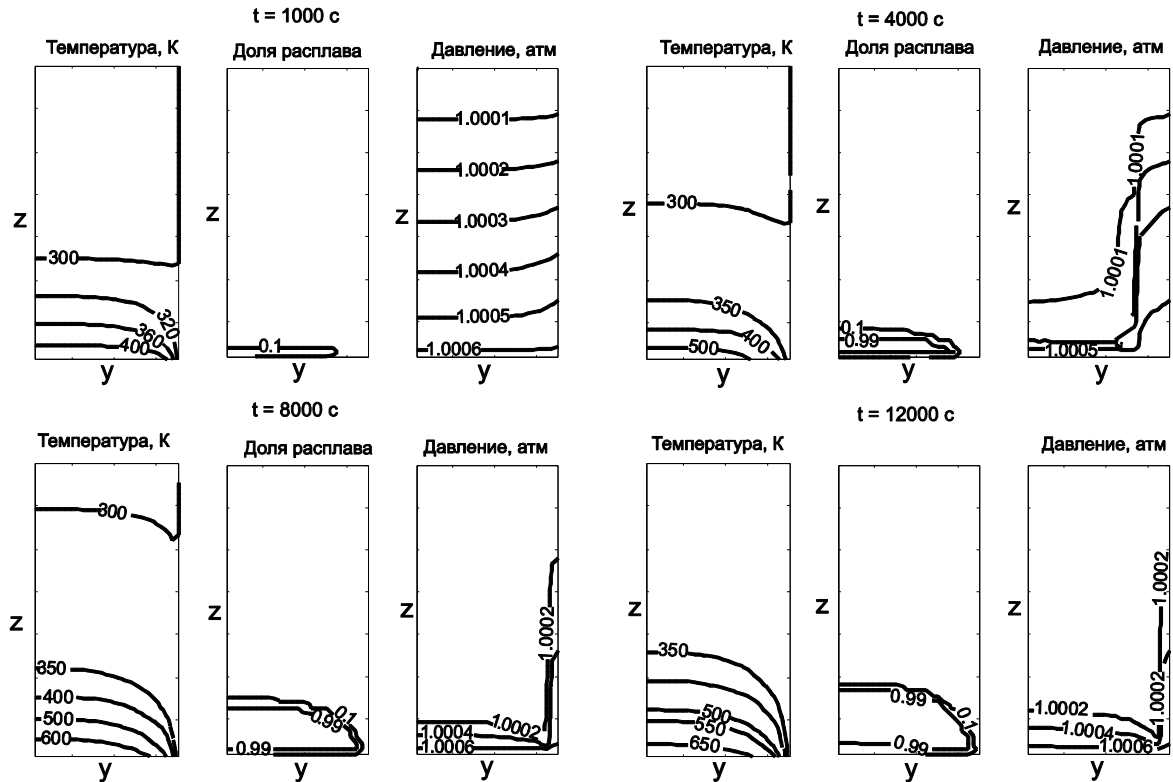


Рисунок 4.18 – Результаты расчетов для случая нагрева газом с температурой 800 К: распределение температуры, давления и доли расплавленного материала

Для анализа расчетных результатов используем интегральные характеристики: расход газа через верхнюю границу G^{out} и среднюю долю расплавленного полимера X_m .

$$G_{out} = 2\pi \int_0^y \rho_z^s U_z dy, \quad (4.27)$$

$$\langle X_m \rangle = \frac{2}{Y^2 Z} \int_0^y y \int_0^z X_m dz dy. \quad (4.28)$$

Зависимости этих характеристик от времени и температуры нагрева показаны на Рисунках 4.19 и 4.20. При нагреве через стенку до невысоких температур (до 400 К) не происходит расплавления материала, наблюдается небольшое снижение расхода (вероятно, из-за увеличения вязкости с температурой). При температуре стенки 500 К и выше расход резко падает после прогрева. При температуре нагрева 600 К и выше после падения расхода происходит его постепенное восстановление из-за разложения расплавленного материала в пристеночной области, но после образования прогаров разложение практически прекращается.

При нагреве фильтрующимся газом с температурой 400–500 К плавление практически не происходит, поэтому интегральный расход газа быстро достигает постоянного значения. С

дальнейшим повышением температуры (600–700 К) проницаемость слоя монотонно снижается, и при высоких температурах (800–900 К) нижняя часть слоя прогревается довольно быстро (за время порядка 2 ч). Расход газа выходит на стационарное значение, соответствующее примерно одинаковой степени перекрытия сечения слоя. Чем выше температура газа, тем большее количество материала успевает расплавиться до блокировки слоя.

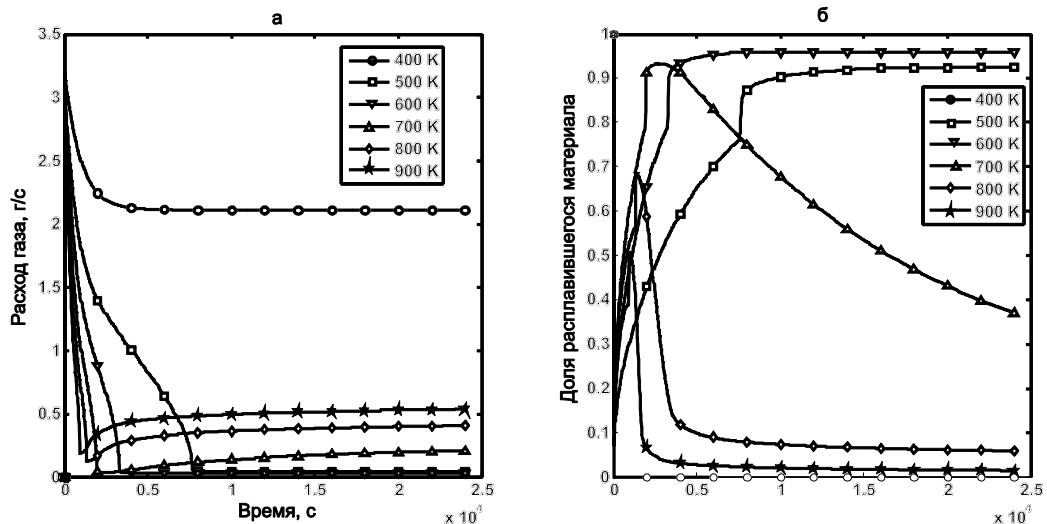


Рисунок 4.19 – Зависимость расхода газа и средней доли расплавленного полимера от времени при нагреве засыпки через стенку

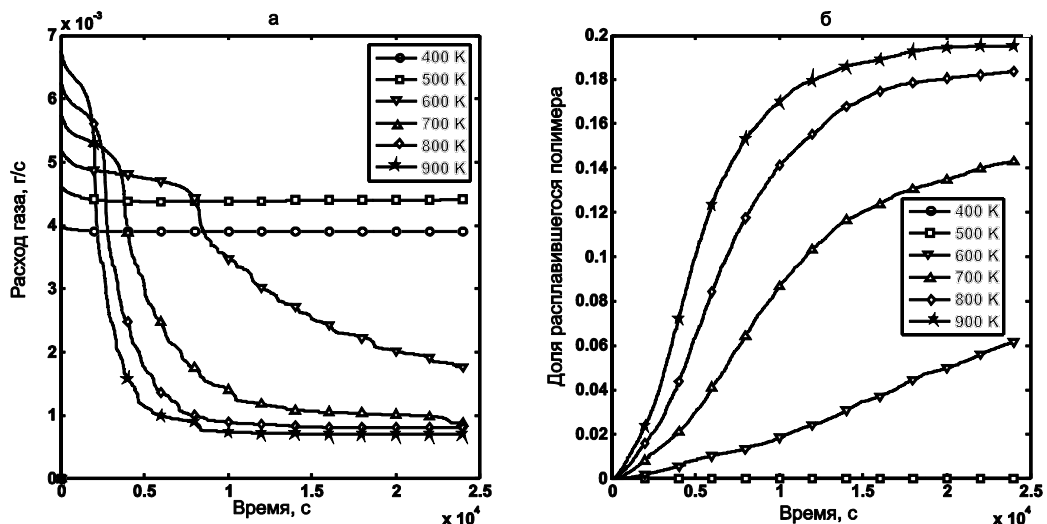


Рисунок 4.20 – Зависимость расхода газа и средней доли расплавленного полимера от времени при нагреве засыпки нагретым газом

Образование прогаров при слоевом горении исследовалось с помощью численного моделирования в работах [713, 714] для начальных условий с неоднородной пористостью. В отличие от этих работ, предложенная модель допускает образование и развитие прогаров из-за

условий теплообмена: пористости становится неоднородной при взаимодействии зернистого слоя с источником нагрева. Интересно, что результаты проведенных расчетов качественно подтверждаются экспериментальными данными (см. след. параграф).

4.6 Экспериментальное исследование агломерации смесей древесных опилок и полиэтиленовых гранул при горении в плотном слое с внешним нагревом

В качестве древесной биомассы использовались калиброванные опилки сосны (содержание лигнина 29,6 % масс., смолы 4,4% масс.) размером 0,6–1,0 мм, размер частиц полиэтилена около 1мм. Исследовались смеси с долей полиэтилена 0%, 20%, 50% и 80%. Исследования стадии пиролиза были проведены в муфельной печи. Выход летучих измерялся по методике ГОСТ, для этого смеси древесины и полиэтилена подвергались нагреву в керамическом тигле при 800°C в течение 10 минут. Фотографии образцов после нагрева приведены на Рисунке 4.21, зависимость выхода летучих от состава смеси показана на Рисунке 4.22: поведение смесевых образцов при термическом разложении близко к аддитивному.

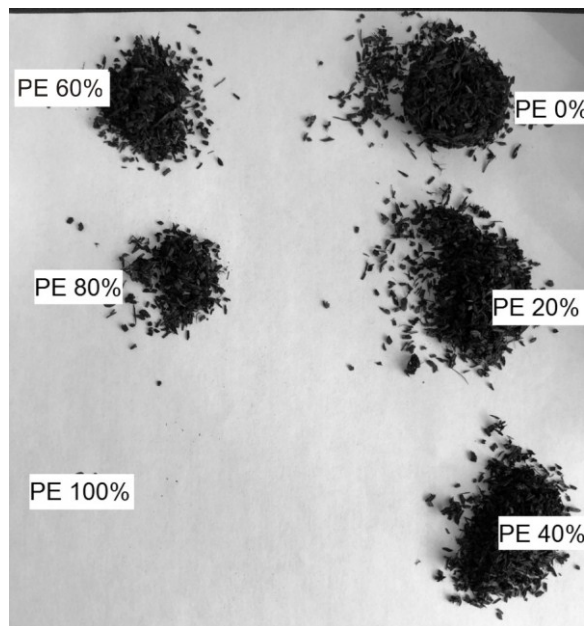


Рисунок 4.21 – Внешний вид образцов после пиролиза

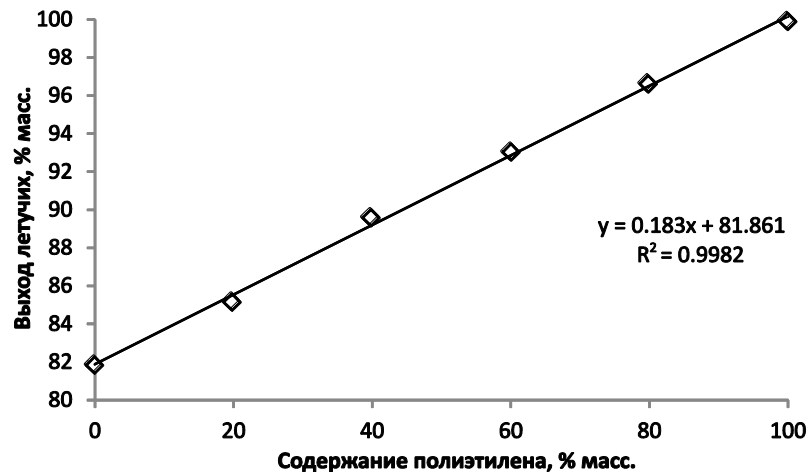


Рисунок 4.22 – Зависимость выхода летучих от состава смесей сосновых опилок и полиэтилена

Для экспериментов использовали лабораторную установку для слоевого окисления твердых топлив (Рисунок 4.23). Это цилиндрическая емкость (внутренний диаметр 15 см) с подачей воздуха в нижней части. Стенки реактора нагреваются электрическим током (скорость нагрева около 13 град/мин), снаружи установка покрыта теплоизоляционным материалом. Внутри слоя расположены несколько термопар (на глубине примерно 2 см). Слой частиц лежит на колосниковой решетке, над слоем устанавливается сетка для улавливания частиц. После реактора газ выводится в систему очистки и охлаждения (тканевые фильтры для улавливания твердых частиц и капель смолы, хлорид кальция для улавливания паров воды). После ступени очистки осуществляли отбор газовых проб для хроматографического анализа. Подачу воздуха осуществляли с помощью компрессора, для всех экспериментов использовали расход 14 л/мин. Перепад давлений измеряли с помощью водяного манометра. Реактор стоит на специальных весах для контроля массы слоя, измерительная аппаратура крепится к нему на гибкой сцепке.

Для сжигания использовали смеси из древесных опилок (фракция 2–3 мм) и гранулированного полиэтилена (5 мм) с содержанием полиэтилена 0, 20, 50 и 80 % масс. С увеличением содержания полиэтилена возрастает плотность засыпки, поэтому для сопоставимости экспериментов навески выбирались таким образом, чтобы высота слоя составляла не менее 10 см (эта высота выбиралась для того, чтобы в слое оказались хотя бы две установленные термопары). В экспериментах со смесями с содержанием полиэтилена 0 и 20 % масса навески составила 200 г, для 50 и 80 % – 300 г.

Во время эксперимента воздух начинали подавать только после достижения стенками реактора температуры 300°C (температура начала разложения древесины). После выхода на режим с низкой скоростью убыли массы (тление) подачу воздуха и нагрев останавливали. После остывания вскрывали реактор и оценивали степень спекания остатка.

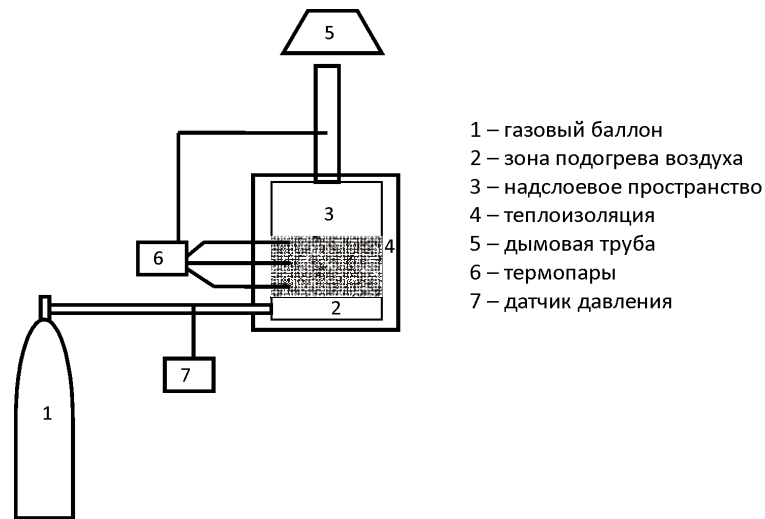


Рисунок 4.23 – Схема экспериментальной установки для исследования агломерации полимерсодержащих топлив

Сжигание опилок без полиэтилена. При сжигании опилок наблюдается типичный ход гравиметрической кривой (Рисунок 4.24): термическое разложения протекает в диапазоне 300–500°C, после чего начинается окисление огарка. При термическом разложении опилки уменьшаются в размерах, слой проседает, и его сопротивление вырастает. Поскольку вблизи стенок порозность слоя обычно выше средней, то именно в этой области поток окислителя оказывается наибольшим: обследование реактора после остывания показывает, что агломерат (довольно рыхлый) занимает центральную часть колосниковой решетки, а по краям видны большие просветы – прогары. Несмотря на преимущественное выгорание засыпки на периферии, заметен прогар, образовавшийся в центральной части – скорее всего, на ранних стадиях эксперимента (возможно, из-за неоднородного распределения воздуха под решеткой). Перепад давления практически не меняется по ходу горения.

Сжигание смеси с долей полиэтилена 20%. При добавлении полиэтилена агломерат не становится значительно плотнее (разрушается при небольшой тряске), но на его поверхности видны оплавившиеся частицы полимера (Рисунок 4.25). Горение опять происходит, в основном, в области прогаров вблизи стенки. Измерения состава газа показывают постепенное нарастание CO₂, продукты неполного окисления (CO, CH₄ и C₂-углеводороды) проходят пиковую концентрацию перед выходом на режим медленного окисления (тления).

Сжигание смеси с долей полиэтилена 50%. Как видно из Рисунка 4.26, озоление опилок происходит в меньшей степени: даже вблизи стенок выгорание невелико. Это, вероятно, связано с изменением средних свойств частиц: гранулы полиэтилена крупнее опилок и имеют правильную форму, поэтому их присутствие повышает проницаемость холодного слоя, воздух распределяется по слою равномернее на начальном этапе эксперимента, поэтому агломерация

происходит равномернее по сечению реактора, в том числе вблизи стенок. Несмотря на низкую скорость горения, агломерат выделяет значительное количество углеводородных компонентов. Механическая прочность агломерата по-прежнему невысока. Опилки обугливаются и покрываются слоем расплавленного полимера, поэтому в отличие от сжигания опилок без полиэтилена не наблюдается значительное их озоление.

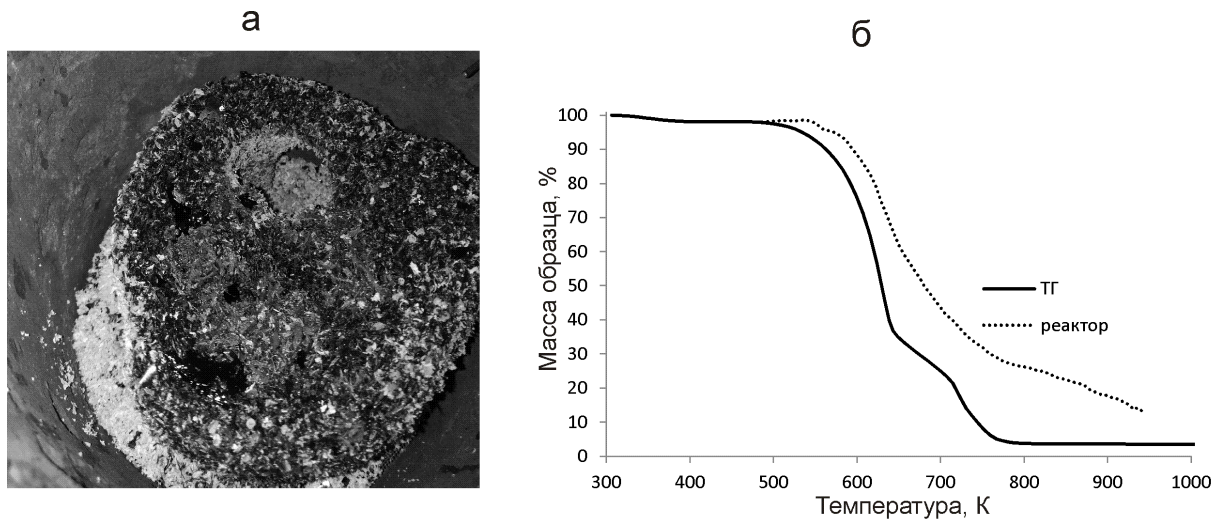


Рисунок 4.24 – Внешний вид остатка после сжигания древесных опилок без добавления полиэтилена (а); гравиметрические кривые для условий ТГА и слоевого реактора (б)

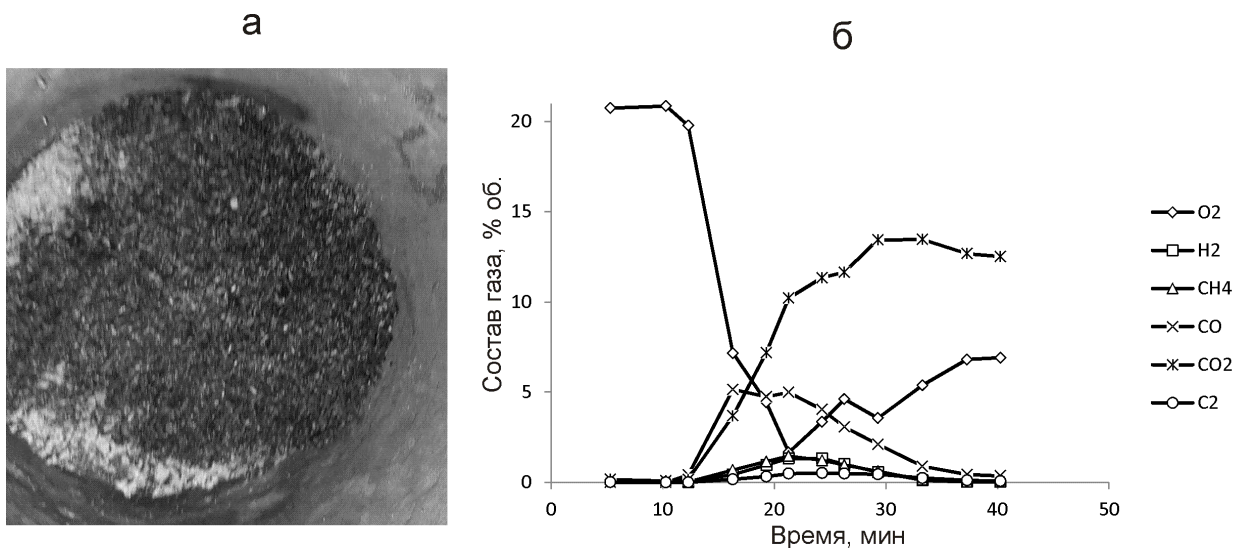


Рисунок 4.25 – Внешний вид остатка после сжигания смеси с содержанием полиэтилена 20% масс. (а); динамика состава газа при сжигании (б)

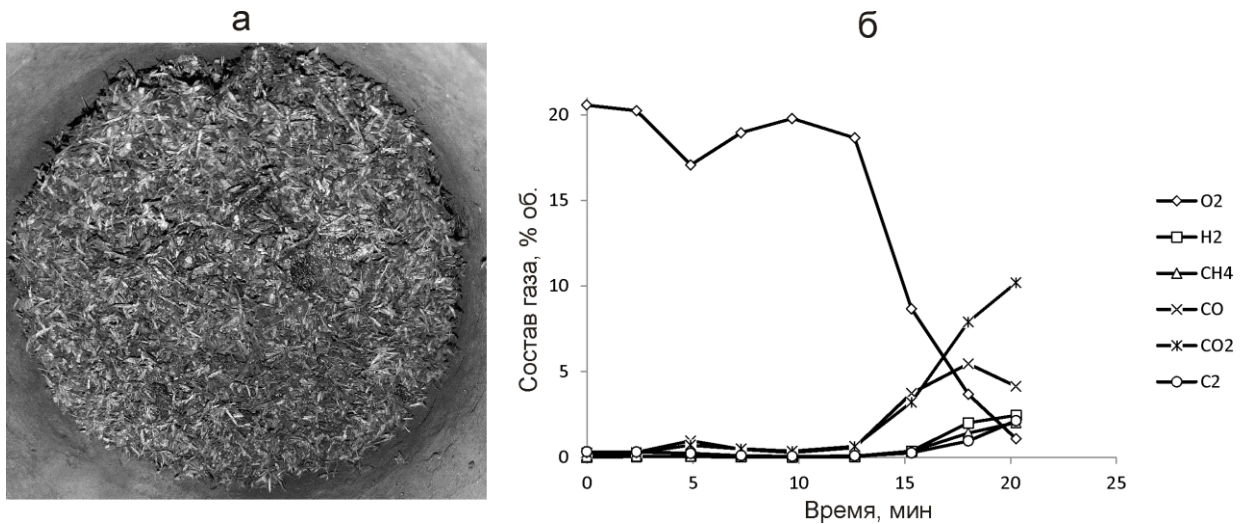


Рисунок 4.26 – Внешний вид остатка после сжигания смеси с содержанием полиэтилена 50% масс. (а); динамика состава газа при сжигании (б)

Сжигание смеси с долей полиэтилена 80%. Слой интенсивно спекается и активное разложение быстро прекращается. При постоянном расходе воздуха скорость течения через небольшое оставшееся сечение быстро увеличивается и достигает скорости уноса частиц слоя, в результате газоход забивается смолистыми продуктами и твердыми частицами, поэтому эксперимент длился меньше остальных. После выключения подачи воздуха образовавшийся агломерат еще некоторое время тлеет и выделяет углеводородные компоненты. Внутренняя поверхность реактора покрывается черными отложениями (Рисунок 4.27). Прогары вблизи стенки не успевают развиться. На поверхности наблюдаются небольшие спекшиеся комки опилок, прочность агломерата снова невысокая.

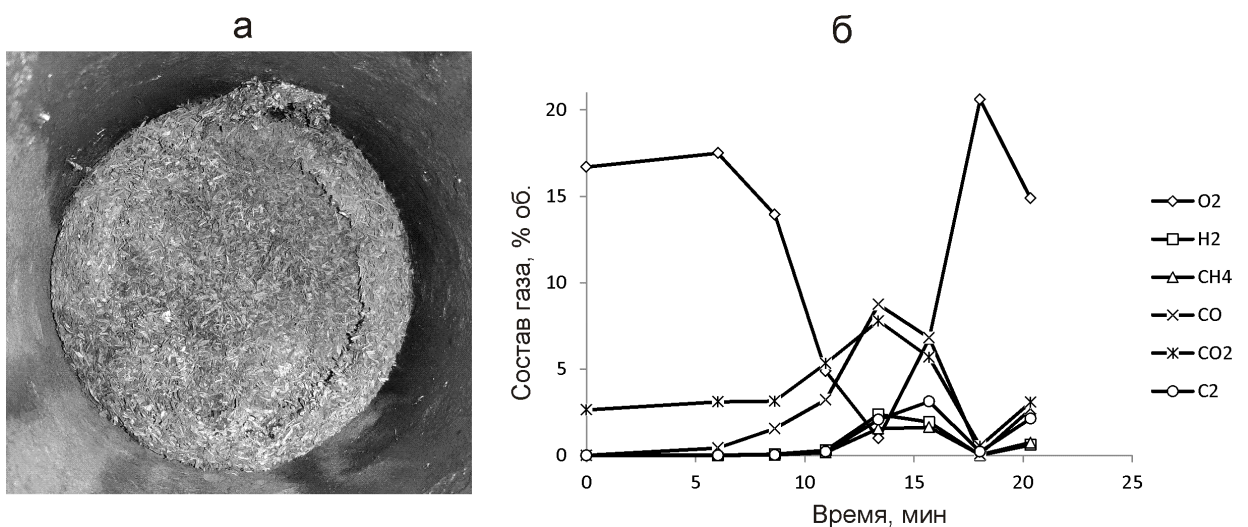


Рисунок 4.27 – Внешний вид остатка после сжигания смеси с содержанием полиэтилена 80% масс. (а); динамика состава газа при сжигании (б)

Сравнение гравиметрических кривых всех экспериментов приведено на Рисунке 4.28. Горение древесных опилок на начальном участке происходит медленнее, в том числе из-за меньшего размера частиц и большего сопротивления холодного слоя. При дальнейшем повышении температуры термическое разложение опилок существенно ускоряется, затем наступает стадия окисления огарка, скорость убыли массы замедляется. Гравиметрические кривые для смесей с содержанием полиэтилена 20% и 50% похожи: интенсивное разложение с примерно постоянной скоростью продолжается порядка 12 минут, после чего убыль массы резко замедляется. Конечная масса засыпки оказывается больше, чем масса полиэтилена и древесного угля, т.е. древесина к выходу на режим тления не успевает полностью выделить летучие вещества.

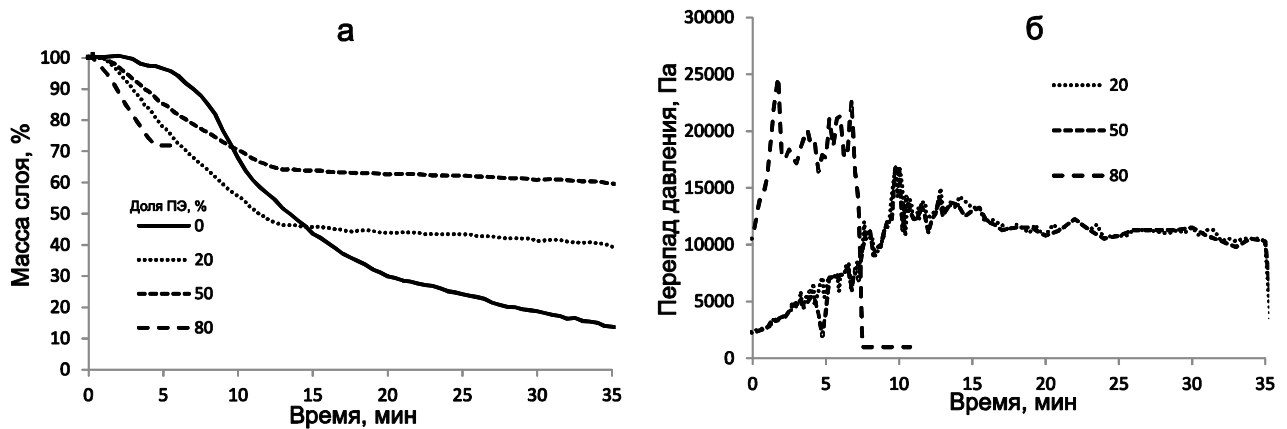


Рисунок 4.28 – Гравиметрические кривые для смесей древесных опилок и полиэтилена разного состава (а); динамика перепада давления в реакторе при сжигании этих смесей (б)

При сжигании опилок без полиэтилена перепад давлений почти не меняется в течение всего эксперимента (из-за интенсивного прогорания). Для смесей с содержанием полиэтилена 20 и 50 % масс. перепад давлений демонстрирует значительные колебания в период активного разложения, при этом временные зависимости очень похожи, практически совпадая на стадии тления. Для смеси с содержанием полиэтилена 80 % максимальный перепад давления оказывается почти в два раза выше. Первый пик совпадает со временем появления частиц уноса в газовом тракте.

Размеры агломератов ограничены диаметром реактора. Как видно из Рисунков 4.25–4.27, агломераты заполняют почти все сечение реактора, за исключением небольшого зазора у стенки. Этот зазор может образоваться из-за более высокой начальной порозности и быстрого разложения опилок и полиэтилена в этом месте: частицы, непосредственно контактирующие с нагретой стенкой, быстрее разлагаются. В результате локальная порозность еще больше

увеличивается, а поступающий в реактор воздух (с комнатной температурой на входе) устремляется именно в эту пристеночную область и снижает скорость нагрева основной массы топлива. Частицы опилок и полукокса, находящиеся у стенки, могут уноситься воздухом из-за малой плотности (аналогичный эффект наблюдался ранее, например, в [715]). При достижении конечной температуры (700°C) увеличивается доля лучистого теплообмена, но к этому времени агломерат уже успевает сформироваться. Таким образом, результаты работы показывают, что неравномерность нагрева может быть одним из основных факторов, вызывающих образование агломератов и прогаров, что подтверждает теоретические выводы предыдущего параграфа. К сожалению, в наших экспериментах не удалось отследить состояние различных частиц в слое при горении.

Во время экспериментов в фильтрах накапливаются отложения, внешний вид которых представлен на Рисунке 4.29а. Эти отложения напоминают парафин, поэтому можно предположить, что продукты олигомеризации полиэтилена и древесной смолы возгоняются при нагреве в реакторе, попадают в систему очистки, охлаждаются и реполимеризуются на фильтрах. Был проведен термогравиметрический анализ отложений: результаты измерений и сравнение с полиэтиленом представлены на Рисунке 4.29б. Отложения имеют менее регулярную структуру (по сравнению с исходными материалами) и, скорее всего, содержат окисленные фрагменты, поэтому их разложение начинается уже при температурах порядка 400 К и почти заканчивается к 700 К. Полиэтилен термически устойчивее: его заметное разложение начинается при 600 К, а большая часть вещества разлагается к 720 К. Интересно, что участок медленного разложения (от 730 К и далее) практически совпадает для полиэтилена и отложений.

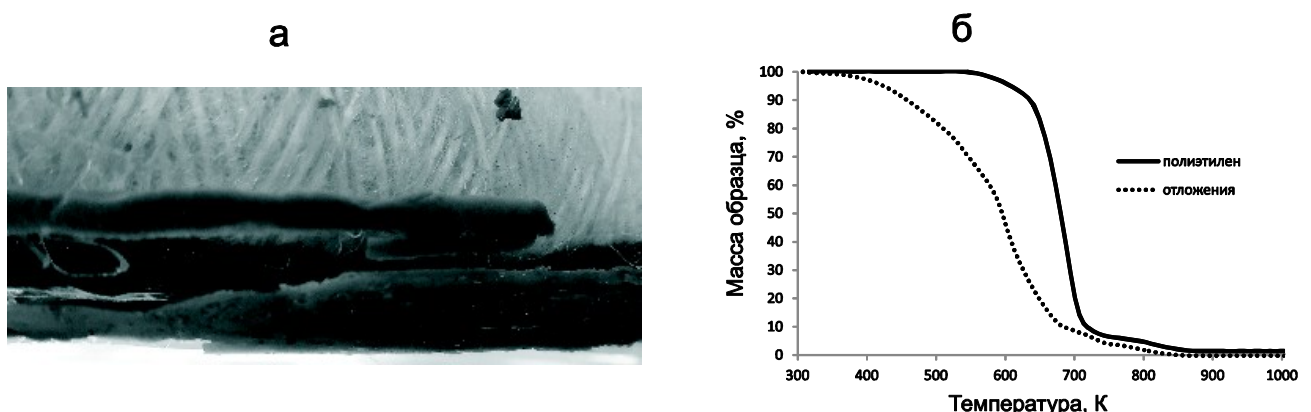


Рисунок 4.29 – Внешний вид отложений на фильтре (а); гравиметрические кривые исходного полиэтилена и отложений в фильтре в условиях ТГА (б)

Проведенные исследования показывают, что для образования прогаров агломерат не обязательно должен быть плотным. Нагрев за счет внешнего подвода теплоты и окисления

частиц приводит к быстрому выходу на режим медленного горения (тления), сопровождающегося значительным образованием продуктов неполного разложения полимера, которые осаждаются в системе очистки газа. Проведенные эксперименты позволяют сократить область допустимых составов для сжигания полимерсодержащих отходов. Обычно при анализе экспериментальных данных такие режимы отбрасываются как заведомо неэффективные, однако они дают важную информацию о развитии процессов спекания для модельных отходов.

4.7 Экспериментальное исследование агломерации смесей угля с полиэтиленом при горении в плотном слое с внешним нагревом

Эксперименты по совместной конверсии угля и полиэтилена проводились на том же лабораторном оборудовании, что и в предыдущем параграфе. Воздух подается через колосниковую решетку в нижней части слоя (расход 14 л/мин). В качестве топлива использовались смеси азейского бурого угля и полиэтилена (средний размер частиц 5 мм). Содержание полиэтилена составило 0, 10 и 20 масс. %. Состав органической массы угля: $C^{daf} = 59,18\%$, $H^{daf} = 4,7\%$, $O^{daf} = 33,41\%$, $N^{daf} = 1,27\%$, $S^{daf} = 1,44\%$. Начальная масса засыпки во всех случаях составляет около 2 кг. Отбор газов для анализа начинался после достижения температуры 400°C , когда начинается заметная убыль массы (за счет пиролиза угля).

В экспериментах без добавления полиэтилена наблюдается прямой процесс газификации угля: содержание горючих компонентов в сухом газе составляет до 35–40 об. %, что близко к оптимальным равновесным условиям (см., например, классические опыты Колодцева и Никкольса [368, 644]). Это связано, в первую очередь, с подогревом слоя топлива от стенок: газификация становится аллотермической, улучшаются условия для протекания эндотермических реакций.

При добавлении полиэтилена режим газификации резко меняется: топливо интенсивно спекается, образуя очень прочный агломерат. При этом, естественно, прекращается интенсивное горение: температура слоя не превышает температуру стенки, однако, судя по составу газа, разложение и окисление топлива продолжается (Рисунок 4.30).

Перепад давления и его колебания возрастают, что говорит об ухудшении газовой проницаемости слоя (Рисунок 4.31). Среди продуктов конверсии появляются продукты неполного разложения и окисления полиэтилена, которые осаждаются в газоходах в виде рыхлой массы ржавого цвета. При массовой доле полиэтилена 20% затухание горения происходит монотонно вплоть до полного прекращения: несмотря на подвод теплоты через стенки, концентрация кислорода в уходящих газах достигает 19 об. %, что близко к атмосферному содержанию.

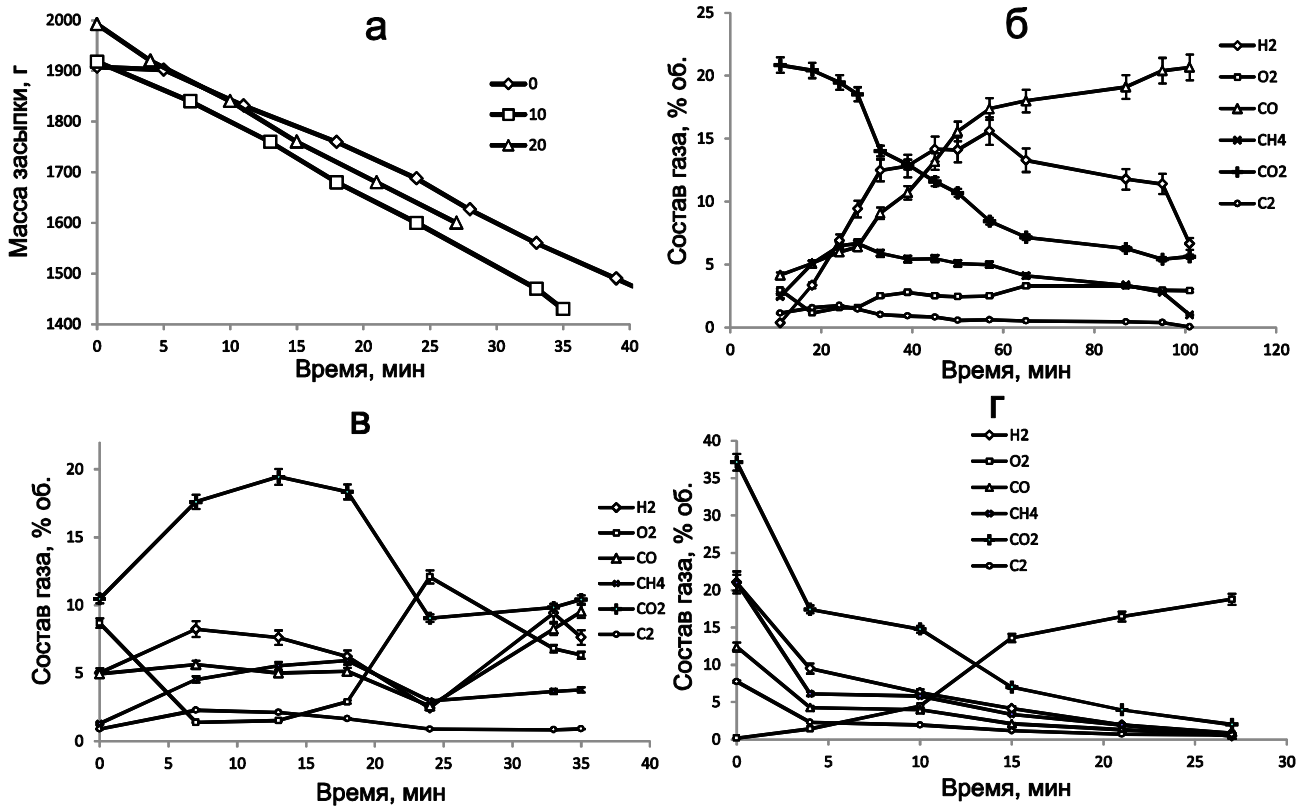


Рисунок 4.30 – Изменение во времени массы засыпки (а) и состава продуктов разложения бурого угля (б) и его смесей с долей полиэтилена 10% (в) и 20% (г)

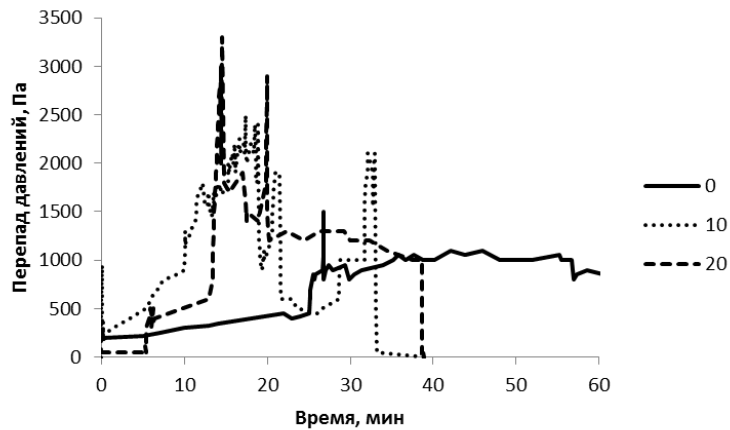


Рисунок 4.31 – Изменение во времени перепада давлений при термическом разложении смесей при разном содержании полиэтилена (%)

Внешний вид агломератов представлен на Рисунке 4.32: как видно, агломераты принимают форму реактора, при этом имеют высокую механическую прочность (по сравнению с агломератами, полученными при горении полиэтилена и древесных опилок).

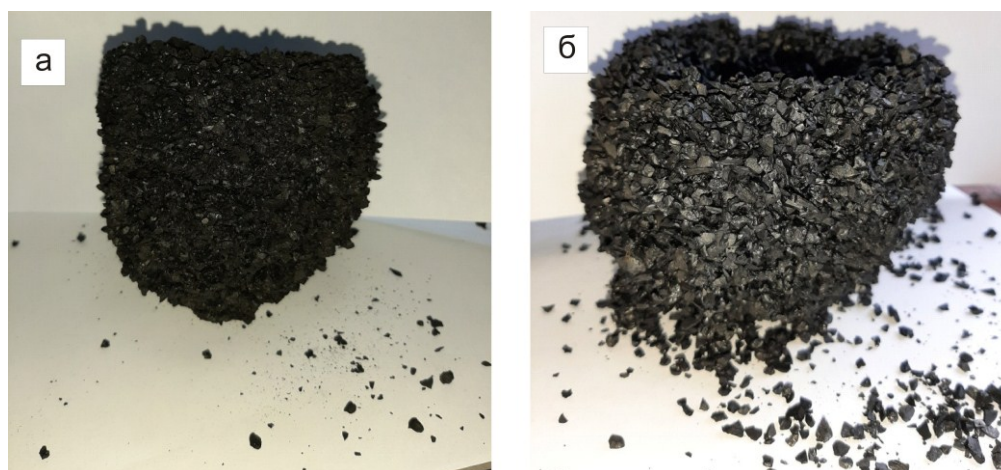


Рисунок 4.32 – Внешний вид агломератов, полученных при совместной конверсии угля и полиэтилена с содержанием 10% (а) и 20% (б)

После проведенных экспериментов по горения топливных смесей дальнейшее наращивание доли полиэтилена (более 20% масс.) было признано нецелесообразным. Отметим, что близкие значения предельной доли полимера при горении и газификации смесей можно найти в экспериментальных работах [287, 291]. Интересные результаты были получены при элементном анализе твердых образцов, которые были взяты из разных зон слоя после окончания эксперимента (Таблица 4.14).

Таблица 4.14 – Мольные отношения химических элементов в органической массе угля и огарков

Отношение		H/C	N/C	S/C	O/C
Исходный уголь		0,98	0,02	0,01	0,41
Твердый остаток (0% ПЭ)	Верхний слой	0,36	0,02	0,01	0,20
	Нижний слой	0,22	0,01	0,01	0,11
Твердый остаток (10% ПЭ)	Пристенная область	0,07	0,01	0,01	0,33
	Агломерат	1,11	0,02	0,00	0,21
Твердый остаток (20% ПЭ)	Пристенная область	0,20	0,02	0,01	0,19
	Агломерат	1,11	0,01	0,00	0,22

При газификации угля без полиэтилена содержание водорода и кислорода уменьшаются до значений, характерных для угольных полукоксов, при этом составы твердых остатков из середины слоя и пристеночной области очень близки. Добавление полиэтилена приводит к существенному различию составов из разных областей слоя: в области агломерата возрастает содержание водорода, в то время как в пристеночной области выгорание органической части происходит глубже, чем в экспериментах без добавления полиэтилена. Этот факт можно объяснить, как указывалось выше, преимущественным протеканием воздуха

в зазоре между стенкой и агломератом. Полиэтилен образует устойчивые соединения с угольной поверхностью, выступая в роли связующего, при этом агломерация приводит к ухудшению теплообмена между греющей стенкой и топливом. Полиэтилен, несмотря на разложение (которое обнаруживается по образованию отложений на сетках и в газоходах), в значительном количестве остается в пространстве между угольными частицами, поэтому содержание водорода в массе агломерата возрастает. Причиной сильной агломерации угля в смеси с полиэтиленом, по нашему мнению, являются, во-первых, смачиваемость угольной поверхности углеводородами, которые образуются при плавлении и термическом разложении полиэтилена, и во-вторых, низкая реакционная способность угля по сравнению с древесиной. Если при горении древесины с полиэтиленом разложение и окисление древесины ускоряет разложение углеводородов [712], то разложение и интенсивное окисление угля начинается при температурах, близких к температуре разложения полиэтилена. В этом случае полиэтилен не дает развиваться горению угля, как химически (ингибированием реакционных цепей), так и механически (образуя пленку на поверхности, препятствующую доступу окислителя).

Выводы по главе 4

1) Рассмотрен процесс газификации биомассы водяным паром при интенсивном внешнем теплоотводе (мощность 10 кВт). Исследовано влияние массовых расходов топлива и пара на эффективность процесса газификации. Показано, что для поддержания процесса при подходящей температуре, когда не происходит перегрев реактора и происходит достаточно глубокая конверсия сырья, необходимо выбирать подходящий массовый расход и соотношение топливо-пар: в настоящих расчетах расхода топлива 4–10 кг/ч оптимальный расход водяного пара составляет 3–6 кг/ч. Максимальная термохимическая эффективность процесса аллотермической газификации с учетом затраты теплоты на нагрев реактора составляет около 70%; максимальное содержание водорода в генераторном газе около 60%. Оптимальные параметры газификации биомассы лежат в области, в которой не достигается полная конверсия топливного углерода.

2) Проведено численное исследование совместной слоевой газификации смесей древесины и пластика. Пластик (при условии полного разложения) позволяет значительно повысить теплотворную способность продуктов газификации. В расчетах варьируется содержание пластика в смеси и температура подогрева воздушного дутья. Расчеты показывают, что оптимальные режимы совместной газификации лежат вблизи границы тепловой устойчивости стационарного процесса, при этом оптимальная доля пластика в смеси находится в области 30–40%. Такое значение кажется завышенным, поскольку такое

содержание требует обеспечения механической устойчивости слоя (предотвращения спекания).

3) Для смесей шлама сточных вод с древесиной и бурым углем с помощью численного моделирования определены оптимальные условия совместной газификации. Результаты расчетов без учета спекания показывают возможность эффективной конверсии смесей с высокой долей шлама: при высокой влажности возможна газификация с химическим КПД 50–60% при доле шлама 30–40%, при влажности 10–20% шлам может перерабатываться даже без добавления качественного топлива. Если скорректировать результаты с учетом эмпирических данных (т.е. ограничить долю шлама до уровня 20–30%), то химический КПД может быть сохранен на уровне 60% при теплотворной способности генераторного газа порядка 4 МДж/нм³ (с ростом влажности характеристики ухудшаются).

4) Проведено численное исследование изменения проницаемости в слое полимерсодержащих гранулированных материалов. При нагреве слоя агломерация частиц начинается от боковой стенки, постепенно распространяясь на практически на весь расчетный участок. При нагреве до высокой температуры пористая среда частично восстанавливает проницаемость (за счет частичного термического разложения расплавленной массы), однако вблизи нижней границы непрерывное поступление холодного газа препятствует прогреву агломерата. При нагреве горячим газом происходит агломерация частиц вблизи нижней границы и блокирование участка, поэтому нагрев слоя прекращается. Чем выше температура греющего газа, тем меньше времени требуется для блокировки слоя. Полученные результаты представляют интерес при исследовании процессов переработки низкосортных, которые часто сопровождаются спеканием, а также при разработке способов, с помощью которых можно препятствовать спеканию.

5) Экспериментальные исследования процессов слоевого горения модельных отходов (смеси опилок и полиэтилена) показывают, что спекание слоя происходит при доле полиэтилена 20%. Спекание характеризуется уменьшением скорости горения и ростом перепада давления по высоте слоя. С ростом доли полиэтилена уменьшается доля частиц, которые не успевают разложиться до перехода в режим медленного горения. При спекании слоя вблизи греющей стенки образуются прогары, через которые проходит большая часть воздуха. Пристеночная область выгорает интенсивнее, однако при большой доле полиэтилена (при наименьшем пропускном сечении слоя) скорость движения воздуха становится достаточной высокой для уноса частиц, наблюдается рост концентрации кислорода в продуктах горения. Продукты окислительного разложения древесины и полиэтилена конденсируются в фильтрах, образуя отложения, похожие на парафин. Термический анализ

показывает, что эти отложения намного менее устойчивы, чем полиэтилен, что может быть связано с частичным окислением и поликонденсацией олефинов с древесной смолой.

б) Экспериментальное исследование процессов спекания при слоевой конверсии смесей бурого угля и полиэтилена. Результаты показывают, что уголь сильнее подвержен спеканию в присутствии пластика, чем древесные опилки. Уже при массовой доле полиэтилена 10% наблюдается образование плотного агломерата, занимающего практически весь объем слоя. Можно предположить, что причиной является лучшая смачиваемость угольной поверхности расплавом полиэтилена и близких диапазонах интенсивного термического разложения компонентов.

Глава 5 Термодинамическая оценка эффективности перспективных процессов газификации измельченного топлива в несущем потоке дутья

В настоящей главе рассмотрены процессы газификации пылевидного топлива. Для их исследования используется одномерная стационарная модель (см. главу 2), в которой гидродинамические эффекты исключаются из рассмотрения. За счет упрощенного рассмотрения процессов переноса в реакторе удается исследовать режимы газификации в широком диапазоне параметров за небольшое компьютерное время, поэтому результаты работы могут быть полезны при предварительной оценке эффективности режимов конверсии топлив, за которой следует более детальный анализ вариантов (постановка эксперимента, CFD-моделирование).

5.1 Газификация древесной пыли в потоке парокислородного дутья

Термодинамический анализ, проведенный в работе [652], показывает, что верхняя граница химического КПД газификации биомассы находится на уровне 80–90%. Этот уровень, однако, оказывается практически недостижимым: анализ опубликованных экспериментальных данных дает границу около 70% [530]. Выше были рассмотрены некоторые причины снижения эффективности: в первую очередь, это относительно низкие температуры (особенно характерные для воздушной и паровоздушной газификации биомассы без дополнительного подвода теплоты), и связанный с ними высокий выход смолистых продуктов, которые уносят с собой значительную часть химической энергии исходного топлива. Для того, чтобы повысить температуру в зоне окисления, можно снизить долю балласта (влаги в топливе, азота в дутье), либо сжигать часть топлива для подогрева воздуха [349, 352]. Экспериментальные режимы газификации измельченной биомассы в реакторе мощностью 0,5–1 МВт(т) описаны в работах [345, 353]. Интересно, что несмотря на различия в конструкции аппаратов и варьирование состава газифицирующего агента, предельный химический КПД поточной газификации остается на уровне слоевых процессов (около 70%). В связи с этим, появляется вопрос о виде макрокинетических ограничений, которые не позволяют достигнуть значений эффективности, которые показывает термодинамический анализ.

Высокотемпературная газификация древесных частиц характеризуется образованием твердых микрочастиц, как органического, так и минерального происхождения (при крекинг смол и растрескивании огарка образуется сажа [357, 716], фазовые и химические превращения минеральной части приводят к образованию микрометровых фракций летучей золы). В работе [717] была предложена ROM для стационарного процесса газификации древесной пыли в

потоке дутья, построенная в виде набора модельных реакторов идеального перемешивания или идеального вытеснения для разных областей реакционной зоны. В работе [718] для условий лабораторного реактора была разработана модель поведения частиц биомассы с учетом детальной кинетики реакций разложения органической массы и окисления газообразных продуктов пиролиза. CFD-модели газификации частиц биомассы в лабораторных реакторах предложены в [345, 719–721].

В настоящем параграфе для исследования процесса газификации биомассы используется математическая модель, описанная в главе 2. Как и в предыдущей главе, управляющие параметры варьируются в широком диапазоне значений, что позволяет находить оптимальные режимы работы газификатора.

Расчеты проводятся для условий из работы [353]. Рассматривается цилиндрический реактор, длина реакционной зоны составляет 2 м, внутренний диаметр реактора 0,45 м (значение немного уменьшено по сравнению с экспериментальной работой для лучшего согласования по времени пребывания: таким образом можно грубо учесть застойные и рециркуляционные зоны). Расход топлива (измельченная до 120–180 мкм древесина) составляет 30–120 кг/ч, рабочее давление в реакторе варьируется в пределах от 1 до 10 атм. Температура топлива и смеси O_2/N_2 , поступающих в реактор, составляет 298 К; температура водяного пара равна 473 К. Технический и элементный состав древесного топлива приведен в Таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Состав и свойства биомассы для расчетов процесса газификации в потоке

Свойство	Значение
W^r , %	6,7
A^r , %	0,34
V^{daf} , %	82,7
C^{daf} , %	51
H^{daf} , %	6,22
N^{daf} , %	0,1
S^{daf} , %	0,01
Q^r , МДж/кг	15,96
Плотность, кг/м ³	900
Средний размер частиц, мкм	120–180

Тестирование модели было проведено на экспериментальных данных работы [353], в которой описываются эксперименты по поточной газификации биомассы при давлениях 2–7 бар. Газифицирующим агентом в данном случае является смесь $O_2/N_2/H_2O$ с концентрацией

азота до 40% об. Результаты сравнения экспериментальных и расчетных данных для 28 режимов приведены на Рисунке 5.1. Модель позволяет с хорошей точностью оценить среднее время пребывания топливных частиц в реакционной зоне (с учетом поправки на эффективный внутренний диаметр, отмеченной выше). Хотя коэффициент корреляции R^2 , рассчитанный по всем компонентам, составляет 91%, погрешности модели при оценке концентрации отдельных компонентов (особенно метана) могут достигать 50%. Расчетный химический КПД газификации завышен в среднем на 11% от экспериментальных значений. Модель недооценивает выход метана, а содержание основных продуктов газификации CO и H₂, наоборот, превышает измеренные в экспериментах. Можно сказать, что наблюдается скорее качественное соответствие результатов моделирования и данных работы [353].

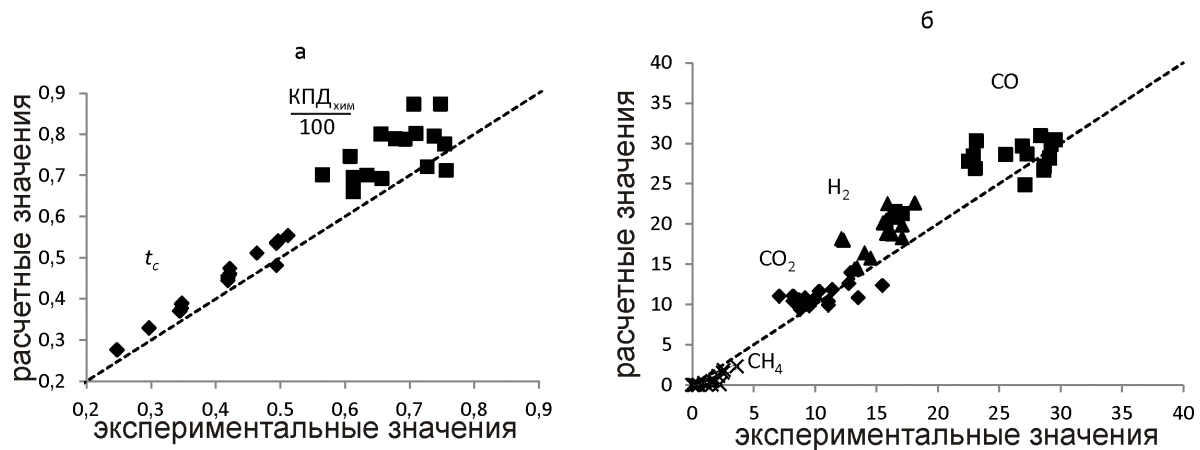


Рисунок 5.1 – Сравнение расчетных (ось абсцисс) и экспериментальных (оси ординат) данных [353]: (а) химический КПД (доли единицы); t_c – среднее время пребывания частиц, с; (б) состав сухого газа, % об.

Расчетные профили температур и концентраций по длине реакционной зоны для одного из режимов представлены на Рисунке 5.2. В области смешения топлива и дутья происходит прогрев и сушка топлива, затем выделение летучих и их быстрое сгорание в обогащенной кислородом атмосфере. Высокотемпературная область, однако, оказывается довольно узкой: после прохождения четверти длины реакционной зоны наблюдается существенное замедление химических реакций (из-за снижения температуры и исчерпания реагентов). Основными горючими продуктами газификации являются CO и H₂, доля негорючих компонентов (в первую очередь, CO₂ и H₂O) составляет в сумме порядка 30% об. Максимальный химический КПД, по данным описанных в работе [353] экспериментов, близок к 75%. Проведенные расчеты показывают возможность достижения КПД до 87% (при давлении около 7 бар).

Затем были проведены вариантыные расчеты для поиска условий оптимальных проведения процесса газификации биомассы в парокислородном потоке. Геометрические параметры реактора и реакционная способность топлива не меняются по сравнению с предыдущими расчетами. Расход топлива принят постоянным и равным 50 кг/ч. Варьируемыми параметрами являются удельный расход кислорода, удельный расход водяного пара, и рабочее давление в реакторе (от 1 до 10 бар). Результаты расчетов показывают, что влияние расхода пара в выбранном диапазоне (0–0,2 моль/моль углерода топлива) оказывается довольно слабым по сравнению с другими параметрами. Поэтому ниже (Рисунок 5.3) представлены результаты, полученные при фиксированном расходе пара (верхняя граница диапазона, 0,2 моль/моль углерода топлива).

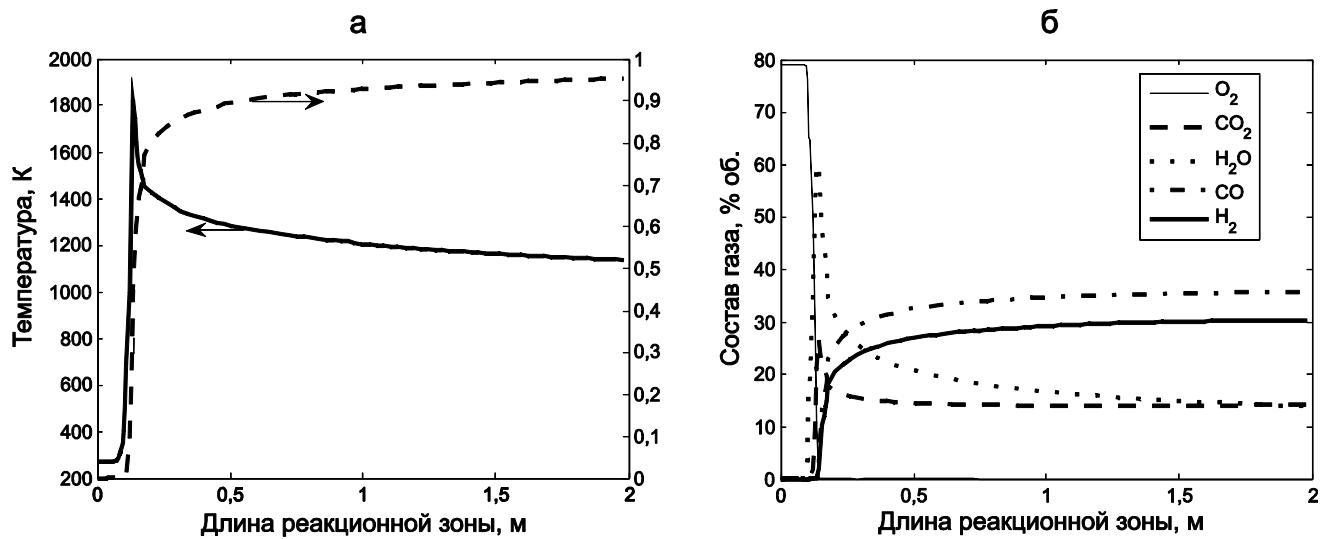


Рисунок 5.2 – Результаты математического моделирования для режима газификации биомассы с тепловой мощностью 600 кВт при давлении 7 бар и коэффициенте избытка окислителя 0,25:

(а) измерение температуры и степени конверсии топлива; (б) изменение состава газа

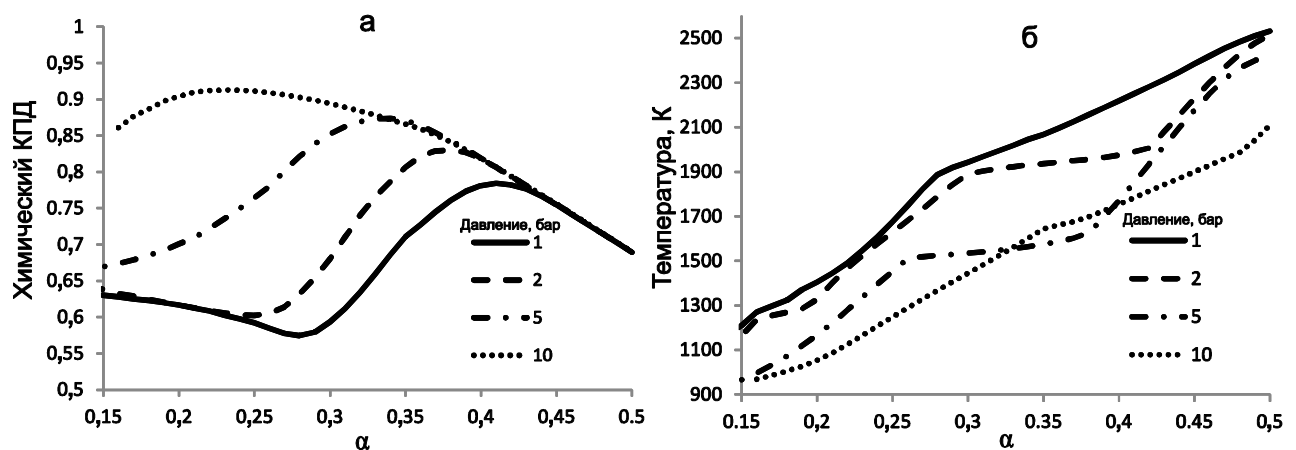


Рисунок 5.3 – Зависимость химического КПД (а) и температуры в зоне горения, К (б) от коэффициента избытка окислителя и давления

Расчитанные зависимости показывают, что увеличение рабочего давления в реакторе способствует повышению химического КПД. Чем выше давление, тем меньший расход окислителя требуется для достижения оптимального режима газификации (Рисунок 5.3а). Этот эффект можно объяснить конкуренцией между термодинамическими и кинетическими факторами. Увеличение давления приводит к увеличению плотности, и, как следствие, к увеличению времени пребывания частиц топлива в реакторе. Топливная частица с прилегающей газовой пленкой оказывается ближе к равновесному состоянию (сравнение с термодинамические расчетами показывают, что теоретическое значение коэффициента избытка окислителя, необходимое для полной газификации биомассы, как раз находится в диапазоне 0,2–0,3). Снижение давления и уменьшение времени пребывания (при фиксированной длине реакционной зоны) приводит к тому, что топливные частицы успевают пройти только стадию выхода летучих: для полной конверсии огарка требуется либо высокая температура, либо большое время пребывания. При низких давлениях реализуется первый сценарий: при рабочем давлении 1 атм максимальный химический КПД достигается при коэффициенте избытка окислителя 0,41, которому соответствует температура зоны окисления около 2250 К (Рисунок 5.3б). При значениях коэффициента избытка окислителя менее 0,3 химический КПД, видимо, определяется выделением и окислением летучих, которые составляют основную долю горючих компонентов генераторного газа. При высоких давлениях газификация огарка протекает достаточно полно из-за увеличения времени пребывания частиц, поэтому, несмотря на снижение температуры, оптимальное значение коэффициента избытка окислителя снижается. Связанное с повышением давления уменьшение коэффициентов диффузии не оказывает существенного влияния на скорость гетерогенных реакций (восстановление CO_2 и H_2O на поверхности огарка), поскольку при принятых условиях они протекают в кинетическом режиме. Эти выводы могут быть использованы, в том числе, при выборе параметров размола топливных частиц, в том числе с учетом их распределения в разных зонах реактора. Измельчение растительной биомассы требует намного больших энергетических затрат по сравнению с углем [115], поэтому возможности увеличения размера топливных частиц могут улучшить технико-экономические показатели установок с поточной газификацией биомассы.

Экстраполируя полученные результаты, можно предположить, что дальнейшее увеличение давления позволит добиться лучшей конверсии топливных частиц (например, промышленные процессы газификации угольной пыли проводятся при давлениях до 40 атм). Надо, однако, отметить, что при высоких давлениях может изменяться кинетика гетерогенных реакций: проявляются сорбционные эффекты, скорость реакции становится менее чувствительной к концентрации окислителя [722]. Представленная здесь модель не учитывает

этих особенностей. Кроме того, использование реакторов для высоких давлений приведет к усложнению энергетической (или энерготехнологической) установки и снижению надежности ее работы.

Поведение минеральной части накладывает дополнительные ограничения на выбор рабочего давления. При газификации в обогащенном кислородом дутье шлак обычно удаляется в расплавленном виде, поэтому помимо требований к эффективности газификации необходимо учесть термические режимы конверсии. Горизонтальная линия на Рисунке 5.3б (около 1500 К) соответствует температуре плавления древесной зоны (по данным [723]). Тогда все режимы с меньшей температурой факела не могут быть осуществлены, в том числе и режимы, для которых химический КПД оказывается максимальным при заданном давлении. Если учесть ограничение на температуру факела, максимальный химический КПД при давлениях 5 и 10 бар мало отличается и составляет около 85%. Следовательно, повышение давления становится нецелесообразным.

5.2 Совместная поточная газификация угля и биомассы

Совместная газификация топлив, как правило, протекает неаддитивно (например, для слоевых процессов примеры неаддитивности можно найти в главе 4). При смешивании топлив меняется не только элементный состав и теплотворная способность, но и реакционная способность. При совместной газификации топлив с существенно отличающимися свойствами могут изменяться не только оптимальные условия работы газогенератора (удельный расход и состав окислителя, температурные режимы), но стадии подготовки топлива и очистки генераторного газа. С другой стороны, использование топливных смесей дает возможности управления процессом (например, при ступенчатой подаче разных компонентов в разные зоны реактора).

В настоящем параграфе будет рассмотрен процесс совместной газификации угля и биомассы. Биомасса содержит меньше углерода и больше водорода, поэтому для ее газификации требуется меньший расход газифицирующего агента, а генераторный газ содержит больше водорода, что может быть актуально для энерготехнологических производств. Кроме того, реакционная способность биомассы, как правило, выше, чем у ископаемых топлив, поэтому добавлением биомассы к углю можно улучшить условия для зажигания частиц [138]. При этом, однако, теплотворная способность топливной смеси становится ниже по сравнению с углем, а значит, уровень температуры при совместной газификации падает, что, в свою очередь, приводит к кинетическим затруднениям и неполноте протекания некоторых химических реакций [724].

Неаддитивность при совместной конверсии топлив проявляется, в первую очередь, в нелинейной зависимости характеристик процесса от состава смеси. Состав генераторного газа (в т.ч. содержание вредных веществ), средняя реакционная способность (и связанная с ней полнота конверсии), как правило, не могут быть интерполированы по данным, полученным для индивидуальных компонентов.

При низких скоростях теплообмена (например, в условиях термического анализа) пиролитическое разложение топлив может происходить последовательно, без взаимного наложения, однако совместное окисление обычно протекает неаддитивно [725]. Взаимодействие между компонентами может быть как тепловым, так и химическим, например, за счет различий в пористой структуре и сорбционных свойствах [314], или за счет реагирования продуктов разложения или каталитического действия минеральной части [726]. Смешивание золы углей и биомассы приводит к смещению температурных границ размягчения и плавления [727, 728]: такие эффекты становятся особенно значимыми при высокотемпературной газификации [360].

Исследования процессов совместного сжигания угля и биомассы привели к созданию большому набору инструментов для их численного моделирования (см., например, [31]). Для оценки эффективности совместной газификации обычно используются равновесные термодинамические модели (особенно при моделировании работы газогенератора в составе энергетических установок), которые учитывают только изменение элементного состава и теплоты сгорания смеси [144]. Поведение минеральной части топливных смесей оценивается либо на основании эмпирических данных, либо с помощью полуэмпирических термодинамических моделей состояния минеральной части [729].

Кинетические модели процессов газификации, как правило, не учитывают химического взаимодействия между компонентами, но позволяют оценить влияние различий в реакционной способности компонентов смеси. В работе [730] было проведено CFD-моделирование (в трехмерной постановке) режимов работы газогенератора типа Shell при замещении угля биомассой до 20%. Расчеты показали, как и ожидалось, снижение температурного уровня, однако химический КПД при совместной газификации увеличивался с ростом доли биомассы. Трехмерные расчеты требуют больших вычислительных затрат, поэтому для исследования был выбран очень ограниченный набор условий.

Для расчетов используется два набора топливных составов (см. Таблицу 5.2): первый использовался при верификации модели (соответствует экспериментальным данным из работы [351]), второй – для оптимизационных расчетов. Математическая модель реактора газификации пылевидного топлива подробно описана в параграфе 2.4: химическое взаимодействие органической и минеральной части не учитывается, поэтому неаддитивные

эффекты могут быть связаны только с изменением состава и теплотворной способности топливных смесей. Кинетические коэффициенты гетерогенных реакций для угля и биомассы приведены в Таблице 5.3. Варьируемыми параметрами при расчетах для второго набора составов являются коэффициент избытка окислителя и доли биомассы в смеси с углем: эти два параметра в основном определяют эффективность процесса газификации. Расход угля J_C и расход биомассы J_{BM} также варьируются в широких пределах.

Таблица 5.2 – Состав и свойства угля

Топливо	Уголь		Биомасса	
	состав 1	состав 2	состав 1	состав 2
Свойство				
W^r , %	9,5	2	4,6	2
A^d , %	10,4	14,2	0,63	1,1
V^{daf} , %	37,1	27	82,2	83
C^{daf} , %	77,98	85,33	49,06	50,05
H^{daf} , %	5,4	4,77	6,34	8,19
N^{daf} , %	1,09	1,98	0,12	0,08
S^{daf} , %	2,7	0,93	0	0,02
Q^r , МДж/кг	24,7	27,8	14,6	17,5
Плотность органической массы, кг/м ³	1200		900	
Средний размер частиц, мкм	100	50	150	100
Температура плавления золы, К	1773		1573	

Таблица 5.3 – Кинетические характеристики угля и биомассы

Реакция	Уголь		Биомасса	
	k_0 , [г, м, атм, с]	E_a , кДж/моль	k_0	E_a , кДж/моль
Пиролиз	$3,38 \times 10^5$	113,3	5×10^4	96
C + O ₂	622,7	101,8	$2,4 \times 10^4$	142
C + CO ₂	3000	210,6	$1,32 \times 10^5$	259
C + H ₂ O	2470	175,6	$9,3 \times 10^3$	175

Для верификации модели используются данные измерений, выполненных на лабораторном реакторе высотой 2 м и внутренним диаметром 25,5 см [351]. Состав топливной смеси меняется от чистой древесной пыли до чистой угольной пыли с двумя промежуточными вариантами: с долей древесины 20% и 50% масс. (первый набор составов из Таблицы 5.2). Эксперименты проводились при значениях расхода топливных смесей от 10 до 14 кг/ч. Устойчивость факела обеспечивалась добавкой метана, горение которого инициировало зажигание топливных частиц. В модели подсветка учитывается путем примешивания горячих продуктов сгорания к дутьевому воздуху. Сравнение результатов моделирования и

экспериментальных данных, приведенное в Таблице 5.4, показывает, что математическая модель достаточно хорошо предсказывает степень конверсии и химический КПД газификации для смесей с высокой долей угля. С ростом доли биомассы наблюдаются все большие различия: можно предположить, что одностадийное описание стадии пиролизического разложения древесины оказывается слишком грубым. Тем не менее, расчетные значения качественно согласуются с экспериментальными данными ($R^2 = 95\%$).

Таблица 5.4 – Сравнение результатов расчета с экспериментом [351]: в ячейках верхнее значение – эксперимент, нижнее значение – расчет

$\frac{J_{BM}}{J_{BM} + J_C}$	Степень конверсии углерода, %			Химический КПД, %		
	Коэффициент избытка окислителя			Коэффициент избытка окислителя		
	0,55	0,65	0,75	0,55	0,65	0,75
0	71,56	80,65	85,2	33,33	33,16	26,60
	71,91	98,26	99,99	31,87	39,97	28,94
0,2	84,72	93,52	98,83	34,46	33,49	29,76
	77,90	99,56	99,99	36,70	41,75	29,59
0,5	80,36	89,16	95,35	39,81	40,94	31,46
	80,71	99,42	99,99	39,67	42,42	29,96
1	95,93	99,90	99,70	48,31	49,85	44,75
	93,73	99,99	99,99	52,82	45,00	31,75

Далее математическая модель применяется для исследования режимов газификации смесей угля и биомассы в промышленном газогенераторе с парокислородным дутьем. Геометрические размеры реактора взяты из работ [730, 731]: длина реакционной зоны 6,7 м; внутренний диаметр 3,7 м. Производительность по топливу фиксирована, $J_C + J_{BM} = 70$ т/ч (т.е. при изменении состава топлива меняются тепловая нагрузка), рабочее давление в реакторе 44 атм. Температура топлива, поступающего в реактор, составляет 25°C; температура пара 200°C; температура дутьевого кислорода 200°C. Расход пара равен 0,05 моль/моль углерода, коэффициент избытка окислителя α меняется в пределах от 0,1 до 0,7 (с шагом 0,05). Дутье состоит из технического кислорода (чистота 95%) и водяного пара, однако для транспорта и подачи топлива в реактор используется сжатый азот, поэтому эффективная концентрация кислорода в дутье принята равной 85%. Доля биомассы в смеси с углем $J_{BM}/(J_{BM} + J_C)$ меняется от 0 (газификация угля без биомассы) до 1 (газификация биомассы без угля) с шагом 0,1.

Отметим, что коэффициент избытка окислителя является приведенной безразмерной величиной, поэтому массовый расход окислителя не только от этого коэффициента, но и от состава угольно-биомассной смеси. Такая зависимость для удельного массового расхода

кислорода представлена на Рисунке 5.4а, где видно, например, что оптимальный удельный расход кислорода при газификации биомассы (который соответствует $\alpha = 0,33$) составляет примерно 1,24 кг/кг топлива, а для угля ($\alpha = 0,38$) – 2 кг/кг топлива. Разные режимы сравниваются по следующим критериям: химический КПД; температура газа на выходе из реакционной зоны; степень конверсии угля и биомассы.

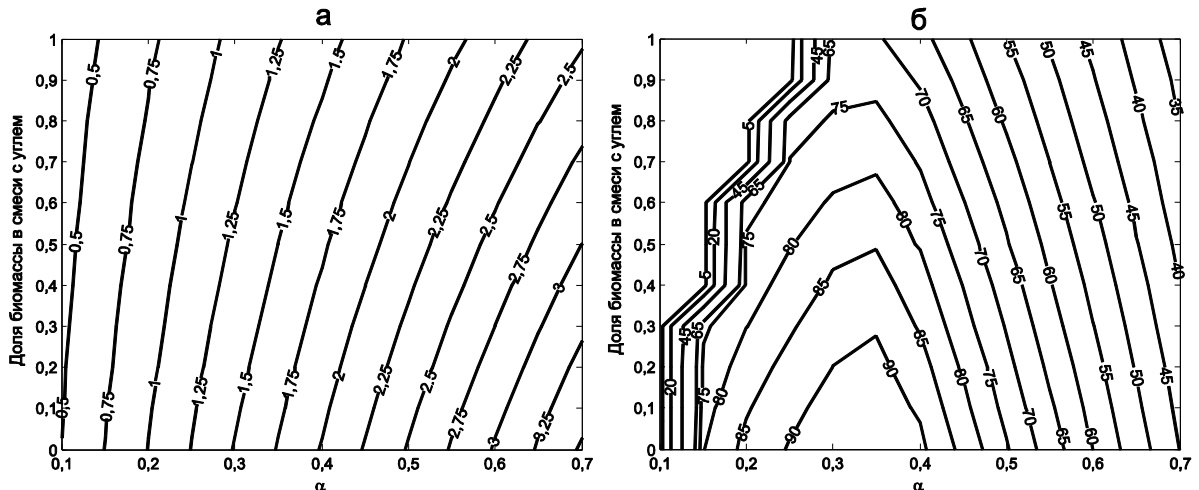


Рисунок 5.4 – Зависимость удельного расхода дутья, кг/кг топлива (а) и доли горючих компонентов в генераторном газе, % об. (б) от состава топлива и коэффициента избытка окислителя

При фиксированном составе топливной смеси (т.е. для горизонтальных сечений) на зависимости химического КПД от коэффициента избытка окислителя существует единственный максимум (Рисунок 5.5а). Максимальный химический КПД (для всех составов достигается в диапазоне α от 0,3 до 0,4) возрастает с увеличением доли биомассы (в согласии с результатами работы [730]), и при газификации биомассы без добавок угля достигает 91% (отметим, что высокий химический КПД не гарантирует высокого качества генераторного газа).

Минимальное значение коэффициента избытка окислителя, при котором становятся возможными стационарные режимы газификации, в большей степени определяется теплотворной способностью, чем реакционной способностью: для биомассы это значение находится вблизи 0,25, при добавлении угля становится меньше.

Неаддитивность совместной конверсии топлив проявляется в том, что для полной газификации смесей угля и биомассы (т.е. для полной конверсии топливного углерода) требуются меньшие значения коэффициента избытка окислителя, чем для полной газификации индивидуальных компонентов (см. изолинии степени конверсии на Рисунке 5.5б). Этот эффект может быть объяснен термохимическим взаимодействием между компонентами. Добавление

биомассы позволяет воздействовать на элементный состав реагирующей системы, увеличивая долю водородсодержащих соединений, а добавление угля позволяет повысить температуру процесса газификации, чтобы способствовать протеканию эндотермических реакций. При этом меняются также и другие параметры, например, среднее время пребывания частиц. В результате линейное изменение элементного состава и теплотворной способности приводит к нелинейному изменению характеристик процесса газификации.

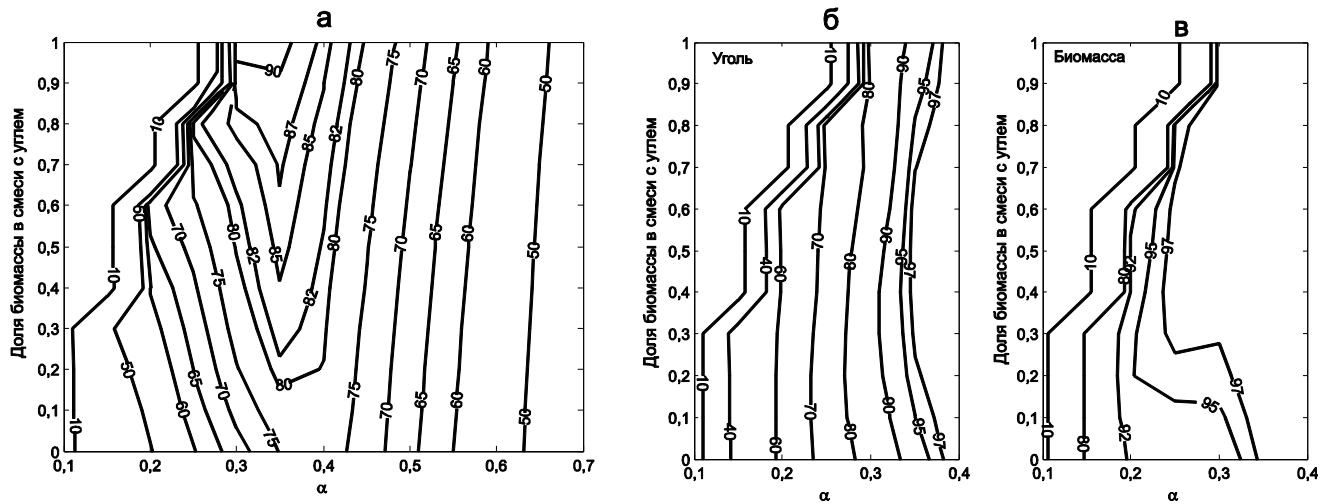


Рисунок 5.5 – Зависимость химического КПД процесса газификации (%) (а), степени конверсии топли угля (б) и биомассы(в) от состава топлива и коэффициента избытка окислителя

Температура генераторного газа на выходе из реактора монотонно падает с увеличением доли биомассы в топливной смеси (Рисунок 5.6а). С одной стороны, это снижение позволяет добиться довольно высокого значения химического КПД; с другой стороны, низкая температура в реакторе может приводить к проблемам со шлакоудалением.

Для того, чтобы обеспечить условия для жидкого шлакоудаления, необходимо поддерживать нужный температурный уровень, возможно, даже жертвуя эффективностью процесса: тогда оптимальные условия будут отличаться от представленных на Рисунке 5.5. Теплотворная способность генераторного газа оказывается тем ниже, чем больше коэффициент избытка окислителя и доля биомассы (Рисунок 5.6б). Наиболее калорийным оказывается пиролизный газ (даже при меньшей долей горючих компонентов, см. Рисунок 5.4б).

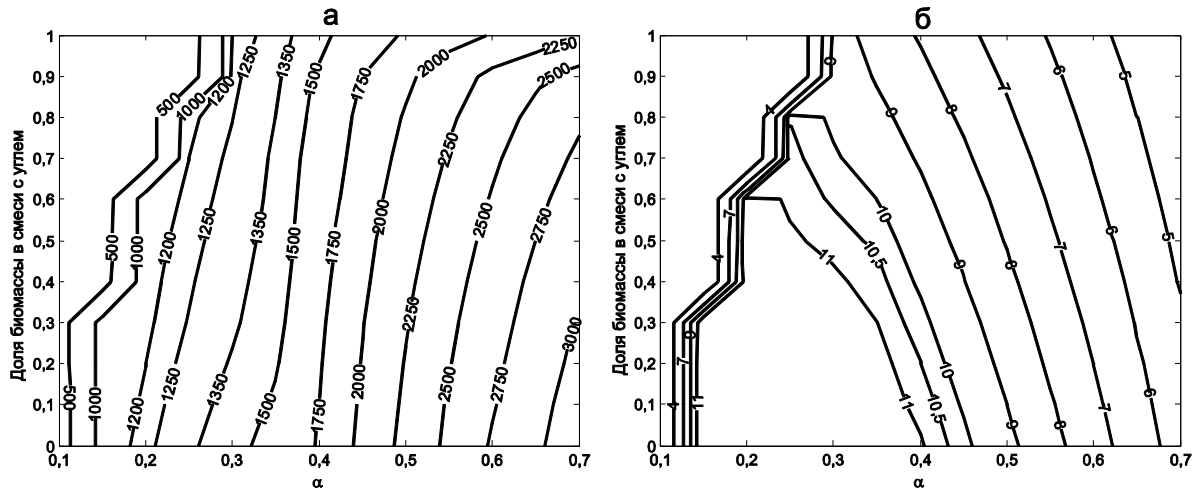


Рисунок 5.6 – Зависимость температуры газа на выходе из реакционной зоны, К (а) и теплотворной способности сырого генераторного газа, МДж/нм³ (б) от состава топлива и коэффициента избытка окислителя

Как и в предыдущих параграфах и главах, математическая модель не учитывает всех особенностей процесса газификации, поэтому для выбора оптимальных условий требуются корректировки, например, приведение расходов топлива к постоянной мощности реактора по топливу или по теплотворной способности генераторного газа. Другим важным обстоятельством является шлакоудаление. В газогенераторах типа Shell и Prenflo шлаковая пленка на стенках является одним из элементов защиты материала стенок от температурной коррозии, поэтому для определения границ устойчивой работы таких установок необходимо выделить области жидкого шлакоудаления на расчетных режимных картах. В первом приближении температура плавления смесевой золы T_f^{mix} определяется как линейная функция состава зольного остатка:

$$T_f^{mix} = \frac{Y_{BM} A_{BM}}{Y_{BM} A_{BM} + (1 - Y_{BM}) A_C} T_f^{BM} + \frac{(1 - Y_{BM}) A_C}{Y_{BM} A_{BM} + (1 - Y_{BM}) A_C} T_f^C. \quad (5.1)$$

Здесь $Y_{BM} = J_{BM} / (J_{BM} + J_C)$ – массовая доля биомассы в смеси с углем; A_{BM} – рабочая зольность биомассы; A_C – рабочая зольность угля; T_f^B – температура плавления золы биомассы; T_f^C – температура плавления золы угля. Под температурой плавления в данном случае понимается температура жидкого состояния [732]. Смещение оптимума химического КПД можно проиллюстрировать Рисунок 5.7.

На Рисунок 5.7 показано, что температура газа при оптимальном значении α (КПД_{хим} = 82%) оказывается порядка 1400 К. Для того, чтобы повысить температуру до условий жидкого шлакования (около 1750 К) необходимо увеличить удельный расход окислителя до $\alpha = 0,41$: при этом КПД_{хим} снижается до 77%. Значения T_f^{mix} для разных

составов нанесены на Рисунках 5.8–5.12 сплошными жирными линиями: они ограничивают область допустимых режимов по условию жидкого шлакования.

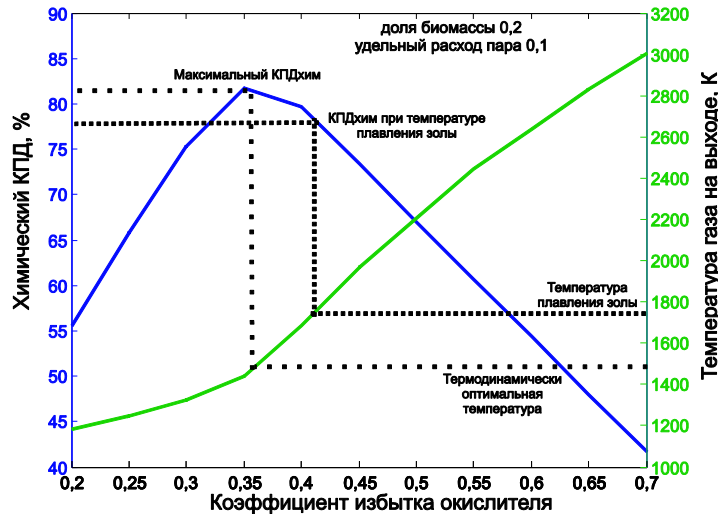


Рисунок 5.7 – Снижение химического КПД совместной газификации угля и биомассы при ограничении на выходную температуру газа (доля биомассы в смеси 20%)

Как видно из Рисунков 5.8–5.12, с увеличением расхода пара среднее расстояние между линиями максимума КПД и границей жидкого шлакования увеличивается: с ростом коэффициента избытка окислителя пар перестает быть активным реагентом и превращается в балласт. Положение оптимума химического КПД при этом меняется незначительно. С ростом доли биомассы химический КПД возрастает, однако возрастает также и чувствительность процесса к расходу окислителя. На Рисунке 5.13 показаны расчетные зависимости максимального химического КПД от состава топливной смеси с учетом ограничения на температуру газификации (т.е. значения химического КПД на жирных сплошных линиях на Рисунках 5.8–5.12). Эти зависимости показывают, что, несмотря на высокий химический КПД, который достигается при газификации смесей с высокой долей биомассы, условия жидкого шлакоудаления сдвигают оптимальные режимы в сторону больших температур, которые достигаются при больших значениях коэффициента избытка окислителя, т.е. за счет химической энергии продуктов газификации [733, 734].

При газификации угля добавление водяного пара позволяет повысить эффективность газификации благодаря большей теплотворной способности по сравнению с биомассой. При газификации биомассы водяной пар скорее является разбавителем, ухудшая характеристики процесса, и для поддержания высокой температуры требуются еще большие значения коэффициента избытка окислителя. Поэтому при доле биомассы в смеси с углем выше 10% добавление водяного пара неэффективно (Рисунок 5.13): содержащийся в составе биомассы

водород является источником достаточного количества водяного пара, чтобы его добавление к дутью стало нецелесообразным. Однако во всех случаях совместная газификация оказывается эффективнее, чем газификация угля без добавок биомассы.

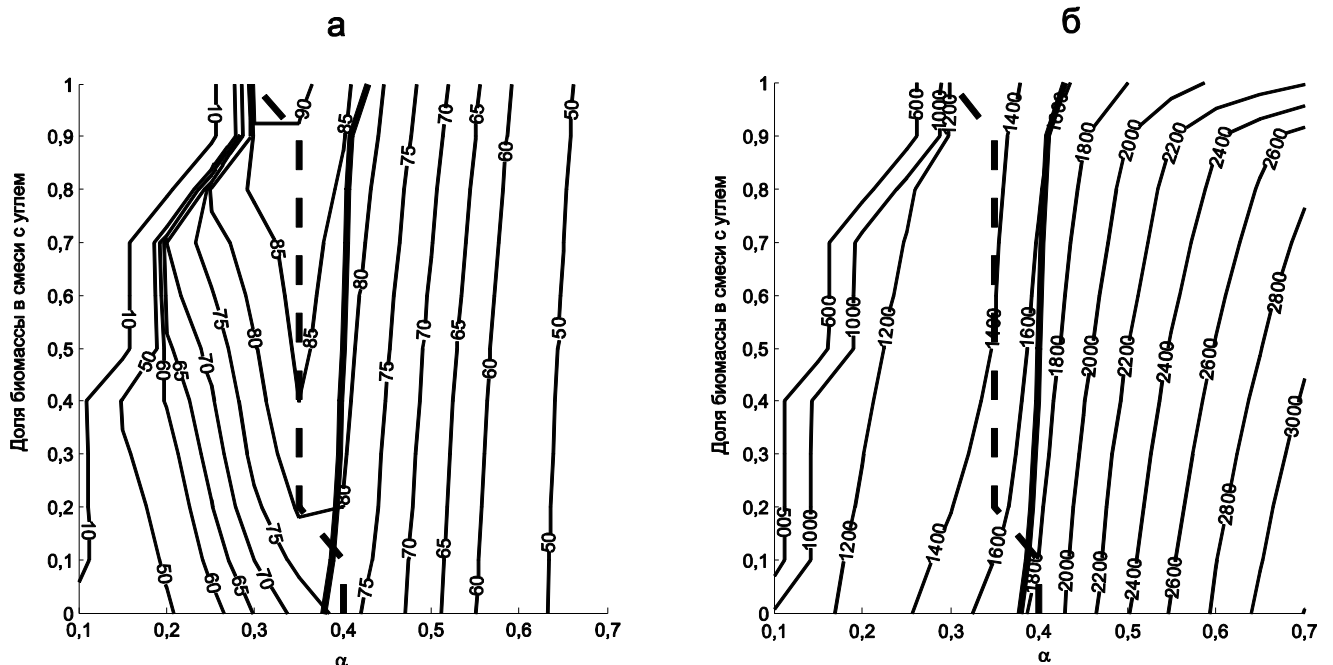


Рисунок 5.8 – Зависимость химического КПД газификации и выходящей температуры газа от состава топлива и коэффициента избытка кислорода без подачи пара ($\beta = 0$)

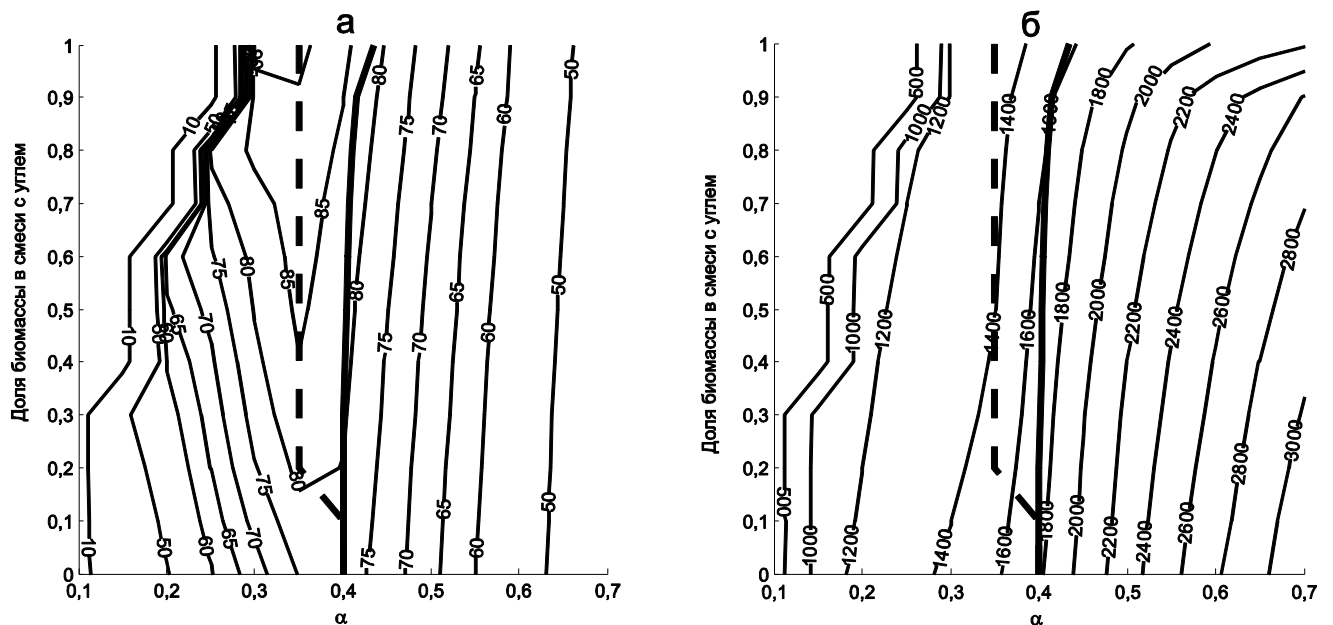


Рисунок 5.9 – Зависимость химического КПД газификации и выходящей температуры газа от состава топлива и коэффициента избытка кислорода при удельном расходе пара 0,05

моль/моль углерода

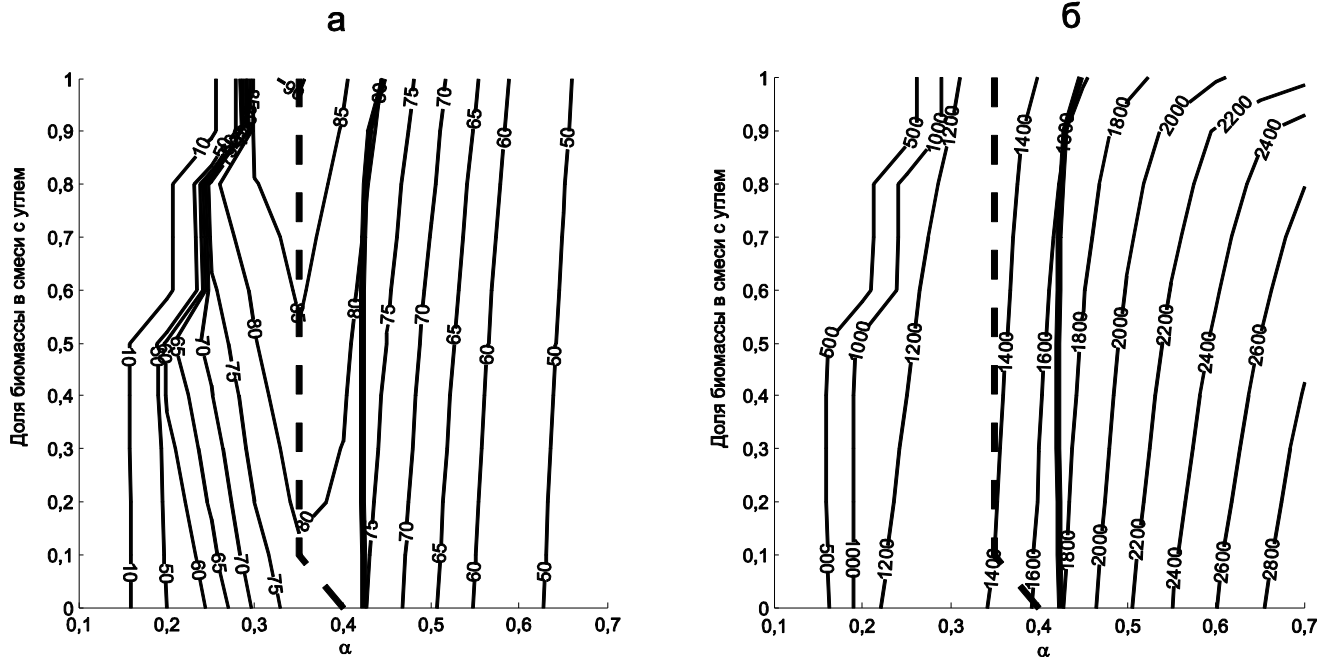


Рисунок 5.10 – Зависимость химического КПД газификации и выходящей температуры газа от состава топлива и коэффициента избытка кислорода при удельном расходе пара 0,1 моль/моль углерода

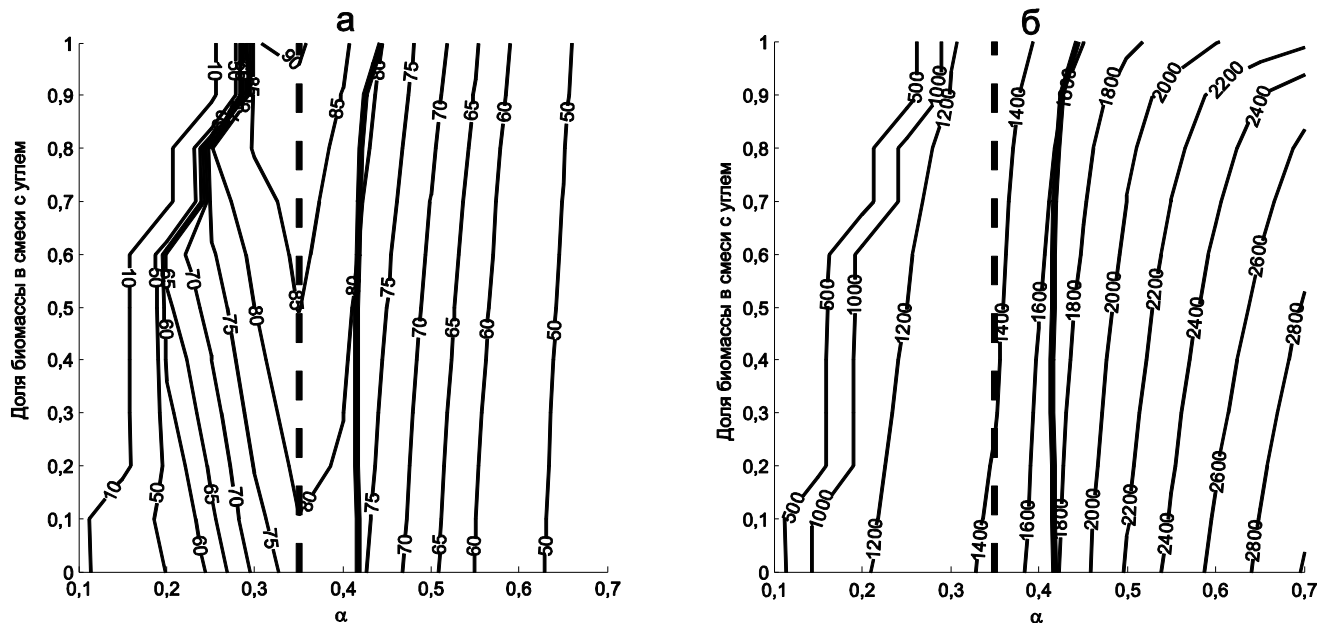


Рисунок 5.11 – Зависимость химического КПД газификации и выходящей температуры газа от состава топлива и коэффициента избытка кислорода при удельном расходе пара 0,15 моль/моль углерода

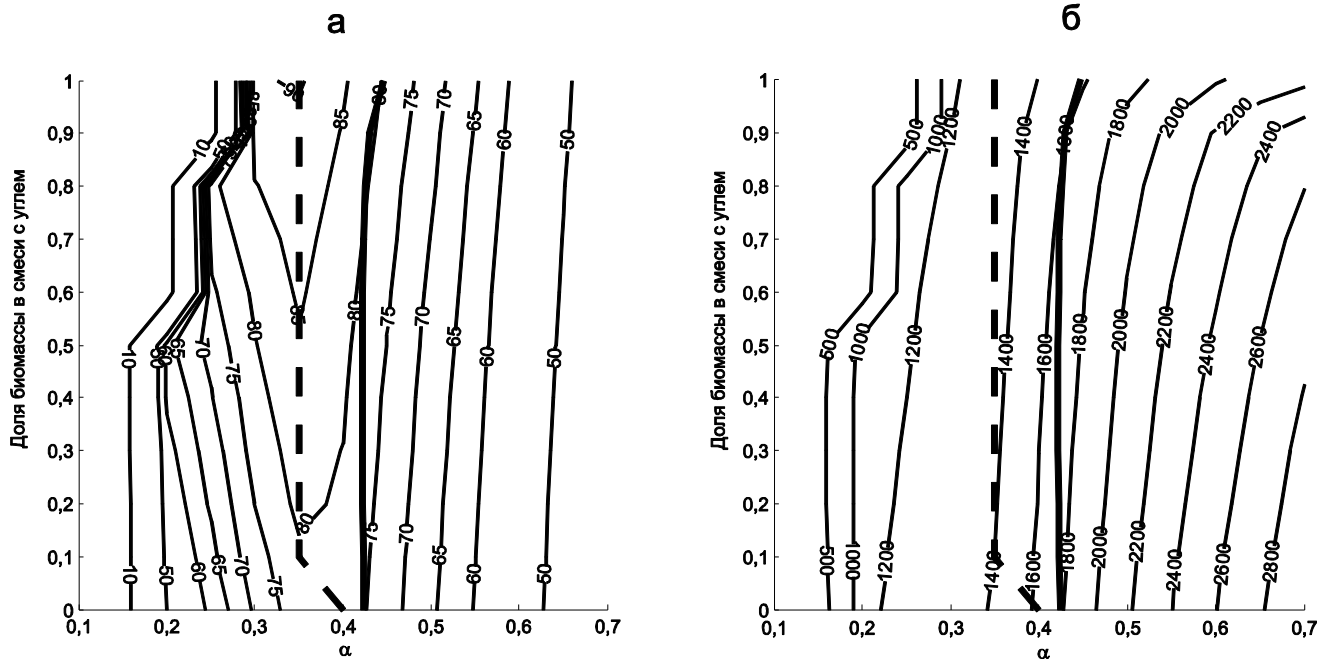


Рисунок 5.12 – Зависимость химического КПД газификации и выходящей температуры газа от состава топлива и коэффициента избытка кислорода при удельном расходе пара 0,2 моль/моль углерода

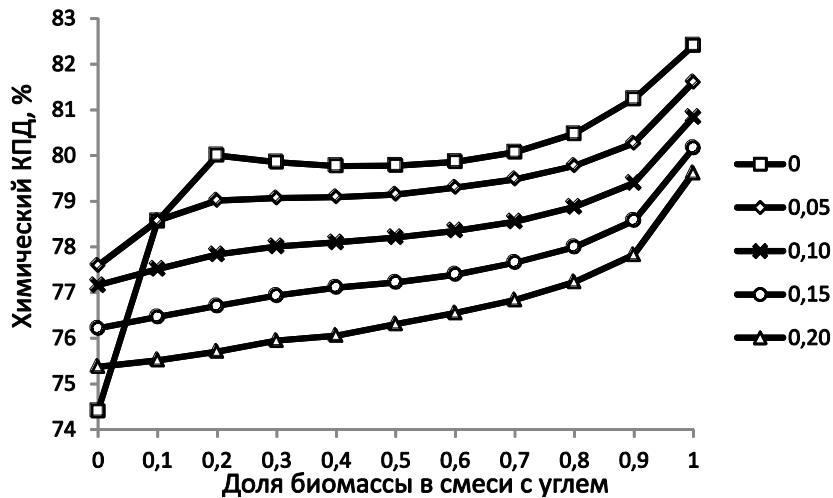


Рисунок 5.13 – Химический КПД процесса совместной газификации угля и биомассы при температуре шлакования при разных удельных расходах пара (моль/моль углерода)

Как видно из Рисунках 5.8–5.12, разница между химическим КПД в режимах без ограничения и с ограничением на температуру увеличивается с долей биомассы. Для того, чтобы уменьшить эту разницу, необходимо снизить температуру плавления золы, либо использовать такие смеси топлив, чтобы взаимодействие их минеральной части приводило к образованию легкоплавкой золы [727]. Температурой плавления золы можно управлять, например, путем добавок минеральных компонентов [735].

Интересно сравнить полученные результаты с работой [730]: рассчитанный в настоящей работе химический КПД совместной газификации оказывается ниже (на несколько процентных пунктов) по сравнению с литературными данными. Различия в эффективности обусловлены, вероятно, различиями в постановке граничных условий для задачи теплообмена. Авторы [730] решали задачу для постоянной температуры внутренней стенки реактора. В настоящей работе рассматривается реактор, близкий к адиабатическому.

5.3 Высокотемпературная ступенчатая поточная газификация угля

Удешевление установок с газификацией твердых топлив возможно, если использовать в качестве дутья воздух вместо технического кислорода. При этом, однако, неизбежно снижаются температура и скорость реагирования, что приводит к низкой степени конверсии топлива. Частичным решением этих проблем является ступенчатая газификация топливной пыли. Ступенчатый процесс газификации Mitsubishi Hitachi Power Systems (MHI/MHPS) реализован на станции Nakoso (см. параграфы 1.1 и 2.4). Для газификации угольной пыли в этом процессе используется воздушное или слабообогащенное кислородом дутье [736]. Реакционная зона делится на две ступени, в каждую из которых подается заданная доля топлива (Рисунок 5.14). Первичное топливо сжигается с образованием высокотемпературной газовой смеси. Вторичное топливо газифицируется продуктами первой ступени, происходит достаточно эффективная регенерация теплоты, которая позволяет снизить термодинамические потери [455]. Генераторный газ имеет меньшую температуру (по сравнению с процессами кислородной газификации), уменьшается перепад температуры между входным и выходным потоками. Коксозольный остаток после второй ступени возвращается на первую ступень для дожигания. В работе [107] показано, что при достижении термодинамического равновесия в реакторе газификации на воздушном дутье возможно получить КПД тепловой станции практически такой же, как и для обогащенного кислородом дутья.

Похожий процесс E-Gas был разработан для газификации водоугольных суспензий [737], однако в качестве дутья в этом процессе используется кислород (из-за образования большого количества водяного пара). Процесс EAGLE также использует ступенчатую подачу топлива и кислородное дутье, но зоны горения и восстановления организованы в одном реакторе с помощью организации вихревых структур [738].

Повысить эффективность процесса можно путем выравнивания температуры по всей длине реакционной зоны, например, повышением температуры воздуха [140]. Такой процесс газификации (HiTAG) был предложен в работе [112]. При использовании относительно дешевого угольного топлива, часть его может быть использована для сжигания в специальной

топочной секции для высокотемпературного подогрева воздуха. Достигается не только уменьшение перепада температур между входящим и выходящим потоками, но и высокая скорость протекания химических реакций, способствующая достижению конечного равновесия [739, 740]. Вопрос о выборе между схемами с кислородным дутьем и высокотемпературным воздушным дутьем требует оценки их технико-экономических показателей. Отказ от разделения воздуха приводит к капиталовложениям, которые связаны с дополнительной топкой и специальными теплообменниками. Кроме того, снижение термодинамических потерь в реакторе газификации частично компенсируется потерями в узле подогрева воздуха. Как показывают термодинамические расчеты параметров, проведенные в работе [113], эти факторы в сумме приводят к тому, что высокотемпературный подогрев воздуха все же позволяет повысить эффективность угольной ПГУ.

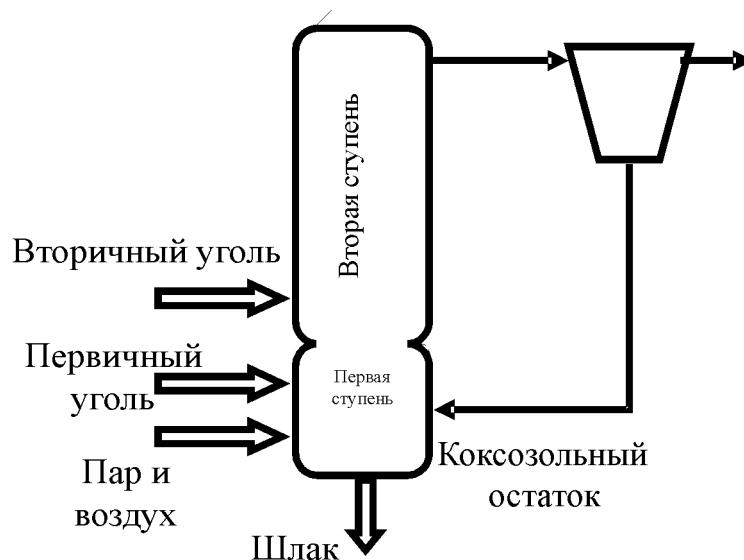


Рисунок 5.14 – Схема процесса газификации в реакторе МНИ/МНПС [736]

В настоящем параграфе проводится расчетный анализ режимов работы ступенчатого реактора газификации в разных условиях (в т.ч. при разных температурах нагрева и разных степенях обогащения дутья). Предлагается вычислительный алгоритм, который позволяет учесть перетоки вещества между ступенями, а также предлагается методика отбора режимов ступенчатой газификации для конкретного угля.

Кислородная газификация угольной пыли протекает, как правило, достаточно интенсивно, чтобы состав продуктов можно было с достаточной точностью оценить при помощи равновесной термодинамической модели. Для ступенчатой газификации термодинамические модели применялись, например, в работах [107, 454, 456]. При оценке параметров реакционной зоны необходимо учитывать реакционную способность топливных частиц и термогидродинамические режимы их конверсии. CFD-модели ступенчатых

процессов газификации типа МНІ для оптимизации расположения питателей и поведения частиц разных фракций были предложены в работах [650, 741, 742]. CFD-модели для ступенчатых процессов других типов (E-Gas, EAGLE) рассматривались в работах [68, 743]. Детальные модели не позволяют проводить анализ большого числа вариантов (из-за высоких требований к вычислительным ресурсам), поэтому для предварительного исследования обычно используются упрощенные модели, в том числе ROM (как правило, в одномерной постановке) [744, 745]. Во всех случаях, однако, расчет велся при постоянных (заданных) расходах топлива по ступеням. Разработанная в настоящей работе модель позволяет проводить расчеты для разных режимов процесса ступенчатой газификации, в том числе, для поиска стационарных значений расхода топлива с учетом рециркуляции. Алгоритм расчета представлен на Рисунке 5.15.

Математическая модель, представленная в параграфе 2.4, используется в качестве основы. В процессе расчета алгоритм многократно обращается в этой модели, попеременно уточняя параметры первой и второй ступеней. Расход коксозольного остатка итеративной уточняется до тех пор, пока значения перетоков между ступенями не становятся близкими к стационарным. Критерием стационарности служит близость результатов расчета на двух последовательных итерациях: алгоритм завершает работу, когда различия отличаются менее чем на 5%. Расчеты показывают, что алгоритм позволяет найти стационарное решение за 3–5 итераций (в редких случаях – за 10 и более). Установление стационарного распределения температуры показано на Рисунке 5.16.

При низких степенях конверсии вторичного топлива на выходе коксозольный остаток, рециркулируемый в схеме, может приводить к снижению степени конверсии на первой стадии. При этом, однако, не происходит нарастания его количества, поскольку при расчете предполагается, что весь твердый остаток на первой стадии уносится с жидким шлаком. Естественно, что такие режимы будут неэффективны. Следует также отметить, что по условиям устойчивого осуществления процесса требуется достижение на стадии сжигания температуры достаточно высокой, чтобы обеспечивалось жидкое шлакоудаление (иначе зола будет рециркулировать вместе с коксозольным остатком стадии аллотермической газификации, что нежелательно).

Двухступенчатый реактор газификации представляет собой систему с обратной связью, поэтому существование стационарного решения в данном случае неочевидно: даже простые системы могут демонстрировать сложное динамическое поведение [746]. Сходимость расчетов еще не гарантирует единственности решения: вопрос о числе и устойчивости стационарных состояний, вообще говоря, остается открытым и должен решаться с помощью специальных методов и моделей.



Рисунок 5.15 – Схема численного алгоритма для расчета двухступенчатого реактора с учетом рециркуляции коксозольного остатка

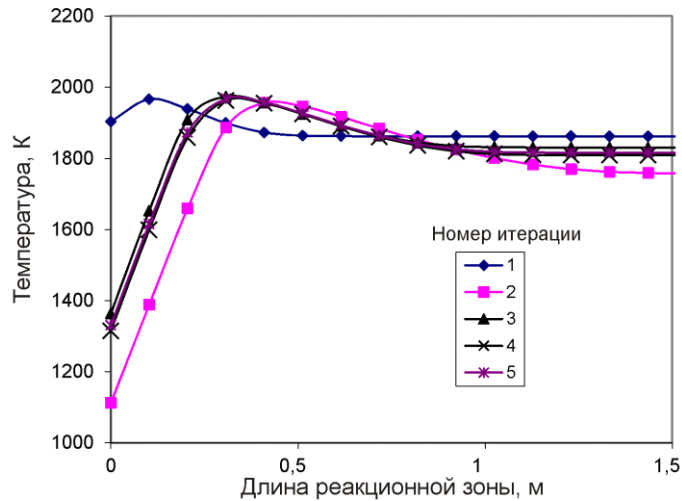


Рисунок 5.16 – Итерационное уточнение температурного профиля ступенчатого реактора (первая ступень)

При оптимизации режимов работы двухступенчатого газогенератора появляются дополнительные независимые параметры, по сравнению с режимами работы одноступенчатого газогенератора. Помимо расхода и состава топлива, параметров дутья (температуры, коэффициента избытка окислителя, концентрации кислорода, удельного расхода пара) и геометрии реактора, появляется распределение топлива и дутья по ступеням. Перебор всех возможных вариантов становится неподъемной задачей для численных расчетов даже при использовании упрощенных моделей. Поэтому при оптимизации удобно использовать приближения, позволяющие эффективнее разные виды моделей.

Если предположить (достаточно обоснованно), что состояние продуктов высокотемпературной газификации близко к равновесному (как по температуре, так и по составу), то часть расчетов можно свести к термодинамическим. Подобным образом в параграфе 2.4 оптимизация по коэффициенту избытка окислителя проводилась с помощью термодинамического моделирования, а оптимизация расхода пара – с учетом кинетики гетерогенных реакций. В качестве топлива был выбран кузнецкий уголь, состав и свойства которого приведены в Таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Характеристики кузнецкого каменного угля

Характеристика, %	W^r	A^d	V^d	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}
Значение	2,9	23,7	29,9	78,79	5,97	2,16	0,97	12,11

С помощью равновесной термодинамической модели ($p, H = \text{const}$) были подобраны условия газификации, для которых выполняются основные требования к технологическим

характеристикам оборудования. В зависимости от условий работы установки накладываются разные ограничения на работу газогенератора, о чем будет сказано ниже.

Для этих режимов необходимо подобрать такие условия осуществления процесса газификации, при которых достигается близость конечного состояния (по конверсии топлива, составу и температуре газа на выходе) к равновесному (в котором достигается предельная эффективность). По сравнению с одностадийным процессом, в случае двухстадийной газификации имеется ряд дополнительных управляющих параметров: кроме удельных расходов воздуха и пара добавляются также распределение топлива и дутья по ступеням реактора. Поскольку значения удельных расходов уже выбраны (исходя из термодинамических расчетов), оптимизации подлежит распределение потоков.

Некоторые параметры можно оценить априорно. Например, воздух не делится по ступеням, поскольку в первом реакторе необходим максимальный избыток окислителя, поэтому вторичного подвода воздушного дутья не предусмотрено. Значения параметров, для которых проводились расчеты, приведены в Таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Переменные параметры и диапазоны их варьирования

Наименование	Размерность	Диапазон изменения
Температура дутьевого воздуха, $t_{дв}$	°С	500–1200
Удельный расход пара	моль/моль углерода	0–0,6
Доля вторичного топлива	%	10–90
Доля вторичного пара	%	0–100

Результаты одного из расчетов представлены на Рисунках 5.17–5.19 (условия расчета: начальная температура воздуха 700°С; доля первичного топлива 60%; расход пара 0,2 моль/моль углерода; коэффициент избытка окислителя 0,385; давление в реакторе 3 МПа). Здесь виден, в первую очередь, перелом кривых в точке стыковки реакторов. В первом реакторе происходит практически полная конверсия топлива, однако при этом локальный избыток окислителя меньше единицы: среди газообразных продуктов, поступающих на вторую ступень, присутствуют СО и Н₂. Подача вторичного топлива приводит к довольно резкому снижению температуры.

Выбор длины реактора. Длина реактора, с одной стороны, должна обеспечивать достаточное время пребывания частиц топлив для наиболее полной их конверсии, с другой стороны, должна быть технически осуществимой. Для примера был выбран режим с температурой воздуха 900°С и долей первичного топлива 60%. На Рисунке 5.20 показаны профили температуры и степени конверсии топлива по длине реактора. На Рисунке 5.21 показана зависимость химического КПД газификации кузнецкого угля от длины реакционной

зоны. Как видно, при длине более 12 м эффективность газификации существенно не меняется. Поэтому далее полная длина реакционной зоны фиксируется на отметке 12 м.

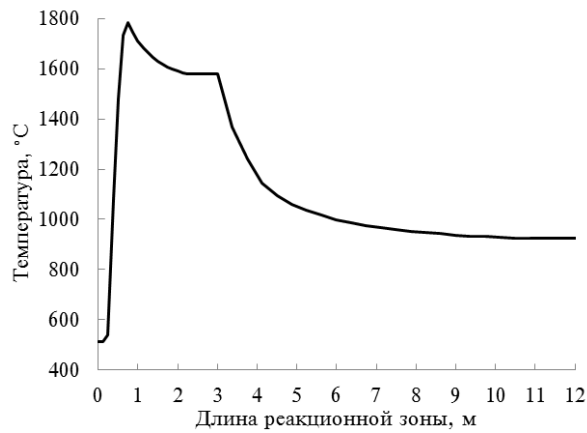


Рисунок 5.17 – Распределение температуры газа по длине реакционной зоны

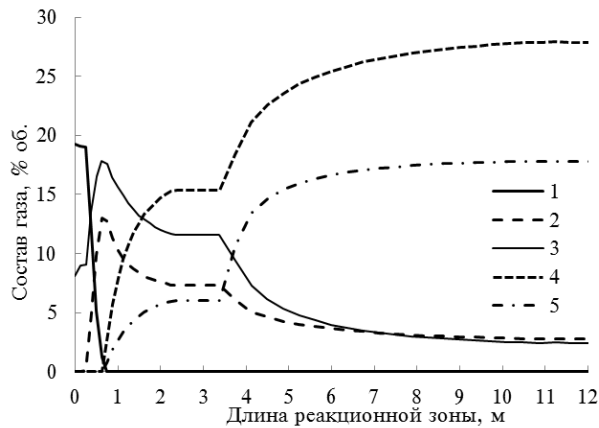


Рисунок 5.18 – Распределение состава газа по длине реакционной зоны: (1) O₂; (2) CO₂; (3) H₂O; (4) CO; (5) H₂

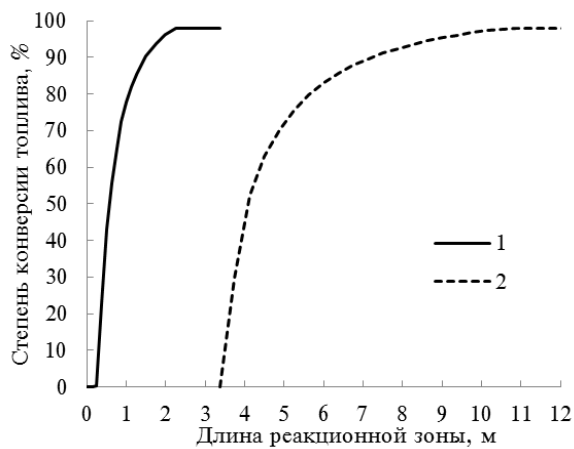


Рисунок 5.19 – Степень конверсии первичного (1) и вторичного (2) топлива по длине реакционной зоны

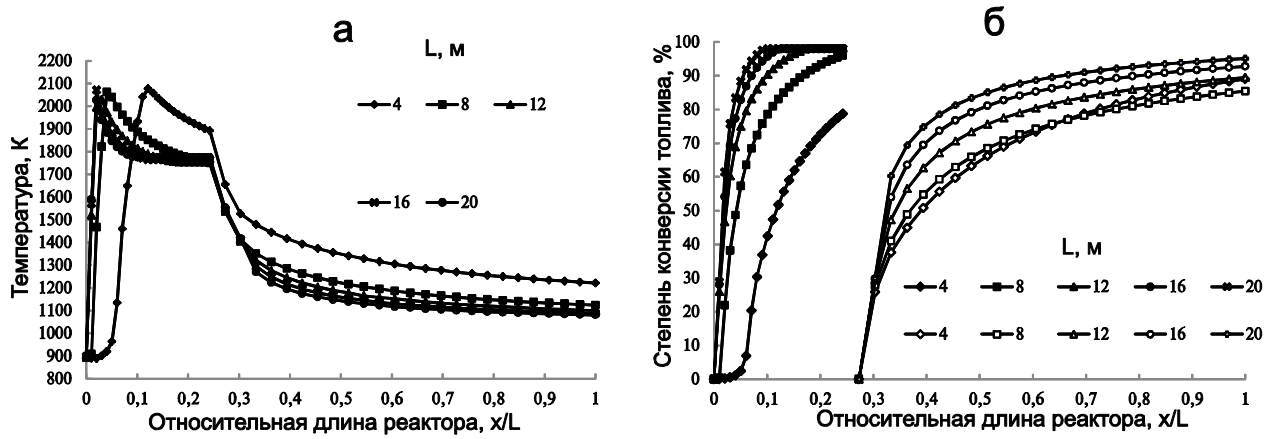


Рисунок 5.20 – Изменение температуры (а) и степени конверсии топлива (б) по длине реакционной зоны при разных ее размерах (L)

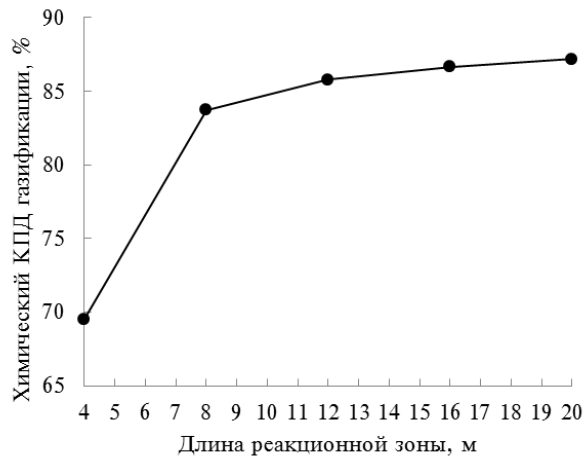


Рисунок 5.21 – Зависимость химического КПД газификации кузнецкого угля от длины реакционной зоны

Распределение топлива по ступеням. Оптимизация распределения потоков по ступеням – наиболее трудоемкая задача: количество возможных вариантов в данном случае велико. Поэтому целесообразно провести оценочные расчеты, которые позволят выбрать подходящее распределение потоков. Результаты оптимизации процесса паровоздушной газификации кузнецкого угля по избытку окислителя с помощью равновесной термодинамической модели (без ограничений на конечную температуру) были проведены Д.А. Свищевым [454]. Из этих результатов для расчетов на одномерной модели используется значение коэффициента избытка окислителя, подобранное из условия оптимума по химическому КПД.

Можно предположить (достаточно обоснованно), что зависимость эффективности процесса газификации от температуры дутьевого воздуха будет монотонной. В таком случае можно рассмотреть всего два уровня температуры: наименьший (500°C) и наибольший (1200°C). При разных температурах, однако, будет существенно меняться роль водяного пара.

Поэтому дополнительно нужно рассмотреть еще два предельных значения удельного расхода пара (0 и 0,6 моль/моль углерода).

Как видно из Рисунка 5.22, для чисто воздушных и для паровоздушных режимов наблюдается различный ход кривых химического КПД при изменении распределения топлива. При отсутствии пара и высокой доле первичного топлива эффективность ступенчатого процесса газификации может уменьшаться из-за образования мехнедожога на первой ступени: снижение избытка окислителя для этой ступени приводит к тому, что недогоревший кокс удаляется из реактора вместе со шлаковыми массами. По той же причине снижается КПД газификации для режимов с более высокой начальной температуры дутья (1200°C), по сравнению с режимами без перегрева дутьевого воздуха: процесс на углеродной границе становится чувствителен к теплотерям и рециркуляции кокса. Поскольку для более высоких температур процесса оптимальные значения коэффициента избытка окислителя лежат в области меньших значений, относительная чувствительность таких режимов становится выше.

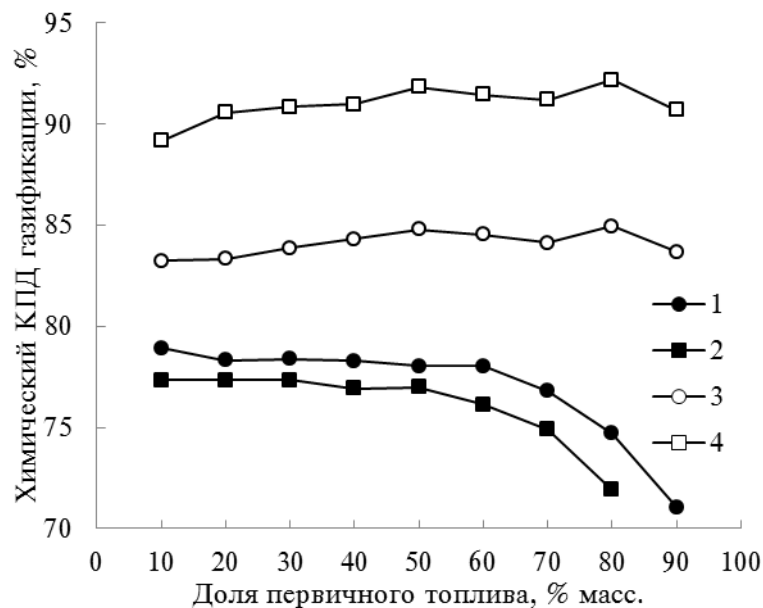


Рисунок 5.22 – Зависимость химического КПД процесса газификации кузнецкого угля от доли первичного топлива, температуры дутья и добавки пара: 1 – 500°C , без пара; 2 – 1200°C , без пара; 3 – 500°C , 0,6 моль пара/моль топлива; 4 – 1200°C , 0,6 моль пара/моль углерода топлива

В случае добавки пара (пар подается только в первую ступень) картина полностью меняется. Химический КПД остается примерно одинаковым (в пределах 1–2% абс.) для всех вариантов распределения топлива. Это объясняется положительным влиянием имеющейся обратной связи: даже при значительных количествах коксозольного остатка избыток пара позволяет добиться его эффективной конверсии. Естественно, что в этом случае повышение

температуры воздуха приводит к значительному выигрышу в эффективности. Как видно, при переходе к режимам с высоким расходом пара чувствительность к распределению топлива по ступеням уменьшается.

В данном случае при прочих равных условиях можно считать, что при доле первичного топлива около 50–60% реализуются режимы, когда химический КПД воздушного процесса еще не начинает падать, а химический КПД паровоздушного процесса уже практически достиг предельного значения. Поэтому далее проводятся расчеты с долей первичного топлива 60% (что примерно соответствует имеющимся данным [457]).

Распределение пара по ступеням. Для решения вопроса об оптимальной доле вторичного пара были проведены расчеты для наиболее паронасыщенных режимов. В расчетах изменяли расход вторичного пара от 0 до 0,6 моль/моль углерода топлива (соответственно, первичного пара от 0,6 до 0 моль/моль углерода топлива).

Из Рисунка 5.23 видно, что высокая доля вторичного пара (выше 50% от всего расхода) во всех рассмотренных случаях негативно сказывается на эффективности процесса, что является, судя по всему, результатом следующих причин: во-первых, при этом снижается степень конверсии топлива в первом реакторе, особенно для высокой доли первичного топлива; во-вторых, добавка большого количества пара снижает температуру газов, поступающих во вторую ступень газогенератора.

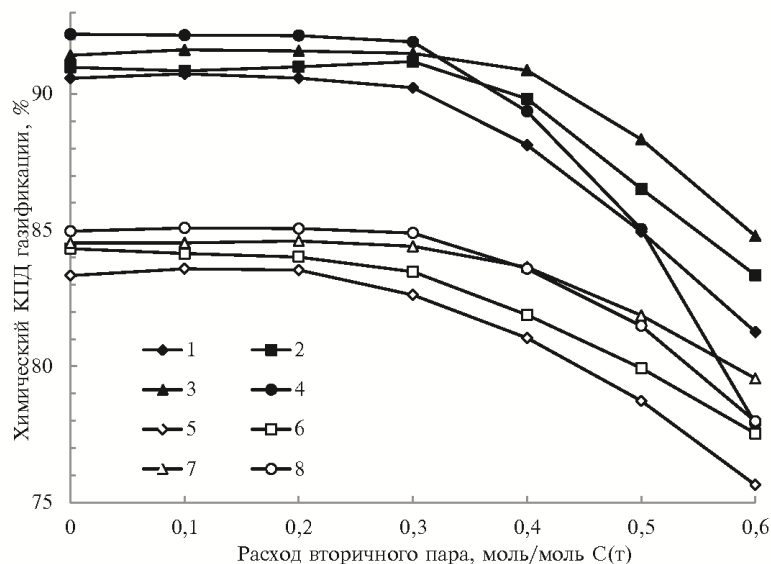


Рисунок 5.23 – Зависимость химического КПД газификации кузнецкого угля при разных расходах вторичного пара и долях вторичного топлива (температура дутья 1200°C: 1 – 20% вторичного топлива; 2 – 40%; 3 – 60%; 4 – 80%; температура дутья 500°C: 5 – 20% вторичного топлива; 6 – 40%; 7 – 60%; 8 – 80%)

Возможно, в данном случае будет более эффективна подача вторичного пара не вместе со вторичным топливом (как это моделируется в данном случае), а немного ниже по потоку второй ступени, где реагенты эндотермической газификации ощутимо исчерпываются. Такая задача, однако, включает дополнительные размерности, что увеличивает объем вычислений. Подобные исследования могут быть проведены в будущем.

Текущая же постановка математической модели приводит к тому, что в расчетных режимах использование вторичного пара не приводит к каким-либо улучшениям характеристик процесса, а при значительных расходах (выше 0,2–0,3 моль/моль углерода) даже ухудшает. Первичный пар выступает в роли переносчика теплоты: даже не реагируя с первичным топливом, он поступает во вторую ступень с более высокой температурой, чем пар из внешнего источника (его температура ограничена величиной в 520°C), поэтому не происходит дополнительного падения температуры, а значит, реализуются лучшие условия для протекания эндотермических реакций.

Исследование эффективности режимов ступенчатой газификации кузнецкого угля. Одним из условий достаточно полной конверсии топлива является высокая температура процесса газификации в области, где протекают преимущественно эндотермические реакции. С другой стороны, высокая температура газа на выходе из газогенератора свидетельствует о снижении химического КПД, а также усложняет охлаждение и очистку газа перед подачей в камеру сгорания газовой турбины. Поэтому для расчетов процесса газификации были предварительно отобраны режимы, для которых выходная температура соответствует 1100°C. Эти режимы были использованы для расчетов процесса газификации с помощью одномерной модели. Результаты моделирования (при постоянном распределении топлива по ступеням, равном 60%/40%) представлены на Рисунке 5.24. Из него видно, что в паровоздушных режимах с ростом температуры химический КПД монотонно возрастает. Добавление пара, в согласии с термодинамическими расчетами, эффективно до значений удельного расхода 0,2 моль/моль С(т). При больших расходах непрореагировавший пар снижает химический КПД, поскольку требует дополнительной теплоты на нагрев. Паровоздушные режимы становятся эффективнее воздушных начиная с температуры воздуха 500°C.

Некоторые из использованных здесь значений параметров являются крайними физически возможными вариантами, или предельными точками (например, перегрев воздуха до температур выше 1000°C труднодостижим, а 0,6 моль пара на 1 моль углерода – это практически эквивалентный расходу топлива массовый расход пара). Большой интерес представляет исследование режимов, которые соответствуют реалистическим оценкам. Такой режим будет подробно рассмотрен в следующем параграфе.

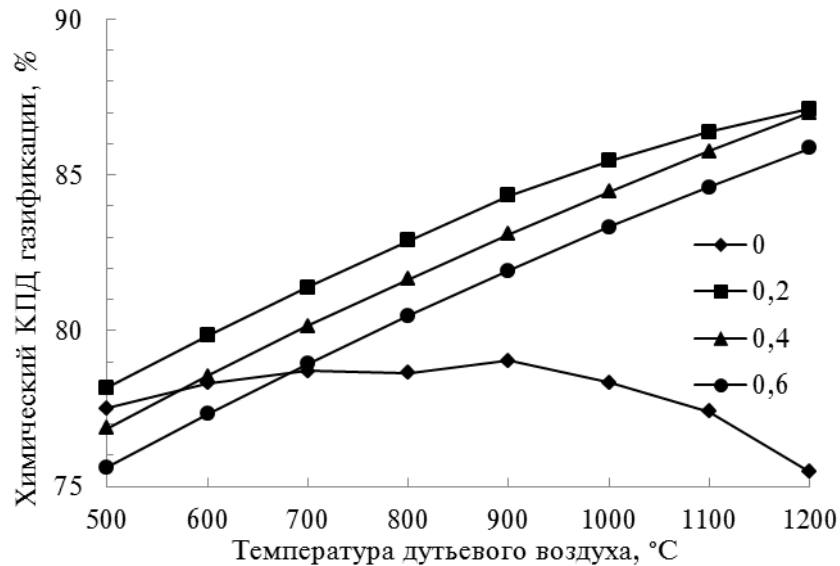


Рисунок 5.24 – Зависимость химического КПД процесса газификации кузнецкого угля от температуры дутьевого воздуха и удельного расхода пара (0–0,6 моль/моль углерода)

Исследование перспективного режима газификации кузнецкого угля. В результате предварительных расчетов с помощью термодинамической модели был выбран возможный оптимальный режим ступенчатой газификации кузнецкого угля (Таблица 5.7). Для этих условий были проведены расчеты, направленные на поиск вариантов реализации предельных равновесных характеристик процесса газификации.

Таблица 5.7 – Режимные параметры газификации при температуре воздушного дутья 900°C

Параметр	Ед. изм.	Значение
Коэффициент избытка окислителя, α	-	0,33
Температура дутьевого воздуха	°C	900
Расход пара	моль пара/моль углерода	0,2
Равновесный состав газа		
CO	% об.	28,3
CO ₂		3,9
H ₂		19,5
H ₂ O		2,1
N ₂		45,8
Химический КПД	%	85,7

Рассмотрено влияние двух параметров: расход вторичного пара (расход первичного пара определяется по разности), и распределение топлива по ступеням: от 10%/90% до 90%/10%. Результаты расчетов представлены ниже. Из Рисунка 5.25а видно, что близкий к

равновесному расчету химический КПД достигается в достаточно широком интервале изменения доли первичного топлива (примерно до 40%), дальнейшее ее увеличение приводит к снижению эффективности газификации из-за снижения температуры в реакторе сжигания (Рисунок 5.25б). При этом очень чувствительной к доле первичного топлива оказывается температура выходящего из второй ступени газа (см. Рисунок 5.26а): с ее ростом температура газа монотонно растет, достигая близкого к равновесному значения (1373 К).

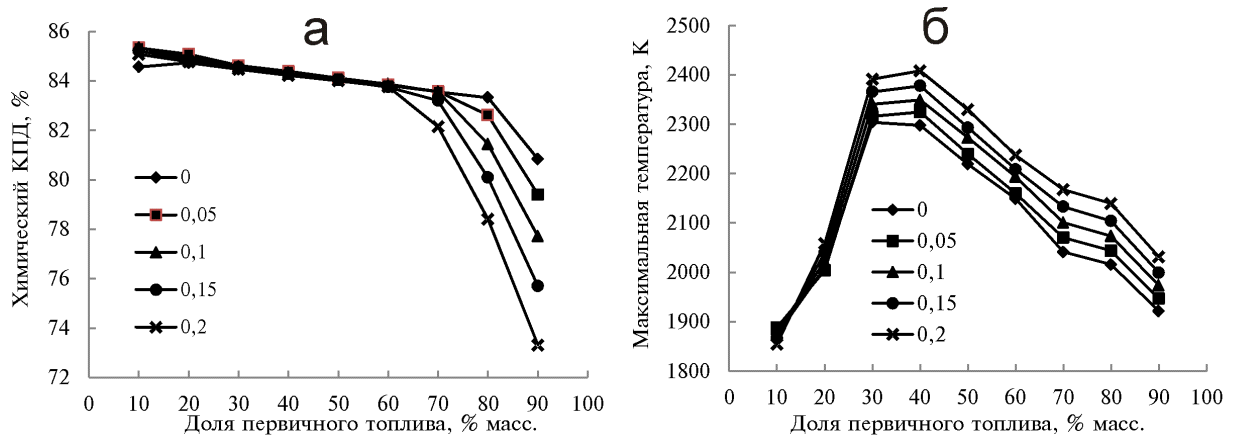


Рисунок 5.25 – Зависимость химического КПД газификации (а) и максимальной температуры в первой ступени (б) от распределения топлива по ступеням и расхода вторичного пара (моль/моль углерода)

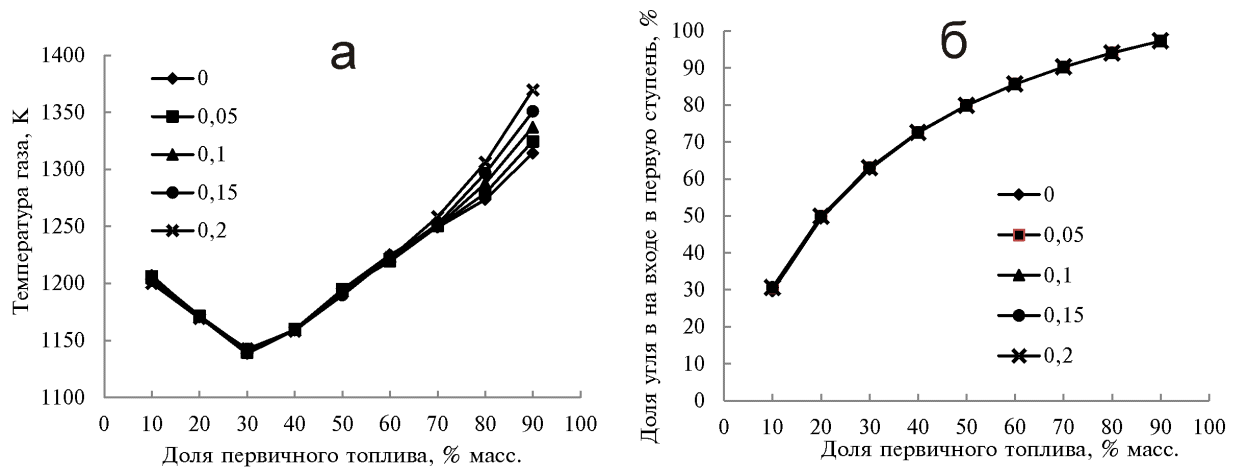


Рисунок 5.26 – Зависимость температуры выходящего газа (а) доли исходного угля в массовом расходе твердой фазы, поступающей на первую ступень (б), от доли первичного топлива и от расхода вторичного пара (моль/моль углерода)

Отклонения температуры от требуемой (1100°С) связаны с несбалансированностью по расходам реагентов. Низкая температура выходящего газа при малой доле первичного топлива связана с уносом теплоты с горячим коксозольным остатком. Как видно из Рисунка 5.26б, доля

угля в смеси с рециркулирующим коксозольным остатком при этом может составлять 30%. Поскольку в модели используется предположение о том, что коксозольный остаток частично охлаждается при транспорте, а шлак удаляется при температуре реактора сжигания, возникают значительные теплотери. Поэтому для поддержки нужного уровня температуры выходящего газа необходимо отходить от равновесной оценки параметров оптимального режима (например, в сторону увеличения избытка окислителя).

Интересен эффект прохождения температуры газа через экстремум: максимум температуры первой ступени и минимум выходной температуры достигается при доле первичного топлива около 30%. Это связано с полнотой использования воздушного дутья: при низкой доле первичного топлива происходит его полное сгорание. При увеличении доли первичного топлива выше 30–40% газификация углерода углекислотой и водяным паром начинается уже на первой ступени, поэтому пиковая температура снижается. С другой стороны, при этом возрастает недожог первичного топлива, что приводит к повышению эффективного избытка окислителя (с этим связан рост температуры выходящего из газогенератора газа и снижение химического КПД при высокой доле первичного топлива).

Эффект перехода от режима работы двухступенчатого реактора к режиму одноступенчатого можно наблюдать на Рисунке 5.27 (кривые получены для процесса без вторичного пара, однако практически та же картина наблюдается для других вариантов распределения пара по ступеням). Резкое изменение температуры на длине 3 м связано с переходом газа из одной ступени в другую: при этом сначала происходит охлаждение газа за счет нагрева и сушки вторичного топлива. Затем начинаются гетерогенные химические реакции: при малой доле первичного топлива наличие остаточного кислорода приводит к развитию экзотермических реакций, поэтому наблюдается перегиб.

При доле первичного топлива выше 20–30% молекулярный кислород в продуктах первой ступени отсутствует, поэтому температурные кривые выполаживаются, достигая характерного для одноступенчатого процесса профиля при высокой доле первичного топлива. Об этом свидетельствует ход изменения состава газа и коэффициента избытка окислителя α_1 первой ступени, приведены на Рисунке 5.28 (расчеты проведены без вторичного пара). При высокой доле первичного топлива первая ступень дает основную часть горючих газов. Обращает на себя внимание тот факт, что доля угля в коксоугольной смеси, поступающей на первую ступень (Рисунок 5.26б), остается практически постоянной при изменении соотношения первичного и вторичного пара. Видимо, эта характеристика процесса определяется в первую очередь общей для системы двух реакторов стехиометрией.

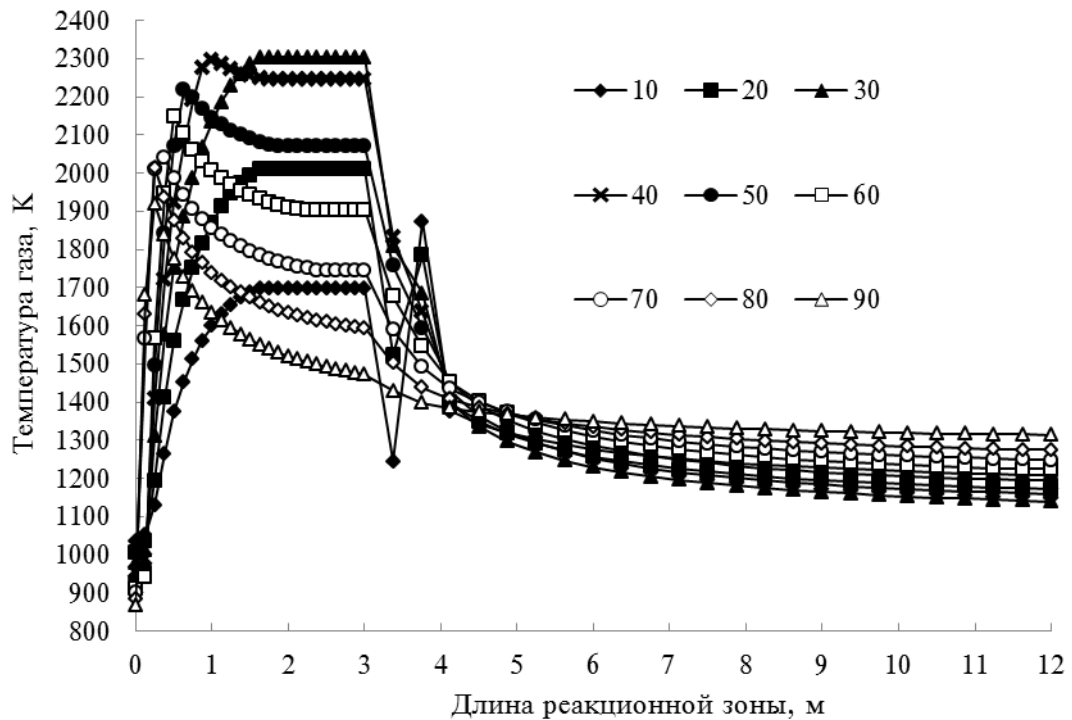


Рисунок 5.27 – Распределение температуры по длине реактора в зависимости от доли первичного топлива, % (режимы без подачи вторичного пара)

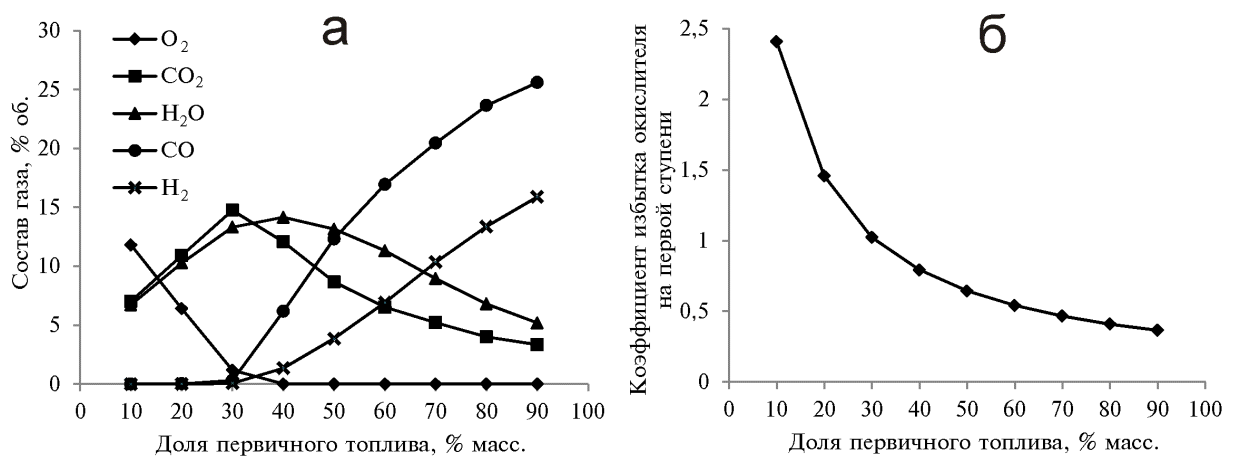


Рисунок 5.28 – Зависимость состава газа, выходящего из первой ступени (а), и коэффициента избытка окислителя α_1 (б) от доли первичного топлива

Изменение состава генераторного газа представлено на Рисунке 5.29. Для всех компонентов наблюдаются разный ход кривой до и после доли первичного топлива в 60–70%. Как уже указывалось, при этой доле на первой ступени начинает образовываться значительное количество недожога, что и приводит к наблюдаемой картине. Этот перегиб может служить верхней границей доли первичного топлива при выборе режима работы ступенчатого газогенератора.

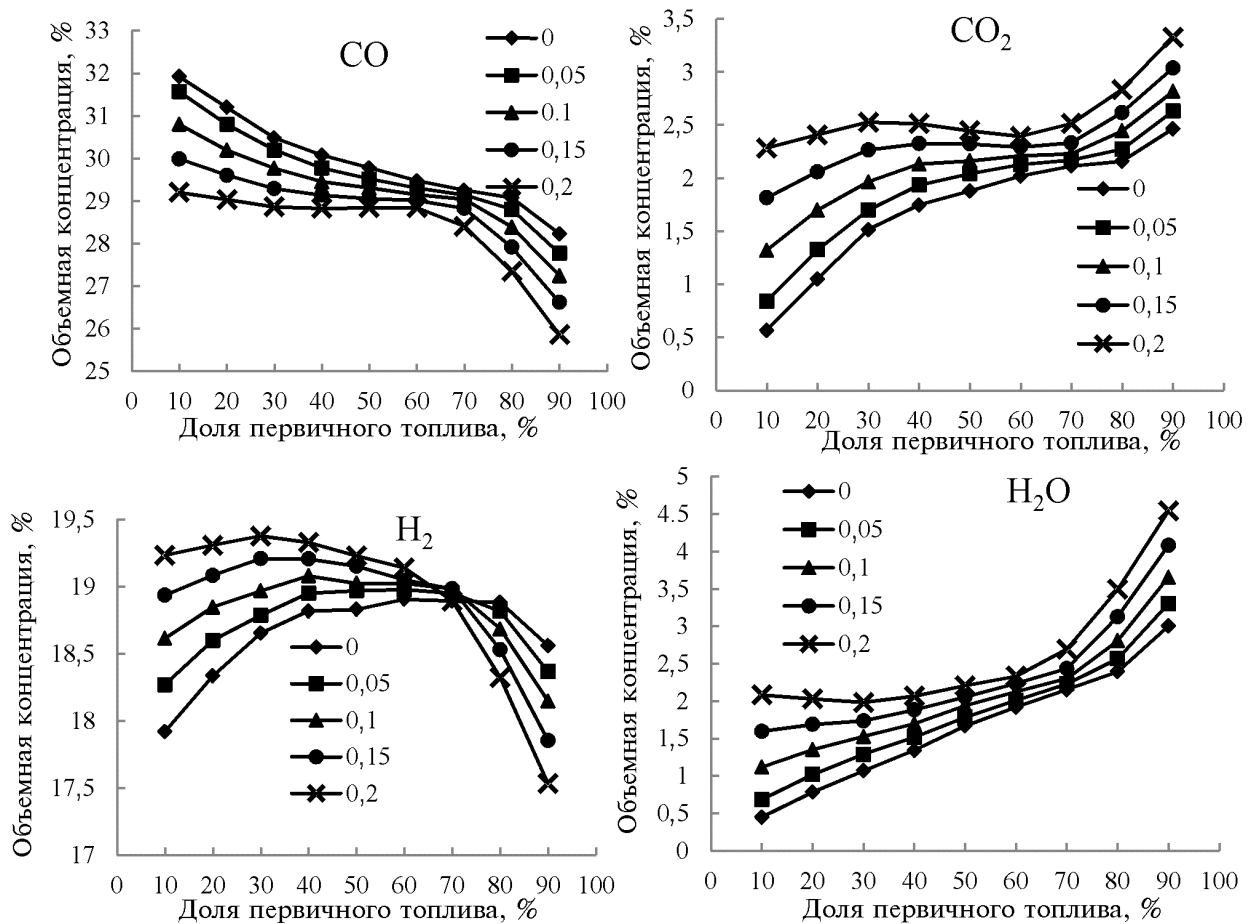


Рисунок 5.29 – Зависимость состава генераторного газа от доли первичного топлива и расхода вторичного пара (на легенде, моль/моль углерода)

Предложенная математическая модель, как уже указывалось выше, не свободна от ряда недостатков. Одно из ключевых упрощений состоит в отсутствии перетока твердой фазы из первой ступени во вторую. В оптимальном случае такой переток отсутствует (за счет выбора доли первичного топлива, при которой происходит его полная конверсия). Однако при поиске этого оптимального режима могут реализовываться и варианты с уносом коксозольного остатка во вторую ступень, которые, однако, не отображает рассмотренная модель в текущей постановке.

Потери теплоты не включают в себя теплоту плавления золы. Нагрев и плавление золы могут составлять значительную часть физических теплотерь реактора, однако в данном случае они не учтены. Кроме того, не учитывались и особенности течения пылегазового потока в системе рециркуляции. В результате часть теплоты, уносимая коксозольным остатком из второй ступени, безвозвратно теряется. Также игнорируется возможное отличие реакционной способности остывшего коксозольного остатка и остатка, полученного под действием интенсивного теплового удара: реакционная способность углерода считается

одинаковой и для свежего топлива, и для рециркулята. Все эти особенности требуют учета или корректировки в дальнейших исследованиях.

Полученные оценки были использованы далее в качестве исходных данных для более детальных CFD-расчетов. В работе [586] с помощью трехмерного термогидродинамического моделирования поточного ступенчатого газогенератора была показана возможность достижения химического КПД 84,9% при рекомендованной доле первичного топлива 30%.

Дальнейшие направления исследований связаны в первую очередь с поиском новых путей управления ступенями газификации. В этом случае необходимо исследовать организацию дополнительных тепловых и материальных потоков между ступенями и в их пределах. Повышение доли рециркулируемого коксозольного остатка оказывается негативным фактором. Однако возможны варианты организации процесса, при которых границы эффективных режимов будут сдвигаться (относительно полученных в настоящей работе). Среди них, например, организация дополнительных ступеней процесса за счет стадийной подачи дутья и топлива (в т.ч. при разделении подачи сырого угля и коксозольного остатка), а также использование «горячего» возврата коксозольного остатка.

5.4 Газификация угольной пыли в потоке высокотемпературного паровоздушного дутья

В предыдущем параграфе был рассмотрен двухступенчатый процесс газификации угольной пыли. Если температура воздуха достаточно высока, то для полной газификации может быть достаточной одной ступени (см. Рисунок 5.27). Поэтому в настоящем параграфе будет исследована зависимость эффективности процесса одноступенчатой газификации от условий его проведения (температура и расход воздуха. добавка пара).

Рассматривается реактор с подачей пылеугольного топлива. Номинальный расход топлива 100 т/ч, рабочее давление в реакторе 30 атм. Поскольку дутьем является воздух, для обеспечения полноты конверсии длина реакционной зоны должна быть больше, чем для кислородных реакторов, в расчетах ее значение равно 15 м, при внутреннем диаметре 3 м. Реагенты поступают в реактор при разных температурах: топливо имеет температуру 300 К, водяной пар – 600 К, а температура воздуха является варьируемым параметром и меняется от 473 до 1273 К с шагом 100 К. Удельный расход пара меняется от 0 до 0,2 моль/моль углерода топлива, коэффициент избытка воздуха меняется от 0,1 до 0,7 с шагом 0,05. Топливом является каменный уголь с характеристиками: $W^r = 2\%$; $A^d = 15,38\%$; $V^{daf} = 29,42\%$; $C^{daf} = 85,45\%$; $H^{daf} = 4,86\%$; $N^{daf} = 2,0\%$; $S^{daf} = 0,67\%$.

Режимы газификации сравниваются между собой по нескольким характеристиками, таким как химический КПД, максимальная и конечная температура продуктов газификации,

степень конверсии топлива, а также концентрация горючих компонентов в генераторном газе. Результаты расчетов представлены на Рисунках 5.30–5.35.

Зависимость химического КПД от начальной температуры и коэффициента избытка окислителя представлена на Рисунке 5.30. Как и для других процессов газификации, наблюдается максимум химического КПД при изменении коэффициента избытка окислителя, который соответствует условиям полной конверсии твердого топлива (как видно из Рисунка 5.31). Высокотемпературный воздух сам по себе не позволяет повысить химический КПД газификации (поскольку эффективность преобразования топлива в горючие газы ограничена стехиометрически) и действует только при добавлении пара. Как видно из Рисунков 5.32 и 5.33, водяной пар за счет разбавления и эндотермических реакций газификации позволяет снизить максимальную температуру в реакторе и температуру генераторного газа на выходе. Увеличение удельного расхода пара с 0 до 0,2 моль/моль углерода позволяет повысить химический КПД газификации (при оптимальном α) с 72% до 84%.

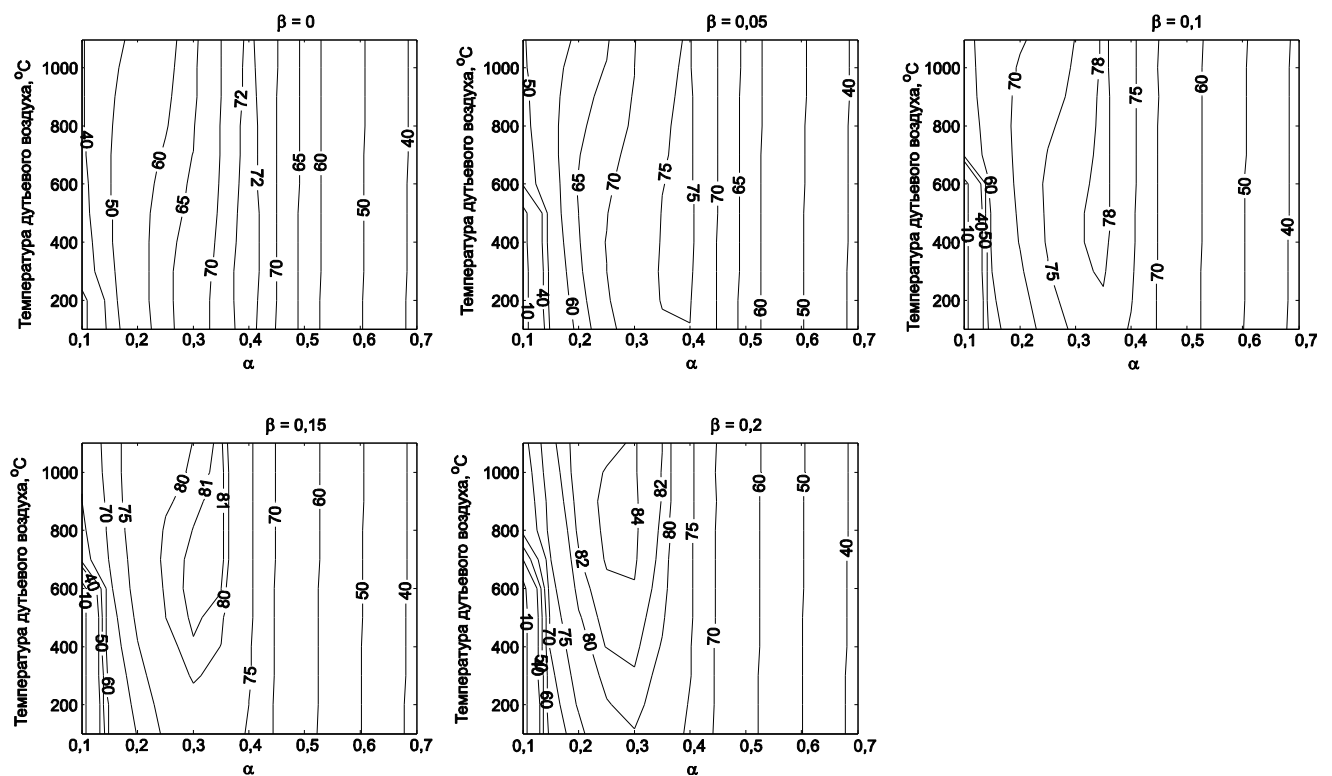


Рисунок 5.30 – Зависимость химического КПД (%) высокотемпературной воздушной газификации от коэффициента избытка воздуха α , начальной температуры воздуха и удельного расхода пара β (моль/моль углерода)

При низких значениях коэффициента избытка воздуха и невысоких температурах подогрева химический КПД не превышает 40–50%: в этой области происходит окислительный пиролиз с неустойчивым температурным режимом, который сопровождается большим

выходом коксозольного остатка (Рисунок 5.31). Увеличение коэффициента избытка окислителя выше оптимальных значений (которые для всех случаев находятся в диапазоне 0,3–0,4) приводит снижению химического КПД за счет окисления горючих компонентов. Эта зависимость практически повторяется для всех расходов пара и температур дутья (Рисунок 5.30). Горючие компоненты генераторного газа по-разному распределяются на режимных картах: максимум содержания CO в газе приходится на область пиролиза (Рисунок 5.34), а максимум содержания H_2 располагается ближе к максимальным значениям химического КПД (Рисунок 5.35).

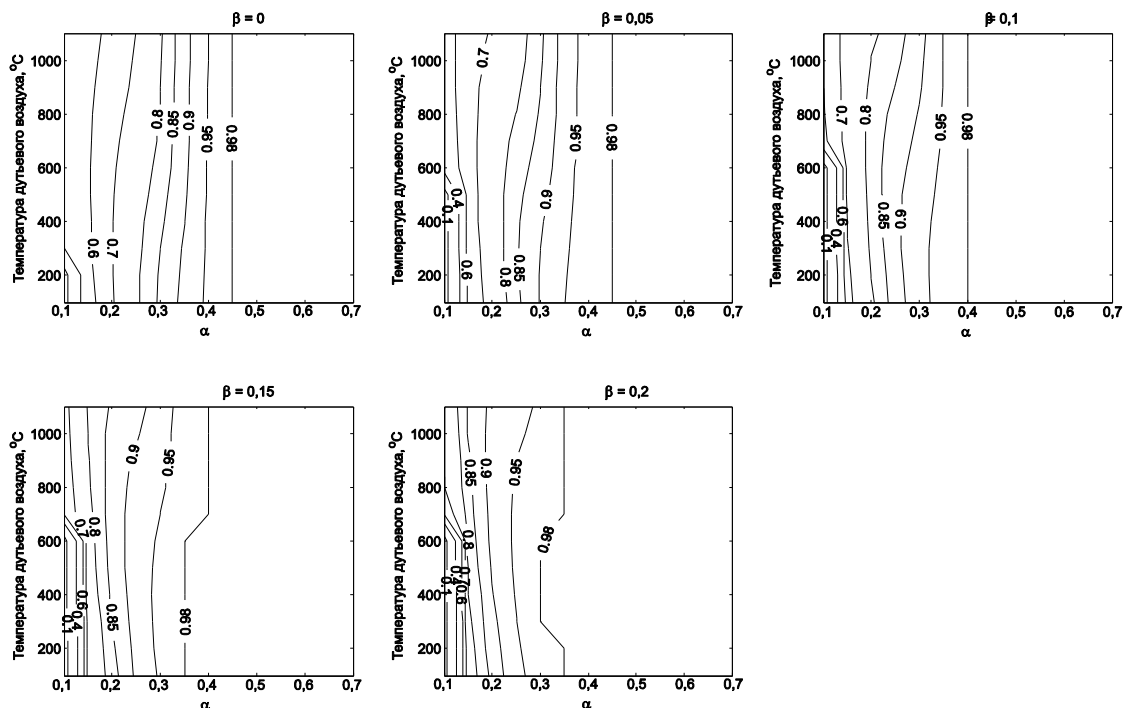


Рисунок 5.31 – Зависимость степени конверсии топлива при высокотемпературной воздушной газификации от коэффициента избытка воздуха α , начальной температуры воздуха и удельного расхода пара β (моль/моль углерода)

Температура генераторного газа на выходе из реакционной зоны определяет параметры систем охлаждения и очистки [458]. Как видно из Рисунка 5.33, зависимость температура генераторного газа монотонно растет с коэффициентом избытка воздуха и температурой дутья. Как в работе [739], можно подобрать температуру дутья таким образом, чтобы уменьшить перепад температуры между входным и выходным потоками (такие режимы будут находиться на линии, отсекающей левый верхний угол на диаграммах Рисунка 5.33). В среднем, повышение температуры подогрева воздуха приводит к повышению химического КПД газификации. Добавление водяного пара позволяет снизить оптимальное значение коэффициента избытка воздуха.

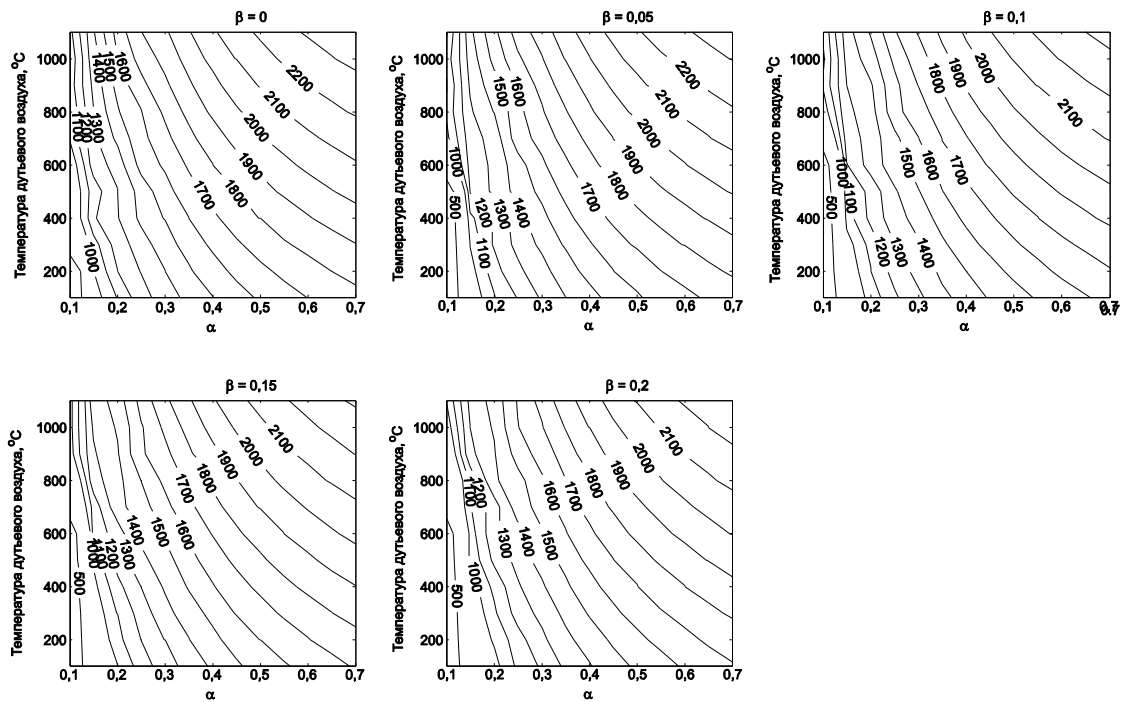


Рисунок 5.32 – Зависимость максимальной температуры факела ($^{\circ}\text{C}$) высокотемпературной воздушной газификации от коэффициента избытка воздуха α , начальной температуры воздуха и удельного расхода пара β (моль/моль углерода)

При изменении расхода и температуры воздуха и при химических превращениях изменяется плотность газовой среды, что ведет, в свою очередь, к изменению средней скорости движения газа. При высоких температурах, когда плотность газа снижается, скорость его движения возрастает, а значит, уменьшается характерное время пребывания частиц топлива в реакционной зоне. Поэтому длина реактора должна, вообще говоря, выступать в качестве одного из варьируемых параметров (либо, как в одной из задач предыдущего параграфа, должна быть достаточно большой, чтобы оптимизировать длину реактора, выбирая нужное сечение).

Сравнение химического и эксергетического КПД приведено на Рисунке 5.36. Можно видеть, что оптимальные условия для разных критериев отличаются: если химический КПД имеет довольно пологий максимум (область КПД выше 78% вытянута вдоль температурной оси), то эксергетический КПД имеет намного более четкий экстремум, который соответствует меньшей температуре. Это связано с вкладом тепловой эксергии воздушного дутья: химический КПД с ростом температуры не меняется, в то время как тепловая эксергия воздуха, входящая в знаменатель (1.2), растет. Тепловая эксергия продуктов газификации, в свою очередь, также растет, поэтому при избытках воздуха выше оптимального эксергетический КПД падает медленнее, чем химический КПД.

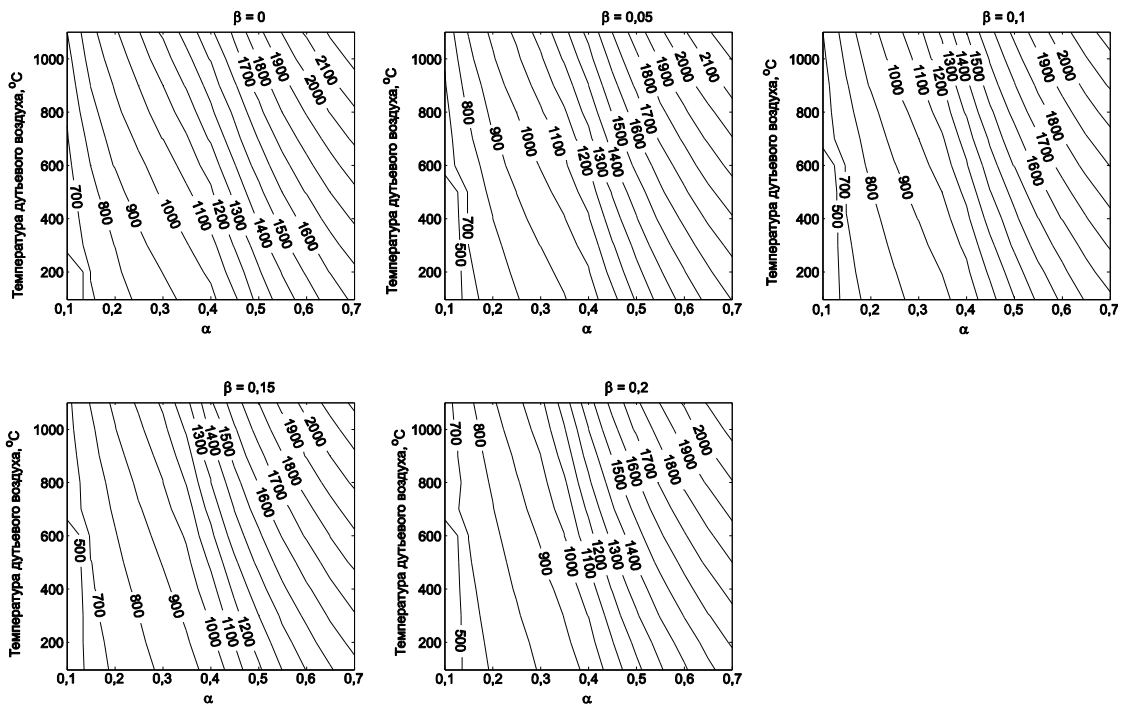


Рисунок 5.33 – Зависимость температуры продуктов высокотемпературной воздушной газификации ($^{\circ}\text{C}$) от коэффициента избытка воздуха α , начальной температуры воздуха и удельного расхода пара β (моль/моль углерода)

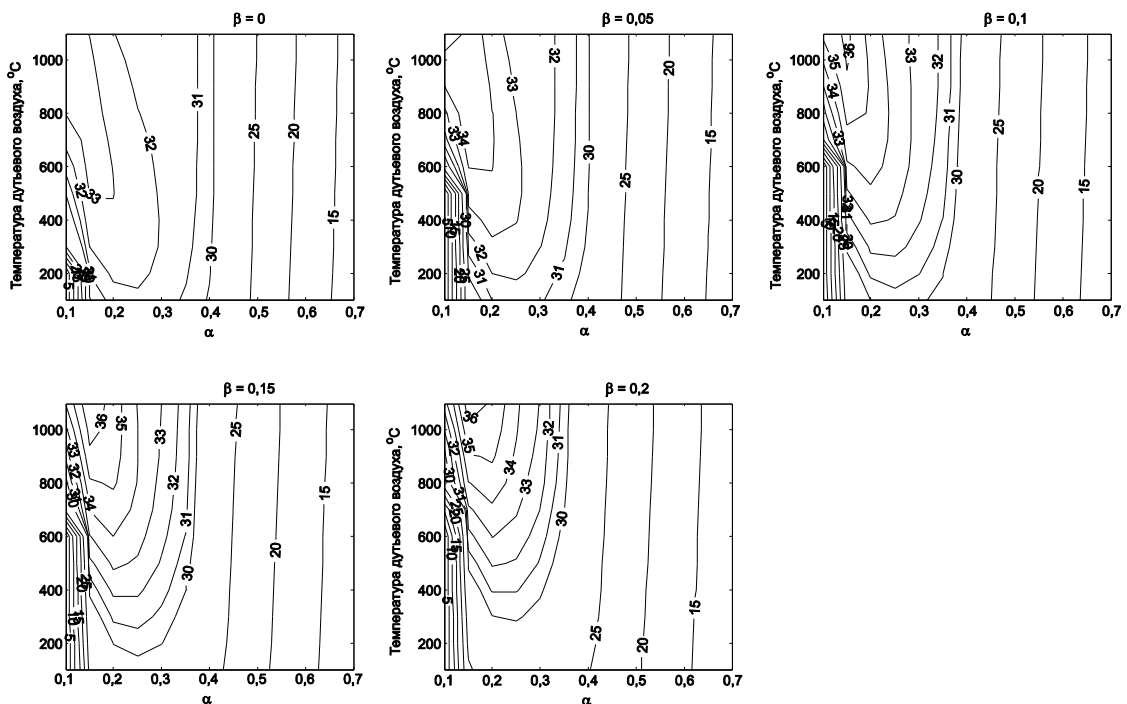


Рисунок 5.34 – Зависимость концентрации CO (% об.) в генераторном газе от коэффициента избытка воздуха α , начальной температуры воздуха и удельного расхода пара β (моль/моль углерода)

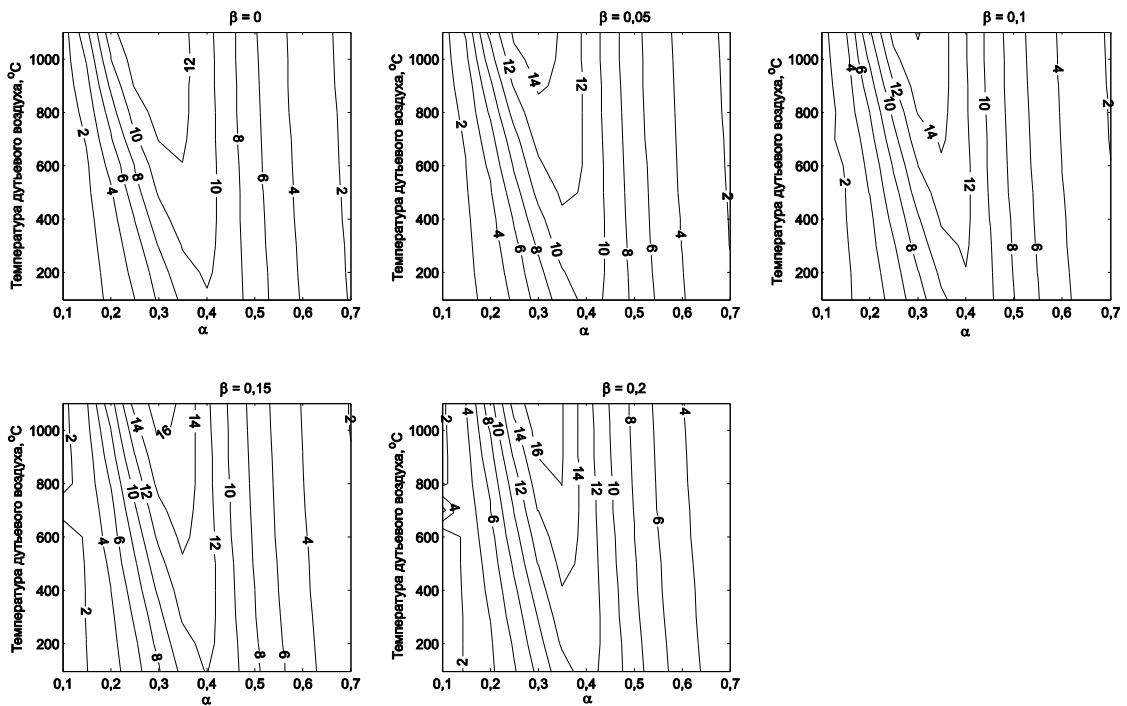


Рисунок 5.35 – Зависимость концентрации H_2 (% об.) в генераторном газе от коэффициента избытка воздуха α , начальной температуры воздуха и удельного расхода пара β (моль/моль углерода)

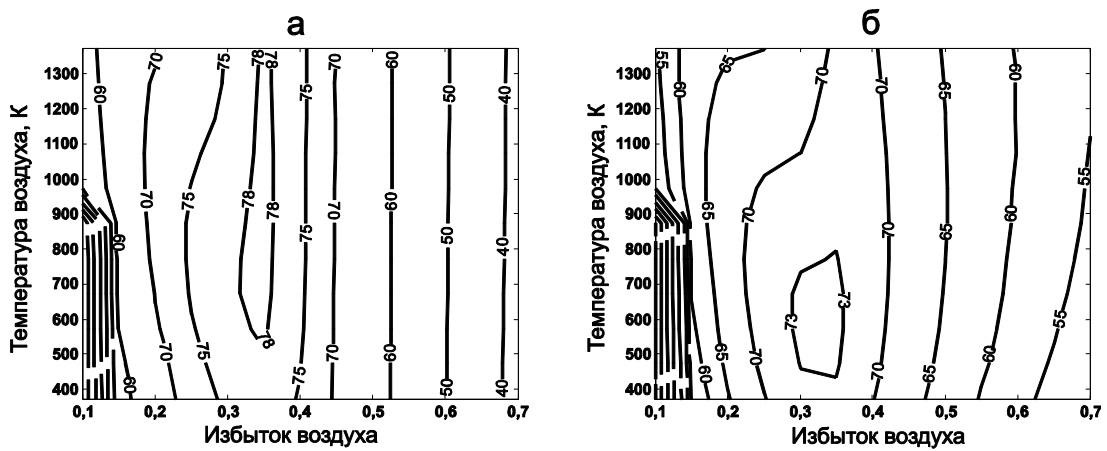


Рисунок 5.36 – Эффективность газификации угля (%) при удельном расходе пара 0,1 моль/моль углерода: химический КПД (а) и эксергетический КПД (б)

Оптимизация перспективной угольной ПГУ с высокотемпературным подогревом воздуха была проведена в работах [461, 462], где показана возможность достижения КПД(нетто) около 54% при подогреве воздуха до $1000^{\circ}C$.

5.5 Газификация бурых углей в паровоздушном дутье

Запасы бурых углей превышают запасы каменных углей, но термохимическая конверсия бурых углей, как правило, технологически сложнее. Это связано как с меньшей теплотой сгорания бурых углей (низкое содержание углерода и большее сродство к влаге), так и с особенностями физико-химических превращений органической и минеральной части в высокотемпературных условиях. Рассматриваемый в данной работе процесс газификации бурых углей не исследуется с точки зрения вопросов превращения минеральной части (шлакования и образования летучей золы): основное внимание уделено характеристикам процесса, которые определяются составом органической части и влажностью.

Состав углей, используемых в расчетах, приведен в Таблице 5.8 (данные из справочника [747]). Эти три угля довольно близки по составу, но мугунский уголь содержит в 2–3 раза больше золы и меньше влаги, уртуйский уголь содержит больше углерода в органической массе и поэтому имеет большую теплоту сгорания. Стехиометрическое количество воздуха, необходимое для полного сжигания, варьируется для всех углей в диапазоне 5,5–6,3 кг/кг. Влажность углей составляет 22–33%, что не вполне соответствует условиям топливоподготовки (влажность угольной пыли вряд ли может превышать 10%): мы используем такое допущение для того, чтобы упростить расчеты и частично учесть затраты на сушку.

Таблица 5.8 – Составы бурых углей разных месторождений

	Березовский	Мугунский	Уртуйский
$C^{daf}, \%$	70,95	73,72	76,01
$H^{daf}, \%$	4,98	5,61	4,86
$O^{daf}, \%$	23,11	17,63	17,83
$N^{daf}, \%$	0,64	1,44	0,81
$S^{daf}, \%$	0,32	1,44	0,49
$W^r, \%$	33	22	29,5
$V^{daf}, \%$	48,0	56,4	39,1
$A^d, \%$	7,0	20,0	8,8
Теплота сгорания, МДж/кг	16,01	16,84	17,81
Стехиометрический расход воздуха, кг/кг	5,59	6,12	6,27

Расчеты проводятся для цилиндрической реакционной зоны диаметром 3 м и длиной 9 м, рабочее давление около 15 атм. Расход топлива составляет около 50 кг/с, средний размер частиц 0,1 мм. Газифицирующим агентом является смесь воздуха и водяного пара (температура 655 К). Варьируемыми параметрами являются удельный расход воздуха (1–6 кг/кг топлива), удельный расход пара (0–0,1 кг/кг топлива), а также расход топлива (от 80 до 120% от номинальной нагрузки). Типичная зависимость состава генераторного газа от

удельного расхода воздуха представлена на Рисунке 5.37а. В области удельных расходов воздуха до 2,5 кг/кг наблюдается рост концентрации горючих компонентов (CO и H_2) и снижение концентрации газифицирующих агентов (CO_2 и H_2O). При этом растет химический КПД (Рисунок 5.37б). С дальнейшим ростом удельного расхода воздуха горючие компоненты окисляются, химический КПД падает. Качественно эта зависимость повторяется для всех углей (Рисунок 5.38), с небольшими отклонениями, которые связаны с различиями в элементном и техническом составе. На Рисунке 5.37б виден характерный экстремум термохимической эффективности, примерно на одном уровне для всех выбранных углей (67–69%).

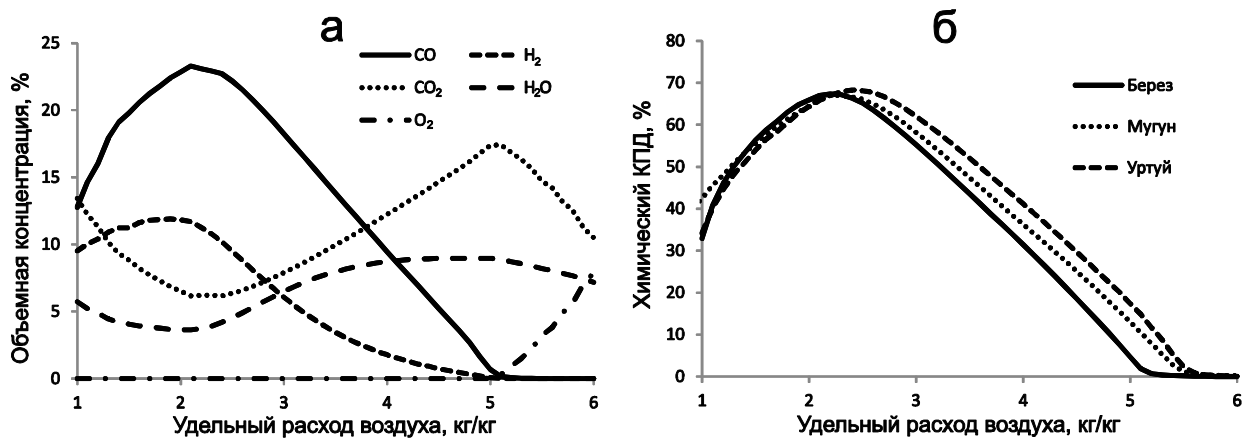


Рисунок 5.37 – Зависимость состава продуктов газификации березовского угля (а) и химического КПД газификации бурых углей (б) от удельного расхода дутья (удельный расход пара 0,05 кг/кг)

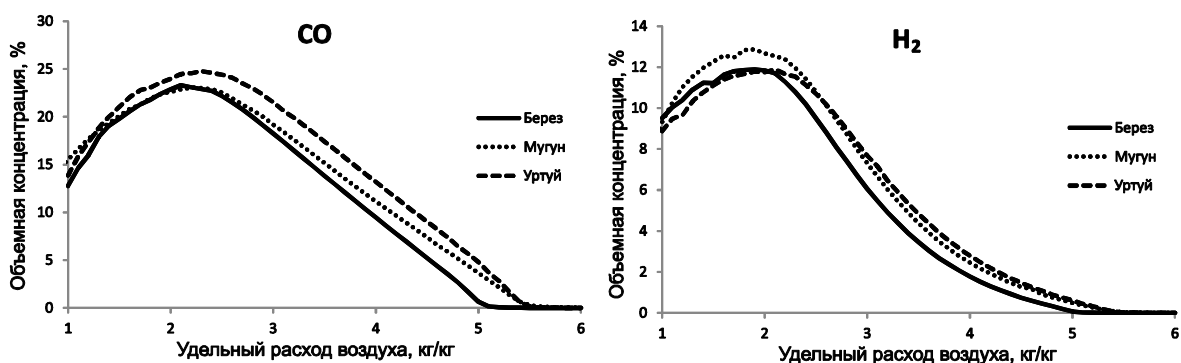


Рисунок 5.38 – Зависимость объемной концентрации основных горючих компонентов генераторного газа от удельного расход воздуха и состава угля (удельный расход пара 0,05 кг/кг)

Свободный кислород появляется в продуктах газификации до достижения стехиометрического значения. Это связано с тем, что повышение расхода воздуха (при

постоянном размере реакционной зоны) уменьшает время пребывания топливных частиц в реакторе: при удельных расходах воздуха порядка 5 кг/кг наблюдается значительный недожог топливного углерода и резкое снижение температуры (Рисунок 5.39). Интересно, что максимум химического КПД и минимум недожога не совпадают: для более полной конверсии топлива нужен небольшой избыток воздуха сверх оптимального. Обычно используемые термодинамические модели, как правило, дают совпадение этих экстремумов.

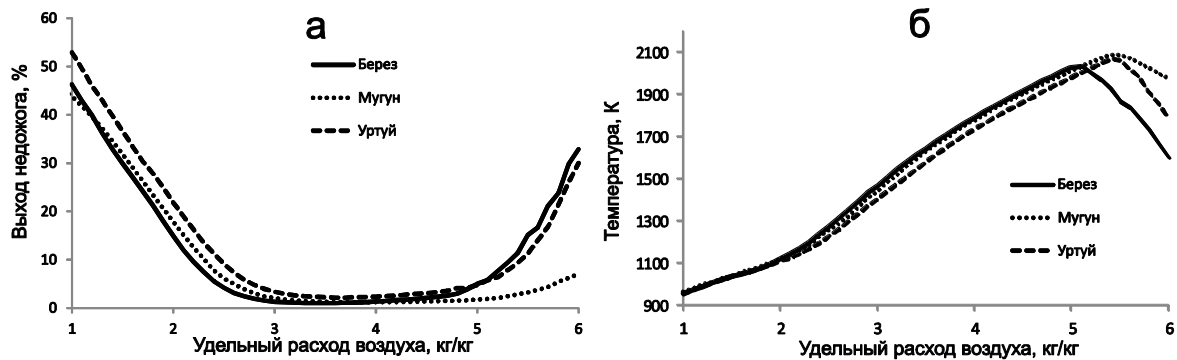


Рисунок 5.39 – Зависимость недожога топливного углерода (а) и конечной температуры (б) от удельного расхода воздуха и состава угля (удельный расход пара 0,05 кг/кг)

Влияние расхода почти не сказывается на удельных показателях. На Рисунке 5.40 показаны зависимости выхода основных горючих компонентов генераторного газа (CO и H_2) в абсолютных единицах (массовых расходах), а ниже – пересчитанные на единицу массы топлива, из которого они были получены. Расход топлива при этом варьируется на 20% в сторону уменьшения и в сторону увеличения. Как видно, зависимости удельного выхода компонентов практически совпадают, по крайней мере в наиболее интересной с практической точки зрения области (вблизи максимумов).

Были проведены расчеты для оценки влияния нагрузки и расхода пара на показатели процесса. Как и ожидалось, повышение расхода пара ведет к снижению выхода недожога и незначительному снижению химического КПД. Отметим, что в реакциях газификации участвует также и влага, испаряющаяся из топлива и образующаяся при окислении летучих веществ. Повышение расхода топлива приводит и к увеличению недожога, и к снижению химического КПД на 2–3 процентных пункта (Рисунок 5.41).

Термодинамические модели процессов газификации обычно занижают температуру конечного равновесия, что связано с переоценкой конверсии топлива. Для достижения конечного равновесия при температурах ниже 900–1000°C нужны большие времена пребывания. Поэтому на практически процесс газификации проводят, как правило, при температуре выше термодинамически оптимальной. Используемая в настоящей работе модель

учитывает кинетические особенности гетерогенных реакций, поэтому полученная с ее помощью оценка эффективности будет точнее, чем равновесная аппроксимация. Теплота сгорания бурых углей, как видно из Таблицы 5.8, составляет 16–18 МДж/кг, поэтому для поддержания устойчивого процесса необходимо затратить порядка 25% от теплотворной способности на разогрев реагентов до температуры, при которой реакции газификации будут протекать с достаточной скоростью. Для повышения химического КПД именно эту часть затрат надо снижать (например, за счет подогрева воздуха). Из оставшейся энергии топлива порядка 60–70% конвертируется в теплотворную способность газа, несколько процентов уходит с недожогом.

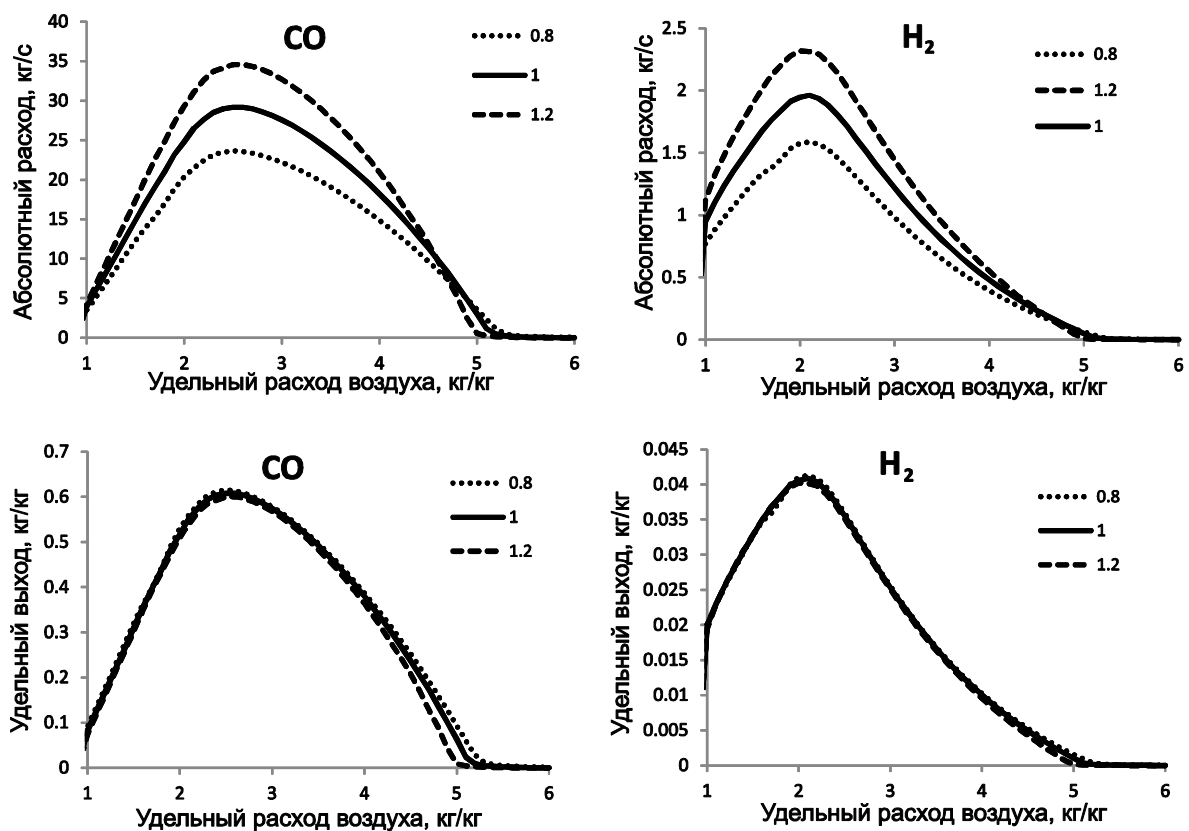


Рисунок 5.40 – Зависимость абсолютных расходов и удельных выходов основных горючих газов от удельного расхода воздуха и состава угля

Как указывалось выше, химический КПД и степень конверсии топлива связаны между собой немонотонно. Расчетные зависимости можно увидеть на Рисунке 5.43: удельный расход воздуха здесь растет слева направо. Видно, что максимальные значения химического КПД соответствуют довольно высокому уровню недожога. Для того, чтобы снизить недожог до приемлемого уровня, необходимо повышать удельный расход воздуха, снижая химический КПД. Подобные проблемы выбора параметров процесса газификации рассматривались ранее,

например, в параграфе 5.2, где требовалось повышение температуры для обеспечения условий жидкого шлакоудаления.

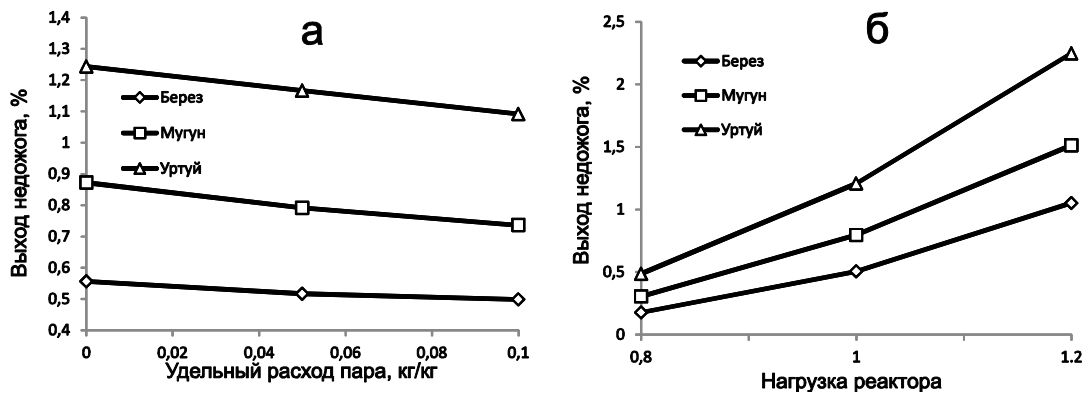


Рисунок 5.41 – Зависимость минимального выхода недожога от удельного расхода пара (а) и нагрузки (б)

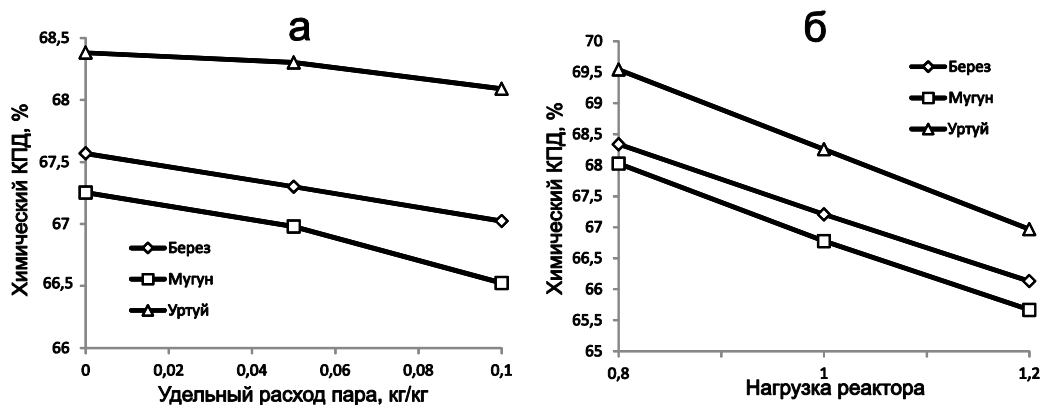


Рисунок 5.42 – Зависимость максимального химического КПД от удельного расхода пара (а) и нагрузки (б)

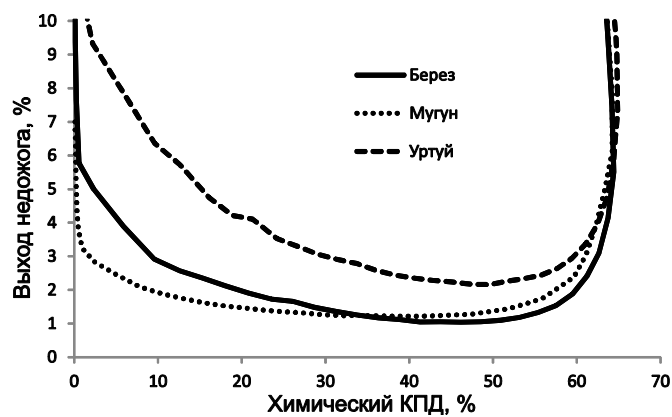


Рисунок 5.43 – Зависимость выхода недожога от химического КПД газификации для разных углей

Газификация уртуйского угля оказывается наиболее эффективной, что связано с его большей теплотворной способностью. После него идет березовский уголь и, наконец, мугунский уголь: последние два состава, однако, мало отличаются, и в пределах принятых допущений характеристики их газификации могут считаться практически равными.

Всего для каждого сорта угля были получены характеристики 300 режимов с варьированием расходов топлива, воздуха и водяного пара. Результаты расчетов в виде таблиц могут быть использованы для оптимизации энергетических установок с внутрицикловой газификацией бурых углей. Числовые таблицы при этом могут быть использованы для оценки характеристик режимов с дискретной областью изменения переменных, однако оценки показывают, что интерполяция между узлами позволяет перейти к непрерывным переменным.

В перспективе можно дополнительно сократить объемы вычислений: сузить интервалы по удельным расходам воздуха; разредить сетку параметров в областях, где изменение КПД и выхода продуктов достаточно близко к линейному; наконец, использовать зависимость выхода недожога от температуры в качестве ограничения в термодинамической модели.

На Рисунке 5.44 приведено сравнение эксергетического и химического КПД паровоздушной газификации бурых углей. До достижения экстремума эти показатели практически совпадают: химический КПД очень близко характеризует эксергию генераторного газа. Однако с дальнейшим ростом удельного расхода окислителя химический КПД снижается с более резким уклоном.

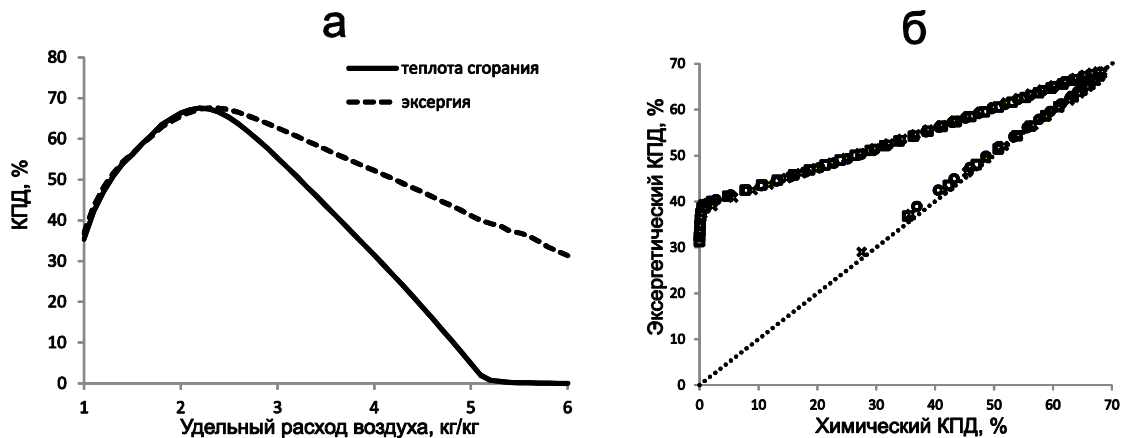


Рисунок 5.44 – Сравнение эксергетического и химического КПД газификации бурых углей: зависимость от удельного расхода воздуха для березовского угля (а); зависимость показателей для разных углей (б)

Эксергетический КПД остается на достаточно уровне 30–40% даже при полном сжигании угля, поскольку учитывает тепловую эксергию продуктов сгорания (Рисунок 5.44а).

Интересно, что зависимость оказывается практически одинаковой для разных углей (см. Рисунок 5.44б).

Выводы по главе 5

1) С помощью математической модели исследованы возможности повышения эффективности процесса газификации биомассы в потоке парокислородного дутья. Модель протестирована на опубликованных данных и показала хорошее согласие с экспериментом. Для поиска оптимальных условий газификации биомассы были проведены вариантыные расчеты, которые показали, что в зависимости от рабочего давления в реакторе реализуются различные режимы конверсии топлива: при низких давлениях эффективность процесса определяется температурным уровнем (соответственно, требуются большие избытки окислителя), с увеличением давления оптимальный расход кислорода уменьшается из-за увеличения времени пребывания частиц в зоне реакции (с 0,41 для 1 атм до 0,2 для 10 атм). Результаты моделирования показывают возможность достижения химического КПД процесса газификации порядка 85% при давлениях 5–10 бар. Применение условий шлакования сужает область оптимальных параметров, например, позволяет обосновать ограничение рабочего давления в реакторе на уровне 5 атм.

2) Результаты математического моделирования процесса совместной газификации угля и биомассы в поточном реакторе показывают, что при газификации смесей эффективность конверсии возрастает, в том числе, за счет улучшения стехиометрических условий. Биомасса является топливом с высокой реакционной способностью и высоким содержанием водорода, а уголь – компонентом с высокой теплотворной способностью и высоким содержанием углерода. При этом температурные ограничения, накладываемые условиями шлакоудаления, могут отсеять некоторые режимные области, среди которых – термодинамически оптимальные условия газификации (химический КПД порядка 90%). Повышение эффективности совместной газификации возможно, за счет управления составом минеральной части: смесевая зола должна быть более легкоплавкой.

3) С помощью одномерной математической модели исследован ступенчатый процесс газификации каменного угля с нагретым паровоздушным дутьем в широком диапазоне условий. Показано, что при высокой доле первичного топлива может происходить резкое падение химического КПД процесса газификации, однако при низкой доле первичного топлива возрастают теплотери с уносом твердой фазы, поэтому целесообразно поддерживать эту долю на уровне 30–50%. Подача вторичного пара мало влияет на эффективность процесса при небольших абсолютных расходах. При фиксированной выходной

температуре газа использование паровоздушного дутья становится эффективнее, чем использование только воздушного дутья, начиная с температуры дутьевого воздуха около 500°C.

4) Рассмотрен процесс газификации угольного топлива в высокотемпературном воздушном дутье. Вариантные расчеты позволяют определить влияние управляющих параметров (температура подогрева воздуха и его удельный расход) на характеристики процесса газификации (химический КПД, характерные температуры реакционной зоны, качество генераторного газа). При подогреве воздуха до 1073 К модель предсказывает возможность достижения химического КПД более 80%. Высокотемпературный нагрев, однако, действует только в связке с подачей водяного пара, который служит для улучшения стехиометрических условий конверсии.

5) Приведены результаты расчетного исследования характеристик режимов воздушной газификации бурых углей в реакторах поточного типа. Показаны ограничения на эффективность процесса, связанные с реакционной способностью и теплотой сгорания топлива. Максимальные значения химического КПД газификации для выбранных сортов достигают 66–68%, однако для достаточно глубокой конверсии топлива необходимо увеличивать удельный расход воздуха и допускать потери в эффективности. Результаты расчетов будут использованы для проведения оптимизационных исследований парогазовых установок с внутрицикловой газификацией бурого угля.

Глава 6 Газификация твердых топлив в смесях кислорода с продуктами сгорания

Один из упомянутых в главе 1 способов снижения собственных затрат на улавливание CO_2 это *oxyfuel*-конверсия топлив, т.е. сжигание или газификация в смесях кислорода с продуктами сгорания (CO_2 и H_2O). Особенностью такой конверсии является высокая концентрация реагентов в реакционной зоне: продукты сгорания (замещающие дутьевой азот в качестве разбавителей) являются газифицирующими агентами. Кроме того, изменение теплофизических свойств газовой смеси (теплопроводность, вязкость, коэффициенты диффузии) может приводить к существенным изменениям режимов течения и условия реагирования.

Состав атмосферы, в целом, мало влияет на структуру математических моделей, описывающих горение угольных частиц. Могут измениться лишь некоторые особенности химического реагирования (в первую очередь, в блоке химической кинетики). Скорость гетерогенных реакций по-прежнему определяется уравнениями диффузионной кинетики, но вклад отдельных реакций в общую конверсию существенно отличается от горения в воздухе, а структура приповерхностного диффузионного слоя существенно изменяется [748]. Поскольку CO_2 является широко используемым пламегасителем (из-за высокой теплоемкости и участию в реакциях рекомбинации), поэтому газофазное горение в условиях *oxyfuel*, как правило, замедляется [749]. Кроме того, коэффициент диффузии кислорода в смеси с CO_2 ниже, чем в смеси с азотом. В результате интенсивность тепловыделения при диффузионном летучих снижается на 20–25%. Одномерная модель воспламенения угольной частицы в смесях O_2/CO_2 с детальным рассмотрением химической кинетики в газовой и топливной фазах предложена в работе [750]: проведенные авторами расчеты позволили достаточно близко воспроизвести полученные в лабораторных условиях данные по зажиганию и выгоранию одиночных частиц.

В настоящей главе основное внимание уделено процессам газификации твердых топлив в условиях *oxyfuel* (вместо *oxyfuel*-сжигания). Кинетика гетерогенных реакций пиролиза и газификации в условиях *oxyfuel* исследовалась для разных экспериментальных постановок (вертикальные печи с падающими и подвешенными частицами, конверсия рассыпанных по поверхности частиц и т.д.). Наиболее часто наблюдаемый эффект замены N_2 на CO_2 – это замедление стадии зажигания [751] (связанное с указанным выше действием CO_2 на горючую смесь). Исследования в условиях ТГА показывают, что добавление CO_2 к окислителю понижает среднюю скорость гетерогенных реакций и сдвигает характерные температуры точки в область больших значений [317]. Для исследования структуры реакционной зоны

вблизи реагирующей поверхности топливных частиц и в топочных устройствах были разработаны соответствующие CFD-модели [752].

Благодаря изменению теплофизических свойств, добавки CO_2 можно использовать для регулировки тепловых режимов при сжигании и газификации топлив. Переход на дутье O_2/CO_2 (или примешивание CO_2 к дутью O_2/N_2) приводит к понижению температуры горения (например, в работе [753] снижение составляет 100 К для топки кипящего слоя), но в некоторых случаях приводит к повышению степени конверсии топливного углерода (как сообщается в работе [754], в экспериментах на пилотной установке для ступенчатой газификации в *oxyfuel*-режимах удалось достичь степени конверсии угля 90-95% при начальной концентрации кислорода на уровне воздушной). Расчеты для похожей установки, проведенные в работе [755], позволяют оценить границы тепловой устойчивости пылеугольного факела при повышении концентрации CO_2 (падение температуры приходится компенсировать повышением коэффициента избытка окислителя или концентрации кислорода, либо подогревом дутья до температуры зажигания угольных частиц [756]). Некоторые из рассмотренных в предыдущей главе процессов газификации будут исследованы в настоящей главе с заменой смесей O_2/N_2 на O_2/CO_2 (и смеси более общего состава $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$), что позволит сопоставить разные условия газификации и обоснованнее подойти к их выбору. Во всех случаях предполагаем, что CO_2 доступен благодаря системе улавливания углерода в составе энергетической установки, т.е. обнаруживается в избытке по сравнению с топливом. Цель этой главы в том, чтобы выяснить, в каких случаях использование CO_2 для конверсии топлива может быть эффективным.

6.1 Влияние состава топлива на равновесные характеристики процесса газификации в смесях O_2/CO_2

Первым этапом для оценки эффективности технологий *oxyfuel*-газификации является термодинамический анализ. В работе [757] подобным образом исследовалась эффективность газификации угля при избыточном содержании влаги (условия, типичные для переработки топливных суспензий). В настоящем параграфе проводится поиск границ эффективности для процессов газификации твердых топлив разного состава в смесях O_2/CO_2 (которые могут быть бы также получены при использовании углекислотных суспензий [53]).

Для определения параметров равновесного состояния в системе «газ-топливо» используется пакет программ Theodore [529]. Для расчетов используются приближения идеального газа и идеальных однокомпонентных фаз для конденсированных веществ. Тогда задача расчета химического состояния газовой фазы выглядит следующим образом (см. параграф 1.6):

Найти $\mathbf{n}^{eq} = \arg \max S(\mathbf{n})$ (6.1)
при условиях:

$$S(\mathbf{n}, T) = \sum_{j=1}^{N_g} n_j^g \left(s_j^g(T) + R \ln \frac{n_j^g}{\sigma^g} \right) + \sum_{k=1}^{N_c} n_j^c s_j^c(T), \quad (6.2)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{n} - \mathbf{n}^{in}) = 0, \quad (6.3)$$

$$\sum_j^{N_g+N_c} h_j(T) n_j = \sum_j^{N_g+N_c} h_j(T^{in}) n_j^{in}, \quad (6.4)$$

$$\mathbf{n} \geq 0. \quad (6.5)$$

Здесь S – термодинамическая энтропия системы, Дж K^{-1} ; \mathbf{n} – вектор состава системы, моль (\mathbf{n}^{in} – вектор начального состава, \mathbf{n}^{eq} – равновесный состав), индексы g и c относятся к газовой фазе и конденсированным фазам соответственно; s_j – удельная мольная энтропия j -го компонента, Дж моль $^{-1}$ K^{-1} ; h_j – удельная мольная энтальпия j -го компонента, Дж моль $^{-1}$; R – универсальная газовая постоянная; σ^g – общее количество молей газовой фазы, моль; \mathbf{A} – матрица материального баланса (матрица элементного состава компонентов). Значение удельной энтальпии для органической массы топлива можно найти, зная его теплотворную способность. Значение удельной энтропии твердого топлива найти сложнее, однако в первую очередь нас интересуют такие условия протекания процесса, при которых твердое топливо достаточно полно превращается в газообразные продукты. Если в равновесном состоянии присутствует твердый остаток, его свойства можно аппроксимировать свойствами чистого углерода (графита). При достаточно высоком значении удельной энтропии топлива его количество в равновесном состоянии будет сколько угодно близко к нулю, и решение становится нечувствительно к выбранному численному значению удельной энтропии. Поэтому произвол в выборе этого значения оправдан с точки зрения численных результатов (хотя область пиролиза оказывается, как обычно, наименее определенной, даже для термодинамической модели).

Горючие газы, определяющие теплотворную способность генераторного газа, это CO , H_2 и CH_4 (остальные компоненты, например, NH_3 , не учитываются из-за малого количества или их удаления перед сжиганием). Для всех случаев начальная температура реагентов равна 300 К, давление равно атмосферному. В расчетах используются четыре сорта топлива: высокоуглеродистый кокс («идеальное» топливо без летучих веществ), каменный и бурый уголь (соответственно, кузнецкий и березовский [747]), а также растительная биомасса (низкосортное топливо с большим выходом летучих). Элементный и технический состав топлив приведен в Таблице 6.1. Для каждого топлива проводились термодинамические расчеты с варьированием коэффициента избытка окислителя и концентрации кислорода в

дутье (от 21 до 90 % об.). В качестве газифицирующего агента используются смеси O_2/N_2 и O_2/CO_2 . Результаты расчетов представлены ниже на Рисунках 6.1–6.5.

Таблица 6.1 – Составы топлив для термодинамических расчетов

Характеристика топлива	Кокс	Каменный уголь	Бурый уголь	Биомасса
W^r , %	5	9	12	10
A^d , %	10	20	9	1
V^{daf} , %	9	30	48	85
C^{daf} , %	92	81	69,4	49,5
H^{daf} , %	2,5	3,5	4,9	6,3
O^{daf} , %	4,99	13,2	24,3	44,15
N^{daf} , %	0,01	2,0	0,9	0,05
S^{daf} , %	0,5	0,3	0,5	0

При высоких значениях концентрации кислорода и при значениях коэффициента избытка окислителя выше 0,5 равновесная температура газификации оказывается выше 3000 К (Рисунки 6.1–6.4, *a* и *z*). Эта область параметров кажется недостижимой из-за требований к материалам. Кроме того, при таких температурах происходит диссоциация продуктов сгорания (поэтому химический КПД не падает до нуля при приближении к границе $\alpha = 1$). Отметим, что при высоких температурах могут потребоваться уточненные термодинамические свойства индивидуальных веществ (в настоящей работе выше 3000 К проводилась интерполяция данных [758]).

При газификации кокса в атмосфере O_2/N_2 при значениях α менее 0,5 наблюдается довольно слабая зависимость равновесных характеристик процесса газификации от концентрации O_2 . Как видно из Рисунка 6.1б, изолинии химического КПД располагаются практически параллельно оси ординат, в том числе и изолинии максимального химического КПД, который составляет около 72% для всех концентраций O_2 . При переходе к смесям O_2/CO_2 (Рисунок 6.1д) максимальное значение химического КПД увеличивается до 89%, при этом область максимума ограничена как по переменной α , так и по концентрации O_2 . Повышение КПД становится возможным за счет регенерации теплоты сгорания топлива в эндотермических реакциях (в первую очередь, в реакции газификации углерода топлива присутствующим в избытке CO_2). Благодаря этому также смещается граница полной конверсии топлива: вблизи максимума химического КПД полная газификация протекает при меньших значениях α (Рисунок 6.1e).

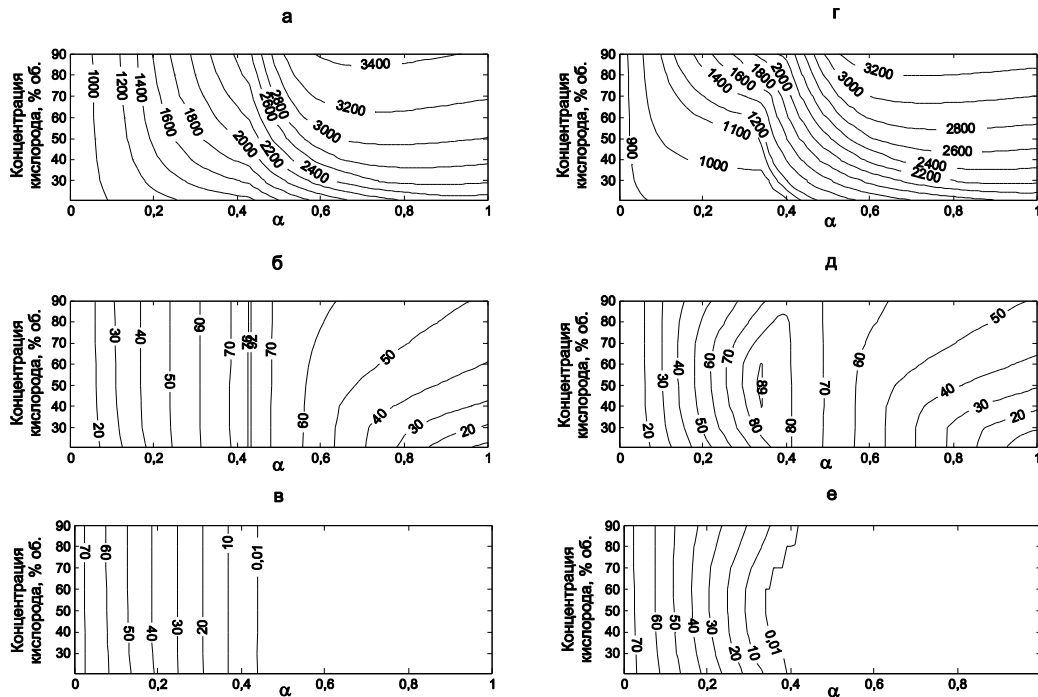


Рисунок 6.1 – Расчетные характеристики процесса газификации кокса в смесях O_2/N_2 (а-в) и O_2/CO_2 (г-е): адиабатическая температура, К (а, г); химический КПД, % (б, д); выход углерода, моль/кг (в, е)

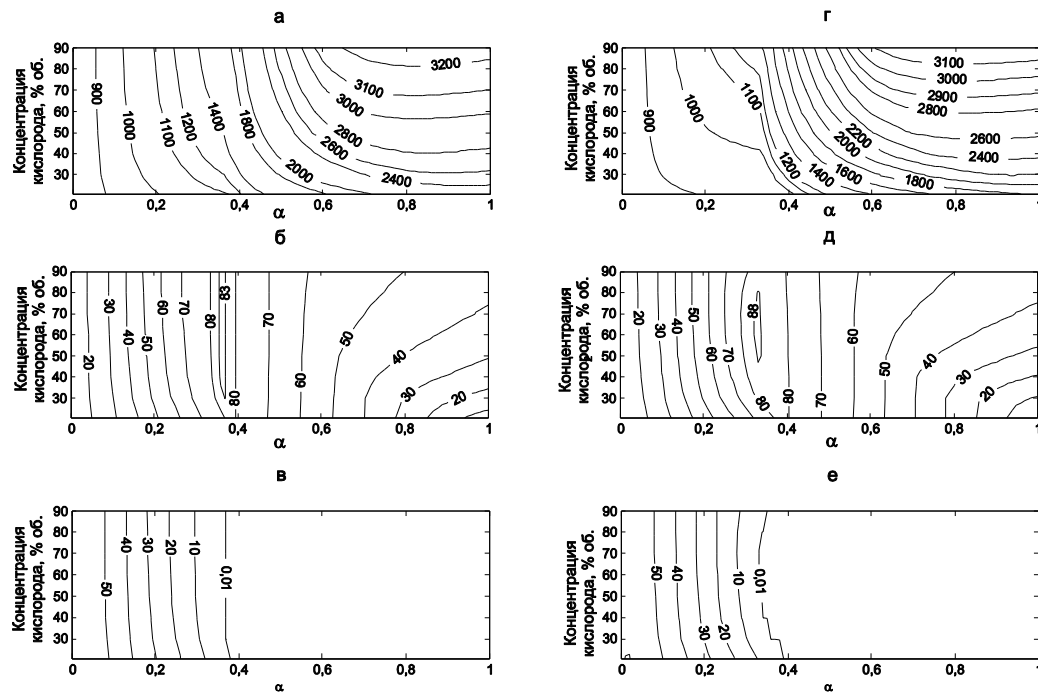


Рисунок 6.2 – Расчетные характеристики процесса газификации каменного угля в смесях O_2/N_2 (а-в) и O_2/CO_2 (г-е): адиабатическая температура, К (а, г); химический КПД, % (б, д); выход углерода, моль/кг (в, е)

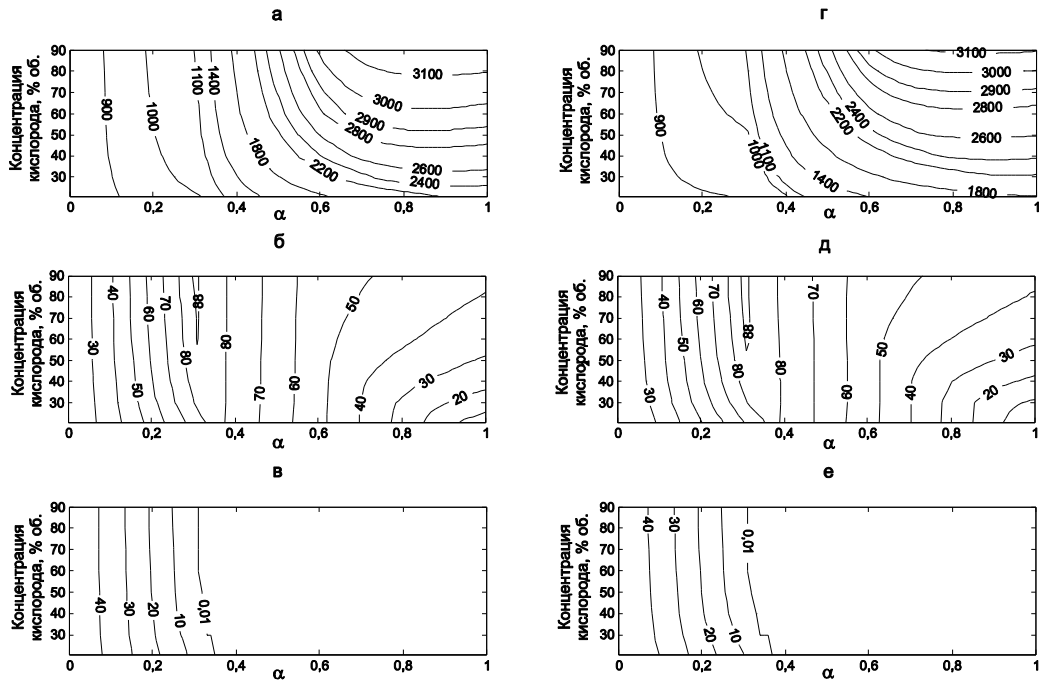


Рисунок 6.3 – Расчетные характеристики процесса газификации бурого угля в смесях O_2/N_2 (а–в) и O_2/CO_2 (г–е): адиабатическая температура, К (а, г); химический КПД, % (б, д); выход углерода, моль/кг (в, е)

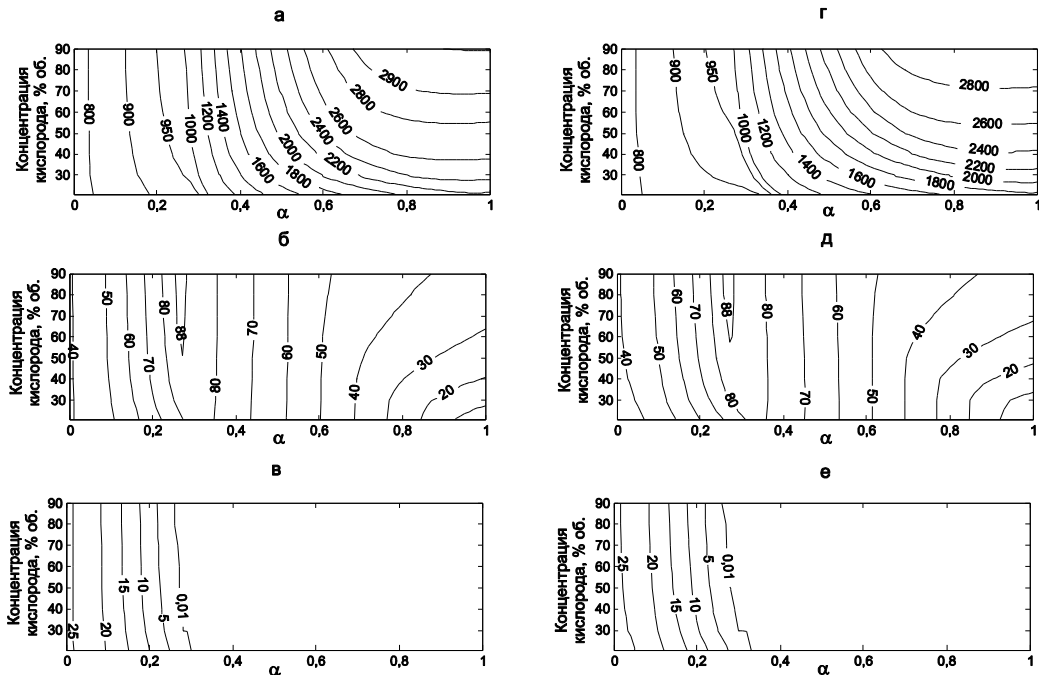


Рисунок 6.4 – Расчетные характеристики процесса газификации биомассы в смесях O_2/N_2 (а–в) и O_2/CO_2 (г–е): адиабатическая температура, К (а, г); химический КПД, % (б, д); выход углерода, моль/кг (в, е)

Равновесная температура газификации снижается как за счет повышения удельной теплоемкости газовой смеси (молярная теплоемкость CO_2 выше, чем у N_2), так и за счет

концентрационного смещения равновесия в сторону продуктов эндотермической реакции углекислотной газификации. С увеличением концентрации O_2 различия между характеристиками газификации в смесях O_2/N_2 и O_2/CO_2 закономерно уменьшаются (верхние области на диаграммах оказываются близкими).

Каменный уголь содержит меньше углерода (по сравнению с коксом), однако максимальный химический КПД даже при газификации в смеси O_2/N_2 оказывается около 83% (Рисунок 6.2б). Это связано со стехиометрическими условиями: водород и кислород, содержащиеся в топливе, участвуют в конверсии углерода, что способствует уменьшению оптимального α и улучшению качества газа. Теплотворная способность каменного угля по той же причине немного снижается, поэтому температура продуктов газификации оказывается ниже (Рисунок 6.2а). Максимальное значение химического КПД при газификации в смесях O_2/CO_2 достигает 88%, и в области этого максимума, как и для кокса, наблюдается сдвиг границы полной конверсии топлива (Рисунок 6.2е).

Дальнейшее снижение содержания углерода в органической массе при переходе к бурому углю приводит к тому, что максимальные значения химического КПД для обоих разбавителей оказываются близкими – около 88% (Рисунок 6.3б,д). Поведение изолиний химического КПД и полноты конверсии также мало изменяется, зато существенно изменяется температура продуктов газификации, особенно в области $\alpha = 0,4-0,6$ (Рисунок 6.3а,з). Оптимальное значение α для бурого угля ниже, чем для каменного угля, однако из-за меньшей теплотворной способности в этой области параметров равновесная температура реакции оказывается слишком низкой, чтобы добавление CO_2 позволяло полезно использовать выделяющуюся теплоту. При повышении α достаточно полное окисление топлива происходит в обоих атмосферах, а добавление CO_2 приводит только к разбавлению продуктов газификации и снижению их температуру.

Похожие закономерности наблюдаются при газификации биомассы (Рисунок 6.4). Оптимальные условия газификации биомассы, как топлива с наименьшей теплотворной способностью, соответствуют наименьшей температуре среди всех рассмотренных топлив. Поэтому переход от смесей O_2/N_2 к O_2/CO_2 во всех случаях приводит к снижению равновесной температуры и ухудшению характеристик газификации.

Наиболее ярко влияние состава топлива на эффективность его газификации в среде O_2/CO_2 можно увидеть, если рассмотреть зависимость максимального химического КПД от концентрации O_2 (Рисунок 6.5). Стехиометрические условия газификации лучше для топлив с высоким выходом летучих, но теплотворная способность для них ниже. Поэтому в рассмотренном ряду топлив различия между максимальным химическим КПД в смесях O_2/N_2 и O_2/CO_2 растут с увеличением содержания углерода в органической массе (хотя они не

исчезают даже для биомассы). Летучие и продукты их окисления выступают в роли дополнительного газифицирующего агента, поэтому добавление CO_2 становится излишним (как и добавление водяного пара при совместной газификации угля и биомассы в параграфе 5.2). Таким образом, результаты термодинамического анализа показывают, что газификация в условиях *oxfuel* оказывается оправданной только для топлив с высоким содержанием углерода, таких как каменные угли.

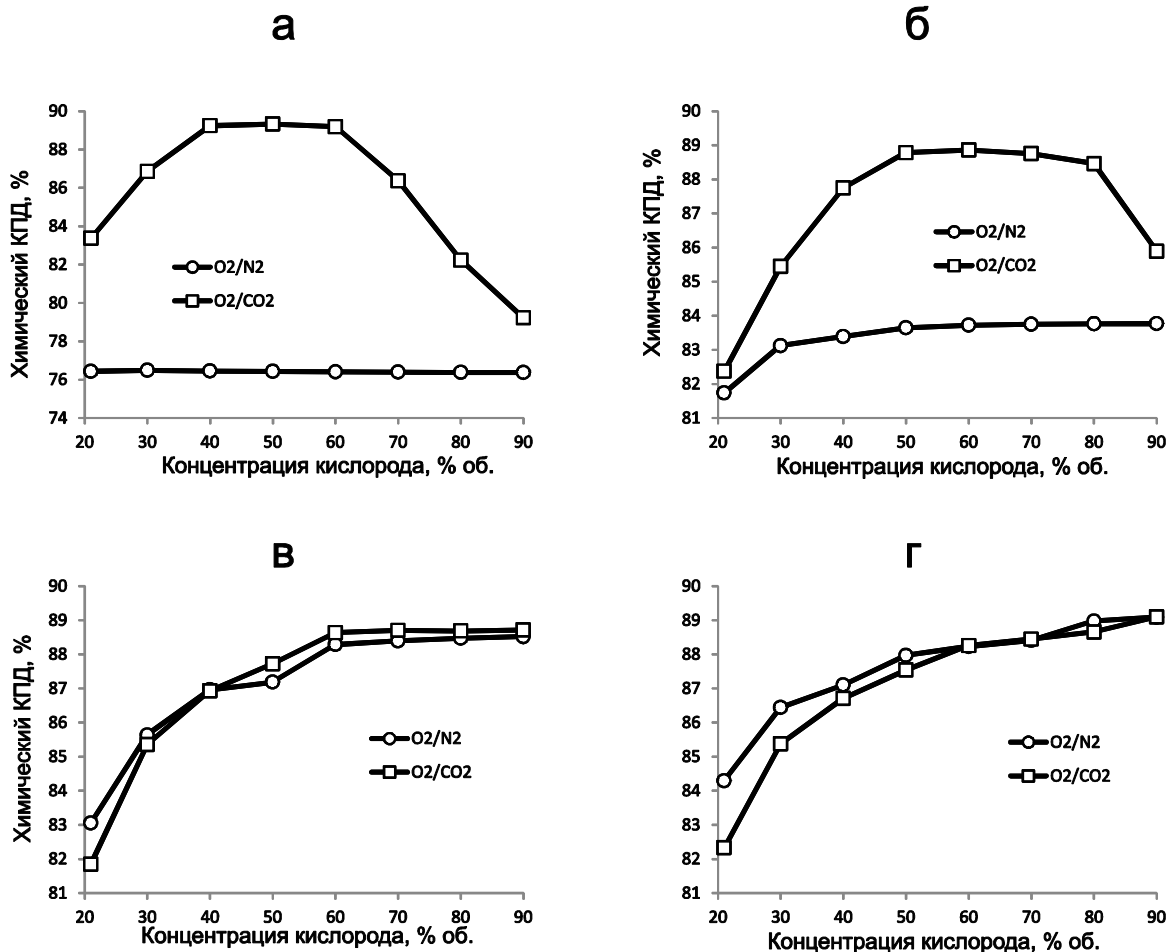


Рисунок 6.5 – Сравнение максимального химического КПД газификации разных топлив в смесях O_2/N_2 и O_2/CO_2 : кокс (а), каменный уголь (б), бурый уголь (в), биомасса (г)

6.2 Газификация угля в смесях O_2/CO_2 с концентрацией кислорода в дутье 20–30%

В этом и последующих параграфах для исследования процессов газификации топлив в смесях O_2/CO_2 будет применяться кинетико-термодинамическая модель из параграфа 2.4. Как показали термодинамические расчеты в предыдущем параграфе, для эффективной утилизации CO_2 необходима достаточно высокая температура. В предыдущей главе для похожих целей были предложены процессы с подогревом дутья. Рассмотрим одноступенчатый процесс газификации и исследуем пределы эффективности подогрева для смесей O_2/CO_2 .

Снова считаем, что газогенератор представляет собой цилиндрический реактор с длиной реакционной зоны 15 м и диаметром 3 м. Рабочее давление составляет 30 атм, расход топлива равен 100 т/ч. Угольная пыль (состав топлива из параграфа 5.4) газифицируется в токе дутья с разной начальной температурой. Результаты расчетов для одного из вариантов (начальная температура дутья Топливом является угольная пыль (характеристики топлива те же, что и в параграфе 4.5)). В качестве дутья применяются смеси O_2/N_2 и O_2/CO_2 с разной температурой. Пример расчетов на основе описанной выше модели представлен на Рисунке 6.6 для условий: начальная температура дутья 573 К, коэффициент избытка окислителя 0,4, концентрация кислорода 20% об.

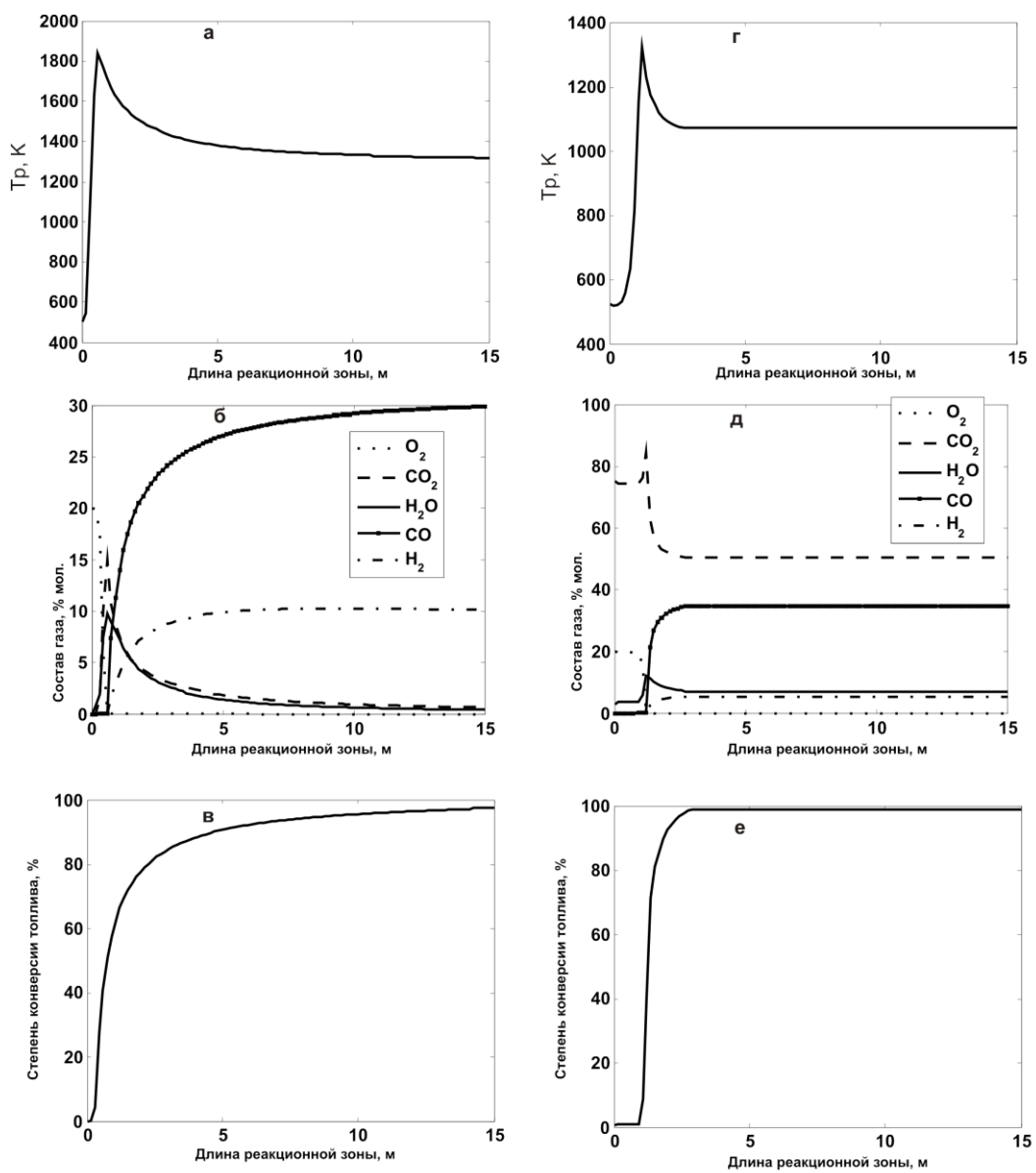


Рисунок 6.6 – Расчетные профили температуры, состава газа и степени конверсии топлива при газификации в разных средах (а-в: O_2/N_2 ; г-е: O_2/CO_2)

Длина кислородной зоны (т.е. расстояние, на котором частицы топлива после попадания в реакционную зону прогреваются и зажигаются) составляет около 0,6 м для воздушного дутья и 1,2 м для смеси O_2/CO_2 , т.е. различия между разными разбавителями оказываются существенными. Разбавление CO_2 приводит к замедлению зажигания частиц [758], однако после зажигания активная зона реакции для смеси O_2/CO_2 намного меньше, чем для воздуха (в последнем случае реакции газификации не успевают завершиться за время пребывания топлива). При одинаковых стехиометрических и термодинамических параметрах дутья на входе, газификация в смеси O_2/CO_2 протекает при меньших температурах, что связано с упомянутыми изменениями теплофизических и реакционных свойств газовой смеси при ее разбавлении CO_2 (повышение теплоемкости, уменьшение скорости диффузии, эндотермические реакции) [84].

В Таблице 6.2 представлены для сравнения характеристики газификации в обоих атмосферах (концентрация O_2 20% об.). Можно видеть, что разбавление CO_2 приводит к увеличению содержания CO и уменьшению выхода H_2 . При переходе от дутья O_2/N_2 к O_2/CO_2 теплотворная способность генераторного газа на единицу объема увеличивается (а на единицу массы, наоборот, уменьшается). Степень конверсии топлива в избытке CO_2 увеличивается даже при снижении температуры, т.е. концентрационное увеличение скорости газификации оказывается более значимым, в результате возрастает и химический КПД.

Таблица 6.2 – Сравнение характеристик процесса газификации угля в разных средах (концентрация O_2 20% об., $\alpha = 0,4$, $T_0 = 300^\circ C$)

Характеристики процесса	O_2/N_2	O_2/CO_2
CO , %	29,88	34,69
H_2 , %	10,12	5,37
CH_4 , %	0,36	0,44
N_2 , %	57,75	1,04
CO_2 , %	0,68	50,43
H_2O , %	0,43	7,21
Q_g , МДж/нм ³	5,02	5,52
Q_g , МДж/кг	4,47	3,67
X_C , %	97,5	98,0
η_{chem} , %	75,20	77,07
T_{max} , К	1837	1322
T_{out} , К	1320	1071

Снижение температуры процесса, особенно на стадии термоподготовки топлива, может приводить к ухудшению стабильности факела. В настоящей работе стадия зажигания моделируется достаточно грубо (полученная оценка по условиям зажигания скорее

соответствует нижнему пределу), поэтому повышение эффективности конверсии топлива необходимо компенсировать повышением температуры газификации. Одним из способов этого повышения может быть подогрев дутья. Выше, в параграфе 5.4, было показано, что полезного использования теплоты подогрева при воздушной газификации необходимы добавки водяного пара. При газификации с рециркуляцией CO_2 добавление водяного пара становится излишним (вопросы замещения одного другим будут частично рассмотрены в следующем параграфе).

Предложенная математическая модель (параграф 2.4) позволяет искать оптимальные условия проведения процесса газификации путем прямого варьирования параметров. В предыдущем параграфе для разных топлив были получены оптимальные равновесные значения коэффициента избытка окислителя. В общем случае, оптимальное значение коэффициента избытка окислителя зависит не только от термодинамических и стехиометрических параметров, но и от условий протекания химических реакций (размеров реакционной зоны, реакционной способности топлива). На Рисунке 6.7 показаны зависимости химического КПД газификации угля от состава и удельного расхода дутья при концентрации кислорода 20% об. для начальной температуры дутья 573 и 1173 К.

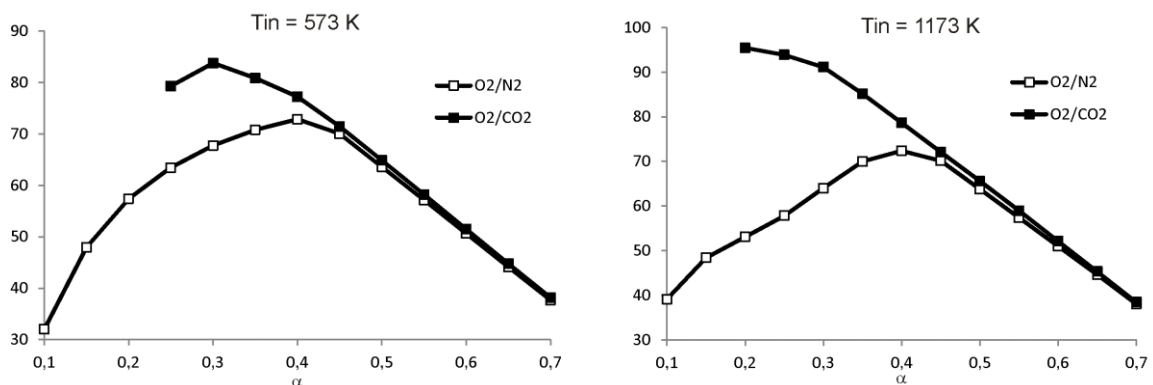


Рисунок 6.7 – Зависимость эффективности процесса газификации (η_{chem}) от удельного расхода окислителя α (начальная температура дутья 573 К и 1173 К)

Для $\alpha = 0,4$ и температуры 573 К отображены значения химического КПД, которые уже были представлены в Таблице 6.2. Однако из Рисунка 6.7а видно, что оптимальное значение коэффициента избытка окислителя для смеси O_2/CO_2 равно 0,3, при этом химический КПД составляет 83,7% (против 77% при 0,4). Такое увеличение химического КПД и уменьшение α взаимосвязаны: уменьшение потребности в кислороде возмещается газификацией топлива избыточным CO_2 . Условная (нижняя) граница тепловой устойчивости при этом соответствует коэффициенту избытка окислителя 0,25 (в то время как окислительный пиролиз в воздушной

среде протекает даже при $\alpha = 0,1$). При значениях коэффициента избытка окислителя выше 0,45 зависимости химического КПД сливаются: избыток CO_2 способствует достижению полной конверсии топлива, но после его достижения содержание горючих газов снижается одинаковым образом для разных разбавителей. При увеличении температуры воздуха до 1173 К, в согласии с расчетами в параграфе 5.4, химический КПД газификации практически не меняется. Зато при подогреве до той же температуры смеси O_2/CO_2 химический КПД возрастает до 95,4%. Интересно, что максимум эффективности оказывается очень близок к границе тепловой устойчивости процесса конверсии: в этой области небольшие вариации параметров реагирующей среды могут привести к срыву горения.

Другим способом улучшить зажигание может быть повышение концентрации O_2 . Поскольку высокотемпературный нагрев технического кислорода невозможен, рассмотрим его разбавление горячим воздухом или диоксидом углерода. Оптимальные условия процесса газификации определялись из вариантных расчетов. Варьируемыми параметрами являются коэффициент избытка окислителя α (меняется от 0,1 до 0,7 с шагом 0,05), объемная концентрация O_2 в дутье (20, 25 и 30%) и начальная температура дутья (меняется от 373 до 1373 К с шагом 100 К). Расчетные зависимости химического КПД от этих параметров представлены на Рисунке 6.8.

Для смесей O_2/N_2 из-за стехиометрических ограничений оптимальное значение коэффициента избытка окислителя практически не меняется с температурой дутья. Это значение составляет около 0,4 и примерно соответствует условиям полного превращения топливного углерода в CO [604]. С ростом температуры химический КПД немного уменьшается из-за уменьшения плотности газа, которое приводит к уменьшению времени пребывания частиц в реакционной зоне. При переходе к O_2/CO_2 повышение температуры позволяет, во-первых, расширить область устойчивых режимов, и, во-вторых, достичь увеличения химического КПД до 20 процентных пунктов за 1000 К. При значениях коэффициента избытка окислителя выше 0,4 влияние состава и температуры нивелируется из-за окисления горючих компонентов.

При газификации в смесях O_2/CO_2 температура продуктов газификации снижается на 200–300 К по сравнению со смесями O_2/N_2 (Рисунок 6.9). Отметим, что снижение температур может способствовать повышению эффективности стадии охлаждения и очистки генераторного газа.

Высокотемпературный нагрев дутья для узла газификации должен учитываться при оценке его эффективности. Поэтому для сравнения между режимами помимо химического КПД применяется модифицированный критерий, который учитывает затраченную на нагрева

теплоту. Теплота Q_h , которая требуется для нагрева дутья, приблизительно может быть оценена по разности значений его энтальпии при комнатной и конечной температуре:

$$Q_h = \alpha \frac{m_{O_2}}{y_{O_2}} G_f [h(T_{in}) - h(T_{env})]. \quad (6.6)$$

Здесь m_{O_2} – масса кислорода, необходимая для стехиометрического полного сгорания 1 кг топлива; y_{O_2} – массовая доля кислорода в составе дутья; G_f – массовый расход топлива; $h(T)$ – удельная энтальпия дутья, Дж/кг. Расчеты показывают, что для нагрева 1 кг воздуха до 1373 К нужно затратить около 1,2 МДж теплоты. Естественно, что при таких температурах доля физической теплоты в энергетическом балансе будет значительной (например, для оптимальных режимов на Рисунке 6.8 расчетная величина Q_h составляет до 15–20% от теплотворной способности топлива).

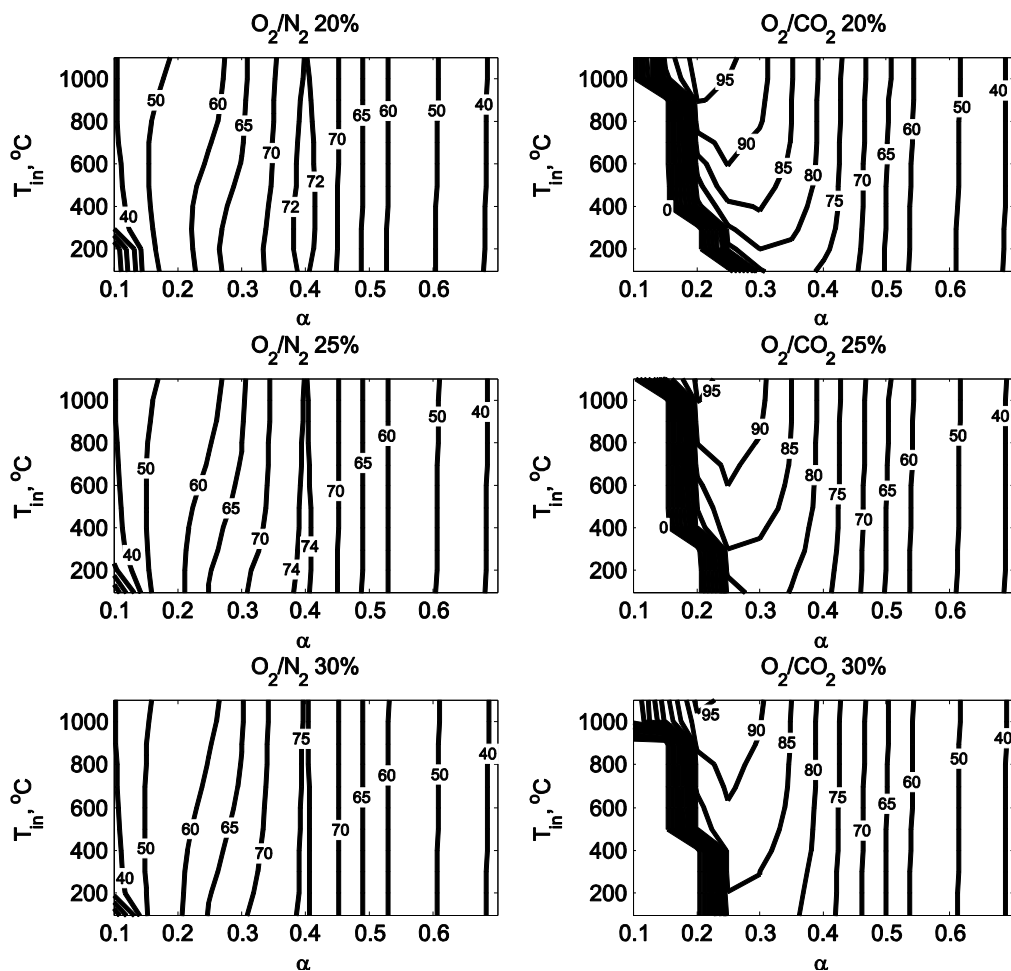


Рисунок 6.8 – Зависимость химического КПД (%) при газификации в средах O_2/N_2 и O_2/CO_2 от начальной температуры, состава и удельного расхода дутья

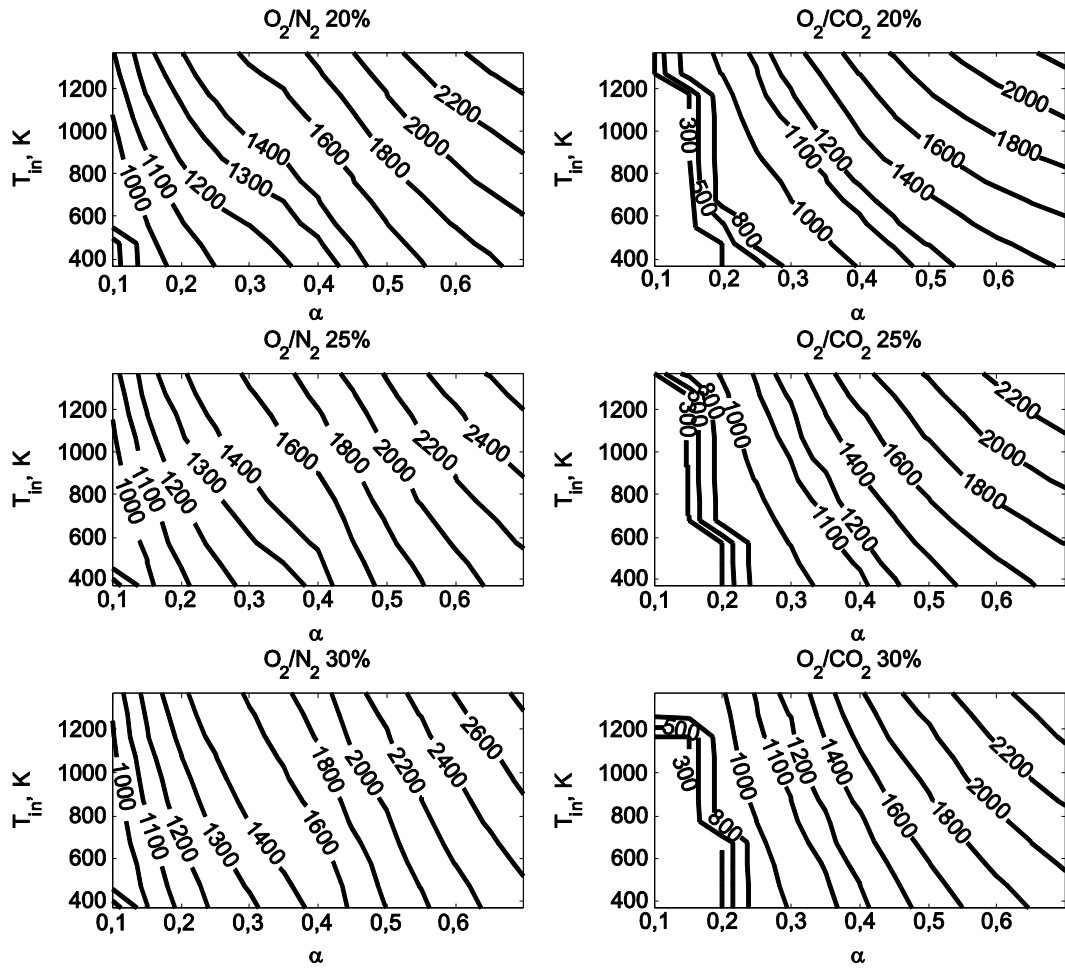


Рисунок 6.9 – Зависимость температуры генераторного газа (К) при газификации в средах O_2/N_2 и O_2/CO_2 от начальной температуры, состава и удельного расхода дутья

Модифицированный химический КПД, учитывающий теплоту нагрева, определяется следующим образом:

$$\eta_{chem}^t = \frac{Q_g G_g}{Q_f G_f + Q_h} 100\%. \quad (6.7)$$

Значения критериев (1.1) и (6.7) будут нелинейно связаны между собой, поскольку теплота, затраченная на нагрев дутья, зависит не только от температуры, но и от коэффициента избытка окислителя (т.е. удельного расхода дутья). Проследим различия критериев на нескольких режимах.

Как и ранее, будем сравнивать не все значения химического КПД газификации, а только максимальные. Для каждой начальной температуры дутья T_{in} выберем оптимальное значение коэффициента избытка окислителя и максимальный химический КПД. Расчеты показывают, что положение экстремума критерия (6.7) по параметру α почти не отличается от положения экстремума критерия (1.1) (по крайней мере, с выбранным шагом сетки параметров). Однако зависимость положения от температуры может изменяться. Сопоставление значений

химического КПД (обычного η_{chem} и модифицированного с учетом нагрева дутья η_{chem}^t) приведено на Рисунке 6.10. Химический КПД слабо зависит от температуры для смесей O_2/N_2 : существует предельное значение эффективности, ограниченное стехиометрией, выше которого попасть невозможно без добавок дополнительного реагента. Если же учесть теплоту нагрева дутья Q_h (Рисунок 6.10б), эффективность падает с ростом температуры дутья. При увеличении концентрации кислорода наблюдается небольшой прирост эффективности.

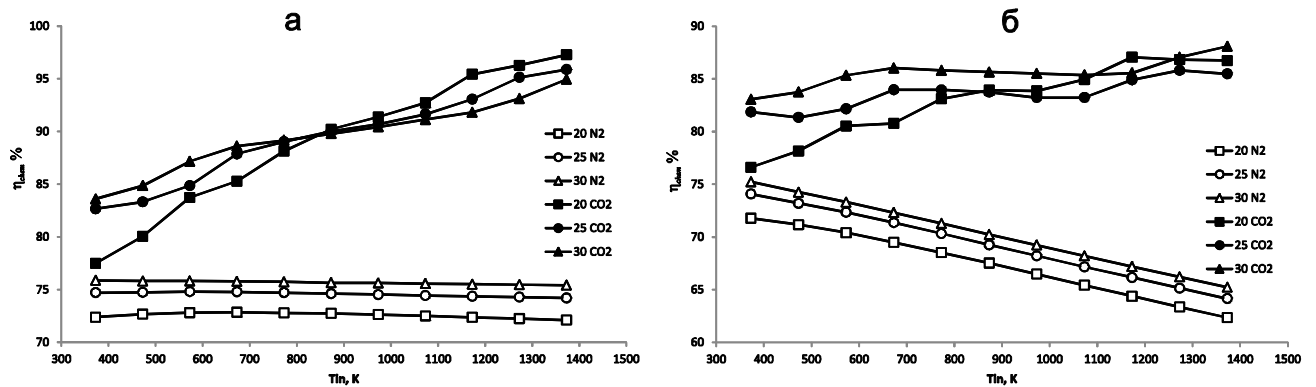


Рисунок 6.10 – Зависимость максимальных значений химического КПД (η_{chem} (а) и η_{chem}^t (б)) от температуры и состава дутья

Для смесей O_2/CO_2 зависимости качественно отличаются от рассмотренных. Увеличение температуры дутья приводит к увеличению обоих энергетических критериев эффективности (η_{chem}^t и η_{chem}). Интересно, что влияние концентрации кислорода может быть разнонаправленным. При температурах нагрева дутья ниже 900 К химический КПД растет с концентрацией O_2 (по-видимому, за счет небольшого увеличения температуры реагирования). Однако при температурах выше 900 К химический КПД уменьшается с ростом концентрации O_2 . Причина состоит в изменении соотношения между химической энергией топлива и физической энергией дутья (Q_h): до 900 К эндотермические реакции протекают преимущественно за счет теплоты, выделяющейся при конверсии топлива, а выше 900 К – преимущественно за счет теплоты нагрева (соответственно, чем ниже концентрация O_2 , тем больше удельный массовый расход дутья, а значит, больше физической энергии поступает в реакционную зону газогенератора). Даже с учетом теплоты нагрева дутья Q_h сохраняется рост эффективности газификации с температурой (6.10б), хотя средний наклон кривых все же несколько уменьшается.

Необходимо отметить, что проведенный анализ не касается многих технологических сторон проведения процесса газификации. Например, нагрев смесей O_2/CO_2 до высоких температур при высоком давлении требует специальных теплообменников и дорогих материалов. Эти вопросы здесь не рассматриваются, хотя вполне возможно, что ограничения

на температуру нагрева существенно сократят диапазон условий по сравнению с рассмотренным. Главной целью настоящей работы, однако, является оценка предельной технической эффективности технологии: проведенные расчеты показывают, что добавление CO_2 позволяет достаточно эффективно регенерировать теплоту, выделяющуюся при горении и газификации угля. Углекислотная конверсия топлив может быть одним из путей использования уловленного CO_2 , если возможно проведение высокотемпературных процессов нагрева дутья и газификации топлива.

Интересно сравнить между собой разные критерии эффективности процесса газификации, включая эксергетический (1.2). На Рисунке 6.11 приведено сопоставление химического КПД η_{chem} , модифицированного химического КПД η'_{chem} и эксергетического КПД η_{ex} . В области оптимальных параметров поведение всех трех критериев качественно одинаково: максимум наблюдается с ростом температуры в узком диапазоне стехиометрических соотношений, однако предельный уровень эффективности снижается от 95% для химического КПД до 88% для модифицированного химического КПД и 84% для эксергетического КПД.

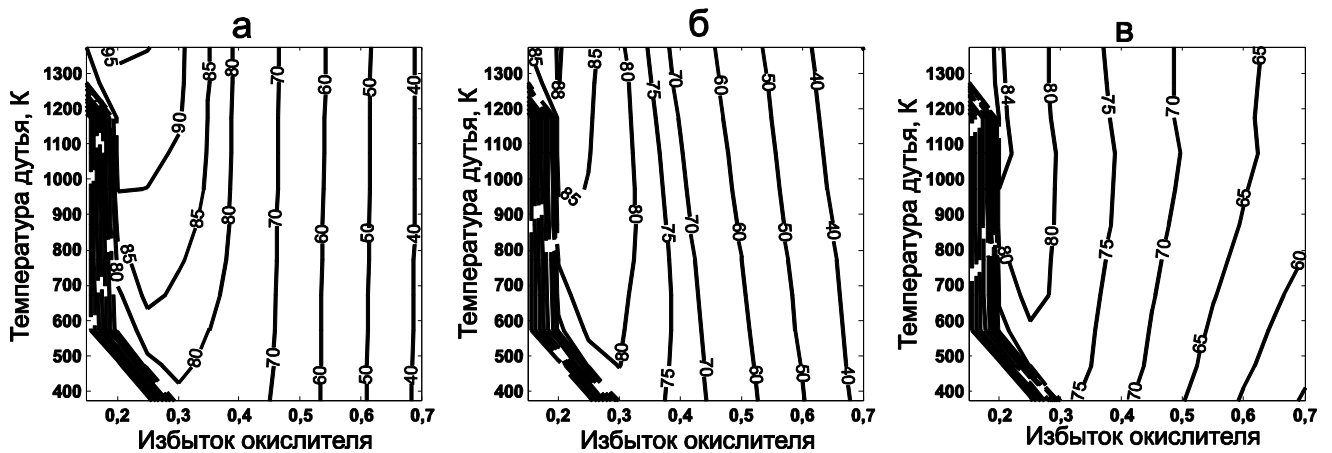


Рисунок 6.11 – Сравнение показателей эффективности газификации угля в O_2/CO_2 (%): химический КПД (а), химический КПД с учетом внешней теплоты (б) и эксергетический КПД (в)

С увеличением коэффициента избытка окислителя химический КПД перестает зависеть от температуры и определяется только стехиометрическими условиями; при учете нагрева воздуха химический КПД закономерно уменьшается с температурой; эксергетический КПД, напротив, растет с температурой из-за роста тепловой составляющей эксергии продуктов газификации.

6.3 Газификация угля в смесях $O_2/CO_2/H_2O$ с концентрацией кислорода в дутье 80%

Как показано в параграфе 6.1, при высоких концентрациях O_2 эффект добавления CO_2 оказывается небольшим, однако даже небольшое повышение химического КПД может, в некоторых случаях, оказаться решающим. В настоящем параграфе будет рассмотрен процесс газификации угля в обогащенном кислородом дутье. Обычно в качестве добавки к кислороду используется водяной пар: здесь добавление водяного пара сравнивается с другими вариантами, в том числе, смесями CO_2 и CO_2/H_2O . Снова проводится поиск оптимальных условий проведения процесса газификации путем варьирования независимых параметров: коэффициента избытка окислителя и доли примесей (N_2 , CO_2 и H_2O). Геометрические размеры реакционной зоны соответствуют работе [651]: длина равна 6 м, средний диаметр – 1,5 м (с учетом зоны рециркуляции). Рабочее давление в реакторе 30 атм, расход топлива равен 70 т/ч, концентрация кислорода для всех вариантов равна 80% об. (с учетом пылетранспорта), начальная температура реагентов 300 К. Технический и элементный состав топлива (каменный уголь): $W^* = 9,2\%$; $A^d = 12,67\%$; $V^{daf} = 30,9\%$; $C^{daf} = 82,48\%$; $H^{daf} = 5,06\%$; $N^{daf} = 1,91\%$; $S^{daf} = 1,09\%$, средний размер частиц 100 мкм. Коэффициент избытка окислителя варьируется от 0,25 до 0,5 (с шагом 0,01). В расчетах используются разные варианты состава газифицирующего агента. Поскольку содержание кислорода задано и одинаково, эти варианты можно характеризовать составом остаточной части: (1) 20% N_2 ; (2) 20% H_2O ; (3) 20% CO_2 ; (4) 10% N_2 , 10% H_2O ; (5) 10% N_2 , 10% CO_2 ; (6) 10% CO_2 , 10% H_2O ; (7) 6,6% N_2 , 6,6% H_2O , 6,6% CO_2 .

Уже многократно наблюдаемая в этой работе зависимость химического КПД от коэффициента избытка окислителя снова видна на Рисунке 6.12а: для всех составов дутья можно найти единственный экстремум эффективности газификации, соответствующий условиям полной конверсии углерода топлива. Однако положение и высота экстремума на этих зависимостях определяется составом дутья.

Например, при газификации угля в смеси с 20% H_2O положение максимума сдвигается в сторону больших значений коэффициента избытка окислителя по сравнению с дутьем 20% N_2 . Дутье 20% CO_2 , напротив, позволяет снизить коэффициент избытка окислителя по сравнению с дутьем 20% N_2 (а значит, сократить удельные затраты технического кислорода). Интересно, для дутья 10% CO_2 /10% H_2O положение максимума почти не меняется по сравнению с дутьем 20% N_2 , т.е. эффекты обоих разбавителей компенсируют друг друга. Сравнение максимальных значений химического КПД в разных средах проведено на Рисунке 6.12б. Можно видеть, что добавление продуктов сгорания и при кислородной газификации позволяет повысить химический КПД: наилучшими вариантами оказываются составы 20%

CO_2 , 20% H_2O и 10% CO_2 /10% H_2O (достижимый химический КПД 76%). Если дутье содержит неудаляемый азот, то дутье 10% CO_2 /10% N_2 дает лучшие характеристики газификации, чем 10% H_2O /10% N_2 ; интересно, что смесь CO_2 / H_2O / N_2 позволяет достичь больших значений химического КПД по сравнению с ними. Другие характеристики продуктов газификации, температура и степень конверсии топлива, приведены на Рисунке 6.13.

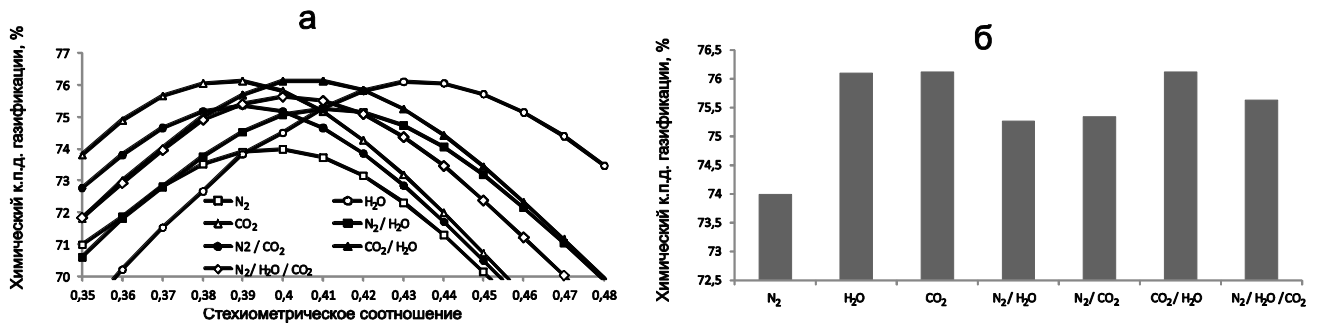


Рисунок 6.12 – Химический КПД газификации угля: зависимость от стехиометрического соотношения α (а) и зависимость максимального химического КПД от состава газифицирующего агента (б)

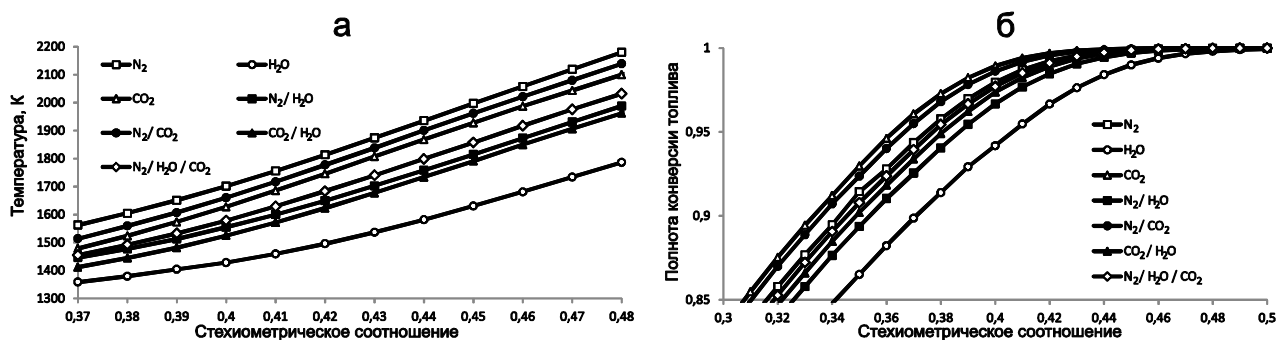


Рисунок 6.13 – Зависимость температуры генераторного газа (а) и полноты конверсии топлива (б) от стехиометрического соотношения α

И температура продуктов, и степень конверсии растут с увеличением коэффициента избытка окислителя. Однако порядок, в котором располагаются эти зависимости, отличается. Расчеты показывают, что наиболее эффективной добавкой для снижения температуры является не CO_2 , а водяной пар. Зависимость температуры продуктов газификации от состава дутья можно представить в виде ряда: $\text{H}_2\text{O} < \text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} < \text{N}_2/\text{H}_2\text{O} < \text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 < \text{CO}_2 < \text{N}_2/\text{CO}_2 < \text{N}_2$ (Рисунок 6.13а). Степень конверсии топлива возрастает для разных составов дутья в другом порядке: $\text{H}_2\text{O} < \text{N}_2/\text{H}_2\text{O} < \text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} < \text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 < \text{N}_2 < \text{N}_2/\text{CO}_2 < \text{CO}_2$ (Рисунок 6.13б). В начале обоих рядов стоит H_2O , т.е. наибольшее снижение температуры ожидаемо ведет к ухудшению

конверсии топлива. Однако добавление CO_2 , даже за счет повышения удельной теплоемкости смеси, улучшает степень конверсии топлива. Можно предположить, что более высокая реакционная способность водяного пара (по сравнению с CO_2 [26]) приводит к снижению температуры за счет эндотермических реакций, а не за счет разбавления.

Влияние состава дутья и коэффициента избытка окислителя на состав газа представлено на Рисунке 6.14.

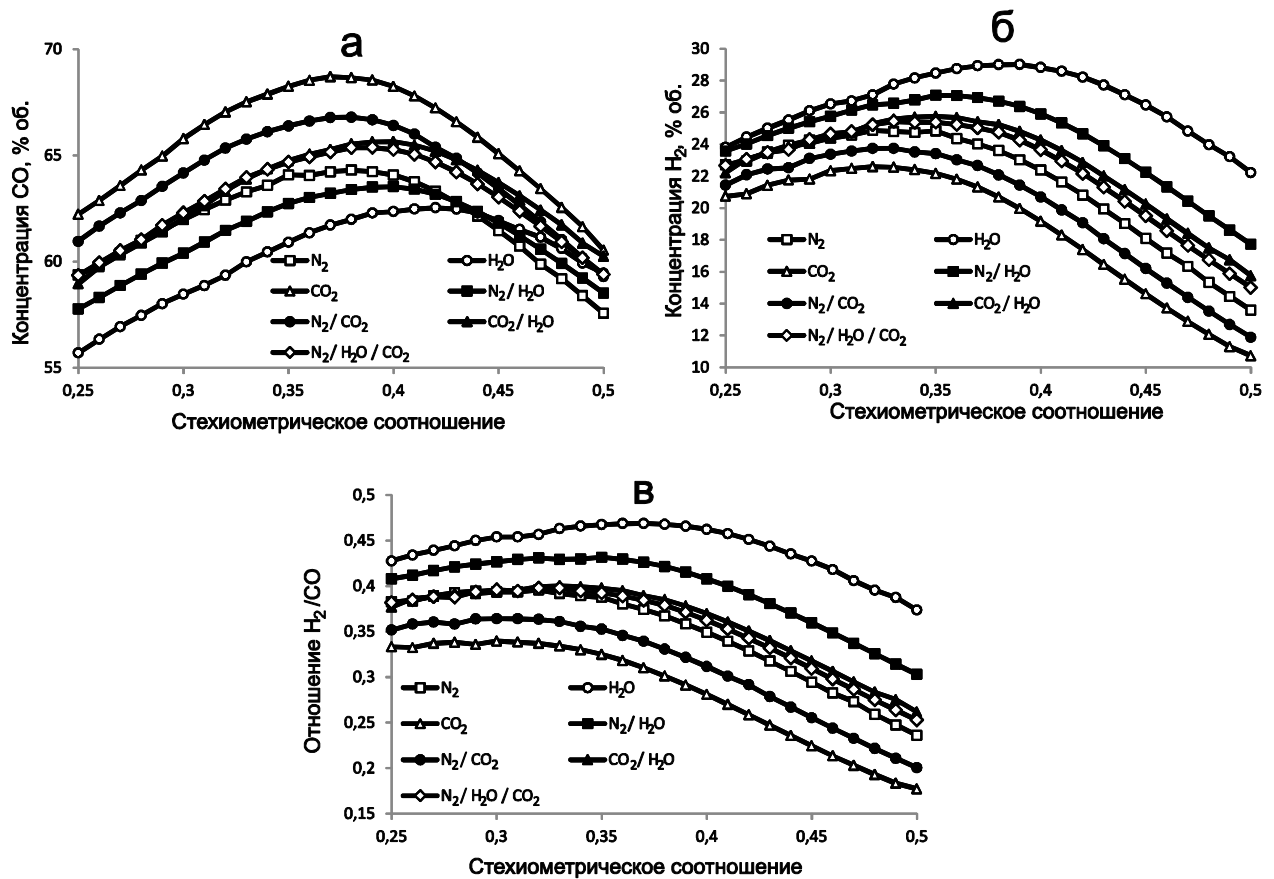


Рисунок 6.14 – Зависимость состава генераторного газа от стехиометрического соотношения: концентрация CO (а), концентрация H_2 (б) и отношение H_2/CO (в)

Дутье с добавлением CO_2 способствует повышению концентрации CO и снижению концентрации H_2 в генераторном газе (высокая концентрация CO_2 может затруднять проведение паровой конверсии в узле улавливания углерода перед сжиганием). Добавление водяного пара, наоборот, способствует повышению концентрации H_2 и снижению концентрации CO . Для расчетных вариантов были получены отношения H_2/CO в диапазоне от 0,2 до 0,45 (типичные для газов энергетического назначения). Зависимости H_2/CO от коэффициента избытка окислителя оказываются близкими для двух составов дутья, 20% N_2 и 10% CO_2 /10% H_2O (т.е. CO_2 и H_2O снова компенсируют друг друга).

Таким образом, изменение состава дутья может быть одним из способов управления процессом газификации, в том числе, для изменения температуры генераторного газа при сохранении химического КПД или, наоборот, изменения состава газа при сохранении заданной температуры.

Отметим, что полученные значения химического КПД можно сравнить с данными работы [82], авторы которой исследовали характеристики газификации углекислотных топливных суспензий: они приводят значение 76,2% (на основании расчетов на разработанной ROM), что довольно близко к полученному в настоящем параграфе значению 76%.

6.4 Ступенчатая газификация угля в режимах *oxyfuel*

Теперь рассмотрим ступенчатый процесс с концентрацией кислорода 21–30%, начальная температура дутья равна 500 К. Геометрические параметры реакторов постоянны для всех расчетов: длина реакционной зоны 20 м (из них длина первой ступени 3 м), диаметр 3 м. Расход топлива 1700 т/сут, средний размер частиц 100 мкм. Состав топлива тот же, что и в параграфе 5.3. Дутье распределяется по ступеням следующим образом: 90% поступает на первую ступень, и 10% на вторую (для транспорта топлива и повышения температуры). Твердые частицы не переходят из первой ступени на вторую: предполагается, что топливо либо дожигается, либо уходит вместе со шлаком в виде механического недожога. Рециркуляция лишней массы топлива приводит к вычислительным сложностям (возможно, что именно это приближение позволяет получать стационарные решения). Считаем, что после второй ступени топливо охлаждается до комнатной температуры перед возвратом на первую ступень.

Расчетные стационарные профили температуры и состава газа при газификации угольной пыли в смесях O_2/N_2 и O_2/CO_2 представлены на Рисунках 6.15 и 6.16 (начальная объемная концентрация кислорода в обоих случаях равна 21%). Температура реакции существенно снижается при переходе к смесям O_2/CO_2 (на 300–400 К для первой ступени и на 100–200 К для второй ступени). При этом, однако, за счет более высокой концентрации CO_2 , происходит более полная конверсия топлива, а полученный газ имеет большую теплотворную способность (такие же закономерности были получены в предыдущем параграфе для одноступенчатых процессов). То есть, снижение температуры происходит не только из-за повышения удельной теплоемкости газового потока, но из-за увеличения интенсивности эндотермических реакций.

Зависимость химического КПД процесса газификации угля в смеси O_2/N_2 с концентрацией кислорода 21% от доли первичного топлива представлена на Рисунке 6.17а.

Максимум эффективности находится при доле первичного топлива порядка 60%. Ранее в параграфе 5.3 для газификации в высокотемпературном воздухе было получено значение оптимальной доли первичного топлива 30%. При доле 30–40% достигается максимальная температура газа на выходе из первой ступени. При доле первичного топлива 60% и стехиометрическом соотношении, равном 0,4, температура газа составляет около 1900 К, что допустимо по условиям шлакования и позволяет провести процесс на второй ступени с достаточно полной конверсией вторичного топлива. Дальнейший рост доли первичного топлива ведет к снижению температуры, при котором на первой ступени не достигается достаточно полная конверсия топлива.

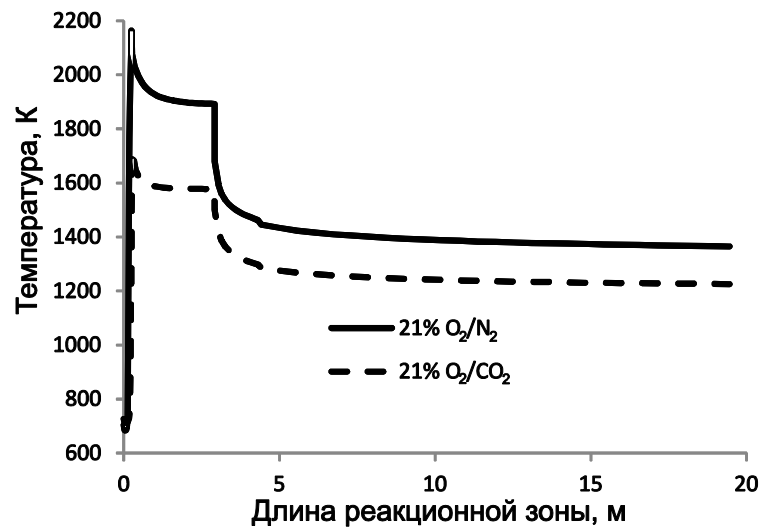


Рисунок 6.15 – Сравнение расчетных профилей температуры по длине реакционной зоны ступенчатого газогенератора при газификации угля в смесях O_2/N_2 и O_2/CO_2

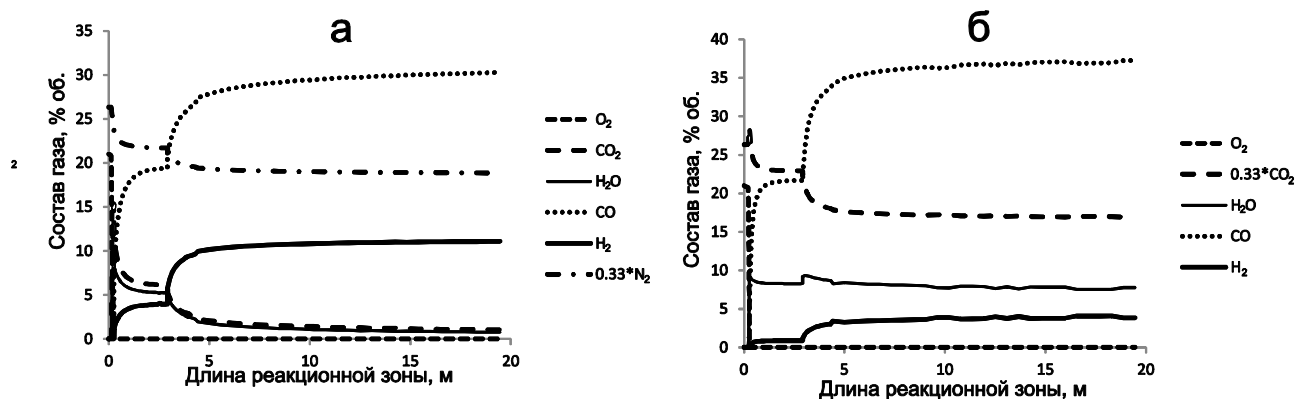


Рисунок 6.16 – Расчетные профили состава газа по длине реакционной зоны ступенчатого газогенератора при газификации угля в смесях O_2/N_2 (а) и O_2/CO_2 (б)

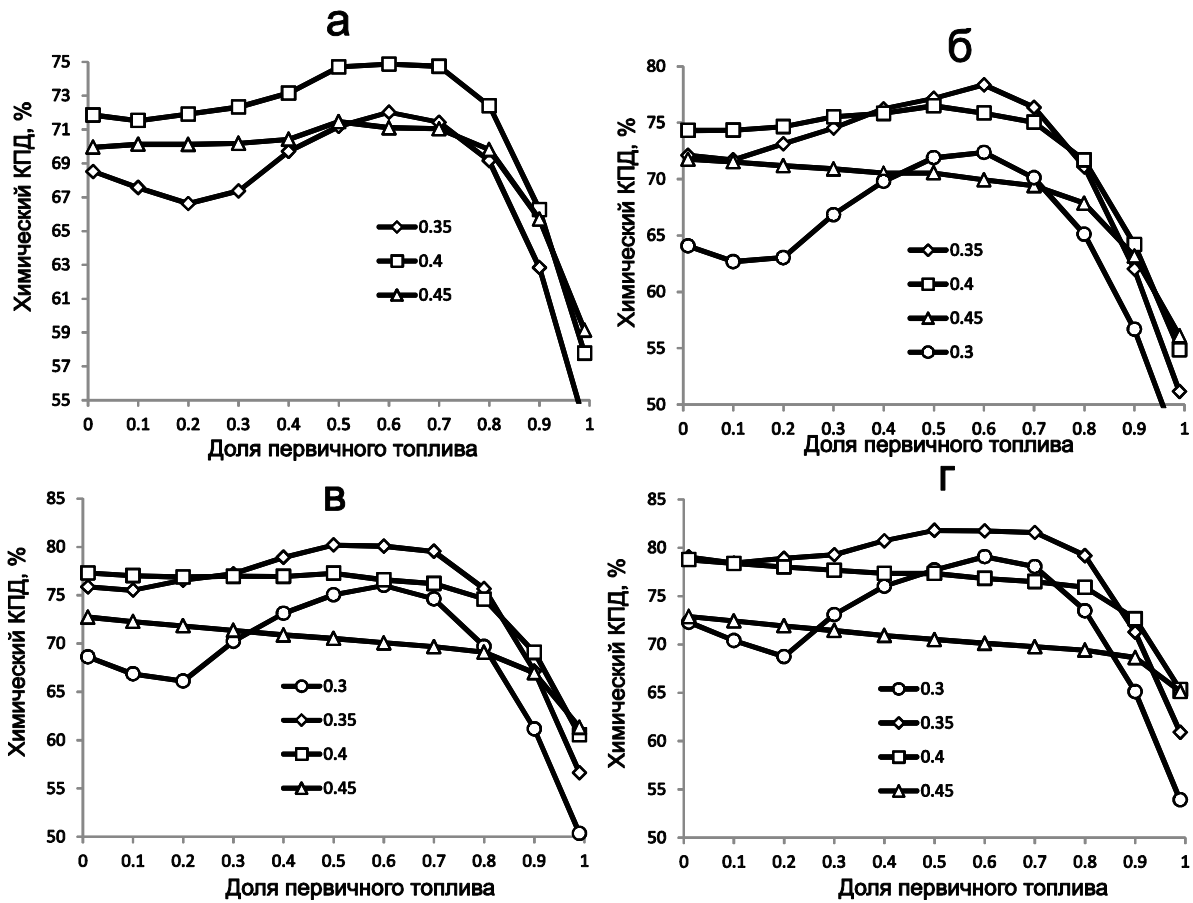


Рисунок 6.17 – Зависимость химического КПД газификации угля в воздухе (а) и смесях O₂/CO₂ с концентрацией кислорода 21% (б), 25% (в) и 30% (г) от стехиометрического соотношения и доли первичного топлива

При переходе от воздушного дутья к смесям кислорода с углекислым газом происходит, с одной стороны, повышение концентрации окислителей, с другой стороны – снижение средней температуры реакции. Поэтому эффективность газификации топлива в условиях *oxyfuel* определяется соотношением этих противоположных факторов.

Зависимость химического КПД газификации при концентрации кислорода в смеси с диоксидом углерода, равной 21%, приведена на Рисунке 6.17б. Оптимальная доля первичного топлива по-прежнему составляет около 60%. Вид зависимости не меняется, однако значение оптимального стехиометрического соотношения смещается в сторону меньших значений. При $\alpha = 0,45$ наблюдается монотонное снижение химического КПД с ростом доли первичного топлива: такая зависимость наблюдалась для процесса газификации в высокотемпературном паровоздушном дутье. При малых долях первичного топлива (до 30%) оптимальное значение стехиометрического коэффициента составляет 0,4, как и для воздушной газификации. При дальнейшем увеличении доли первичного топлива оптимальное значение стехиометрического коэффициента снижается до 0,35. Можно предположить, что это связано со сменой

определяющей ступени. При малых долях первичного топлива определяющее значение имеет газификация вторичного топлива, поэтому для повышения эффективности процесса важно повысить температуру горячих газов перед второй ступенью. При больших долях вторичного топлива определяющее значение имеет полнота конверсии первичного топлива в горючий газ, вторичное топливо необходимо лишь для химического квенчинга.

Те же качественные закономерности наблюдаются для процесса газификации в смеси с концентрацией кислорода 25 и 30 об. % (Рисунок 6.17*в,г*). Выплаживание зависимости химического КПД от доли первичного топлива происходит уже при $\alpha = 0,4$. Увеличение концентрации кислорода приводит к увеличению температуры реакции, поэтому при концентрации кислорода 30 об. % для всех вариантов распределения топлива по ступеням оптимальное значение стехиометрического коэффициента равно 0,35. Повышение температуры способствует протеканию эндотермической реакции углерода топлива с диоксидом углерода, поэтому средняя степень конверсии и максимальный химический КПД увеличиваются с ростом концентрации кислорода.

Значения максимального химического КПД приведены на Рисунке 6.18. С ростом концентрации кислорода эффективность процесса газификации ожидаемо растет, причем оптимальное стехиометрическое отношение почти не меняется. При ступенчатой газификации угля в воздухе удастся достичь химического КПД около 75%. При газификации в смеси O_2/CO_2 уже при равных концентрациях кислорода можно повысить химический КПД до 78%. Максимальный химический КПД среди всех рассмотренных вариантов составил около 82% (при объемной концентрации кислорода 30%, стехиометрическом соотношении 0,35 и доле первичного топлива 50%).

Зависимости степени конверсии топлива от температуры для первой и второй ступени (по результатам всех расчетов) приведены на Рисунке 6.19. Видно, что для смесей O_2/CO_2 группируются около одной общей кривой. Небольшой разброс возникает из-за различающихся условий: в основном, это стехиометрические и кинетические факторы, например, неустойчивость горения в первом реакторе или низкая доля первичного топлива. При газификации в воздухе для достижения высокой степени конверсии нужны большие температуры: видимо, концентрационный фактор оказывается преобладающим.

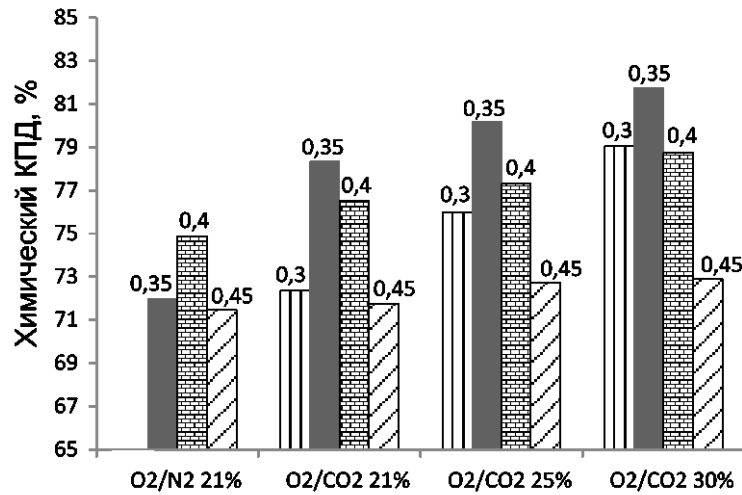


Рисунок 6.18 – Зависимость максимального химического КПД от состава газифицирующего агента и стехиометрического соотношения

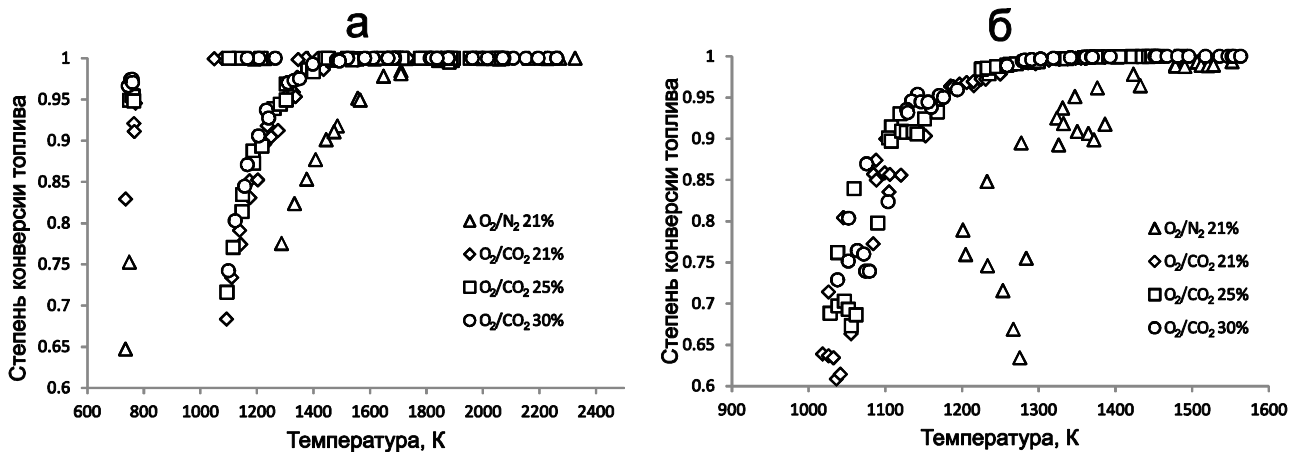


Рисунок 6.19 – Зависимость степени конверсии первичного топлива от температуры продуктов первой ступени

6.5 Расчет технико-экономических характеристик угольных ПГУ с улавливанием CO₂

Экономические расчеты для угольных ПГУ-ВЦГ проводились по методике, описанной в работе [82]. Стоимость энергии рассчитывается по формуле [759]:

$$LCOE = \frac{C_{PP}f + M_f}{tN_0} + M_v + BC_f. \quad (6.8)$$

Здесь C_{PP} – суммарные капитальные затраты в установку; M_f – фиксированные затраты на ремонт; t – среднее число часов в году, когда установка производит электроэнергию; N_0 – номинальная мощность (500 МВт); M_v – текущие затраты на производство 1 МВтч электроэнергии; B – удельный расход топлива на 1 МВтч электроэнергии; C_f – стоимость 1 т

угля; параметр f учитывает инфляцию (8% в год в течение 30 лет работы станции). Значения всех перечисленных величин приведены в Таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Исходные данные для экономических расчетов [82]

Величина	Размерность	Значение
C_{PP}	долл.	3×10^9
M_f	долл./год	1×10^6
t	ч	6136
M_v	долл./МВтч	10
C_f	долл./т	100
Q_c	МДж/кг	32
W_{O_2}	МДж/кг	2,52
W_{CO_2} (post-combustion)	МДж/кг	8,4
W_{CO_2} (oxyfuel)	МДж/кг	0,96

Детальное рассмотрение угольной ПГУ с описанием отдельных элементов оборудования не является целью данного параграфа. Вместо этого станция рассматривается укрупненно, с выделением нескольких наиболее важных узлов: узел газификации и подготовки газа; узел генерации (газотурбинная и паротурбинная часть); узел выделения CO_2 из дымовых газов.

Число часов работы установки в году взято для коэффициента использования установленной мощности 0,7: как показывают оценки надежности, такой коэффициент наиболее точно отражает эксплуатационные особенности угольных ПГУ [78, 94]. Удельный расход топлива зависит от КПД станции:

$$B = \frac{36 \times 10^5}{Q_c \eta_{PP}}. \quad (6.9)$$

Здесь Q_c – теплотворная способность топлива; КПД станции η_{PP} зависит от КПД отдельных узлов по формуле:

$$\eta_{PP} = \eta_G [\eta_{GTU} + (1 - \eta_{GTU}) \eta_{STU}] - \Delta\eta. \quad (6.10)$$

Здесь η_G – химический КПД газогенератора; η_{GTU} – КПД газотурбинной установки; η_{STU} – КПД паротурбинной установки. Из этой формулы видно, что химический КПД газификации оказывается определяющей величиной при оценке КПД производства электроэнергии. Потери $\Delta\eta$ складываются в основном из потребностей процесса, связанных с разделением воздуха (производством O_2) и утилизацией CO_2 . В настоящей работе потери оцениваются простейшим образом:

$$\Delta\eta = \frac{W_{O_2}\alpha + W_{CO_2}}{Q_c}. \quad (6.11)$$

Здесь W_{O_2} – работа, необходимая для получения стехиометрического количества кислорода, необходимого для сжигания 1 кг угля; W_{CO_2} – работа, необходимая для сжатия и очистки CO_2 из продуктов сгорания (оценивается на основе данных [760–763]).

Удельные затраты энергии на производство кислорода оценены путем анализа литературных данных по воздухоразделительным установкам [764–770] (Рисунок 6.20). Наиболее освоенные в промышленности установки – криогенные. Они требуют больше энергии на единицу массы произведенного кислорода, но имеют лучшие показатели по производительности и чистоте кислорода. Большая часть существующих крупных установок с газификацией угля работают для нужд химической промышленности (получение водорода, метанола или удобрений), поэтому полученный при воздухоразделении азот является ценным продуктом, например, для синтеза аммиака. Комбинирование энергетических установок с химическим производством (в том числе, с утилизацией уловленного CO_2 [163]) в некоторых случаях может улучшить экономические показатели угольных ТЭС [136, 771], но в настоящей работе такие возможности не рассматриваются.

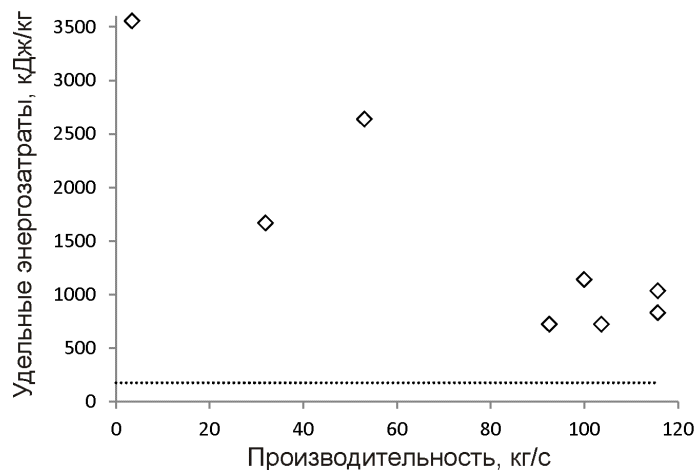


Рисунок 6.20 – Зависимость удельных затрат на производство кислорода от производительности установки (пунктирная линия – термодинамическая оценка минимальной энергии разделения воздуха)

Рассматриваются несколько вариантов угольной ПГУ с внутрицикловой газификацией. Первый вариант (Рисунок 6.21) не включает узла удаления CO_2 : за счет использования комбинированного цикла КПД производства электроэнергии у такой схемы может быть намного выше, чем у традиционных угольных ТЭС. Второй вариант (Рисунок 6.22) включает схему удаления CO_2 , в которой применяется один из вариантов абсорбции. Как указывается в

работах [772, 773], общие энергетические затраты на удаление CO_2 при этом составляют около 4 МДж/кг CO_2 (в работе [774] для больших степеней улавливания дается диапазон 5–9 МДж/кг).

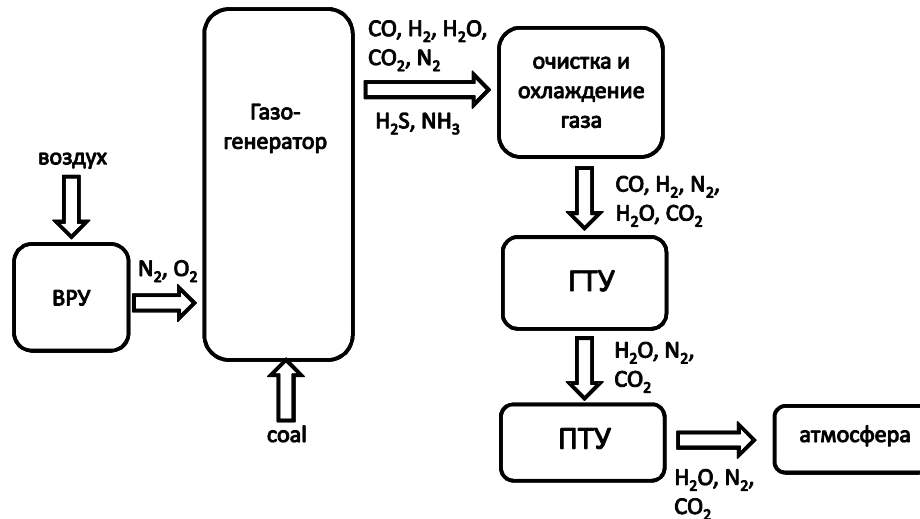


Рисунок 6.21 – Базовая схема угольной ПГУ

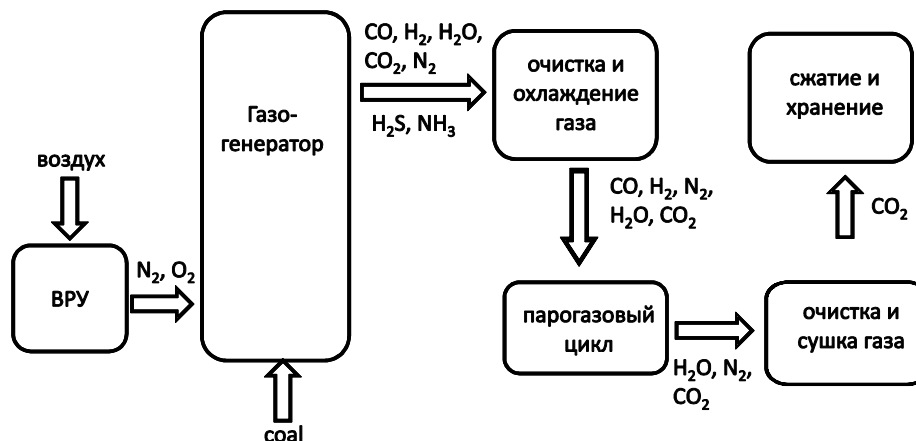


Рисунок 6.22 – Схема угольной ПГУ с удалением CO_2 из дымовых газов

Наконец, третий вариант (Рисунок 6.23) – это процесс ox-fuel-газификации, при котором дымовые газы практически полностью состоят из смеси CO_2 и H_2O , поэтому дополнительная очистка перед сжатием и утилизацией не требуется. Энергозатраты в узле CCS при этом составляют 0,4 МДж/кг CO_2 . Удаление CO_2 из генераторного газа на промежуточной стадии между газификацией и сжиганием не рассматривается. Вопрос оптимизации удаляемой доли CO_2 в данной работе также не рассматривается: считаем, что эта доля равна 90% для всех случаев [161].

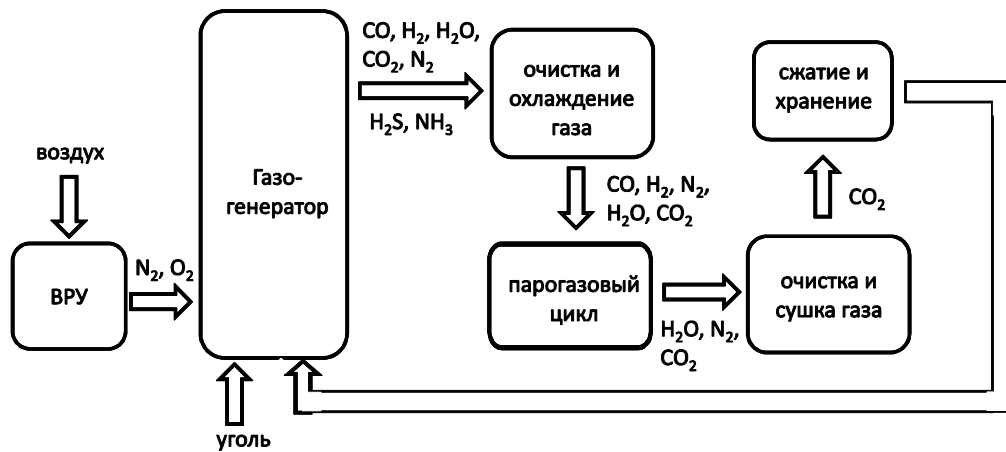


Рисунок 6.23 – Схема угольной ПГУ в режиме охуfuel

В Таблице 6.4 приведены характеристики рассмотренных в предыдущих параграфах процессов газификации и условия, в которых они проводятся. Рассматриваются процесс Shell (одноступенчатая газификация угольной пыли в смеси с объемной концентрацией кислорода около 80%) и процесс МНН/МНPS (двухступенчатая газификация угольной пыли в дутье с концентрацией кислорода, близкой к атмосферной). С помощью разработанных выше математических моделей процессов газификации были оценены предельные значения химического КПД этих процессов газификации, после чего были рассчитаны значения КПД производства электроэнергии в комбинированном цикле: без удаления CO_2 и с удалением CO_2 . Даже без удаления CO_2 КПД производства электроэнергии оказывается выше при углекислотной газификации. Как видно из Таблицы 6.4, удаление CO_2 приводит к существенному снижению КПД угольных ПГУ: разница составляет от 8 до 16 процентных пункта в зависимости от состава газифицирующего агента. Наибольшее снижение наблюдается для процессов газификации в смесях O_2/N_2 , поскольку в этом случае требуется энергозатратный абсорбционный метод удаления CO_2 (Рисунок 6.22). Снижение КПД за счет узла CCS при охуfuel-газификации примерно в 2 раза ниже по сравнению со схемами без рециркуляции продуктов сгорания. Литературные данные показывают, что снижение КПД угольных ПГУ при включении узла CCS лежит в интервале от 6 до 23 процентных пунктов [147, 149, 150, 154, 775–777]. Оценки КПД угольных ПГУ при работе с охуfuel-дутьем составляет 34–39% [168, 778]: наши расчеты показывают близкие значения.

Наилучшие значения КПД показывает двухступенчатый процесс газификации, что связано с его лучшими термодинамическими характеристиками [454]. Добавление CO_2 в газифицирующий агент, как указывалось выше, приводит к улучшению конверсии топлива и снижению удельного расхода кислорода. Поэтому расчетные показатели угольных ПГУ с внутрицикловой газификацией на основе двухступенчатого процесса достигают 36–38% даже

с включенным узлом CCS. Угольные ПГУ на основе одноступенчатого процесса с применением смесей $O_2/CO_2/H_2O$ показывают предельные значения КПД порядка 35%.

Сравнение технико-экономических показателей угольных ПГУ представлено на Рисунке 6.24. Без удаления CO_2 стоимость электроэнергии составляет для всех случаев около 100 долл/МВтч. Введение узла CCS приводит к значительному увеличению стоимости электроэнергии – на 20–40%. При этом процессы охуфел-газификации снова демонстрируют лучшие показатели: увеличение стоимости энергии составляет около 20–25%, в то время как для традиционных процессов этот прирост достигает 35–40%. Отметим, что экономическая эффективность разных методов будет определяться, помимо прочего, уровнем углеродных штрафов [779].

Таблица 6.4 – Зависимость КПД от выбранной схемы угольной ПГУ и процесса газификации

Процесс газификации	Концентрация кислорода, % об.	Разбавитель	Схема CCS	КПД _{хим} , %	КПД базовой схемы, %	КПД с CCS, %
1 ступень (параграф 6.3)	80	N_2	2	73,95	42,71	26,78
		N_2/H_2O	2	75,23	43,45	27,21
		CO_2	3	76,07	43,93	35,52
		H_2O	3	75,71	43,72	35,22
		N_2/CO_2	2	75,32	43,50	27,71
		CO_2/H_2O	3	75,23	43,45	34,97
2 ступени (параграф 6.4)	21	N_2	2	74,87	43,24	24,85
		CO_2	3	78,34	45,24	36,71
	25	CO_2	3	80,19	46,31	37,77
		30	CO_2	3	81,78	47,23

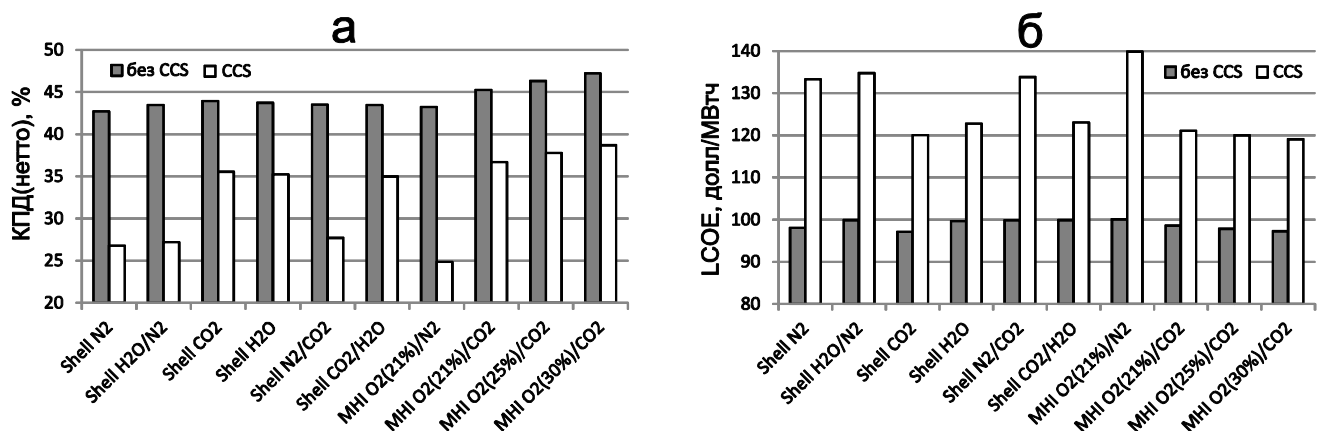


Рисунок 6.24 – Зависимость технико-экономических показателей угольных ПГУ от способа газификации топлива: серым выделены значения для базовой схемы, белым – для схем с удалением CO_2

Стоимость энергии, полученной на угольных ПГУ, оказывается высокой даже для базового случая (без удаления CO_2). Это связано, в первую очередь, с большими капитальными затратами (по сравнению с обычными угольными ТЭС на паровом цикле) и низкой надежностью [47, 78, 94]. Полученные в настоящей работе значения можно сравнить с данными зарубежных исследователей [51, 82, 154, 161].

Подробное сравнение с традиционными угольными ТЭС не проводилось, однако приведенный в параграфе 1.1 обзор позволяет сделать несколько замечаний. В работах [153, 162] показано, что введение узла CCS удорожает угольные ПГУ в меньшей степени по сравнению с ТЭС со сжиганием угля. В работе [145] дается оценка увеличения стоимости энергии при использовании CCS в схемах традиционных ТЭС на уровне 50% и выше, что ниже приведенных выше оценок, полученных для угольных ПГУ.

На Рисунке 6.25 представлены результаты анализа чувствительности, который был проведен путем варьирования экономических параметров, входящих в уравнение для взвешенной цены электроэнергии (6.8). Расчеты проводились для двухступенчатого газогенератора, как показавшего наибольшую эффективность. Наибольшее влияние на цену электроэнергии ожидаемо оказывают капитальные затраты, уровень инфляции и КИУМ. Этот результат в очередной раз иллюстрирует ключевые недостатки угольных ПГУ: низкая надежность и высокие капитальные затраты уже долгие годы остаются главными барьерами для распространения технологии (см. параграф 1.1). Цена угольного топлива и текущие затраты оказывают меньшее влияние на показатели установки.

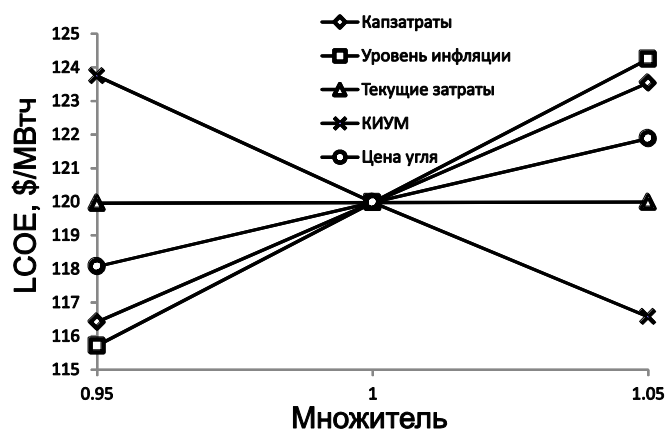


Рисунок 6.25 – Чувствительность цены электроэнергии к экономическим условиям для угольной ПГУ с двухступенчатым газогенератором

Выводы по главе 6

1) С помощью термодинамических моделей проведено численное моделирование для оценки характеристик процессов газификации твердых топлив с рециркуляцией продуктов сгорания. Путем варьирования параметров получены оценки для оптимальных условий конверсии (состав и температура дутья, стехиометрические соотношения). Проведено сравнение процессов газификации в смесях O_2/N_2 и в смесях O_2/CO_2 . Расчеты показывают, что при переходе от смесей O_2/N_2 к O_2/CO_2 при прочих равных температура снижается на 200–300 К, но, несмотря на это, химический КПД процесса увеличивается на 10–20%. Одним из преимуществ процессов газификации с добавлением продуктов сгорания является уменьшение затрат кислорода на полную газификацию топлива, хотя в ряде случаев это уменьшение приходится компенсировать подогревом дутья. Лучшим топливом для *oxy-fuel*-газификации оказывается высокоуглеродистое (кокс, каменный уголь). Высокотемпературный нагрев способствует протеканию эндотермических реакций газификации, поэтому оказывается эффективным при использовании смесей O_2/CO_2 , но практически не влияет на оптимальные характеристики воздушной газификации. В аллотермических режимах обогащение дутья кислородом становится неэффективным, поскольку реакции газификации поддерживаются за счет физической теплоты дутья, а не химической энергии топлива.

2) Для процесса кислородной газификации (концентрация O_2 80% об.) проведено сравнение добавок на примере смесей $O_2/N_2/CO_2/H_2O$. Показано, что добавление H_2O и CO_2 приводит к повышению химического КПД, и, в некоторых случаях, к повышению степени конверсии топлива. Снижение температуры газификации компенсируется приростом теплотворной способности генераторного газа. Результаты расчетов показывают перспективы управления процессом газификации путем добавления реагентов в разных пропорциях, что позволяет регулировать одни характеристики процесса при сохранении других.

3) Показано, что переход к дутью O_2/CO_2 в процессе ступенчатой газификации пылеугольного топлива позволяет добиться повышения эффективности, при этом величина эффекта определяется концентрацией кислорода и температурными ограничениями. Оптимальная доля первичного топлива находится в пределах 50–60% для всех случаев, а оптимальное значение коэффициента избытка окислителя лежит в пределах 0,35–0,4. Химический КПД процесса газификации увеличивается с 75 до 82 % при увеличении объемной концентрации кислорода с 21 до 30 %.

4) Рассмотрены схемы парогазовых установок с внутрицикловой газификацией угля и улавливанием CO_2 . Снижение расчетного КПД станции, связанное с включением узла CCS, зависит от выбора схемы установки и процесса газификации (в данной работе КПД снижается

с 43–47% до 25–39%). Проведенные расчеты показывают, что использование процессов газификации с рециркуляцией дымовых газов позволяет снизить потери на выделение CO_2 до двух раз (около 8,5% вместо 16–18%); увеличение стоимости энергии, соответственно, оказывается в 1,5–2 раза меньше (22–23% вместо 35–40%). Двухступенчатый процесс газификации является более перспективным для схем угольных ПГУ с CCS за счет большей эффективности термохимического преобразования топлива в горючий газ.

Глава 7 Оптимизационные исследования парогазовой установки с внутрицикловой газификацией бурых углей

Последняя глава работы посвящена применению разработанной математической модели для полноценной оптимизации угольной ПГУ. Оптимизация сложных схем энергетических установок затруднена из-за большого набора составляющих их разнотипных узлов, которые соединяются связями в виде материальных и энергетических потоков. Выбор параметров этих узлов и связей при выполнении условий согласованной работы является сложной задачей, для качественного решения которой требуются специальные математические методы. Разработка этих методов не является целью работы: вместо этого, используются уже разработанные в ИСЭМ СО РАН методы математического моделирования и оптимизации, реализованные в виде программного комплекса «Система машинного построения программ» («СМПП-ПК»). «СМПП-ПК» позволяет автоматизировать исследование сложных теплоэнергетических установок, оптимизировать их схемы и параметры, строить математические модели элементов и схем теплоэнергетических установок различных типов и разного уровня мощности [780].

Как уже неоднократно упоминалось, газогенератор является одним из важнейших элементов ПГУ ВЦГ, поскольку коэффициент преобразования топлива в горючий газ определяет эффективность работы установки в целом (см. выражение (1.4)). Однако детальное описание процесса газификации при оптимизации установок часто оказывается невозможным, поскольку оптимизационные расчеты требуют многократного обращения к модели реактора. Требуется соблюсти баланс между степенью детализации математической модели и ее вычислительной эффективностью. Поэтому чаще для описания газогенератора в подобных расчетах используется традиционная термодинамическая модель конечного равновесия [141, 781]. Ограничения термодинамического подхода связаны с тем, что равновесное состояние в реагирующих системах достигается только при высоких температурах и больших временах реагирования (т.е. для достаточно больших размеров реакционной зоны). При наличии макрокинетических затруднений равновесное решение может привести к ошибочным результатам (в первую очередь, к завышенной эффективности газификации или заниженной температуре генераторного газа).

В настоящей главе будет проведено сравнение математических моделей процесса газификации пылеугольного топлива в спутном потоке нагретой паровоздушной смеси. Для этого математические модели газогенераторов будут использоваться в составе математической модели ПГУ-ВЦГ, которая позволяет определить технико-экономические показатели и технологические ПГУ-ВЦГ при использовании бурых углей (см. Таблицу 6.8 [747]).

Для газификации углей используется смесь воздуха и водяного пара (температура 655 К). Как показано в предыдущих главах, воздух может быть достаточно эффективным дутьем, при подходящем выборе условий конверсии. Как и в параграфе 5.5, расчеты проводятся на сетке значений параметров, таких как удельный расход воздуха (меняется от 1 до 6 кг/кг топлива), удельный расход пара (меняется от 0 до 0,1 кг/кг топлива). Реакционная зона представляет собой цилиндр диаметром 3 м и длиной 9 м, рабочее давление в реакторе составляет 15 атм. Топливом является угольная пыль со средним размером частиц 100 мкм, номинальный расход топлива около 50 кг/с (как показывают расчеты в параграфе 5.5, отклонения на 20% от этой нагрузки в обе стороны дают довольно близкие характеристики газификации). Ключевыми характеристиками процесса газификации, которые важны для определения параметров оборудования угля газогенератора, являются температура и состав газа на выходе из реакционной зоны, выход коксозольного остатка (мехнедожог) и химический КПД (точнее, состав и теплотворная способность газа). Значения этих характеристик, полученные в расчетах (частично приведенные в параграфе 5.5), преобразовывались в числовые таблицы. Ниже будет подробнее сказано о том, как эти данные использовались при оптимизации парогазовой установки.

7.1 Схема ПГУ с воздушной газификацией бурых углей

Угольная ПГУ может быть условно разделена на три блока: блок газификации, газотурбинный блок и паротурбинный блок (схема представлена на Рисунке 7.1). Блок газификации состоит из узла подготовки топлива (сушка, размол, транспорт), газогенераторного узла (реакционная зона и конвективная шахта для охлаждения продуктов газификации) и узла очистки генераторного газа. Газотурбинный блок включает воздушный компрессор, камеры сгорания и газовую турбину, которая находится на одном валу с компрессором. В паротурбинный блок входят котел-утилизатор для выхлопных газов газотурбинного блока (состоящий из пароперегревательных, испарительных и экономайзерных поверхностей нагрева), собственно паровая турбина и конденсатор. Между блоками осуществляется интеграция: например, охлаждение генераторного газа позволяет подогреть воду и пар.

На основе рассмотренной схемы с использованием «СМПП-ПК», включающей набор математических для элементов энергетических установок [782], была построена вычислительная модель, включающая уравнения энергетического и материального баланса для каждого узла с учетом связей между ними. Математические модели узлов включают модели камер сгорания газовых турбин, газоводяных и газопаровых аппаратов, конвективных

и радиационных теплообменных поверхностей, паровых и газовых турбин, компрессоров и т.д., основанные на термодинамических соотношениях и нормативных методах теплового, аэродинамического и гидравлического расчета теплоэнергетического оборудования. Программно-вычислительный комплекс позволяет проводить оптимизационные исследования установки. Полная математическая модель ПГУ-ВЦГ включает 784 исходных, 19 итерационно-уточняемых и 981 вычисляемых параметров. Поскольку интеграция с внешними модулями не всегда возможна, то для применения при оптимизации упрощенной модели газогенераторного узла, которая не входит в стандартный перечень математических моделей, необходимо провести подходящую регрессию или табуляцию результатов моделирования.

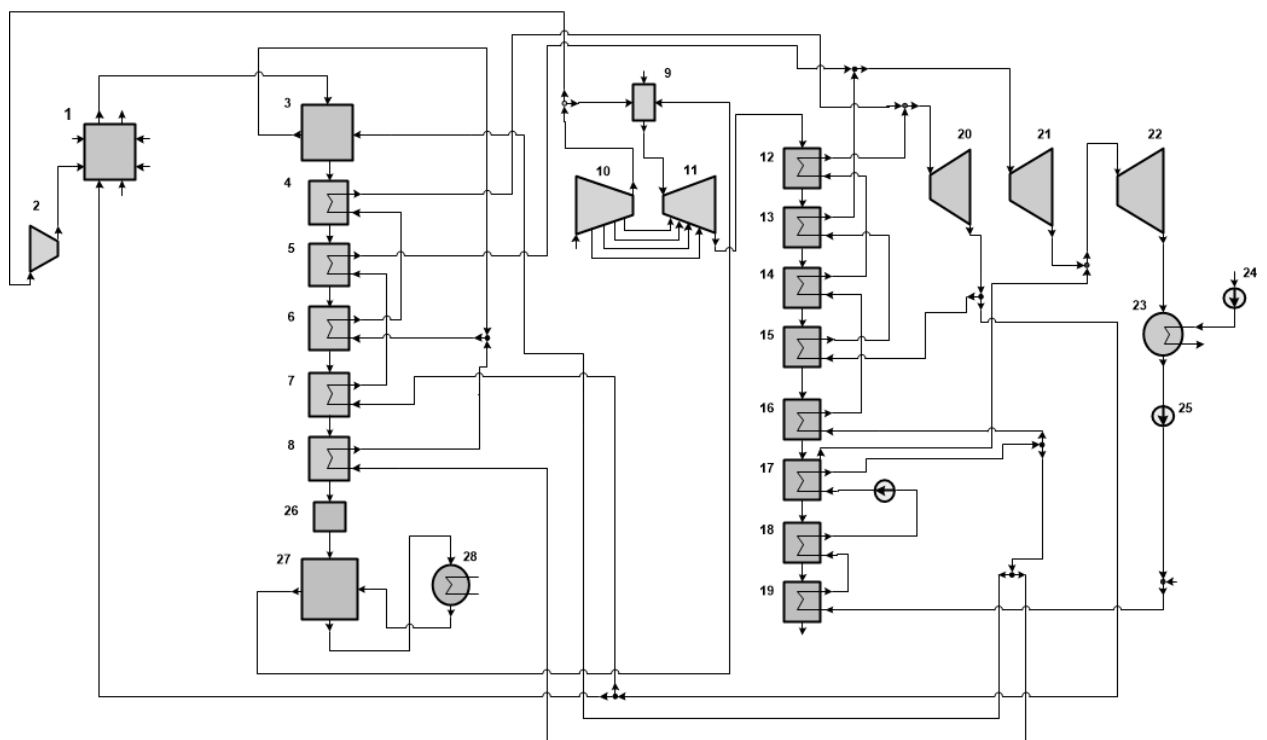


Рисунок 7.1 – Расчетная схема ПГУ с газификацией угля. 1 – газогенератор, 2 – дутьевой компрессор, 3 – улавливание коксозольного остатка, 4–8 – ступени котла-утилизатор для охлаждения генераторного газа, 9 – камера сгорания газовой турбины, 10 – воздушный компрессор, 11 – газовая турбина, 12–19 – ступени котла-утилизатора для охлаждения продуктов сгорания, 20–22 – отсеки паровой турбины, 23 – конденсатор, 24 – циркуляционный насос системы технического водоснабжения, 25 – конденсатный насос, 26–28 – золо- и сероочистка

Результаты вариантных расчетов, проведенных с помощью разработанной модели поточного газогенератора (см. параграф 5.5), хранятся в виде числовых таблиц, содержащих условия проведения газификации и соответствующие им характеристики (состав и температура генераторного газа, выход недожога и т.д.). Когда при оптимизационных расчетах

требуется определить состояние узла газификации, в «СМПП-ПК» вызывается специальная программа, которая, используя значения входящих параметров (расход и температура дутьевого воздуха, тепловая нагрузка), производит интерполяцию по рассчитанным точкам и выдает информацию о выходящих из реактора потоках продуктов газификации химических компонентов газа (температура и абсолютные массовые расходы).

Для того чтобы проверить эффективность интерполяции, сравнение результатов математического моделирования и интерполяционного расчета для режимов, которые заведомо не попадают в узлы расчетной сетки (см. Таблицу 7.1). В этих примерах интерполяция достаточно точно воспроизводит концентрации основных компонентов генераторного газа. Расчеты показывают, что погрешность материального баланса составляет при этом не более 0,15%.

Таблица 7.1 – Сравнение состава продуктов газификации березовского угля, рассчитанного с помощью равновесной модели (1), интерполяции результатов из параграфа 5.5 (2) и с помощью модели из настоящей работы (3)

Объемная доля, %	Удельный расход воздуха 2,77 кг/кг			Удельный расход воздуха 2,62 кг/кг		
	1	2	3	1	2	3
N ₂	47,79	46,34	46,71	49,36	47,61	47,98
CO ₂	6,50	10,01	9,82	6,31	9,72	9,56
H ₂ O	5,15	12,49	12,01	4,99	12,99	12,53
CO	22,17	15,66	16,08	21,50	15,62	15,97
H ₂	16,34	15,38	15,27	15,85	14,01	13,89
CH ₄	1,99	0,07	0,07	1,93	0,02	0,02
H ₂ S	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04

Для оптимизационных исследований использовался разработанный в ИСЭМ СО РАН эффективный метод ступенчатой оптимизации. Особенностью метода является допущение неточного выполнения ограничений-равенств на промежуточных итерациях численного решения, однако система приходит к физически верному решению при достижении оптимального решения (детальное описание см. в работе [782]). При этом все итерационно-уточняемые параметры уточняются не на этапе оценки состояния системы, а в процессе оптимизации. Такой подход позволяет проводить оптимизацию сложных установок с большой скоростью и точностью, а также позволяет определять диапазон оптимальных значений параметров установки и ее технико-экономических показателей.

Всего для ПГУ с газификацией угля оптимизировался 57 параметр. При этом учитывалось 137 ограничений-неравенств, формирующих область, в которой работа элементов установки физически и технически допустима.

Для оценки капиталовложений в угольную ПГУ-ВЦГ используется методика, представленная в [783]. Для удобства затраты на оборудование можно разбить на несколько категорий, в зависимости от определяющей их величины. Такими категориями являются: составляющие, пропорциональные электрической мощности (турбомашины, компрессоры и насосы); составляющие, пропорциональные тепловой мощности элементов (например, количеству теплоты, которое отводится в конденсаторах ПГУ); составляющие, пропорциональные стоимости основного теплоэнергетического оборудования станции (теплообменники); составляющие, пропорциональные расходу топлива (например, стоимость газогенератора); и, наконец, строительная составляющая.

В расчетах приняты следующие исходные стоимостные характеристики элементов оборудования: постоянная составляющая капиталовложений – 8000 тыс. долл., удельная стоимость блока газификации – 4000 тыс. долл./кг у.т./с), удельная стоимость металла труб теплообменников из перлитной стали – 100 долл./м², из углеродистой стали – 80 долл./м², из аустенитной стали – 120 долл./м², удельная стоимость воздушных компрессоров – 54 долл./кВт, газовой турбины – 72 долл./кВт, паровой турбины – 60 долл./кВт. Число часов использования установленной мощности ПГУ принималось равным 7000.

Температура газов на входе в газовую турбину для всех вариантов принималась одинаковой и равной 1427 °С. Расчеты проводились для углей Березовского, Мугунского и Уртуйского месторождений [747]. В расчете использовались две математические модели газогенератора – модель конечного термодинамического равновесия и модель из главы 2. Одной из важных характеристик процесса газификации при работе в составе ПГУ-ВЦГ является величина мехнедожога. Соответственно, для оценки характеристик газогенератора в настоящей работе существуют три варианта:

- Вариант 1. Используется модель конечного термодинамического равновесия с без фиксированной доли мехнедожога.
- Вариант 2. Используется модель конечного термодинамического равновесия с расчетом величины мехнедожога с помощью зависимостей, полученных в параграфе 5.5.
- Вариант 3. Используется кинетики-термодинамическая модель, в которой мехнедожог определяется с учетом гетерогенных реакций (модель из параграфа 2.4).

7.2 Результаты оптимизационных расчетов

Для каждого варианта были проведены оптимизационные расчеты по двум критериям: максимум КПД производства электроэнергии; минимум цены электроэнергии при заданной внутренней норме возврата капиталовложений (которая в расчетах принималась равной 0,15)

[782, 784]. Задача минимизации цены электроэнергии решалась при двух значениях цены топлива – 100 и 400 долл./т у.т. Максимальная полезная мощность установки во всех расчетах принималась равной 400 МВт. Результаты оптимизационных расчетов представлены в Таблицах 7.2 (характеристики газогенераторного узла) и 7.3 (характеристики газотурбинного и паротурбинного узла). Основные технико-экономические показатели ПГУ-ВЦГ показаны на Рисунках 7.2–7.4. Как видно из представленных результатов, при использовании разных моделей газогенераторного узла и разных сортов бурого угля получаются существенно различные результаты оптимизации.

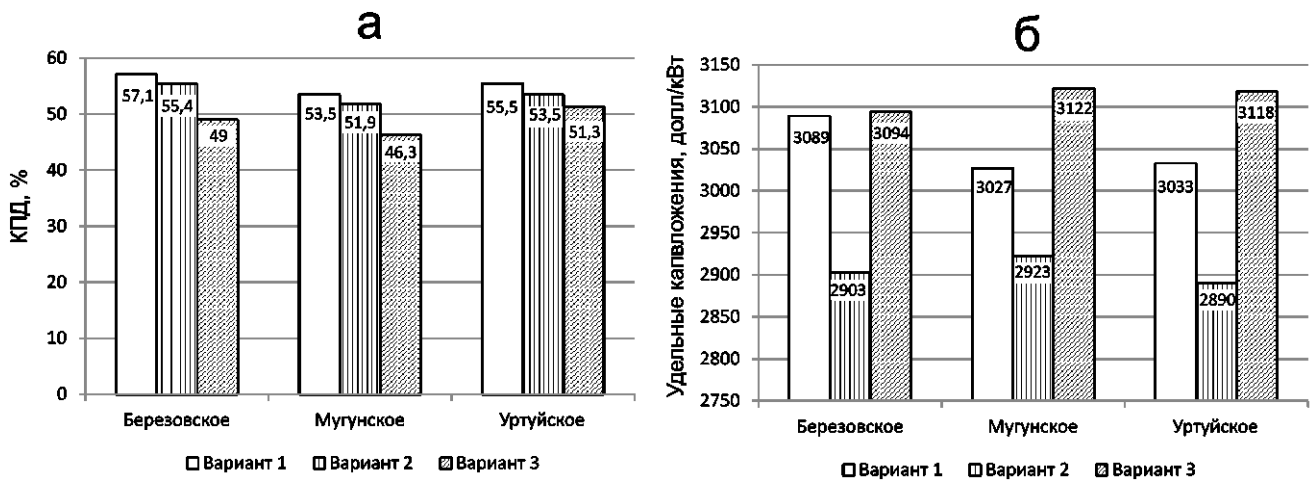


Рисунок 7.2 – Результаты расчетов на максимум КПД_{эл}: а) КПД_{эл}, б) удельные капиталовложения

Оптимизационные расчеты по определению максимума КПД_{эл} показали (Рисунок 7.2), что самые высокие значения КПД_{эл} получаются в варианте 1 (равновесная модель газогенератора). В варианте 2, когда доля недожога угля зависит от условий газификации, КПД_{эл} на 1,6–2% ниже чем в варианте 1. На 12–18% возрастает удельный расход воздуха, на 20% возрастает температура газа на выходе (Таблица 7.2). Меняется состав продуктов газификации. Возрастает расход CO₂ на 28–30%, N₂ на 18%, H₂O на 9% и уменьшается расход CO на 15–20%, метан практически полностью исчезает в продуктах газификации. Теплотворная способность генераторного газа уменьшается на 20%. При этом расход уноса возрастает незначительно. Таким образом, даже учет мехнедожога приводит к снижению эффективности газогенераторного узла.

При решении задачи максимизации КПД_{эл} выход мехнедожога уменьшается за счет повышения температуры в реакторе газификации, которое и приводит к снижению теплотворной способности газа, зато позволяет снизить потери топлива с уносом.

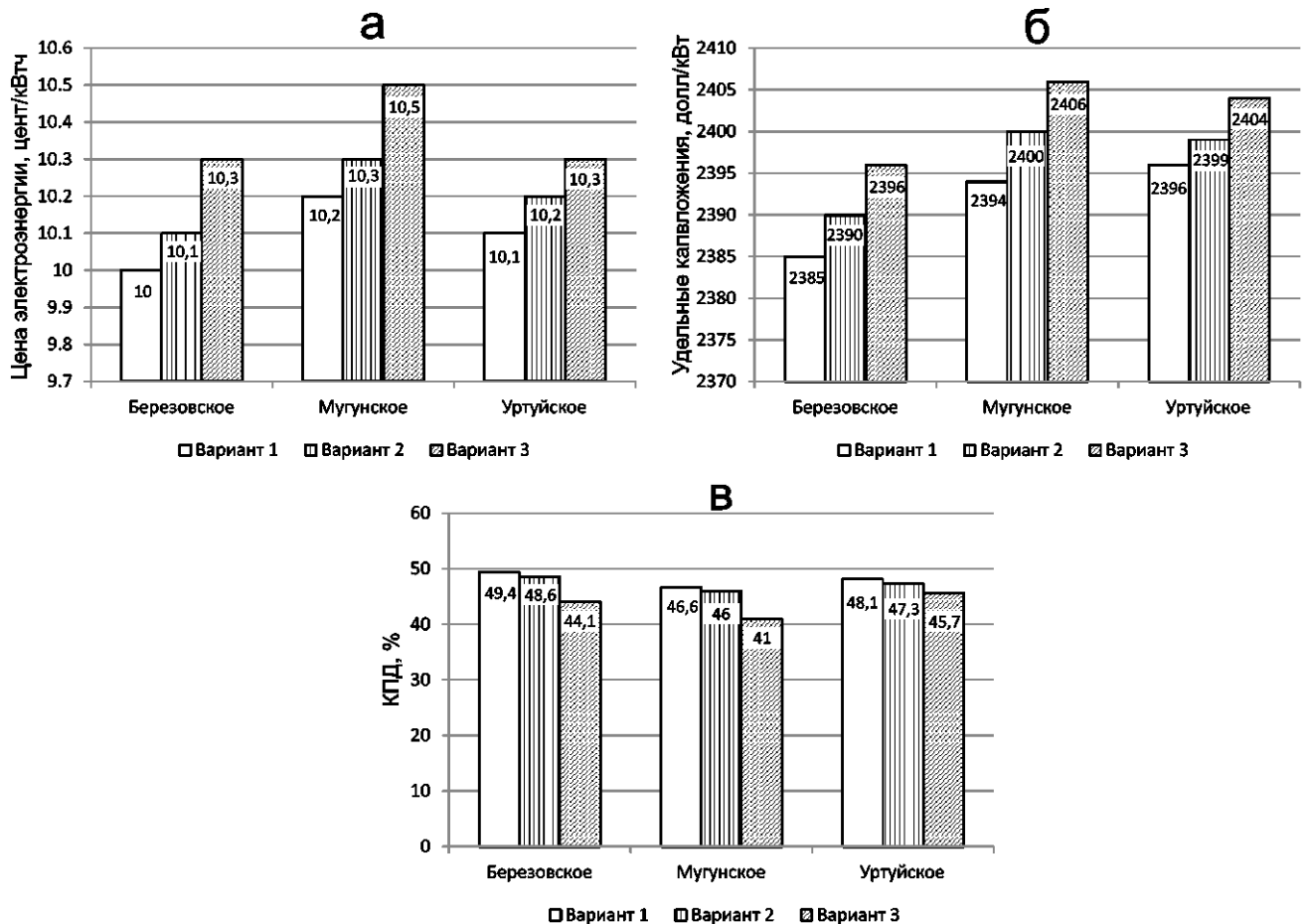


Рисунок 7.3 – Результаты расчетов на минимум цены электроэнергии при цене топлива 100 долл./т у.т.: а) цена электроэнергии, б) удельные капиталовложения, в) КПД_{эл}

В варианте 3, когда используется модель газогенератора с учетом кинетики гетерогенных реакций, теплотворная способность генераторного газа становится еще ниже. Интересно, что температура продуктов газификации оказывается выше, чем в варианте 1, но ниже, чем в варианте 2. Удельный расход воздуха в оптимальных режимах сопоставим со значениями варианта 2. Выход CO_2 возрастает на 6–12%, выход CO возрастает на 10% по сравнению с вариантом 1. Значительно (примерно на половину) вырос расход водяного пара, а расход H_2 уменьшается на 10–15%. Выход коксозольного остатка оказывается наибольшим среди всех вариантов. Состав используемого угля тоже оказывает влияние на оптимальные параметры энергетической установки. При использовании равновесной термодинамической модели (как с учетом мехнедожога, так и без него) наибольший КПД производства электроэнергии достигается на угле Березовского месторождения. При работе на угле Уртуйского месторождения, которое характеризуется меньшим содержанием влаги, установка показывает в тех же условиях КПД_{эл} ниже на 1,5–2 процентных пункта. Соответственно, при газификации угля Мугунского месторождения (с наименьшей влажностью, нократно большей зольностью, по сравнению с остальными углями) значения КПД_{эл} оказываются самыми низкими.

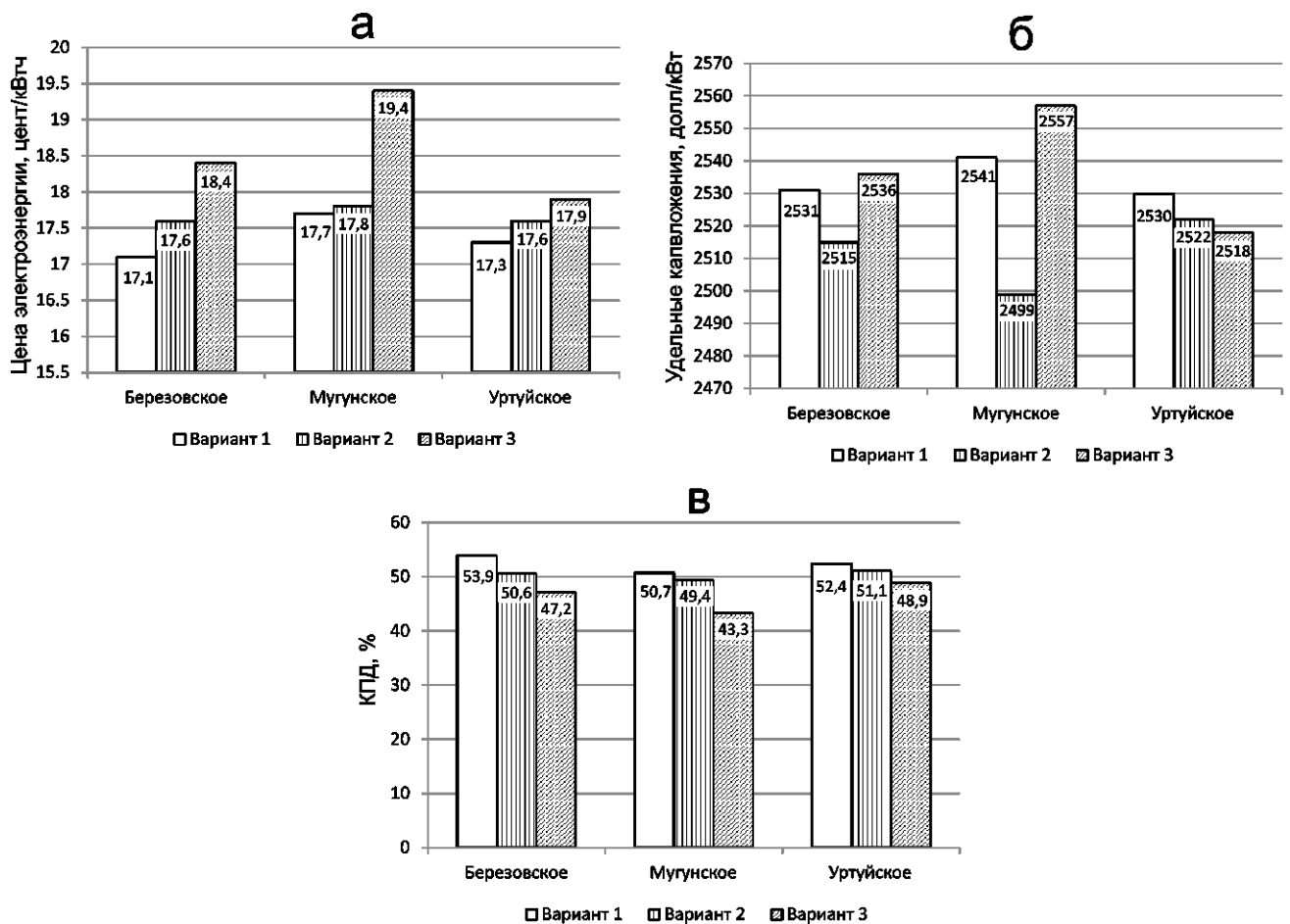


Рисунок 7.4 – Результаты расчетов на минимум цены электроэнергии при цене топлива 400 долл./т у.т.: а) цена электроэнергии, б) удельные капиталовложения, в) КПД_{эл}

При использовании разработанной автором модели (вариант 3) порядок меняется. Установка показывает наибольший КПД_{эл} при работе на угле Уртуйского месторождения и наименьший – для угля Мугунского месторождения. Возможно это связано с тем, что математическая модель показывает наибольшую чувствительность к внутренним затратам теплоты: тогда нагрев и испарение влаги снижают эффективность сильнее, чем нагрев минеральной части. В таких условиях газификация угля Уртуйского месторождения, характеризующегося меньшей влажностью и большей теплотворной способностью, позволяет получить более высокий КПД производства электроэнергии (даже при большей зольности по сравнению с углем Березовского месторождения).

Таблица 7.2 – Характеристики процесса газификации в оптимальных режимах (цена топлива – 100 долл./т у.т.)

	Уголь Березовского месторождения						Уголь Мугунского месторождения						Уголь Ургуйского месторождения					
	max КПД			min C _{el}			max КПД			min C _{el}			max КПД			min C _{el}		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Расход топлива в ГГ, кг/с	44,7	46,1	49	51,7	52,6	57,9	43,3	44,5	48,8	49,7	50,3	56,4	42,8	44,4	46,2	49,4	50,2	52
Температура газа на выходе ГГ, °С	950	1180	958	950	1123	1013	950	1179	1059	950	1113	1066	950	1195	999	950	1129	1020
Удельный расход воздуха на газификацию угля, кг/кг	2,1	2,4	2,4	2,2	2,4	2,5	2,2	2,6	2,7	2,4	2,7	2,7	2,2	2,7	2,7	2,4	2,7	2,7
Расход CO ₂ на выходе, кг/с	26,9	37,4	28,5	32,7	42	34,2	20,9	31,1	24	25,8	34,3	27,8	23,8	35,3	25,2	29,2	38,9	28,6
Расход CH ₄ на выходе, кг/с	0,23	0	0,02	0,05	0	0	0,3	0	0	0,05	0	0	0,26	0	0	0,05	0	0
Расход N ₂ на выходе, кг/с	69,7	84,3	88,9	84,9	97,1	110,9	73,1	89,1	99,4	88,7	101,4	115,3	72,7	89,3	93,5	88,3	101,5	107,3
Расход CO на выходе, кг/с	27,9	22,4	29,2	31,7	26,3	34,7	30,5	26,1	32,6	34,4	30,4	37,6	30,1	24,3	33	34	28,4	373
Расход H ₂ S на выходе, кг/с	0,09	0,1	0,1	0,1	0,1	0,12	0,4	0,4	0,44	0,45	0,46	0,5	0,13	0,14	0,15	0,15	0,16	0,17
Расход H ₂ O на выходе, кг/с	8,6	9,48	15,6	10,7	11,3	19,8	5,7	6,3	13,2	7,2	7,6	15,3	6,7	7,6	13	8,3	9	15,2
Расход H ₂ на выходе, кг/с	2,3	2,4	1,87	2,7	2,7	2,1	2,1	2,3	1,6	2,5	2,5	1,9	2,2	2,3	1,8	2,5	2,5	2
Расход уноса на выходе, кг/с	2,7	2,8	4	3,1	3,2	4,5	8,7	11,4	10,2	10	12,3	11,7	4,9	5,1	4,7	5,6	5,7	5,2
Низшая теплота сгорания газа, МДж/н м ³	4,5	3,6	3,5	4,2	3,6	3,3	4,7	3,8	3,5	4,4	3,8	3,5	4,6	3,6	3,7	4,3	3,6	3,6

Таблица 7.3 – Характеристики силового цикла (цена топлива – 100 долл./т у.т.)

	Уголь Березовского месторождения						Уголь Мугунского месторождения						Уголь Уртуйского месторождения					
	max КПДэл			min C _{el}			max КПДэл			min C _{el}			max КПДэл			min C _{el}		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Давление газа перед ГТ, МПа	1,9	1,9	1,3	1	1	1,2	1,9	1,9	1,3	1	1	1,1	1,9	1,9	1,3	1	1	1,2
Температура газа на выходе ГТ, °С	700	672	749	838	804	782	697	669	746	835	802	783	699	672	746	836	803	778
Давление острого пара, кг/см ²	15,2	14,4	14,4	15,2	14,4	14,4	15,2	14,4	14,4	15,2	14,4	14,4	15,2	14,4	14,4	15,2	14,4	14,4
Температура острого пара, °С	500,2	500	445,1	483,4	498,8	435,2	500,1	414,5	471,5	483,7	410,8	439,3	500,1	497,5	475,2	483,1	496,9	467
Расход острого пара, кг/с	112,6	115,5	112,7	140	129,6	134,4	112,4	121,2	120,7	140,5	138,7	136	112,4	116,4	119,1	140,2	130,7	130,3
Давление пара промперегрева, МПа	2,8	2,7	3,2	3	2,6	3,2	2,8	4,5	3	3	3,6	2,2	2,8	2,7	2,9	2,9	2,6	2,8
Температура пара промперегрева, °С	532,3	536	536,1	525,5	531,1	536,1	532,4	543,1	536,4	526,5	536,2	510,7	532,5	535,8	536,8	525,6	530,5	533,9
Давление пара контура низкого давления, МПа	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Расход пара контура низкого давления, кг/с	111,7	114,5	110,5	139,2	128,6	133,3	111,6	120,4	119,7	139,6	137,8	136,4	111,5	115,5	117	139,5	129,8	128,1
Полезная мощность ГТУ, МВт	227	222	210	200	211	213	227	227	210	199	212	212	227	221	220	199	210	216
Полезная мощность ПТУ, МВт	176	181	169	203	192	190	176	176	193	204	192	192	176	182	183	205	194	188

При решении задачи на максимум КПД превышение в выработке электроэнергии на ГТУ составляет 15–30% по сравнению с ПТУ, а при минимизации цены электроэнергии оно не превышает 10%, а для некоторых задач и углей выработка на ПТУ больше чем на ГТУ (Рисунок 7.5). Этот факт можно связать с качеством газа: равновесная модель переоценивает теплотворную способность газа и занижает его температуру, поэтому оптимизация по критерию эффективности установки приводит к увеличению доли ГТУ. Реалистичная оценка качества газа ведет к снижению КПД ГТУ, поэтому максимизация КПД установки в целом ведет к росту доли ПТУ в выработке электроэнергии. Такой переход требует больших капиталовложений в паротурбинную часть, поэтому минимизация цены электроэнергии возвращает часть выработки на ГТУ.

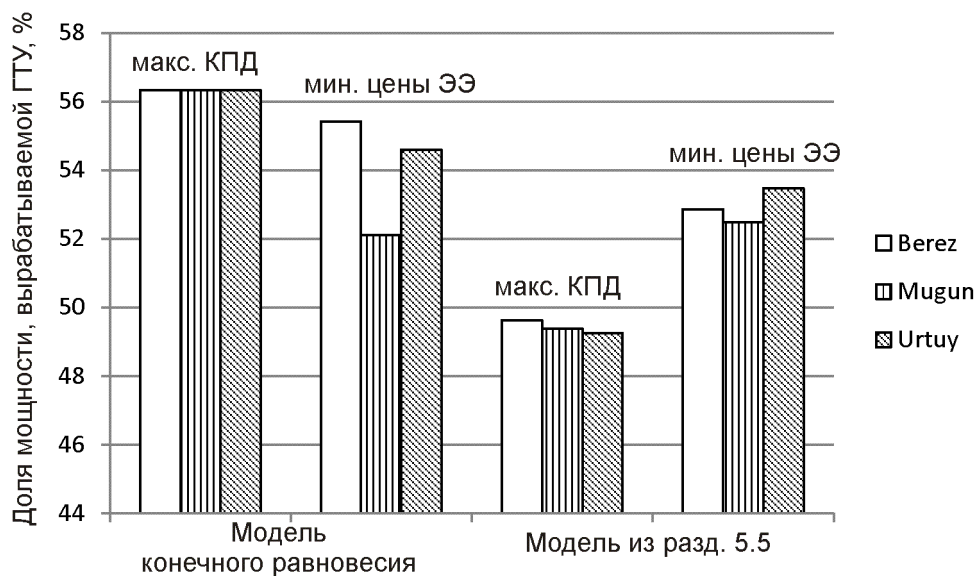


Рисунок 7.5 – Влияние модели газогенератора и критерия оптимизации на долю выработки электроэнергии, приходящуюся на ГТУ

Увеличение стоимости топлива до 400 долл./т у.т. приводит к увеличению КПД на 2,5–3,5% для всех рассматриваемых оптимальных решений (см. Рисунок 7.4). Также перераспределение долей ГТУ и ПГУ в выработке станций становится ближе к оптимальному решению, полученному при максимизации КПД, и для всех решений выработка ГТУ выше на 10–14%.

Использование уточненной (по сравнению с равновесной) модели газогенератора оказывает существенное влияние на как оптимальные параметры установки, так и на ее технико-экономические показатели. Полученные оценки эффективности ПГУ-ВЦГ на настоящий момент нельзя сравнить с какими-либо экспериментальными данными, однако

можно указать не некоторые обстоятельства общего характера, в том числе касающиеся ограничений модели. Во-первых, значения удельных капитальных затрат (2500–3000 долл/кВт) оказываются достаточно оптимистичными (что связано, в том числе, с использованием воздушного дутья вместо кислородного), однако даже в таких условиях технологии газификации с трудом могут конкурировать с технологиями сжигания (по крайней мере, без существенных штрафов на выбросы). Во-вторых, в модели не учитывается поведение минеральной части, которое может наложить дополнительные ограничения на условия газификации. Несмотря на это, результаты показывают, что разработанная модель процесса газификации показывает более реалистичные результаты при оптимизационных исследованиях ПГУ ВЦГ.

Выводы по главе 7

1) Предложена схема угольной ПГУ-ВЦГ с воздушным дутьем и одноступенчатым процессом газификации бурых углей. Для этой схемы построена математическая модель (с помощью программного комплекса «СМПП-ПК»), позволяющая использовать разные приближения для описания блока газификации. Среди таких приближений рассматриваются два варианта модели конечного равновесия и кинетико-термодинамическая модель, разработанная автором. Расчеты показывают, что интерполяционная модель позволяет достаточно точно определять выход, состав и температуру генераторного газа в зависимости от условий газификации.

2) С помощью модели угольной ПГУ-ВЦГ проведены оптимизационные исследования по критериям максимума КПД производства электроэнергии и минимума цены электроэнергии. Показано, что уточнение модели блока газификации приводит к снижению качества генераторного газа, которое, в свою очередь, существенно влияет на параметры силового блока. Оценена чувствительность работы угольной ПГУ к составу используемого угля.

3) Расчетный КПД производства электроэнергии при использовании кинетико-термодинамической модели лежит в диапазоне 40–50% для всех углей, удельные капиталовложения – в диапазоне 2500–3000 долл/кВт. При использовании равновесных оценок технико-экономические показатели становятся лучше. КПД производства электроэнергии более чувствителен к используемой модели блока газификации, чем цена электроэнергии.

Заключение

В диссертационной работе приводятся результаты комплексных исследований эффективности процессов переработки твердых топлив, как традиционных (уголь), так и низкосортных (биомасса, отходы). Оценка пределов повышения эффективности переработки твердых топлив проводится путем разработки взаимосвязанных методических подходов на разных уровнях рассмотрения (реагирующая смесь, реактор, блок газификации, энергетическая/энерготехнологическая установка). Основным инструментом исследования выступает численное моделирование. Предложены методы и подходы для численного моделирования и оптимизации параметров энерготехнологических установок. На основе кинетико-термодинамического подхода разработаны новые математические модели процессов термохимической конверсии топлив. Оценены области применимости этих моделей, проведена их верификация. С их помощью проведены многофакторные численные расчеты для новых процессов газификации. Результаты этих расчетов позволяют оптимизировать режимы термохимической конверсии твердого топлива в широких диапазонах управляющих параметров (расходных, геометрических и т.д.). Проведено сравнение разных технологических решений, направленных на повышение качества генераторного газа, получаемого при переработке низкосортных твердых топлив, показаны преимущества ступенчатых процессов газификации и перспективы повышения их эффективности применительно к влажному древесному топливу.

С помощью разработанных математических моделей исследованы разные способы повышения качества генераторного газа при газификации низкосортных топлив, такие как использование вторичного дутья (расчеты позволяют оптимизировать долю вторичного дутья и точку его подачи в слой), разделение процесса газификации на ступени пиролиза и конверсии огарка (расчеты позволяют определить области устойчивости термических режимов), добавление в слой каталитически активного негорючего материала. Исследованы характеристики процесса аллотермической газификации биомассы водяным паром при интенсивном внешнем теплоподводе. Выполнены численные расчеты для поиска оптимальных условий газификации топливных смесей (бурый уголь, древесная биомасса, пластики, муниципальные отходы).

Проведено экспериментальное и численное исследование термохимической конверсии полимерсодержащих смесей. Определены механизмы агломерации за счет расплавления пластиков и заполнения порозного пространства при разных способах нагрева. Эксперименты показывают, что агломерация смесей биомассы и полиэтилена происходит при доле полиэтилена 20% и выше. Уголь сильнее подвержен спеканию, вероятно, из-за лучшей

смачиваемости продуктами плавления и разложения полиэтилена. При спекании образуются прогары, преимущественно в пристеночной области. Продукты разложения древесины и полиэтилена образуют отложения в системе газоочистки.

Исследованы возможности повышения эффективности процессов газификации распыленного топлива: биомассы и угольно-биомассных смесей, каменных и бурых углей. Рассмотрены высокотемпературные процессы с подогревом воздуха и разбиением реактора на ступени для сжигания и квенчинга. Определены ограничения на эффективность, связанные с составом топлива и условиями шлакования. Сравняются процессы газификации в смесях O_2/N_2 и $O_2/CO_2/H_2O$: показано, что применение смесей с водяным паром и диоксидом углерода позволяет снизить удельный расход окислителя и лучше использовать теплоту подогрева дутья.

Оценены экономические характеристики парогазовых установок с внутрицикловой газификацией угля и улавливанием CO_2 . Сравнение уровней снижения КПД станции, связанное с включением узла улавливания CO_2 , показывает, что использование процессов газификации с рециркуляцией CO_2 позволяет снизить потери до двух раз.

Разработанные математические модели применены в программных комплексах, осуществляющих оптимизацию тепловых схем энергетических установок с газификацией твердых топлив по технико-экономическим критериям. Определены показатели эффективности перспективных парогазовых установок с внутрицикловой газификацией угля, а также их зависимость от внешних условий.

Одним из общих выводов и для низкотемпературной конверсии биотоплив, и для высокотемпературных процессов конверсии углей, можно указать на необходимость компромисса между полнотой конверсии топлива и свойствами горючего газа: термодинамические расчеты, как правило, занижают равновесную температуру реакции, поэтому достижение оптимального состояния оказывается кинетически затруднено. Повышение температуры для преодоления этих затруднений требует снижения эффективности (т.е. ухода в область с меньшим выходом горючих компонентов), использования дополнительных источников энергии (подогрева дутья) или рекуперации теплоты продуктов конверсии (химический квенчинг, термоподготовка топлива). Многие технологические и эксплуатационные проблемы энергетических установок с газификацией топлив связаны, в первую очередь, именно с физико-химическими особенностями (реакционная способность органической массы, поведение минеральной части и т.д.).

Результаты проведенных исследований составляют теоретическую основу для разработки новых высокоэффективных технологий использования твердого топлива в энергетике и химической промышленности, связанных с такими направлениями, как глубокая

переработка угля, экологически чистые угольные технологии, вовлечение низкосортных топлив и отходов в энергобаланс.

Развитие вычислительной техники и появление новых эффективных численных методов позволяют моделировать все более детальные явления, связанные с процессами переноса и химическими превращениями в реакторах для конверсии твердого топлива. Необходимо, однако, отметить еще раз, что задачи полноценной многофакторной оптимизации установок для переработки топлив еще долгое время будут решаться с применением упрощенных и полуэмпирических моделей. В связи с этим можно перечислить задачи, решение которых позволит усовершенствовать предложенные методы и расширить область их применения:

1) Обоснование осреднения (и редукции в целом) пространственных моделей и определение критериев для выбора уровней детализации математических моделей.

2) Разработка эффективных численных методов для кинетико-термодинамического анализа процессов переработки топлив.

3) Совершенствование методик обработки и коррекции сигналов, получаемых при экспериментальных исследованиях термохимических превращений твердых топлив и создание баз данных по их реакционной способности.

4) Развитие представлений о кинетических механизмах горения продуктов пиролиза с учетом образования и разложения смолистых продуктов и сажи, а также эффективная редукция этих механизмов для типичных условий конверсии.

5) Разработка новых процессов газификации, в первую очередь, со ступенчатой конверсией топлив и промежуточных продуктов конверсии и тепловых схем энергетических установок для увеличения степени полезного использования химической и тепловой энергии топлива.

6) Экспериментальные и теоретические исследования динамики термического поведения пористых систем с меняющейся проницаемостью на разных масштабах (от одиночных частиц до засыпок).

Список обозначений и сокращений

Обозначения

A – матрица атомного состава

A – зольность, %

B – расход топлива

Bi – число Био

C – концентрация, моль/м³

C_f – цена топлива, долл./т

C_{PP} – удельные капитальные затраты в энергоустановку

C_p – удельная изобарная теплоемкость, Дж/моль/К

D – коэффициент диффузии, м²/с

Da – число Дамкелера

E_a – энергия активации, Дж/моль

E_x – эксергия, Дж

F – вектор невязок

G – свободная энергия Гиббса, Дж

H – энтальпия, Дж

J – расход, кг/с

J – матрица Якоби

L – длина, м

M_f – текущие затраты, долл./год

N – электрическая мощность, Вт

Nu – число Нуссельта

P – давление, Па (атм, бар)

P^r – выход смолы на рабочую массу, % масс.

Q – тепловой эффект физико-химического процесса, Дж/моль (Дж/кг)

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль/К

R^2 – коэффициент корреляции

Re – число Рейнольдса

S – поверхность, м²; энтропия, Дж/моль/К

T – температура, К

U – внутренняя энергия, Дж

V – выход летучих, %

- W – влажность, %
 X – степень превращения
 Y – доля компонента золы в смеси
 a_T – массовая доля смолы в продуктах пиролиза
 \mathbf{b} – вектор количеств атомов, моль
 d – диаметр, м
 d_p – средний размер частиц, м
 f – коэффициент, учитывающий инфляцию
 h – удельная энтальпия, Дж/моль
 j – массовый поток, кг/с (кг/м²/с)
 k^0 – предэкспоненциальный множитель
 k_D – коэффициент проницаемости, м²/с
 n – количество вещества, моль
 q – тепловой поток, Вт (Вт/м²)
 r – скорость реакции, моль/с
 s – удельная энтропия, Дж/моль/К
 t – время, с
 u – скорость, м/с
 w – источник вещества, кг/м³/с
 z – пространственная координата, м
 Γ – стехиометрическая матрица
 Λ – функция Лагранжа
 Π – порозность
 α – коэффициент избытка окислителя; коэффициент теплоотдачи, Вт/м²/К
 β – коэффициент массоотдачи, м/с; удельные энергетические потери
 γ – стехиометрический коэффициент
 δ – характерный размер (размер частицы, толщина переходного слоя), м
 ε – степень черноты поверхности
 λ – множитель Лагранжа; коэффициент теплопроводности, Вт/м/К
 μ – химический потенциал, Дж/моль; динамическая вязкость, Па·с
 η – коэффициент полезного действия
 ρ – плотность, кг/м³
 σ – постоянная Стефана-Больцмана, Вт/м²/К⁴; поверхностная плотность пор, м⁻²
 τ – среднее время пребывания реагента в реакционной зоне, с

ξ – степень конверсии

ω – скорость химической реакции

Аббревиатуры и сокращения

ASU – air separation unit

CCS – carbon capture and storage

CFD – computational fluid dynamics

CFL – Courant-Friedrichs-Lewy criterion

CGE – cold gas efficiency

CHP – combined heat and power production

CPD – chemical percolation model

CRN – chemical reactors network

CSP – computational singular perturbation

DEM – discrete element method

DTU – Denmark Technical University

FC – fixed carbon; fuel cell

FG-DVC – functional group depolymerization, vaporization and cross-linking

GT – gas turbine

HCCI – homogeneous charge compression ignition

HiTAC – high-temperature air combustion

HiTAG – high-temperature air gasification

ICE – internal combustion engine

IGCC – internal gasification combined cycle

ILDMM – intrinsic low-dimensional manifolds

LBM – lattice Boltzmann method

MHI – Mitsubishi Heavy Industries

MHPS – Mitsubishi Hitachi Power Systems

MILD – moderate or intense low-oxygen dilution

PP – power plant

PU – power unit

RCCE – rate controlled constrained equilibrium

ROM – reduced order model

RPM – random pore model

SEM – scanning electron microscopy

- SS – sewage sludge
- БМ – биомасса
- Берез – березовский бурый уголь
- ВИЭ – возобновляемые источники энергии
- ВЦГ – внутрицикловая газификация
- ГТУ – газотурбинная установка
- ДВС – двигатель внутреннего сгорания
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
- ЗДМ – закон действующих масс
- КИУМ – коэффициент использования установленной мощности
- КПД(нетто) – коэффициент полезного действия тепловой электростанции с учетом внутренних энергозатрат
- КПД(хим) – коэффициент полезного действия для преобразования химической энергии
- КПД(э) – коэффициент полезного действия для преобразования тепловой и химической энергии в электрическую
- МНК – метод наименьших квадратов
- Мугун – мугунский бурый уголь
- МЭПС – модели экстремальных промежуточных состояний
- ОМУ – органическая масса угля
- ПАУ – полиароматические углеводороды
- ПГУ – парогазовая установка
- ПК – программный комплекс
- ПМ – полимерные материалы
- ПТУ – паротурбинная установка
- ПЭ – полиэтилен
- СЖТ – синтетическое жидкое топливо
- СМПП – Система машинного построения программ
- СКПП – сверхкритические параметры пара
- ТБО – твердые бытовые отходы
- ТГА – термогравиметрический анализ
- ТЭС – тепловая электростанция
- ТЭЦ – теплоэлектроцентраль
- Уртуй – уртуйский бурый уголь
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
- ЭТУ – энерготехнологическая установка

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ЭЭ – электроэнергия

нм³ – кубический метр газа при нормальных условиях

н.э. – нефтяной эквивалент

у.т. – условное топливо

% масс. – массовая доля

% об. – объемная доля

Индексы

BM – biomass

C – carbon

D – diffusional

ads – adsorption

cond – conductive

conv – convective

daf – dry ash free

dr – drying

env – environment

eq – equilibrium

evap – evaporation

f – fuel

g – gas

gas – gasification

in – initial

out – output

pyr – pyrolysis

r – reaction

rad – radiation

s – solid

surf – surface

w – wall

Список литературы

1. Veras, T.S. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide / T.S. Veras, T.S. Mozer, D.C.R.M. dos Santos, A.S. Cesar // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2017. - V. 42. - No. 4. - P. 2018-2033.
2. Bicef, Y. Comparative life cycle assessment of various ammonia production methods / Y. Bicef, I. Dincer, C. Zamfirescu, G. Vezina, F. Raso // *Journal of Cleaner Production*. - 2016. - V. 135. - P. 1379-1395.
3. Collodi, G. The SARLUX IGCC project: an outline of the construction and commissioning activities / G. Collodi, R.M. Jones // *1999 Gasification Technologies Conference, San Francisco, California, October 17-20, 1999*. – 12 p.
4. *Integrated gasification combined cycle (IGCC) technologies* / Ed. by T. Wang and G. Stiegel. - Woodhead Publ., 2017. - 929 p.
5. Tilman, D. Carbon-negative biofuels from low-input high-diversity grassland biomass / D. Tilman, J. Hill, C. Lehman // *Science*. - 2006. - V. 314. - P. 1598-1600.
6. Sansaniwal, S.K. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review / S.K. Sansaniwal, K. Pal, M.A. Rosen, S.K. Tyagi // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2017. - V. 72. - P. 363-384.
7. *Progress and Prospects in the Field of Biomass and Waste to Energy and Added-Value Materials* / M. Castaldi, J. van Deventer, J.M. Lavoie, J. Legrand, A. Nzihou, Y. Pontikes, X. Py, C. Vandecasteele, P.T. Vasudevan // *Waste and Biomass Valorization*. 2017. V. 8. No. 6. P. 1875-1884.
8. Bisht, A.S. Small scale biomass gasification plants for electricity generation in India: Resources, installation, technical aspects, sustainability criteria & policy / A.S. Bisht, N.S. Thakur // *Renewable Energy Focus*. - 2019. - V. 28. - P. 112-126.
9. Ahrenfeldt, J. Biomass gasification cogeneration – A review of state of the art technology and near future perspectives / J. Ahrenfeldt, T.P. Thomsen, U. Henriksen, L.R. Claussen // *Applied Thermal Engineering*. - 2013. - V. 50. - No. 2. - P. 1407-1417.
10. Kozlov, A. The modern state of wood biomass gasification technologies and their economic efficiency / A. Kozlov, O. Marchenko, S. Solomin // *Energy Procedia*. - 2019. - V. 158. - P. 1004-1008.
11. Sikarwar, V.S. Progress in biofuel production from gasification / V.S. Sikarwar, M. Zhao, P.S. Fennell, N. Shah, E.J. Anthony // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2017. - V. 61. P. - 189-248.

12. Perkins, G. Process development status of fast pyrolysis technologies for the manufacture of renewable transport fuels from biomass / G. Perkins, T. Bhaskar, M. Konarova // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2018. - V. 90. - P. 292-315.
13. Vergara, S.E. Municipal Solid Waste and the Environment: A Global Perspective / S.E. Vergara, G. Tchobanoglous // *Annual Review of Environment and Resources*. - 2012. - V. 37. - P. 277-309.
14. Баскаков, А.П. Перспективы сжигания твердых бытовых отходов в России в целях получения тепла и электроэнергии / А.П. Баскаков // *Теплоэнергетика*. - 2014. - № 4. - С. 21-29.
15. Энергетическая утилизация твердых бытовых отходов. Энергетический бюллетень № 48. (май 2017) / Под рук. Л.Г. Григорьева. - Аналитический центр при правительстве РФ, 2017. - 28 с.
16. Waste to energy conversion technology / Ed. by. N.B. Klinghoffer, M.J. Castaldi. - Oxford: Woodhead Publishing, 2013. - 251 p.
17. Li, X. The status of municipal solid waste incineration (MSWI) in China and its clean development / X. Li, C. Zhang, Y. Li, Q. Zhi // *Energy Procedia*. - 2016. - V. 104. - P. 498-503.
18. Тугов, А.Н. Опыт использования твердых коммунальных отходов в энергетике (обзор) / А.Н. Тугов // *Теплоэнергетика*. - 2015. - № 12. - С. 13-22.
19. Malkow, T. Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally friendly sound MSW disposal / T. Malkow // *Waste Management*. - 2004. - V. 24. - P. 53-79.
20. Ramos, A. Co-gasification and recent development on waste-to-energy conversion: A review / A. Ramos, E. Monteiro, V. Silva, A. Rouboa // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2018. - V. 81. - P. 380-398.
21. Peters, B. An integral approach to multi-physics application for packed bed reactors / B. Peters, X. Besseron, A. Estupinan, F. Hoffmann, M. Michael, A. Mouhmedi, M. Mohseni // *Proceedings of the 24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering - ESCAPE 24 (June 15-18, 2014, Budapest, Hungary)*.
22. Dowling, A.W. Equation-Based Design, Integration, and Optimization of Oxycombustion Power Systems / A.W. Dowling, J.P. Eason, J. Ma, D.C. Miller, L.T. Biegler // *Alternative Energy Sources and Technologies* / Ed. By M. Martin. - Cham: Springer, 2016. - P. 119-158.
23. World Energy Outlook 2019. - International Energy Agency, 2019. - 810 p.

24. Плакиткина, Л.С. Мировые тенденции развития угольной отрасли / Л.С. Плакиткина, Ю.А. Плакиткин, К.И. Дьяченко // Горная промышленность. - 2019. - № 1. - С. 24-29.
25. Филиппов, С.П. Газификация угля: на перепутье. Технологические факторы / С.П. Филиппов, А.В. Кейко // Теплоэнергетика. - 2021. - № 3. - С. 45-58.
26. Энергетическая стратегия Российской Федерации на период до 2035 года (утверждена распоряжением Правительства РФ от 09.06.2020 № 1523-р).
27. Прогноз научно-технологического развития отраслей топливно-энергетического комплекса России на период до 2035 года. - М.: Минэнерго РФ, 2016. - 108 с.
28. Li, H. The Biomass Potential and GHG (Greenhouse Gas) Emissions Mitigation of Straw-Based Biomass Power Plant: A Case Study in Anhui Province, China / H. Li, X. Min, M. Dai, X. Dong // Processes. - 2019. - V. 7. - P. 608.
29. Jablonski, S. The potential demand for bioenergy in residential heating applications (bio-heat) in the UK based on a market segment analysis / S. Jablonski, A. Pantaleo, A. Bauen, P. Pearson, C. Panoutsou, R. Slade // Biomass and Bioenergy. 2008. - V. 32. - No. 7. P. - 635-653.
30. Molino, A. Biomass gasification technology: The state of the art overview / A. Molino, S. Chianese, D. Musmarra // Journal of Energy Chemistry. - 2016. - V. 25. - No. 1. - P. 10-25.
31. Bhuiyan, A.A. A review on thermo-chemical characteristics of coal/biomass co-firing in industrial furnace / A.A. Bhuiyan, A.S. Blicblau, A.K.M. Sadrul Islam, J. Naser // Journal of the Energy Institute. - 2018. - V. 91. - No. 1. - P. 1-18.
32. Kamble, A.D. Co-gasification of coal and biomass an emerging clean energy technology: Status and prospects of development in Indian context / A.D. Kamble, V.K. Saxena, P.D. Chavan, V.A. Mendhe // International Journal of Mining Science and Technology. - 2019. - V. 29. - No. 2. - P. 171-186.
33. Bhoi, P.R. Co-gasification of Municipal Solid Waste and Biomass in a Commercial Scale Downdraft Gasifier / P.R. Bhoi, R.L. Huhnke, A. Kumar, N. Indrawan, S. Thapa // Energy. - 2018. - V. 163. - P. 513-518.
34. Hupa, M. Biomass combustion technology development – It is all about chemical details / M. Hupa, O. Karlstrom, E. Vainio // Proceedings of the Combustion Institute. - 2017. - V. 36. - No. 1. - P. 113-134.
35. Coal and biomass gasification. Recent advances and future challenges / Ed. by S. De, A.K. Agarwal, V.S. Moholkar, B. Thallada. - Singapore: Springer, 2018. - 524 p.

36. Ellabban, O. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology / O. Ellabban, H. Abu-Rub, F. Blaabjerg // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2014. - V. 39. - P. 748-764.
37. Арутюнов, В.С. Реальная энергетика: проблемы и прогнозы / В.С. Арутюнов, Г.В. Лисичкин, Л.Н. Стрекова // *Горение и взрыв*. - 2018. - Т. 11. - № 1. - С. 4-18.
38. Порфирьев, Б.Н. Энергетика на возобновляемых источниках: перспективы в мире и в России / Б.Н. Порфирьев, С.А. Рогинко // *Вестник РАН*. - 2016. - Т. 86. - № 11. - С. 963-971.
39. Santer, B.D. Celebrating the anniversary of three key events in climate change science / B.D. Santer, C.J.W. Bonfils, Q. Fu, J.C. Fyfe, G.C. Hegerl, C. Mears, J.F. Painter, S. Po-Chedley, F.J. Wentz, M.D. Zelinka, C.-Z. Zou // *Nature Climate Change*. - 2019. - V. 9. P. - 180-182.
40. Беляев, Л.С. Мировая энергетика и переход к устойчивому развитию / Л.С. Беляев, О.В. Марченко, С.П. Филиппов, С.В. Соломин, Т.Б. Степанова, А.Л. Кокорин. - Новосибирск: Наука, 2000. - 269 с.
41. Макаров, А.А. Средства и следствия сдерживания эмиссии парниковых газов в энергетике России / А.А. Макаров // *Известия АН. Энергетика*. - 2008. - № 5. - С. 3-18.
42. Ghoniem, A.F. Needs, resources and climate change: Clean and efficient conversion technologies / A.F. Ghoniem // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2011. - V. 37. - P. 15-51.
43. Leung, D.Y.C. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies / D.Y.C. Leung, G. Caramanna, M.M. Maroto-Valer // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2014. - V. 39. - P. 426-443.
44. Botero, C. Coal-CO₂ slurry feed for pressurized gasifiers: slurry preparation system characterization and economics / C. Botero, R.P. Field, H.J. Herzog, A.F. Ghoniem // *Energy Procedia*. - 2013. - V. 37. - P. 2212-2223.
45. Weiland, N.T. Techno-economic analysis of an integrated gasification direct-fired supercritical CO₂ power cycle / N.T. Weiland, C.W. White // *Fuel*. - 2018. - V. 212. - P. 613-625.
46. Chen, L. Oxy-fuel combustion of pulverized coal: Characterization, fundamentals, stabilization and CFD-modeling / L. Chen, S.Z. Yong, A.F. Ghoniem // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2012. - V. 38. - P. 156-214.
47. Tola, V. Power generation plants with carbon capture and storage: A techno-economic comparison between coal combustion and gasification technologies / V. Tola, A. Pettinau // *Applied Energy*. - 2014. - V. 113. - P. 1461-1474.

48. Moron, W. Explosion of different ranks coal dust in oxy-fuel atmosphere / W. Moron, W. Ferens, K.M. Czajka // *Fuel Processing Technology*. - 2016. - V. 148. - P. 388-394.
49. Toftegaard, M.B. Oxy-fuel combustion of solid fuels / M.B. Toftegaard, J. Brix, P.A. Jensen, P. Glarborg, A.D. Jensen // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2010. - V. 36. - P. 581-625.
50. Cormos C.-C. Oxy-combustion of coal, lignite and biomass: A techno-economic analysis for a large scale Carbon Capture and Storage (CCS) project in Romania / C.-C. Cormos // *Fuel*. - 2016. - V. 169. - P. 50-57.
51. Cau, G. CO₂-free coal-fired power generation by partial oxy-fuel and post-combustion CO₂ capture: Techno-economic analysis / G. Cau, V. Tola, F. Ferrara, A. Porcu, A. Pettinau // *Fuel*. - 2018. - V. 214. - P. 423-435.
52. Mao, Z. Experiment investigation of coal MILD-Oxy combustion integrated with flue gas recirculation at a 0.3 MWth furnace / Z. Mao, L. Zhang, X. Zhu, C. Zheng // *Fuel Processing Technology*. - 2017. - V. 162. - P. 126-134.
53. Tupsakhare, S. Improved gasification efficiency in IGCC plants & viscosity reduction of liquid fuels and solid fuel dispersion using liquid and gaseous CO₂ / S. Tupsakhare, J. Dooher, D. Modroukas, M. Castaldi // *Fuel*. - 2019. - V. 256. - P. 115848.
54. Oki, Y. Development of high-efficiency oxy-fuel IGCC system / Y. Oki, S. Hara, S. Umemoto, K. Kidoguchi, H. Hamada, M. Kobayashi, Y. Nakao // *Energy Procedia*. - 2014. - V. 63. - P. 471-475.
55. Higman, C. Advances in Coal Gasification, Hydrogenation, and Gas Treating for the Production of Chemicals and Fuels / C. Higman, S. Tam // *Chemical Reviews*. - 2014. - V. 114. - No. 3. - P. 1673-1708.
56. Taamallah, S. Fuel flexibility, stability and emissions in premixed hydrogen-rich gas turbine combustion: Technology, fundamentals, and numerical simulations / S. Taamallah, K. Vogiatzaki, F.M. Alzahrani, E.M.A. Mokheimer, M.A. Habib, A.F. Ghoniem // *Applied Energy*. - 2015. - V. 154. - P. 1020-1047.
57. Рыжков, А.Ф. Парогазовые технологии на твердом топливе: учебное пособие / А.Ф. Рыжков, Т.Ф. Богатова, Е.И. Левин. - Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2018. - 160 с.
58. Тумановский, А.Г. Перспективы развития угольных ТЭС России / А.Г. Тумановский // *Теплоэнергетика*. - 2017. - № 6. - С. 3-13.
59. Cormos, A.-M. Multi-fuel multi-product operation of IGCC power plants with carbon capture and storage (CCS) / A.-M. Cormos, C. Dinca, C.-C. Cormos // *Applied Thermal Engineering*. - 2015. - V. 74. - P. 20-27.

60. Ноздренко, Г.В. Эффективность применения в энергетике КАТЭЖа экологически перспективных энерготехнологических блоков электростанций с новыми технологиями использования угля: Учеб. пособие / Г.В. Ноздренко. - Новосибирск: Новосибирский электротехнический институт, 1992. - 249 с.
61. Kler, A.M. A plant for methanol and electricity production: Technical-economic analysis / A.M. Kler, E.A. Tyurina, A.S. Mednikov // *Energy*. - 2018. - V. 165B. - P. 890-899.
62. Yang, Z. Recent advances in co-thermochemical conversions of biomass with fossil fuels focusing on the synergistic effects / Z. Yang, Y. Wu, Z. Zhang, H. Li, X. Li, R.I. Egorov, P.A. Strizhak, X. Gao // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2019. - V. 103. - P. 384-398.
63. Глушков, Д.О. Органоводоугольное топливо: проблемы и достижения (обзор) / Д.О. Глушков, П.А. Стрижак, М.Ю. Чернецкий // *Теплоэнергетика*. - 2016. - № 10. - С. 31-41.
64. Ouyang, Z. Effect of the staged secondary air on NO_x emission of pulverized semi-coke flameless combustion with coal preheating technology / Z. Ouyang, H. Ding, W. Liu, S. Li, X. Cao // *Fuel*. - 2021. - V. 291. - P. 120137.
65. Messerle, V.E. Comparative study of coal plasma gasification: Simulation and experiment / V.E. Messerle, A.B. Ustimenko, O.A. Lavrishev // *Fuel*. - 2016. - V. 164. - P. 172-179.
66. Burdukov, A.P. Mechanical activation of micronized coal: Prospects for new combustion applications / A.P. Burdukov, V.I. Popov, M.Yu. Chernetskiy, A.A. Dekterev, K. Hanjalic // *Applied Thermal Engineering*. - 2014. - V. 74. - P. 174-181.
67. Chernetskiy, M. Effects of reburning mechanically-activated micronized coal on reduction of NO_x: Computational study of a real-scale tangentially-fired boiler / M. Chernetskiy, A. Dekterev, N. Chernetskaya, K. Hanjalic // *Fuel*. - 2018. - V. 214. - P. 215-229.
68. Kuznetsov, V. Study of the two-stage gasification process of pulverized coal with a combined countercurrent and concurrent flow system / V. Kuznetsov, M. Chernetskiy, N. Abaimov, A. Ryzhkov // *MATEC Web of Conferences*. - 2017. - V. 115. - P. 03008.
69. Anufriev, I.S. Aerodynamics of a promising vortex furnace design / I.S. Anufriev, P.A. Strizhak, M.Yu. Chernetskiy, E.Yu. Shadrin, O.V. Sharypov // *Technical Physics Letters*. - 2015. - V. 41. - No. 8. - P. 727-730.
70. Рябов, Г.А. Химический циклы сжигания и газификации топлив. Обзор исследований и новых технологических решений / Г.А. Рябов // *Теплоэнергетика*. 2022. - № 1. - С. 32-50.

71. Arnold, R.A. Catalysts for gasification: a review / R.A. Arnold, J.M. Hill // *Sustainable Energy & Fuels*. - 2019. - No. 3. - P. 656-672.
72. Zhou, H. Optimization of ammonia injection grid in hybrid selective non-catalyst reduction and selective catalyst reduction system to achieve ultra-low NO_x emissions / H. Zhou, X. Guo, M. Zhou, W. Ma, M.W. Dahri, K. Cen // *Journal of the Energy Institute*. - 2018. - V. 91. - No. 6. - P. 984-996.
73. Ницкевич, Е.А. Использование высокотемпературных ядерных реакторов для технологических целей / Е.А. Ницкевич // *Теплоэнергетика*. - 1984. - № 6. - С. 71-72.
74. Inaba, Y. Coal gasification system using nuclear heat for ammonia production / Y. Inaba, M. Fumizava, M. Tonogouchi, Y. Takenaka // *Applied Energy*. - 2000. - V. 67. - No. 4. - P. 395-406.
75. Wheeler, V.M. Modelling of solar thermochemical reaction systems / V.M. Wheeler, R. Bader, P.B. Kreider, M. Hangi, S. Haussener, W. Lipinski // *Solar Energy*. - 2017. - V. 156. - P. 149-168.
76. Накоряков, В.Е. Исследования угольных ПГУ ТЭЦ с комбинированным производством электро-, теплоэнергии, синтез-газа и водорода / В.Е. Накоряков, Г.В. Ноздренко, А.Г. Кузьмин // *Теплофизика и аэромеханика*. - 2009. - Т. 16. - № 4. - С. 545-551.
77. *Gasification technologies*. - Essen: thyssenkrupp Industrial Solutions AG, 2019. - 24 p.
78. Phillips, J.N. The History of Integrated Gasification Combined-Cycle Power Plants / J.N. Phillips, G.S. Booras, J. Marasigan // *Proceedings of ASME Turbo Expo 2017: Turbomachinery Technical Conference and Exposition GT 2017 (June 26-30, 2017, Charlotte, NC, USA)*. - P. GT2017-64507, V003T03A007.
79. Боруш О.В. Эффективность двухтопливных парогазовых установок в условиях регионального топливно-энергетического баланса. Автореф. дисс. ... д.т.н. (05.14.14) / Олеся Владимировна Боруш. - Новосибирск: НГТУ, 2019. - 38 с.
80. Kaneko S. Integrated Coal Gasification Combined Cycle: A Reality, Not a Dream // *Journal of Energy Engineering*. - 2016. - V. 142. - No. 2. - P. E4015018.
81. Amamoto M., Takahata M., Fujii T., Kumagai T. Current status of integrated coal gasification combined cycle projects // *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*. - 2019. - V. 56. - No. 3. - P. 1-6.
82. Prospect of near-zero-emission IGCC power plants to decarbonize coal-fired power generation in China: Implications from the GreenGen project / C. Xia, B. Ye, J. Jiang, Y. Shu // *Journal of Cleaner Production*. - 2020. - V. 271. - P. 122615.

83. Numerical analysis on the performance of a 300 MW IGCC coal gasifier under various operating conditions / M. Kim, G. Sohn, I. Ye, C. Ryu, B. Kim, J. Lee // *Fuel*. - 2019. - V. 257. - P. 116063.
84. Geuss, M. \$7.5 billion Kemper power plant suspends coal gasification / M. Geuss // *Ars Technica*. - 29 June 2017.
85. Парогазовые установки с внутрицикловой газификацией топлива и экологические проблемы энергетики / Под ред. С.А. Христиановича, Т.К. Джейнса. - М.: Наука, 1983. - 264 с.
86. Кириллов, И.И. Современное состояние и перспективы развития парогазовых установок / И.И. Кириллов, Е.А. Ходак // *Известия ВУЗов. Энергетика*. - 1984. - № 9. - С. 60-71.
87. Гольдштейн, А.Д. Состояние и развитие ПГУ на твердом топливе / А.Д. Гольдштейн, Г.И. Позгалева, В.И. Доброхотов // *Теплоэнергетика*. - 2003. - № 2. - С. 16-23.
88. Горлов, Е.Г. Прямочная газификация водоугольных суспензий с сухим шлакоудалением высокозольных углей / Е.Г. Горлов, В.Г. Андриенко, К.Б. Нефедов, С.В. Луценко, Б.К. Нефедов // *Химия твердого топлива*. - 2009. - № 2. - С. 37-42.
89. Gorlov, E.G. Gasification of Ultrafine Coal–Water Suspensions / E.G. Gorlov, V.G. Andrienko, M.Ya. Shpirt // *Solid Fuel Chemistry*. - 2019. - V. 53. - P. 347-351.
90. Карасев, В.А. Установка ЭТХ-175: состояние и перспективы / В.А. Карасев, Т.А. Сидякова // *Новые способы использования низкосортных топлив в энергетике*. Сб. науч. тр. - М.: ЭНИН, 1989. - С. 92-101.
91. Исламов, С.Р. Энерготехнологическое использование угля Канско-Ачинского бассейна / С.Р. Исламов // *Теплоэнергетика*. - 2013. - № 11. - С. 12-16.
92. Логинов, Д.А. Получение сорбента из низкозольного бурого угля / Д.А. Логинов, С.Р. Исламов, С.Г. Степанов, В.Н. Кочетков // *Химия твердого топлива*. - 2016. - № 2. - С. 46-50.
93. Мессерле, А.В. Плазменная термохимическая подготовка к сжиганию пылеугольного топлива / А.В. Мессерле, В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко // *Теплофизика высоких температур*. - 2017. - Т. 55. - № 3. - С. 366-374.
94. Laugwitz, A. Availability analysis of integrated gasification combined cycle (IGCC) power plants / A. Laugwitz, M. Grabner, B. Meyer // *Power Plant Life Management and Performance Improvement*. - Woodhead Publ., 2011. - P. 110-142.

95. Stiegel, G.J. Gasification technologies: the path to clean, affordable energy in the 21st century / G.J. Stiegel, R.C. Maxwell // *Fuel Processing Technology*. - 2001. - V. 71. - P. 79-97.
96. Lako, P. Coal-fired power technologies. Coal-fired power options on the brink of climate policies (ECN-C-04-076) / P. Lako. - ECN, 2004. - 38 p.
97. Akimoto, K. Development of a mixed integer programming for technology development strategy and its application to IGCC technologies / K. Akimoto, T. Tomoda, Y. Fujii // *Energy*. - 2005. - V. 30. - No. 7. - P. 1176-1191.
98. Melchior, T. Economic evaluation of IGCC plants with hot gas cleaning / T. Melchior, R. Madlener // *Applied Energy*. - 2012. - V. 97. - P. 170-184.
99. Brouwer, A.S. Operational flexibility and economics of power plants in future low-carbon power systems / A.S. Brouwer, M. van der Broek, A. Seebregts, A. Faaij // *Applied Energy*. - 2015. - V. 156. - P. 107-128.
100. Ольховский, Г.Г. Новые проекты ПГУ с газификацией угля (обзор) / Г.Г. Ольховский // *Теплоэнергетика*. - 2016. - № 10. - С. 3-13.
101. Campbell, P.E. Concept of a competitive coal fired integrated gasification combined cycle power plant / P.E. Campbell, J.T. McMullan, B.C. Williams // *Fuel*. - 2000. - V. 79. - P. 1031-1040.
102. Feng, W. China's national demonstration project achieves around 50% net efficiency with 600°C class materials / W. Feng // *Fuel*. - 2018. - V. 223. - P. 344-353.
103. Wang, L. Multi-objective optimization of coal-fired power plants using differential evolution / Y. Yang, C. Dong, T. Morosuk, G. Tsartsaronis // *Applied Energy*. - 2014. - V. 115. - P. 254-264.
104. Kler, A.M. Parametric optimization of supercritical power plants using gradient methods / A.M. Kler, P.V. Zharkov, N.O. Epishkin // *Energy*. - 2019. - V. 189. - P. 116230.
105. Lin, X. Thermo-economic analysis of typical thermal systems and corresponding novel system for a 1000 MW single reheat ultra-supercritical thermal power plant / X. Lin, Q. Li, L. Wang, Y. Guo, Y. Liu // *Energy*. - 2020. - V. 201. - P. 117560.
106. Li, S. Learning rates and future cost curves for fossil fuel energy systems with CO₂ capture: Methodology and case studies / S. Li, X. Zhang, L. Gao, H. Jin // *Applied Energy*. - 2012. - V. 93. - P. 348-356.
107. Giuffrida, A. Thermodynamic analysis of air-blown gasification for IGCC applications / A. Giuffrida, M.C. Romano, G. Lozza // *Applied Energy*. - 2011. - V. 88. - P. 3949-3958.

108. Shi, B. Novel design of integrated gasification combined cycle (IGCC) power plants with CO₂ capture / B. Shi, W. Xu, E. Wu, W. Wu, P.-C. Kuo // *Journal of Cleaner Production*. - 2018. - V. 195. - P. 176-186.
109. Wu, F. Progress in O₂ separation for oxy-fuel combustion – A promising way for cost-effective CO₂ capture: A review / F. Wu, M.D. Argyle, P.A. Dellenback, M. Fan // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2018. - V. 67. - P. 188-205.
110. Tsuji, H. High temperature air combustion. From energy conservation to pollution reduction / H. Tsuji, A.K. Gupta, T. Hasewaga, M. Katsuki, K. Kishimoto, M. Morita. - CRC Press, 2003. - 405 p.
111. Kobayashi, H. Analysis of power generation system on gasification of coal and solid wastes using high temperature air / H. Kobayashi, K. Yoshikawa, K. Tuji, S. Shioda // *International conference on MHD power generation and high temperature technologies*, Beijing, PRC. 1999. - C. 12-15.
112. Yoshikawa, K. High temperature gasification of coal, biomass, and solid wastes / K. Yoshikawa // *Proc. 2nd Intl. Seminar on High Temperature Air Combustion*. 2000. - 20 p.
113. Ryzhkov, A. Technological solutions for an advanced IGCC plant / A. Ryzhkov, T. Bogatova, S. Gordeev // *Fuel*. - 2018. - V. 214. - P. 63-72.
114. Клер, А.М. Оптимизационные исследования парогазовой установки с газификацией угля и высокотемпературным подогревом дутьевого воздуха / А.М. Клер, А.Ю. Маринченко, Ю.М. Потанина // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. - 2019. - Т. 330. - № 3. - С. 7-17.
115. van der Drift, A. Entrained flow gasification of biomass. Ash behaviour, feeding issues, and system analyses / A. van der Drift, H. Boerrigter, B. Coda, M.K. Cieplik, K. Hemmes. - Report ECN-C-04-039. 2004. - 58 p.
116. Zhang, J. Efficiency of wet feed IGCC (integrated gasification combined cycle) systems with coal-water slurry preheating vaporization technology / J. Zhang, Z. Zhou, L. Ma, Z. Li, W. Ni // *Energy*. - 2013. - V. 51. - P. 137-145.
117. Kunze, C. Structured exergy analysis of an integrated gasification combined cycle (IGCC) plant with carbon capture / C. Kunze, K. Riedl, H. Spliethoff // *Energy*. - 2011. - V. 36. - P. 1480-1487.
118. Kunze, C. A novel IGCC plant with membrane oxygen separation and carbon capture by carbonation-calcination loop / C. Kunze, S. De, H. Spliethoff // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. - 2011. - V. 5. - P. 1176-1183.

119. Kagramanov, Y. Multiple Gas-Solid Reactions in a Porous Sorbent Applied to Warm Gas Desulfurization / Y. Kagramanov, V. Tuponogov, A. Ryzhkov, A. Nikitin // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2020. - V. 59. - P. 12943-12954.
120. Giuffrida, A. Thermodynamic assessment of IGCC power plants with hot fuel gas desulfurization / A. Giuffrida, M.C. Romano, G.G. Lozza // *Applied Energy.* - 2010. - V. 87. - No. 11. - P. 3374-3383.
121. Muller, M. Integration of hot gas cleaning at temperatures above the ash melting point in IGCC / M. Muller // *Fuel.* - 2013. - V. 108. - P. 37-41.
122. Лыкова, С.А. Высокоэффективные гибридные энергоустановки на основе топливных элементов / С.А. Лыкова // *Теплоэнергетика.* - 2002. - № 1. - С. 50-55.
123. Ghosh, S. Energy analysis of a cogeneration plant using coal gasification and solid oxide fuel cell / S. Ghosh, S. De // *Energy.* - 2006. - V. 31. - P. 345-363.
124. Григорук, Д.Г. Параметрические исследования тепловых схем гибридных установок с топливными элементами на продуктах газификации угля и улавливанием CO₂ / Д.Г. Григорук, Е.В. Касилова // *Энергетик.* - 2012. - № 12. - С. 39-41.
125. Thattai, A.T. Towards retrofitting integrated gasification combined cycle (IGCC) power plants with solid oxide fuel cells (SOFC) and CO₂ capture – A thermodynamic case study / A.T. Thattai, V. Oldenbroek, L. Schoenmakers, T. Woudstra, P.V. Aravind // *Applied Thermal Engineering.* - 2017. - V. 114. - P. 170-185.
126. Zhang, X. Current status of stationary fuel cells for coal power generation / X. Zhang // *Clean Energy.* - 2018. - V. 2. - No. 2. - P. 126-139.
127. Peng, S. Current status of national integrated gasification fuel cell projects in China / S. Peng // *International Journal of Coal Science & Technology.* - 2021. - V. 8. - P. 327–334.
128. Wei, C. Status of an MWth integrated gasification fuel cell power-generation system in China / C. Wei, Z. Liu, C. Li, S. Singh, H. Lu, Y. Gong, P. Li, H. Wang, X. Yang, M. Xu, S. Mu // *International Journal of Coal Science & Technology.* - 2021. - V. 8. - P. 401–411.
129. Богатова, Т.Ф. Твердотопливные ПГУ с частичной газификацией / Т.Ф. Богатова, В.А. Бусоргин, А.Ф. Рыжков // *Вопросы современной науки и практики.* - 2007. - № 2(8). - С. 174-180.
130. Zhang, G. Proposed combined-cycle power system based on oxygen-blown coal partial gasification / G. Zhang, Y. Yang, H. Jin, G. Xu, K. Zhang // *Applied Energy.* - 2013. - V. 102. - P. 735-745.
131. Асланян, Г.С. Анализ эффективности схем парогазовых установок с двухступенчатым сжиганием угля / Г.С. Асланян, П.П. Иванов, С.А. Медин // *Теплоэнергетика.* - 1995. - № 6. - С. 44-47.

132. Блохин, А.И. Угольные мини-ТЭС с внутрицикловым пиролизом топлива / А.И. Блохин, А.Н. Карев, Ф.Е. Кенеман, Г.П. Стельмах // *Электрические станции*. - 2005. - № 7. - С. 25-33.
133. Kler, A.M. Energy-technology installations for combined production of hydrogen and electricity with CO₂ removal systems / A.M. Kler, E.A. Tyurina, A.S. Mednikov // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2011. - V. 36. - No. 1. - P. 1230-1235.
134. Cormos, C.-C. Integrated assessment of IGCC power generation technology with carbon capture and storage / C.-C. Cormos // *Energy*. - 2012. - V. 42. - P. 434-445.
135. Cormos, A.-M. Techno-economic assessment of combined hydrogen & power co-generation with carbon capture: The case of coal gasification / A.-M. Cormos, C.-C. Cormos // *Applied Thermal Engineering*. - 2019. - V. 147. - P. 29-39.
136. Meerman, J.C. Performance of simulated flexible integrated gasification polygeneration facilities, Part B: Economic evaluation / J.C. Meerman, A. Ramirez, W.C. Turkenburg, A.P.C. Faaij // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2012. - V. 16. - No. 8. - P. 6083-6102.
137. Perez-Fortes, M. Advanced simulation environment for clean power production in IGCC plants / M. Perez-Fortes, A.D. Bojarski, L. Puigjuaner // *Computers & Chemical Engineering*. - 2011. - V. 35. - No. 8. - P. 1501-1520.
138. Syrodoy, S.V. Flame Propagation Characteristics in the Boundary Layer of the Bio-Water-Coal Fuel Particle During its Ignition / S.V. Syrodoy, G.V. Kuznetsov, D.Yu. Malyshev, Zh.A. Kostoreva, M.V. Purin // *Combustion Science and Technology*. - 2022. - DOI: 10.1080/00102202.2022.2047667
139. Sofia, D. Co-gasification of coal-petcoke and biomass in the Puertollano IGCC power plant / D. Sofia, P.C. Llano, A. Giuliano, M.I. Hernandez, F.G. Pena, D. Barletta // *Chemical Engineering Research and Design*. - 2014. - V. 92. - P. 1428-1440.
140. van Dongen, A. Co-gasification at the Buggenum IGCC power plant / A. van Dongen, M. Kamaar // *DGMK-Fachbereichstagung „Energetische Nutzung von Biomassen“ vom 24. bis 26. April 2006*.
141. Olivieri, A. Cogasification of Coal and Biomass in an Integrated Gasification Combined Cycle Power Plant: Effects on Thermodynamic Performance and Gas Composition / A. Olivieri, S. Ravelli // *Journal of Energy Engineering*. - 2020. - V. 146. - No. 6. - P. 04020071.
142. Long III, H.A. Parametric techno-economic studies of coal/biomass co-gasification for IGCC plants with carbon capture using various coal ranks, fuel-feeding schemes, and syngas

- cooling methods / H.A. Long III, T. Wang // *International Journal of Energy Research*. - 2016. - V. 40. - No. 4. - P. 473-496.
143. Trop, P. Co-gasification of torrefied wood biomass and sewage sludge / P. Trop, M. Agrez, D. Urbancl, D. Goricanec // *Computer Aided Chemical Engineering*. - 2016. - V. 38. - P. 2229-2234.
144. Ali, D.A. Co-gasification of coal and biomass wastes in an entrained flow gasifier: Modelling, simulation and integration opportunities / D.A. Ali, M.A. Gadalla, O.Y. Abdelaziz, C.P. Hulteberg, F.H. Ashour // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. - 2017. - V. 37. - P. 126-137.
145. Kanniche, M. Up-to-date CO₂ Capture in Thermal Power Plants / M. Kanniche, Y. Le Moullec, O. Authier, H. Hagi, D. Bontemps, T. Neveux, M. Louis-Louisy // *Energy Procedia*. - 2017. - V. 114. - P. 95-103.
146. 'Clean Coal' Technologies' Carbon Capture & Sequestration. World Nuclear Association, November 2021. [<https://world-nuclear.org/information-library/energy-and-the-environment/clean-coal-technologies.aspx>]
147. Kunze, C. Modelling of an IGCC plant with carbon capture for 2020 / C. Kunze, H. Spliethoff // *Fuel Processing Technology*. - 2010. - V. 91. - P. 934-941.
148. Majoumerd, M.M. An EU initiative for future generation of IGCC power plants using hydrogen-rich syngas: Simulation results for the baseline configuration / M.M. Majoumerd, S. De, M. Assadi, P. Breuhaus // *Applied Energy*. - 2012. - V. 99. - P. 280-290.
149. Martelli, E. Comparison of coal IGCC with and without CO₂ capture and storage: Shell gasification with standard vs. partial water quench / E. Martelli, T. Kreutz, S. Consonni // *Energy Procedia*. - 2009. - V. 1. - P. 607-614.
150. Moioli, S. Assessment of MDEA absorption process for sequential H₂S removal and CO₂ capture in air-blown IGCC plants / S. Moioli, A. Giuffrida, M.C. Romano, L.A. Pellegrini, G. Lozza // *Applied Energy*. - 2016. - V. 183. - P. 1452-1470.
151. Descamps, C. Efficiency of an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant including CO₂ removal / C. Descamps, C. Bouallou, M. Kanniche // *Energy*. - 2008. - V. 33. - P. 874-881.
152. Chen, C. CO₂ control technology effects on IGCC performance and cost / C. Chen, E.S. Rubin // *Energy Policy*. - 2009. - V. 37. - P. 915-924.
153. Liszka, M. Comparison of IGCC (integrated gasification combined cycle) and CFB (circulating fluidized bed) cogeneration plants equipped with CO₂ removal / M. Liszka, T. Malik, M. Budnik, A. Ziebig // *Energy*. - 2013. - V. 58. - P. 86-96.

154. Supekar, S.D. Reassessing the Efficiency Penalty from Carbon Capture in Coal-Fired Power Plants / S.D. Supekar, S.J. Skerlos // *Environmental Science and Technology*. - 2015. - V. 49. - No. 20. - P. 12576-12584.
155. Ishida, K. Out Line of the Osaki CoolGen Project / K. Ishida // *ASME 2017 Power Conference*, June 26–30, 2017, Charlotte, North Carolina, USA. - P. POWER-ICOPE2017-3333, V001T04A031.
156. Allam, R. High Efficiency and Low Cost of Electricity Generation from Fossil Fuels While Eliminating Atmospheric Emissions, Including Carbon Dioxide / R. Allam, M.R. Palmer, G.W. Brown Jr., J. Fetvedt, D. Freed, H. Nomoto, M. Itoh, N. Okita, C. Jones Jr. // *Energy Procedia*. - 2013. - V. 37. - P. 1135-1149.
157. Park, S.H. Thermodynamic and economic investigation of coal-fired power plant combined with various supercritical CO₂ Brayton power cycle / S.H. Park, J.Y. Kim, M.K. Yoon, D.R. Rhim, C.S. Yeom // *Applied Thermal Engineering*. - 2018. - V. 130. - P. 611-623.
158. Energy technology perspectives 2020. - International Energy Agency, 2021. - 400 p.
159. Tollefson, J. US government abandons carbon-capture demonstration / J. Tollefson // *Nature*. - 2015. - DOI: 10.1038/nature.2015.16868
160. Roddy, D.J. Underground coal gasification with CCS: a pathway to decarbonising industry / D.J. Roddy, P.L. Younger // *Energy & Environment Science*. - 2010. - V. 3. - P. 400-407.
161. Lee, W.-S. Performance, economic and exergy analyses of carbon capture processes for a 300 MW class integrated gasification combined cycle power plant / W.-S. Lee, J.-C. Lee, H.-T. Oh, S.-W. Baek, M. Oh, C.-H. Lee // *Energy*. - 2017. - V. 134. - P. 731-742.
162. Oh, H.-T. Performance evaluation and carbon assessment of IGCC power plant with coal quality / H.-T. Oh, W.-S. Lee, Y. Ju, C.-H. Lee // *Energy*. 2019. V. 188. P. 116063.
163. Ryzhkov, A.F. Creation of energy-efficient and environmentally friendly energy sources on fossil fuels to address global climate issues / A.F. Ryzhkov, T.F. Bogatova, G.E. Maslennikov, P.V. Osipov, V.A. Nizov // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2020. - V. 1677. - P. 012115.
164. Rezvani, S. Comparative assesment of coal fired IGCC systems with CO₂ parture using physical absorption, membrane reactors and chemical looping / S. Rezvani, Y. Huang, D. McIlveen-Wright, N. Hewitt, J.D. Mondol // *Fuel*. - 2009. - V. 88. - P. 2463-2472.
165. Merkel, T.C. Carbon dioxide capture with membranes at an IGCC power plant / T.C. Merkel, M. Zhou, R.W. Baker // *Journal of Membrane Science*. - 2012. - V. 389. - P. 441-450.

166. Giuffrida, A. Lignite-fired air-blown IGCC systems with pre-combustion CO₂ capture / A. Giuffrida, S. Molioli, M.C. Romano, G. Lozza // *International Journal of Energy Research*. - 2016. - V. 40. - No. 6. P. 831-845.
167. Romano, M.C. Long-term coal gasification-based power with near-zero emissions. Part B: Zecomag and oxy-fuel IGCC cycles / M.C. Romano, G.G. Lozza // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. - 2010. - V. 4. - P. 469-477.
168. Naidu V.S., Aghalayam P., Jayanti S. Improving efficiency of CCS-enabled IGCC power plant through the use of recycle flue gas for coal gasification / V.S. Naidu, P. Aghalayam, S. Jayanti // *Clean Technologies and Environmental Policy*. - 2018. - V. 20. - No. 6. - P. 1207-1218.
169. Ye, C. Thermodynamic and Economic Analysis of Oxy-Fuel-Integrated Coal Partial Gasification Combined Cycle / C. Ye, Z. Ye, Z. Zhu, Q. Wang // *ACS Omega*. - 2021. - V. 6. - No. 6. - P. 4262-4272.
170. Oki, Y. Development of high-efficiency oxy-fuel IGCC system / Y. Oki, H. Hamada, M. Kobayashi, Y. Nakao, S. Hara // *Mechanical Engineering Journal*. - 2016. - V. 3. - No. 5. - P. 16-00351.
171. Ishii, H. Verification Test Results of 50 t/d O₂/CO₂-blown Two-stage Entrained Flow Coal Gasifier and Development into Commercial Scale Gasifier / H. Ishii, H. Tada, R. Takashima, J. Yamamoto, K. Yokohama // *Journal of Japan Institute of Energy*. - 2019. - V. 98. - No. 7. - P. 165-170.
172. Thattai, A.T. Experimental model validation and thermodynamic assessment on high percentage (up to 70%) biomass co-gasification at the 253 MWe integrated gasification combined cycle power plant in Buggenum, The Netherlands / A.T. Thattai, V. Oldenboek, L. Schoenmakers, T. Woudstra, P.V. Aravind // *Applied Energy*. - 2016. - V. 168. - P. 381-393.
173. Madadian, E. Experimental Observation on Downdraft Gasification for Different Biomass Feedstocks / E. Madadian // *Gasification for Low-Grade Feedstock*. – Rjiek: InTech, 2018. - P. 79-93.
174. Tolvanen, H. A study on raw, torrefied, and steam-exploded wood: Fine grinding, drop-tube reactor combustion tests in N₂/O₂ and CO₂/O₂ atmospheres, particle geometry analysis, and numerical kinetics modeling / H. Tolvanen, T. Keipi, R. Raiko // *Fuel*. - 2016. - V. 176. - P. 153-164.
175. Kan, T. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters / T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2016. - V. 57. - P. 1126-1140.

176. Akhtar, A. A Combined Overview of Combustion, Pyrolysis, and Gasification of Biomass / A. Akhtar, V. Krepl, T. Ivanova // *Energy Fuels*. - 2018. - V. 32. - No. 7. - P. 7294-7318.
177. Sahu, S.G. Coal–biomass co-combustion: An overview / S.G. Sahu, N. Chakraborty, P. Sarkas // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2014. - V. 39. - P. 575-586.
178. Caputo, A.C. Economics of biomass energy utilization on combustion and gasification plants: effects of logistic variables / A.C. Caputo, M. Palumbo, P.M. Pelagagge, F. Scacchia // *Biomass and Bioenergy*. - 2005. - V. 28. - P. 35-51.
179. Strzalka, R. Current status of bioenergy technologies in Germany / R. Strzalka, D.Schneider, U. Eicker // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2017. - V. 72. - P. 801-820.
180. Kautz, M. The externally-fired gas-turbine (EFGT-Cycle) for decentralized use of biomass / M. Kautz, U. Hansen // *Applied Energy*. - 2007. - V. 84. - P. 795-805.
181. Klimantos, P. Air-blown biomass gasification combined cycles (BGCC): System analysis and economic assessment / P. Klimantos, N. Koukouzas, A. Katsiadakis, E. Kakaras // *Energy*. - 2009. - V. 34. - P. 708-714.
182. Bellomare, F. Integration of a municipal solid waste gasification plant with solid oxide fuel cell and gas turbine / F. Bellomare, M. Rokni // *Renewable Energy*. - 2013. - V. 55. - P. 490-500.
183. Situmorang, Y.A. Small-scale biomass gasification systems for power generation (<200 kW class): A review / Y.A. Situmorang, Z. Zhao, A. Yoshida, A. Abudula, G. Guan // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2020. - V. 117. - P. 109486.
184. Афанасьева, О.В. Моделирование технологических схем мини-ТЭС / О.В. Афанасьева, Г.П. Мингалеева. - М.: Издательский дом МЭИ, 2014. - 220 с.
185. Kalina, J. Integrated biomass gasification combined cycle distributed generation plant with reciprocating gas engine and ORC / J. Kalina // *Applied Thermal Engineering*. - 2011. - V. 31. - P. 2829-2840.
186. Cotana, F. Comparison of ORC Turbine and Stirling Engine to Produce Electricity from Gasified Poultry Waste / F. Cotana, A. Messineo, A. Petrozzi, V. Coccia, G. Cavalaglio, A. Aquino // *Sustainability*. - 2014. - V. 6. - No. 9. - P. 5714-5729.
187. Aydin, S. Detailed evaluation of combustion, performance and emissions of ethyl proxitol and methyl proxitol-safflower biodiesel blends in a power generator diesel engine / S. Aydin // *Fuel*. - 2020. - V. 270. - P. 117492.
188. Anwar, M. A pragmatic and critical analysis of engine emissions for biodiesel blended fuels / M. Anwar, M.G. Rasul, N. Ashwath // *Fuel*. - 2020. - V. 270. - P. 117513.

189. Arena, U. A techno-economic comparison between two design configurations for a small scale, biomass-to-energy gasification based system / U. Arena, F. Di Gregorio, M. Santonastasi // *Chemical Engineering Journal*. - 2010. - V. 162. - P. 580-590.
190. Boloy, R.A.M. Ecological impacts from syngas burning in internal combustion engine: Technical and economic aspects / R.A.M. Boloy, J.L. Silveira, C.E. Tuna, C.R. Coronado, J.S. Antunes // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2011. - V. 15. - No. 9. - P. 5194-5201.
191. Jensen, N. CHP from updraft gasifier and Stirling engine / N. Jensen, J. Werling, H. Carlsen, U. Henriksen // *Proc. of 12th European Biomass Conference. ETA-Florence&WIP-Munich, 2002*. - P. 726-729.
192. Dell'Antonia, D. A technico-economic feasibility assessment on small-scale forest biomass gasification at a regional level / D. Dell'Antonia, S.R.S. Cividino, O. Malev, G. Pergher, R. Gubiani // *Applied Mathematical Sciences*. - 2014. - V. 8. - P. 6565-6576.
193. Martinez, J.D. Syngas production in downdraft biomass gasifiers and its application using internal combustion engines / J.D. Martinez, K. Mahkamov, R.V. Andrade, E.E.S. Lora // *Renewable Energy*. - 2012. - V. 38. - No. 1. - P. 1-9.
194. Susastriawan, A.A.P. Small-scale downdraft gasifiers for biomass gasification: A review / A.A.P. Susastriawan, H. Saptoadi, Purnomo // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2017. - V. 76. - P. 989-1003.
195. Shah, A. Performance and emissions of a spark-ignited engine driven generator on biomass based syngas / A. Shah, R. Srinivasan, S.D.F. To, E.P. Columbus // *Bioresource Technology*. - 2010. - V. 101. - P. 4656-4661.
196. Bhaduri, S. HCCI engine operated with unscrubbed biomass syngas / S. Bhaduri, B. Berger, M. Pochet, H. Jeanmart, F. Contino // *Fuel Processing Technology*. - 2017. - V. 157. - P. 52-58.
197. Chaves, L.I. Small-scale power generation analysis: Downdraft gasifier coupled to engine generator set / L.I. Chaves, M.J. da Silva, S.N.M.de Souza, D. Secco, H.A. Rosa, C.E.C. Nogueira, E.P. Frigo // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2016. - V. 58. - P. 491-498.
198. Indrawan, N. Engine power generation and emission performance of syngas generated from low-density biomass / N. Indrawan, S. Thapa, P.R. Bhoi, R.L. Huhnke, A. Kumar // *Energy Conversion and Management*. - 2017. - V. 148. - P. 593-603.
199. Indrawan, N. Electricity power generation from co-gasification of municipal solid wastes and biomass: Generation and emission performance / N. Indrawan, S. Thapa, P.R. Bhoi, R.L. Huhnke, A. Kumar // *Energy*. - 2018. - V. 162. - P. 764-775.

200. LiPRO HKW wood gas CHP <https://www.lipro-energy.de/en/products-and-services/lipro-wood-gasification-power-plant/> (Дата доступа: 23.06.2021)
201. Skorek-Osikowska, A. The influence of the size of the CHP (combined heat and power) system integrated with a biomass fueled gas generator and piston engine on the thermodynamic and economic effectiveness of electricity and heat generation / A. Skorek-Osikowska, L. Bartela, J. Kotowicz, A. Sobolewski, T. Iluk, L. Remiorz // *Energy*. - 2014. - V. 67. - P. 328-340.
202. Haseli, Y. Simplified model of torrefaction-grinding process integrated with a power plant / Y. Haseli // *Fuel Processing Technology*. - 2019. - V. 188. - P. 118-128.
203. Henriksen, U. The design, construction and operation of a 75 kW two-staged gasifier / U. Henriksen, J. Ahrenfeldt, T.K. Jensen, B. Gobel, J.D. Bentzen, C. Hindsgaul, L.H. Sorensen // *Energy*. - 2006. - V. 31. - P. 1542-1553.
204. Elsner, E. Experimental and economic study of small-scale CHP installation equipped with downdraft gasifier and internal combustion engine / E. Elsner, M. Wysocki, P. Niegodajew, R. Borecki // *Applied Energy*. - 2017. - V. 202. - P. 213-227.
205. Pierobon, L. Thermodynamic analysis of an integrated gasification solid oxide fuel cell plant combined with an organic Rankine cycle / L. Pierobon, M. Rokni, U. Larsen, F. Haglind // *Renewable Energy*. - 2013. - V. 60. - P. 226-234.
206. Rokni, M. Biomass gasification integrated with a solid oxide fuel cell and Stirling engine / M. Rokni // *Energy*. - 2014. - V. 77. - P. 6-18.
207. Doherty, W. Computer simulation of a biomass gasification-solid oxide fuel cell power system using Aspen Plus / W. Doherty, A. Reynolds, D. Kennedy // *Energy*. - 2010. - V. 35. - P. 4545-4555.
208. Morandin, M. Synthesis and thermo-economic design optimization of wood-gasifier-SOFC systems for small scale applications / M. Morandin, F. Marechal, S. Giacomini // *Biomass and Bioenergy*. 2013. - V. 49. - P. 299-314.
209. Fernandes, A. Design, Construction, and Testing of a Gasifier-Specific Solid Oxide Fuel Cell System / A. Fernandes, J. Brabandt, O. Posdziech, A. Saadabadi, M. Recalde, L. Fan, E.O. Promes, M. Liu, T. Woudstra, P.V. Aravind // *Energies*. - 2018. - V. 11. - P. 1985.
210. Habibollahzade, A. Syngas-fueled solid oxide fuel cell functionality improvement through appropriate feedstock selection and multi-criteria optimization using Air/O₂-enriched-air gasification agents / A. Habibollahzade, M.A. Rosen // *Applied Energy*. 2021. - V. 286. - P. 116497.

211. Gadsboll, R.O. Solid oxide fuel cells powered by biomass gasification for high efficiency power generation / R.O. Gadsboll, J. Thomsen, C. Bang-Moller, J. Ahrenfeldt, U.B. Henriksen // *Energy*. 2017. - V. 131. - P. 198-206.
212. Arun, P. Optimum design of biomass gasifier integrated hybrid energy systems / P. Arun // *International Journal of Renewable Energy Research*. - 2015. - V. 5. - P. 891-895.
213. Kozlov, A.N. Optimal operation control of PV-biomass gasifier diesel-hybrid systems using reinforcement learning techniques / A.N. Kozlov, N.V. Tomin, D.N. Sidorov, E.E.S. Lora // *Energies*. 2020. - V. 13. - P. 2632.
214. Marchenko, O. Economic Efficiency Assessment of Using Wood Waste in Cogeneration Plants with Multi-Stage Gasification / O. Marchenko, S. Solomin, A. Kozlov, V. Shamanskiy, I. Donskoy // *Applied Sciences*. - 2020. - V. 10. - P. 7600.
215. Li, X. Thermodynamic assessment of a solar/autothermal hybrid gasification CCHP system with an indirectly radiative reactor / X. Li, Y. Shen, X. Kan, T.K. Hardiman, Y. Dai, C.-H. Wang // *Energy*. - 2018. - V. 142. - P. 201-214.
216. Fang, Y. Concentrated solar thermochemical gasification of biomass: Principles, applications, and development / Y. Fang, M.C. Paul, S. Varjani, X. Li, Y.-K. Park, S. You // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2021. - V. 150. - P. 111484.
217. Rodat, S. On the path toward day and night continuous solar high temperature thermochemical processes: A review / S. Rodat, S. Abanades, H. Boujjat, S. Chuayboon // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2020. - V. 132. - P. 110061.
218. Hirka, I. Numerical Modelling of Wood Gasification in Thermal Plasma Reactor / I. Hirka, O. Zivny, M. Hrabovsky // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. - 2017. - doi:10.1007/s11090-017-9812-z
219. Yakaboylu, O. Supercritical water gasification of biomass in fluidized bed: First results and experiences obtained from TU Delft/Gensos semi-pilot scale setup / O. Yakaboylu, I. Albrecht, J. Harinck, K.G. Smit, G.-A. Tsalidis, M. Di Marcello, K. Anastasakis, W. de Jong // *Biomass and Bioenergy*. - 2018. - V. 111. - P. 330-342.
220. Patuzzi, F. Small-scale biomass gasification CHP systems: Comparative performance assessment and monitoring experiences in South Tyrol (Italy) / F. Patuzzi, D. Prando, S. Vakalis, A.M. Rizzo, D. Chiaramonti, W. Tirler, T. Mimmo, A. Gasparella, M. Baratieri // *Energy*. - 2016. - V. 112. - P. 285-293.
221. de Sales, C.A.V.B. Experimental study on biomass (eucalyptus spp.) gasification in a two-stage downdraft reactor by using mixtures of air, saturated steam and oxygen as gasifying agents / C.A.V.B. de Sales, D.M.Y. Maya, E.E.S. Lora, R.L. Jaen, A.M.M. Reyes, A.M.

- Gonzalez, R.V. Andrade // *Energy Conversion and Management*. - 2017. - V. 145. - P. 314-323.
222. Inayat, M. Effect of various blended fuels on syngas quality and performance in catalytic co-gasification: A review / M. Inayat, S.A. Sulaiman, J.C. Kurnia, M. Shahbaz // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2019. - V. 105. - P. 252-267.
223. Watson, J. Gasification of biowaste: A critical review and outlooks / J. Watson, Y. Zhang, B. Si, W.-T. Chen, R. de Souza // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2018. - V. 83. - P. 1-17.
224. Abdoulmoumine, N. A review of biomass gasification syngas cleanup / N. Abdoulmoumine, S. Adhikari, A. Kulkarni, S. Chattanathan // *Applied Energy*. - 2015. - V. 155. - P. 294-307.
225. Anukam, A. Pre-processing of sugarcane bagasse for gasification in a downdraft biomass gasifier system: A comprehensive review / A. Anukam, S. Mamphweli, P. Reddy, E. Meyer, O. Okoh // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2016. - V. 66. - P. 775-801.
226. Ding, L. Development of an ultra-small biomass gasification and power generation system: Part 2. Gasification characteristics of carbonized pellets/briquettes in a pilot-scale updraft fixed bed gasifier / L. Ding, K. Yoshikawa, M. Fukuhara, Y. Kowata, S. Nakamura, D. Xin, L. Muhan // *Fuel*. - 2018. - V. 220. - P. 210-219.
227. Fitzgerald, G.C. Technical and economic impacts of pre-shredding the MSW feed to moving grate WTE boilers / G.C. Fitzgerald, N.J. Themelis // *Proceedings of the 17th Annual North American Waste-to-Energy Conference (NAWTEC17)*, May 18-20, 2009, Chantilly, Virginia, USA. - 7 p.
228. Van Caneghem, J. Waste-to-energy is compatible and complementary with recycling in the circular economy / J. Van Caneghem, K. Van Acker, J. De Greef, G. Wauters, C. Vandecasteele // *Clean Technologies and Environmental Policy*. - 2019. - V. 21. - P. 925-939.
229. van Blijderveen, M. Modelling spontaneous ignition of wood, char and RDF in a lab-scale packed bed / M. van Blijderveen, E.A. Bramer, G. Brem // *Fuel*. - 2013. - V. 108. - P. 190-196.
230. Lutsenko, N.A. Numerical model of two-dimensional heterogeneous combustion in porous media under natural convection or forced filtration / N.A. Lutsenko // *Combustion Theory and Modelling*. - 2018. - V. 22. - P. 359-377.
231. Hao, Z. Heat Generation and Accumulation in Municipal Solid Waste Landfills / Z. Hao, M. Sun, J.J. Ducoste, C.H. Benson, S. Luettich, M.J. Castaldi, M.A. Barlaz // *Environ. Sci. Technol.* - 2017. - V. 51. - P. 12434-12442.

232. Putranto, A. A new model to predict diffusive self-heating during composting incorporating the reaction engineering approach (REA) framework / A. Putranto, X.D. Chen // *Bioresource Technology*. - 2017. - V. 232. - P. 211-221.
233. Malinauskaite, J. Municipal solid waste management and waste-to-energy in the context of a circular economy and energy recycling in Europe / J. Malinauskaite, H. Jouhara, D. Czajczynska, P. Stanchev, E. Katsou, P. Rostkowski, R.J. Thorne, J. Colon, S. Ponsa, F. Al-Mansour, L. Anguilano, R. Krzyzynska, I.C. Lopez, A. Vlasopoulos, N. Spencer // *Energy*. - 2017. - V. 141. - P. 2013-2044.
234. McKay, G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review / G. McKay // *Chemical Engineering Journal*. - 2002. - V. 86. - P. 343-368.
235. Quina, M.J. Air pollution control in municipal solid waste incinerators / M.J. Quina, J.C.M. Bordado, R.M. Quinta-Ferreira // *The Impact of Air Pollution on Health, Economy, Environment and Agricultural Sources* / Ed. by M. Khallaf. - Rijeka: InTech, 2011. - P. 331-358.
236. Dong, J. Life cycle assessment of pyrolysis, gasification and incineration waste-to-energy technologies: Theoretical analysis and case study of commercial plants / J. Dong, Y. Tang, A. Nzihoum, Y. Chi, E. Weiss-Hortala, M. Ni // *Science of The Total Environment*. - 2018. - V. 626. - P. 744-753.
237. Glushkov, D. Municipal solid waste recycling by burning it as part of composite fuel with energy generation / D. Glushkov, K. Paushkina, D. Shabardin, P. Strizhak, N. Gutareva // *Journal of Environmental Engineering*. - 2019. - V. 231. - P. 896-904.
238. Glushkov, D. Switching Coal-Fired Thermal Power Plant to Composite Fuel for Recovering Industrial and Municipal Waste: Combustion Characteristics, Emissions, and Economic Effect / D. Glushkov, G. Kuznetsov, K. Paushkina // *Energies*. - 2020. - V. 13. - P. 259.
239. Nyashina, G.S. Effective incineration of fuel-waste slurries from several related industries / G.S. Nyashina, K.Yu. Vershinina, N.E. Shlegel, P.A. Strizhak // *Environmental Research*. - 2019. - V. 176. - P. 108559.
240. Vershinina, K.Yu. Impact of environmentally attractive additives on the ignition delay times of slurry fuels: Experimental study / K.Yu. Vershinina, N.E. Shlegel, P.A. Strizhak // *Fuel*. - 2019. - V. 238. - P. 275-288.
241. Vostrikov, A.A. Conversion of municipal sewage sludge in supercritical water / A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, A.V. Shishkin, D.Yu. Dubov, M.Ya. Sokol // *Solid Fuel Chemistry*. - 2008. - V. 42. - P. 384-393.

242. Molino, A. Municipal waste leachate conversion via catalytic supercritical water gasification process / A. Molino, M. Migliori, A. Blasi, M. Davoli, T. Marino, S. Chianese, E. Catizzone, G. Giordano // *Fuel*. - 2017. - V. 206. - P. 155-161.
243. Paradela, F. Study of the slow batch pyrolysis of mixtures of plastics, tyres and forestry biomass wastes / F. Paradela, F. Pinto, A.M. Ramos, I. Gulyurtlu, I. Cabrita // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. - 2009. - V. 85. - P. 392-398.
244. Deminskii, M.A. A thermodynamic analysis of solid domestic waste gasification in a molten metal / M.A. Deminskii, V.K. Zhivotov, I.A. Kirillov, S.V. Korobtsev, B.V. Potapkin, V.G. Sister, E.M. Ivannikova, E.N. Nikolaikina // *Chemical and Petroleum Engineering*. - 2008. - V. 44. - P. 583-588.
245. Tanigaki, N. Co-gasification of municipal solid waste and material recovery in a large-scale gasification and melting system / N. Tanigaki, K. Manako, M. Osada // *Waste Management*. - 2012. - V. 32. - P. 667-675.
246. Piatkowski, N. Solar gasification of carbonaceous waste feedstocks in a packed-bed reactor - Dynamic modeling and experimental validation / N. Piatkowski, A. Steinfeld // *AIChE Journal*. - 2011. - V. 57. - P. 3522-3533.
247. Ponzio, A. Thermally homogeneous gasification of biomass/coal/waste for medium or high calorific value syngas production. Doctoral dissertation / A. Ponzio. - Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden, 2008. - 67 p.
248. Rutberg, P.G. Novel three-phase steam–air plasma torch for gasification of high-caloric waste / P.G. Rutberg, V.A. Kuznetsov, E.O. Serba, S.D. Popov, A.V. Surov, G.V. Nakonechny, A.V. Nikonov // *Applied Energy*. - 2013. - V. 108. - P. 505-514.
249. Sikarwar, V.S. Progress in waste utilization via thermal plasma / V.S. Sikarwar, M. Hrabovsky, G.V. Oost, M. Pohorely, M. Jeremias // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2020. - V. 81. - P. 100873.
250. Tosti, S. Process analysis of refuse derived fuel hydrogasification for producing SNG / S. Tosti, M.A. Sousa, G. Buceti, L.M. Madeira, A. Pozio // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. - V. 44. - P. 21470-21480.
251. Manelis, G.B. Autowave processes in the filtration combustion in counterflow systems / G.B. Manelis, S.V. Glazov, E.A. Salgansky, D.B. Lempert // *Russ. Chem. Rev.* - 2012. - V. 81. - P. 855–873.
252. Ivanov, P.P. The thermochemical analysis of the effectiveness of various gasification technologies / P.P. Ivanov, V.I. Kovbasyuk, Yu.V. Medvedev // *Thermal Engineering*. - 2013. - V. 60. - P. 367-373.

253. Lee, K.-H. Thermal and catalytic degradation of pyrolytic oil from pyrolysis of municipal plastic wastes / K.-H. Lee // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. - 2009. - V. 85. - P. 372-379.
254. Abnisa F., Daud W.M.A.W. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil / F. Abnisa, W.M.A.W. Daud // *Energy Conversion and Management*. - 2014. - V. 87. - P. 71-85.
255. Sipra, A.T. Municipal solid waste (MSW) pyrolysis for bio-fuel production: A review of effects of MSW components and catalysts / A.T. Sipra, N. Gao, H. Sarwar // *Fuel Processing Technology*. - 2018. - V. 175. - P. 131-147.
256. Adrados, A. Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste / A. Adrados, I. de Marco, B.M. Caballero, A. Lopez, M.F. Laresgotti, A. Torres // *Waste Management*. - 2012. - V. 32. - P. 826-832.
257. Sharma, B.K. Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags / B.K. Sharma, B.R. Moser, K.E. Vermilion, K.M. Doll, N. Rajagopalan // *Fuel Processing Technology*. - 2014. - V. 122. - P. 79-90.
258. Seljak, T. Microturbine combustion and emission characterisation of waste polymer-derived fuels / T. Seljak, S.R. Opresnik, T. Katrasnik // *Energy*. - 2014. - V. 77. - P. 226-234.
259. Al-Salem, S.M. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review / S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens // *Waste Management*. 2009. - V. 29. - P. 2625-2643.
260. Lopez, G. Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview / G. Lopez, M. Artetxe, M. Amutio, J. Alvarez, J. Bilbao, M. Olazar // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2018. - V. 82. - P. 576-596.
261. Cao, J. Treatment of Hydrochloric Acid in Flue Gas from Municipal Solid Waste Incineration with Ca–Mg–Al Mixed Oxides at Medium–High Temperatures / J. Cao, W. Zhong, B. Jin, Z. Wang, K. Wang // *Energy Fuels*. - 2014. - V. 28. - P. 4112-4117.
262. Gottschalk, J. A modern flue-gas cleaning systems for waste incineration plants / J. Gottschalk, P. Buttman, T. Johansson // *ABB Reviews*. - 1996. No. 1. - P. 29-36.
263. Chan, W.P. A hot syngas purification system integrated with downdraft gasification of municipal solid waste / W.P. Chan, A. Veksha, J. Lei, W.-D. Oh, X. Dou, A. Giannis, G. Lisak, T.-T. Lim // *Applied Energy*. - 2019. - V. 237. - P. 227-240.
264. Materazzi, M. Clean energy from waste. Fundamental investigations on ashes and tar behaviour in a two-stage fluid bed-plasma process for waste gasification. Doctoral Thesis accepted by University College London, UK. (Springer Theses) / M. Materazzi. – Cham: Springer, 2017. - 254 p.

265. Chen, D. Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review / D. Chen, L. Yin, H. Wang, P. He // *Waste Management*. - 2014. - V. 34. - P. 2466-2486.
266. Jiang, X. Hazardous waste incineration in a rotary kiln: a review / X. Jiang, Y. Li, J. Yang // *Waste Disposal & Sustainable Energy*. - 2019. - V. 1. - P. 3-37.
267. Campuzano, F. Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes / F. Campuzano, R.C. Brown, J.D. Martinez // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2019. - V. 102. - P. 372-409.
268. Yang, Y.B. Mathematical modelling of particle mixing effect on the combustion of municipal solid wastes in a packed-bed furnace / Y.B. Yang, J. Swithenbank // *Waste Management*. - 2008. - V. 28. - P. 1290-1300.
269. Rademakers, P. Review on corrosion in waste incinerators, and possible effect of bromine. TNO Report I02/01333/RAD / P. Rademakers, W. Hesselings, J. van de Wetering. - Netherlands: TNO, 2002. - 51 p.
270. Viklund P. High temperature corrosion during waste incineration. Characterisation, causes and prevention of chlorine-induced corrosion. Thesis / P. Viklund. - Stockholm, Sweden: KTH Royal Institute of Technology, 2011. - 57 p.
271. Jones, F. Down-time corrosion in boilers / F. Jones, D. Ryde, A. Hjornhede // *Fuel Processing Technology*. - 2016. - V. 141. - P. 276-284.
272. 305. Ma, W. Full-scale experimental investigation of deposition and corrosion of pre-protector and 3rd superheater in a waste incineration plant / W. Ma, T. Wenga, N. Zhang, G. Chen, B. Yan, Z. Zhou, X. Wu // *Scientific Reports*. - 2017. - V. 7. - P. 17549.
273. Dunnu, G. Ash fusibility and compositional data of solid recovered fuels / G. Dunnu, J. Maier, G. Scheffknecht // *Fuel*. - 2010. - V. 89. - P. 1534-1540.
274. Zhang, H. Characterization of heavy metals in fly ash from municipal solid waste incinerators in Shanghai / H. Zhang, Y. Zhao, J. Qi // *Process Safety and Environmental Protection*. - 2010. - V. 88. - P. 114-124.
275. Zhang, S. Kinetics and fusion characteristics of municipal solid waste incineration fly ash during thermal treatment / S. Zhang, Z. Chen, X. Lin, F. Wang, J. Yan // *Fuel*. - 2020. - V. 279. - P. 118410.
276. Lopes, E.J. Evaluating the emissions from the gasification processing of municipal solid waste followed by combustion / E.J. Lopes, N. Queiros, C.I. Yamamoto, P.R. da Costa Neto // *Waste Management*. - 2018. - V. 73. - P. 504-510.
277. Quina, M.J. Technologies for the management of MSW incineration ashes from gas cleaning: New perspectives on recovery of secondary raw materials and circular economy / M.J. Quina, E. Bontempi, A. Bogush, S. Schlumberger, G. Weibel, R. Braga, V. Funari, J.

- Hyks, E. Rasmussen, J. Lederer // *Science of The Total Environment*. - 2018. - V. 635. - P. 526-542.
278. Pinto, F. Gasification improvement of a poor quality solid fuel (SRF). Effect of using natural minerals and biomass wastes blends / F. Pinto, R.N. Andre, C. Carolino, M. Miranda, P. Abelha, D. Direito, N. Perdikaris, I. Boukis // *Fuel*. - 2014. - V. 117. - P. 1034-1044.
279. 312. Liu, Z.-S. Waste-gasification efficiency of a two-stage fluidized-bed gasification system / Z.-S. Liu, C.-L. Lim, T.-J. Chang, W.-C. Weng // *Waste Management*. - 2016. - V. 48. - P. 250-256.
280. Arena, U. Gasification of a solid recovered fuel in a pilot scale fluidized bed reactor / U. Arena, F. Di Gregorio // *Fuel*. - 2014. - V. 117. - P. 528-536.
281. Ardolino, F. Energy recovery from plastic and biomass waste by means of fluidized bed gasification: A life cycle inventory model / F. Ardolino, C. Lodato, T.F. Astrup, U. Arena // *Energy*. - 2018. - V. 165B. - P. 299-314.
282. Kim, J.-W. Air gasification of mixed plastic wastes using a two-stage gasifier for the production of producer gas with low tar and a high caloric value / J.-W. Kim, T.-Y. Mun, J.-O. Kim, J.-S. Kim // *Fuel*. - 2011. - V. 90. - P. 2266-2272.
283. Cho, M.-H. Two-stage air gasification of mixed plastic waste: Olivine as the bed material and effects of various additives and a nickel-plated distributor on the tar removal / M.-H. Cho, T.-Y. Mun, Y.-K. Choi, J.-S. Kim // *Energy*. - 2014. - V. 70. - P. 128-134.
284. Hamel, S. Autothermal two-stage gasification of low-density waste-derived fuels / S. Hamel, H. Hasselbach, S. Weil, W. Krumm // *Energy*. - 2007. - V. 32. - P. 95-107.
285. Antonopoulos, I.-S. Development of an innovative 3-stage steady-bed gasifier for municipal solid waste and biomass / I.-S. Antonopoulos, A. Karagiannidis, L. Elefsiniotis, G. Perkoulidis, A. Gkouletsos // *Fuel Processing Technology*. - 2011. - V. 92. - P. 2389-2396.
286. Meng, Q. Controlled air oxidation of plastic and biomass in a packed bed reactor / Q. Meng, X. Chen, C. Bu, J. Ma // *Chemical Engineering & Technology*. - 2014. - V. 37. - P. 43-48.
287. Garcia-Bacaioca, P. Gasification of biomass/high density polyethylene mixtures in a downdraft gasifier / P. Garcia-Bacaioca, J.F. Mastral, J. Ceamanos, C. Berrueco, S. Serrano // *Bioresource Technology*. - 2008. - V. 99. - P. 5485-5491.
288. Zhou, C. A study of the pyrolysis behaviors of pelletized recovered municipal solid waste fuels / C. Zhou, Q. Zhang, L. Arnold, W. Yang, W. Blasiak // *Applied Energy*. - 2013. - V. 107. - P. 173-182.

289. Madadian, E. Evaluation of composite fiber-plastics biomass clinkering under the gasification conditions / E. Madadian, C. Crowe, M. Lefsrud // *Journal of Cleaner Production*. - 2017. - V. 164. - P. 137-145.
290. Ryu, C. Combustion of textile residues in a packed bed / C. Ryu, A.N. Phan, V.N. Sharifi, J. Swithenbank // *Experimental Thermal and Fluid Science*. - 2007. - V. 31. - P. 887-895.
291. Salganskaya, M.V. Filtration combustion of charcoal-polyethylene systems / M.V. Salganskaya, S.V. Glazov, E.A. Salganskii, A.F. Zholudev // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. - 2010. - V. 4. - P. 928-933.
292. Esmaeili, V. Gasification of wastes: The impact of the feedstock type and co-gasification on the formation of volatiles and char / V. Esmaeili, J. Ajalli, A. Faramarzi, M. Abdi, M. Gholizadeh // *International Journal of Energy Research*. - 2020. - V. 44. - No. 5. - P. 3587-3606.
293. Saravanakumar, A. Experimental Analysis of Municipal Solid Waste Blended with Wood in a Downdraft Gasifier / A. Saravanakumar, T.B. Reed, M.R. Sudha // *Journal of Environmental Engineering and Science*. - 2020. – DOI: 10.1680/jenes.20.00007
294. Na, J.I. Characteristics of oxygen-blown gasification for combustible waste in a fixed-bed gasifier / J.I. Na, S.J. Park, Y.K. Kim, J.G. Lee, J.H. Kim // *Applied Energy*. - 2003. - V. 75. - P. 275-285.
295. Chan, W.P. Analytical assessment of tar generated during gasification of municipal solid waste: Distribution of GC–MS detectable tar compounds, undetectable tar residues and inorganic impurities / W.P. Chan, S.A.M.B. Yousoff, A. Veksha, A. Giannis, T.-T. Lim, G. Lisak // *Fuel*. - 2020. - V. 268. - P. 117348.
296. Veksha, A. Distribution and modeling of tar compounds produced during downdraft gasification of municipal solid waste / A. Veksha, A. Giannis, G. Yuan, J. Tng, W.P. Chan, V.W.-C. Chang, G. Lisak, T.-T. Lim // *Renewable Energy*. - 2019. - V. 136. - P. 1294-1303.
297. Antil, S. Advancements and challenges in the fluidized bed gasification system: A comprehensive review / S. Antil, G. Sachdeva, A. Sharma // *Journal of Thermal Engineering*. - 2023. - V. 9. - No. 1. - P. 233-246.
298. Ren, Y. Experimental Study on the Operational Performance of an Advanced Two-Stage Entrained-Flow Coal Gasifier / Y. Ren, S. Xu, G. Li // *Energy Fuels*. 2014. - V. 28. - P. 4911-4917.
299. Li, G. Experimental Study on Coal Gasification in a Full-Scale Two-Stage Entrained-Flow Gasifier / G. Li, L. Wang, C. Wang, C. Wang, P. Wu, D. Che // *Energies*. - 2020. - V. 13. P. - 4937.

300. Shen, Z. A deep insight on the coal ash-to-slag transformation behavior during the entrained flow gasification process / Z. Shen, H. Nikolic, L.S. Caudill, K. Liu // *Fuel*. - 2021. - V. 289. - P. 119953.
301. Xue, Z. Visualization study on breakup modes of coal water slurry in an impinging entrained-flow gasifier / Z. Xue, Y. Gong, Q. Guo, F. Wang, G. Yu // *Fuel*. - 2019. - V. 244. - P. 40-47.
302. Jiang, P. Distribution and modes of occurrence of heavy metals in opposed multi-burner coal-water-slurry gasification plants / P. Jiang, C. Xie, C. Luo, W. Meng, G. Yang, G. Yu, Y. Gong, M. Xu, T. Wu // *Fuel*. - 2021. - V. 303. - P. 121163.
303. Zhang, Q. Experimental study of particle evolution characteristics in an opposed multi-burner gasifier / Q. Zhang, Y. Gong, Q. Guo, Z. Xue, F. Wang, G. Yu // *Chemical Engineering Science*. - 2017. - V. 162. - P. 103-119.
304. Abaimov, E N.A. Investigation of air-blown two-stage entrained-flow gasification of micronized coal / N.A. Abaimov, E.B. Butakov, A.P. Burdukov, P.V. Osipov, A.F. Ryzhkov // *Fuel*. - 2020. - V. 271. - P. 117487.
305. Gonzalez, V. Experimental investigations on lignite char gasification kinetics using a pressurized drop tube reactor / V. Gonzalez, S. Rusig, M. Schurz, S. Krzack, J. Kleeberg, S. Guhl, B. Meyer // *Fuel*. - 2018. - V. 224. - P. 348-356.
306. Xu, Y. Investigation of steam effect on ignition of dispersed coal particles in O₂/N₂ and O₂/CO₂ ambiances / Y. Xu, S. Li, Q. Yao, Y. Yuan // *Fuel*. - 2018. - V. 233. - P. 388-395.
307. Russig, S. Particle residence time measurement in a pressurized drop-tube reactor with radioactive tracer / S. Russig, V. Gonzalez, M. Schurz, S. Krzack, J. Kleeberg, S. Guhl, B. Meyer // *Fuel*. - 2019. - V. 252. - P. 37-42.
308. Frigge, L. Release of sulfur and chlorine gas species during coal combustion and pyrolysis in an entrained flow reactor / L. Frigge, J. Strohle, B. Epple // *Fuel*. - 2017. - V. 201. - P. 105-110.
309. Schmidt, D. Release of nitrogen, sulfur and chlorine species from coal in carbon dioxide atmosphere / D. Schmidt, C. Yildiz, J. Strohle, B. Epple // *Fuel*. - 2021. - V. 284. - P. 119279.
310. Ding, H. Experimental study on the influence of O₂/CO₂ ratios on NO conversion and emission during combustion and gasification of high-temperature coal char / H. Ding, Z. Ouyang, W. Wang, X. Zhang, S. Zhu // *Fuel*. - 2022. - V. 310B. - P. 122311.
311. Steibel, M. Gasification kinetics of a bituminous coal at elevated pressures: Entrained flow experiments and numerical simulations / M. Steibel, S. Halama, A. Geisler, H. Spliethoff // *Fuel*. - 2017. - V. 196. - P. 210-216.

312. Keller, F. Determination of coal gasification kinetics from integral drop tube furnace experiments with steam and CO₂ / F. Keller, F. Kuster, B. Meyer // *Combustion and Flame*. - 2018. - V. 190. - P. 425-438.
313. Netter, T., A collection of model parameters describing the gasification behavior of different fuels under entrained flow conditions / T. Netter, S. Fendr, H. Spliethoff // *Fuel*. - 2021. - V. 296. - P. 120536.
314. Farid, M.M. Competition between H₂O and CO₂ for active sites during co-gasification of bituminous coal and pineapple sawdust in an atmosphere containing H₂O, CO₂, H₂, and CO / M.M. Farid, J. Hwang // *Fuel*. - 2017. - V. 207. - P. 198-203.
315. Niu, Y. Effects of CO₂ gasification reaction on the combustion of pulverized coal char / Y. Niu, S. Liu, B. Yan, S. Wang, X. Zhang, S. Hui // *Fuel*. - 2018. - V. 233. - P. 77-83.
316. Wang, Z. Experimental investigation on the evolution characteristics of anthracite-N and semi-coke reactivity under various O₂/H₂O pre-oxidation atmospheres / Z. Wang, L. Zhang, Y. Zhao, S. Feng, J. Ma, W. Kong, B. Shen, R. Sun // *Fuel Processing Technology*. - 2021. - V. 216. - P. 106725.
317. Guo, X. The effect of O₂/C ratio on gasification performance and sodium transformation of Zhundong coal / X. Guo, H. Zhang, Z. Zhu // *Fuel Processing Technology*. - 2019. - V. 193. - P. 31-38.
318. Liu, Y. Effects of atmosphere on mineral transformation of Zhundong coal during gasification in CO₂/H₂O conditions / Y. Liu, Y. Guan, Y. Zhang, Y. Xiong // *Fuel*. - 2022. - V. 310B. - P. 122428.
319. Kuster, F. In-situ investigation of single particle gasification in a defined gas flow applying TGA with optical measurements / F. Kuster, P. Nikrityuk, M. Junghanns, S. Nolte, A. Tunnermann, R. Ackermann, A. Richter, S. Guhl, B. Meyer // *Fuel*. - 2017. - V. 194. - P. 544-556.
320. Liu, M. Insights into the effect of particle size on coal char particle gasification by thermogravimetric analyzer and high temperature stage microscope / M. Liu, X. Li, X. Wang, J. Bai, L. Kong, Z. Bai, J. Li, H. Li, L. Xing, W. Li // *Fuel*. - 2022. - V. 313. - P. 123010.
321. Adamczyk, W.P. A method for retrieving char oxidation kinetic data from reacting particle trajectories in a novel test facility / W.P. Adamczyk, R.A. Bialecki, M. Ditaranto, N.E.L. Haugen, A. Katelbach-Wozniak, A. Klimanek, S. Sladek, A. Szlek, G. Wecel // *Fuel*. - 2018. - V. 212. - P. 240-255.
322. Zaitsev, A.S. Light-induced gasification of the coal-processing waste: Possible products and regimes / A.S. Zaitsev, R.I. Egorov, P.A. Strizhak // *Fuel*. - 2018. - V. 212. - P. 347-352.

323. Duesco, C. Towards oxy-steam combustion: The effect of increasing the steam concentration on coal reactivity / C. Duesco, M.C. Mayoral, J.M. Andres, A.I. Escudero, L.I. Diez // *Fuel*. - 2019. - V. 239. - P. 534-546.
324. Chang, G. Synergistic interactions between biochar reacted with steam and CO₂ originating from a diffusion reaction state and intrinsic ash / G. Chang, G. Wang, Y. Li, J. Ma, Q. Guo // *Fuel Processing Technology*. - 2021. - V. 215. - P. 106754.
325. Марьяндышев, П.А. Термическое разложения и горение биотоплив / П.А. Марьяндышев, Е.И. Попова, А.А. Чернов, М.С. Попов, В.К. Любов, Г. Трувэ, Д. Керли, А. Брийярд, Ж.-Ф. Брильяк // *Химия твердого топлива*. - 2017. - № 6. - С. 38-46.
326. Cortazar, M. Experimental study and modeling of biomass char gasification kinetics in a novel thermogravimetric flow reactor / M. Cortazar, G. Lopez, J. Alvarez, A. Arregi, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar // *Chemical Engineering Journal*. - 2020. - V. 396. - P. 125200.
327. Geng, P. Further insights into the effect of the mass transfer limitations on the reaction order of the char-CO₂ reaction / P. Geng, Y. Zhang, Z. Liu, L. Liao, R. Liu, J. Zheng // *Thermochimica Acta*. - 2019. - V. 680. - P. 178349.
328. Donskoy, I. Thermogravimetric Study of the Kinetics of the Reaction C + CO₂ under Pore-Diffusion Control / I. Donskoy, A. Kozlov // *Energies*. - 2021. - V. 14. P. - 1886.
329. Buczynski, R. Evaluation of carbon dioxide gasification kinetics on the basis of non-isothermal measurements and CFD modelling of the thermogravimetric analyser / R. Buczynski, G. Czerski, K. Zubek, R. Weber, P. Grzywacz // *Fuel*. - 2018. - V. 228. - P. 50-61.
330. Schulze, S. Heat and mass transfer within thermogravimetric analyser: From simulation to improved estimation of kinetic data for char gasification / S. Schulze, P. Nikrityuk, Z. Abosteif, S. Guhl, A. Richter, B. Meyer // *Fuel*. - 2017. - V. 187. - P. 338-348.
331. Wang, S. An X-ray photoelectron spectroscopic perspective for the evolution of O-containing structures in char during gasification / S. Wang, L. Wu, X. Hu, L. Zhang, K.M. O'Donnell, C.E. Buckley, C.-Z. Li // *Fuel Processing Technology*. - 2018. - V. 172. - P. 209-215.
332. Dekterev, A.A. Effect of the rate of pulverized coal preheating on char reactivity / A.A. Dekterev, P.V. Osipov, M.Yu. Chernetskiy, A.F. Ryzhkov // *Solid Fuel Chemistry*. - 2017. - V. 51. - P. 17-23.
333. Li, Z. Characterization of in-situ and cooling char from ten typical Chinese coals / Z. Li, R. Zou, Y. Xu, Y. Fang, G. Luo, H. Yao // *Combustion and Flame*. - 2022. - V. 238. - P. 111884.

334. Li, L. Effect of CO₂ and H₂O on lignite char structure and reactivity in a fluidized bed reactor / L. Li, S. Tong, L. Duan, C. Zhao, Z. Shi // *Fuel Processing Technology*. - 2021. - V. 211. - P. 106564.
335. Lisandy, K.Y. Enhanced Accuracy of the Reaction Rate Prediction Model for Carbonaceous Solid Fuel Combustion / K.Y. Lisandy, G.-M. Kim, J.-H. Kim, G.-B. Kim, C.-H. Jeon // *Energy Fuels*. - 2017. - V. 31. - P. 5135-5144.
336. Liu, M. The correlation between coal char structure and reactivity at rapid heating condition in TGA and heating stage microscope / M. Liu, J. Bai, L. Kong, Z. Bai, C. He, W. Li // *Fuel*. - 2020. - V. 260. - P. 116318.
337. Veca, E. Isothermal kinetics of char-coal gasification with pure CO₂ / E. Veca, A. Adrover // *Fuel*. 2014. - V. 123. - P. 151-157.
338. Jeong, H.J. Co-gasification of coal-biomass blended char with CO₂ at temperatures of 900-1000°C / H.J. Jeong, S.S. Park, J. Hwang // *Fuel*. - 2014. - V. 116. - P. 465-470.
339. Liu, R. Some new insights into the synergy occurring during char gasification in CO₂/H₂O mixtures / R. Liu, Y. Zhang, Z. Ling, Y. Song // *Fuel*. - 2020. - V. 268. - P. 117307.
340. Schneider, C. Influence of pressure on the gasification kinetics of two high-temperature beech wood chars with CO₂, H₂O and its mixture / C. Schneider, M. Zeller, D. Bohm, T. Kolb // *Fuel*. - 2021. - V. 299. - P. 120523.
341. Song, Q. A comprehensive model of biomass char-CO₂ gasification reactivity with inorganic element catalysis in the kinetic control zone based on TGA analysis / Q. Song, X. Wang, C. Gu, N. Wang, H. Li, H. Su, J. Huo, Y. Qiao // *Chemical Engineering Journal*. - 2020. - V. 298. - P. 125624.
342. Bao, X. Evaluation of the catalytic effect and migration behavior of potassium in the molten slag during the char/molten slag interfacial gasification / X. Bao, Z. Shen, H. Zhang, Q. Liang, H. Liu // *Fuel*. - 2022. - V. 307. - P. 121881.
343. Karlstrom, O. Influence of K/C Ratio on Gasification Rate of Biomass Chars / O. Karlstrom, M.J. Dirbeba, M. Costa, A. Brink, M. Hupa // *Energy Fuels*. 2018. - V. 32. - P. 10695-10700.
344. Liu, F. Calcium catalytic behavior during in-situ gasification of different aged coal chars in CO₂ and steam / F. Liu, G. Yu, D. Yu, S. Chen, J. Han, X. Yu, J. Wu // *Fuel*. - 2021. - V. 287. - P. 119803.
345. Risberg, M. Influence from fuel type on the performance of an air-blown cyclone gasifier / M. Risberg, O.G.W. Ohrman, B.R. Gebart, P.T. Nilsson, A. Gundmunsson, M. Sanati // *Fuel*. - 2014. - V. 116. - P. 751-759.

346. Qin, K. Biomass gasification behaviour in an entrained flow reactor: gas product distribution and soot formation / K. Qin, P.A. Jensen, W. Lin, A.D. Jensen // *Energy & Fuels*. - 2012. - V. 26. - P. 5992-6002.
347. Ku, X. Effects of operating conditions and reactor structure on biomass entrained-flow gasification / X. Ku, J. Wang, H. Jin, J. Lin // *Renewable Energy*. - 2019. - V. 139. - P. 781-795.
348. Liao, L. High-temperature gasification of woody biomass in a drop tube reactor: A special focus on the particle size and axial temperature gradient / L. Liao, J. Zheng, B. Zhang, Z. Wang, Y. Zhang // *Journal of the Energy Institute*. - 2021. - V. 99. - P. 266-272.
349. Kobayashi, N. A study on high-temperature air-blown gasification process of woody biomass in an entrained down-flow gasifier / N. Kobayashi, M. Tanaka, G. Piao, X.-J. Wu, J. Kobayashi, S. Hatano, Y. Itaya, S. Mori // *Journal of the Japan Institute of Energy*. - 2007. - V. 86. - P. 904-909.
350. Kobayashi, N. High temperature air-blown woody biomass gasification model for the estimation of an entrained down-flow gasifier / N. Kobayashi, M. Tanaka, G. Piao, J. Kobayashi, S. Hatano, Y. Itaya, S. Mori // *Waste Management*. - 2009. - V. 29. - P. 245-251.
351. Kobayashi, N. Co-gasification behaviour of woody biomass and coal in an entrained down-flow gasifier / N. Kobayashi, A. Suami, Y. Itaya // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. - 2017. - V. 50. - No. 11. - P. 862-870.
352. Weiland, F. Pressurized oxygen blown entrained-flow gasification of wood powder / F. Weiland, H. Hedman, M. Marklund, H. Wiinikka, O. Ohrman, R. Gebart // *Energy Fuels*. - 2013. - V. 27. P. - 932-941.
353. Weiland, F. Influence of process parameters on the performance of an oxygen blown entrained flow biomass gasifier / F. Weiland, H. Wiinikka, H. Hedman, J. Wennebro, E. Pettersson, R. Gebart // *Fuel*. 2015. - V. 153. - P. 510-519.
354. Ogren, Y. Development of a vision-based soft sensor for estimating equivalence ratio and major species concentration in entrained flow biomass gasification reactors / Y. Ogren, P. Toth, A. Garami, A. Sepman, H. Wiinikka // *Applied Energy*. - 2018. - V. 226. - P. 450-460.
355. Ogren, Y. Influence of oxidizer injection angle on the entrained flow gasification of torrefied wood powder / Y. Ogren, M. Gullberg, J. Wennebro, A. Sepman, P. Toth, H. Wiinikka // *Fuel Processing Technology*. - 2018. - V. 181. - P. 8-17.
356. Wiinikka, H. Characterisation of submicron particles produced during oxygen blown entrained flow gasification of biomass / H. Wiinikka, F. Weiland, E. Pettersson, O. Ohrman, P. Carlsson, J. Stjeenberg // *Combustion and Flame*. - 2014. - V. 161. - P. 1923-1934.

357. Wiinikka, H. Particle formation during pressurized entrained flow gasification of wood powder: Effects of process conditions on chemical composition, nanostructure, and reactivity / H. Wiinikka, P. Toth, K. Jansson, R. Molinder, M. Brostrom, L. Sandstrom, J.S. Lighty, F. Weiland // *Combustion and Flame*. - 2018. - V. 189. - P. 240-256.
358. Kremling, M. Oxygen-Blown Entrained Flow Gasification of Biomass: Impact of Fuel Parameters and Oxygen Stoichiometric Ratio / M. Kremling, L. Briesemeister, M. Gaderer, S. Fendt, H. Spliethoff // *Energy Fuels*. - 2017. V-. 31. - P. 3949-3959.
359. Wang, L. Characterization of residues from entrained flow gasification of wood / L. Wang, M. Seljeskog, R. Khalil, J. Bakken, P. Carlsson, O. Skreiberg // *Chemical Engineering Transactions*. - 2020. - V. 80. - P. 235-240.
360. Zhang, G. Ash-melting behaviour and slag infiltration into alumina refractory simulating co-gasification of coal and biomass / G. Zhang, M. Reinmoller, M. Klinger, B. Meyer // *Fuel*. - 2015. - V. 139. - P. 457-465.
361. Seo, D.K. Study of the pyrolysis of biomass using thermo-gravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species / D.K. Seo, S.S. Park, J. Hwang, T.-U Yu // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. - 2010. - V. 89. - P. 66-73.
362. Shi, L. Reaction of volatiles from a coal and various organic compounds during co-pyrolysis in a TG-MS system. Part 2. Reaction of volatiles in the free gas phase in crucibles / L. Shi, X. Cheng, Q. Liu, Z. Liu // *Fuel*. - 2018. - V. 213. - P. 22-36.
363. Yuzbasi, N.S. Air and oxy-fuel combustion characteristics of biomass/lignite blends in TGA-FTIR / N.S. Yuzbasi, N. Selcuk // *Fuel Processing Technology*. - 2011. - V. 92. - P. 1101-1108.
364. Kandiyoti, R. Solid fuels and heavy hydrocarbon liquids thermal characterization and analysis / R. Kandiyoti, A. Herod, K. Bartle. - Elsevier, 2006. - 360 p.
365. Burke, S.P. Kinetics of a type of heterogeneous reactions. The mechanism of combustion of pulverized fuel / S.P. Burke, T.E.W. Schumann // *Industrial and Engineering Chemistry*. - 1931. - V. 23. - P. 406-413.
366. Tu, C.M. Combustion rate of carbon. Combustion of spheres in flowing gas streams / C.M. Tu, H. Davis, H.C. Hottel // *Industrial and Engineering Chemistry*. - 1934. - V. 26. - P. 749-757.
367. Hottel, H.C. Space requirement for the combustion of pulverized coal / H.C. Hottel, I.M. Stewart // *Industrial and Engineering Chemistry*. - 1940. - V. 32. - P. 719-730.
368. Предводителей, А.С. Горение углерода / А.С. Предводителей, Л.Н. Хитрин, О.А. Цуханова, Х.И. Колодцев, М.К. Гродзовский. - М.-Л.: Изд. АН СССР, 1949. - 407 с.

369. Hurt, R.H. On the origin of power-law kinetics in carbon oxidation / R.H. Hurt, B.S. Haynes // *Proceedings of the Combustion Institute*. - 2005. - V. 30. - P. 2161-2168.
370. Di Blasi, C. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars / C. Di Blasi // *Progress in energy and combustion science*. - 2009. - V. 35. - P. 121-140.
371. Kumar, M. Application of a validated gasification model to determine the impact of coal particle grinding size on carbon conversion / M. Kumar, A.F. Ghoniem // *Fuel*. - 2013. - V. 108. - P. 565-577.
372. Chevarin, F. Active pore sizes during the CO₂ gasification of carbon anode at 960 °C / F. Chevarin, K. Azari, L. Lemieux, D. Ziegler, M. Fafard, H. Alamdari // *Fuel*. - 2016. - V. 178. - P. 93-102.
373. Хитрин, Л.Н. О характеристиках гетерогенного взаимодействия при горении углерода / Л.Н. Хитрин // *Известия АН СССР. Отделение технических наук*. - 1948. - № 3. - С. 341-348.
374. Thiele, E.W. Relation between Catalytic Activity and Size of Particle / E.W. Thiele // *Ind. Eng. Chem*. - 1939. - V. 31. - P. 916-920.
375. Hurt, R.H. Gasification-induced densification of carbons: from soot to form coke / R.H. Hurt, A.F. Sarofim, J.P. Longwell // *Combustion and Flame*. - 1993. - V. 95. - P. 430-432.
376. Mitchell, R.E. On the burning behaviour of pulverized coal chars / R.E. Mitchell, L. Ma, B. Kim // *Combustion and Flame*. - 2007. - V. 151. - P. 426-436.
377. Яровой, Т.А. Воспламенение, горение и потухание частиц высокозольных углей. Часть II. Горение одиночной частицы высокозольного угля / Т.А. Яровой, Я.И. Вовчук, А.Н. Золотко, Н.И. Полетаев // *Физика аэродисперсных систем. Межведомственный научный сборник*. Вып. 38. - Одесса: Астропринт, 2001. - С. 71-81.
378. Ding, L. In situ analysis and mechanism study of char-ash/slag transition in pulverized coal gasification / L. Ding, Z. Zhou, Q. Guo, Y. Wang, G. Yu // *Energy & Fuels*. - 2015. - V. 29. - P. 3532-3544.
379. Fushimi, C. Inhibition of steam gasification of biomass char by hydrogen and tar / C. Fushimi, T. Wada, A. Tsutsumi // *Biomass and Bioenergy*. - 2011. - V. 35. - P. 179-185.
380. Russell, N.V. Coal char thermal deactivation under pulverized fuel combustion conditions / N.V. Russell, J.R. Gibbins, C.K. Man, J. Williamson // *Energy & Fuels*. - 2000. - V. 14. - P. 883-888.
381. Zolin, A. Experimental study of char thermal deactivation / A. Zolin, A.D. Jensen, P.A. Jensen, K. Dam-Johansen // *Fuel*. - 2002. - V. 81. - P. 1065-1075.

382. Оренбах, М.С. Реакционная поверхность при гетерогенном горении / М.С. Оренбах. - Новосибирск: Наука, 1973. - 204 с.
383. Kulaots, I. The role of porosity in char combustion / I. Kulaots, A. Hsu, E.M. Suuberg // *Proceedings of the Combustion Institute*. - 2007. - V. 31. - P. 1897-1903.
384. Lee, J. A transient two-dimensional chemically reactive flow model: fuel particle combustion in a nonquiescent environment / J. Lee, A.G. Tomboulides, S.A. Orszag, R.A. Yetter, F.L. Dryer // *The 26th Symposium (International) on Combustion*. - 1996. - P. 3059-3065.
385. Richter, A. Three-dimensional calculation of a chemically reacting porous particle moving in a hot O₂/CO₂ atmosphere / A. Richter, P.A. Nikrityuk, B. Meyer // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. - 2015. - V. 83. - P. 244-258.
386. Fong, G.H. Pore-resolving simulation of char particle gasification using micro-CT / G.H. Fong, S. Jorgensen, S.L. Singer // *Fuel*. - 2018. - V. 224. - P. 752-763.
387. Liu, T. An experimental investigation into the gasification reactivity of chars prepared at high temperatures / T. Liu, Y. Fang, Y. Wang // *Fuel*. - 2008. - V. 87. - P. 460-466.
388. Tremel, A. Gasification kinetics during entrained flow gasification - Part II: Intrinsic char reaction rate and surface area development / A. Tremel, H. Spliethoff // *Fuel*. - 2013. - V. 107. - P. 653-661.
389. Хитрин, Л.Н. О характеристиках реагирования твердого тела при изменяющейся пористости / Л.Н. Хитрин, Е.С. Головина // *Теплофизика высоких температур*. - 1968. - Т. 6. - № 1. - С. 175-180.
390. Simons, G.A. The structure of coal char: Part I. Pore branching / G.A. Simons, M.L. Finson // *Combustion Science and Technology*. - 1979. - V. 19. - P. 217-225.
391. Galavas, G.R. A random capillary model with application to char gasification at chemically controlled rates / G.R. Galavas // *AIChEJ*. - 1980. - V. 26. - P. 577-585.
392. Bhatia, S.K. A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control / S.K. Bhatia, D.D. Perlmutter // *AIChE Journal*. - 1980. - V. 26. - P. 379-386.
393. Lu, G.Q. Comparison of structural models for high-ash char gasification / G.Q. Lu, D.D. Do // *Carbon*. - 1994. - V. 32. - P. 247-263.
394. Jovanovic, R. Lattice Monte Carlo simulation of single coal char particle combustion under oxy-fuel conditions / R. Jovanovic, E. Marek, S. Maletic, D. Cvetinovic, Z. Markovic // *Fuel*. - 2015. - V. 151. - P. 172-181.
395. Деревич, И.В. Расчет газификации коксов высокозольных углей на основе модели случайно-пористых сред / И.В. Деревич, И.А. Крестов // *ФГВ*. - 1992. - № 2. - С. 58-65.

396. Fatehi, H. Structural evolution of biomass char and its effect on the gasification / H. Fatehi, X.-S. Bai // *Applied Energy*. - 2017. - V. 185. - P. 998-1006.
397. Kirubakaran, V. Studies on auto-gasification of bio-residues / V. Kirubakaran, V. Sivaramakrishnan, R. Nalini, T. Sekar, M. Premalatha, P. Subramanian // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environment Effects*. - 2009. - V. 31. - P. 967-973.
398. Jarvinen, M.P. Auto-gasification of a biofuel / M.P. Jarvinen, R. Zevenhoven, E.K. Vakkilainen // *Combustion and Flame*. - 2002. - V. 131. - P. 357-370.
399. Galgano, A. Coupling a CFD code with a solid-phase combustion model / A. Galgano, C. Di Blasi // *Progress in Computational Fluid Dynamics*. - 2006. - V. 6. - P. 287-302.
400. Syrodoy, S.V. The Conditions and Characteristics of Wood Particles Ignition in the Stream of the High Temperature Gases / S.V. Syrodoy, G.V. Kuznetsov, N.Y. Gutareva, K.A. Bugaeva, R.I. Taburchinov // *Combustion Science and Technology*. - 2018. - V. 190. - P. 663-686.
401. Хедден, К. О некоторых воздействиях на реакционную способность углерода / К. Хедден, Э. Викке // *Реакции углерода с газами*. - М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. - С. 214-231.
402. Сидоров, А.А. О роли активных центров в процессах воспламенения и горения ископаемых углей / А.А. Сидоров, И.А. Яворский // *Горение твердого топлива. Труды II Всесоюзной конференции 19-23 ноября 1965 г.* - Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1969. - С. 132-139.
403. Laine, N.R. The importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction / N.R. Laine, F.J. Vastola, P.L. Walker Jr. // *J. Phys. Chem.* - 1969. - V. 67. - P. 2030-2034.
404. Bhattacharya, S.C. A study on wood gasification for low-tar gas production / S.C. Bhattacharya, A.H.M.D.M.R. Siddique, H.-L. Pham // *Energy*. - 1999. - V. 24. - P. 285-296.
405. Elder, T. Pilot-scale gasification of woody biomass / T. Elder, L.H. Groom // *Biomass and Bioenergy*. - 2011. - V. 35. - P. 3522-3528.
406. Galindo, A.L. Biomass gasification on a downdraft gasifier with a two-stage air supply: Effect of operating conditions on gas quality / A.L. Galindo, E.S. Lora, R.V. Andrade, S.Y. Giraldo, R.L. Jaen, V.M. Cobas // *Biomass and Bioenergy*. - 2014. - V. 61. - P. 236-244.
407. Ma, Z. Design and experimental investigation of a 190 kWe biomass fixed bed gasification and polygeneration pilot plant using a double air stage downdraft approach / Z. Ma, Y. Zhang, Q. Zhang, Y. Qu, J. Zhou, H. Qin // *Fuel*. - 2012. - V. 46. - P. 140-147.
408. Raman, P. A dual fired downdraft gasifier system to produce cleaner gas for power generation: design, development and performance analysis / P. Raman, N.K. Ram, R. Gupta // *Energy*. - 2013. - V. 54. - P. 302-314.

409. Lin, J.-C.M. Development of an updraft fixed bed gasifier with an embedded combustor fed by solid biomass / J.-C.M. Lin // *Journal of the Chinese Institute of Engineers*. - 2006. - V. 29. - P. 557-562.
410. Machin, E.B. Tar reduction in downdraft biomass gasifier using a primary method / E.B. Machin, D.T. Pedroso, N. Proenza, J.L. Silveira, L. Conti, L.B. Braga, A.B. Machin // *Renewable Energy*. - 2015. - V. 78. - P. 478-483.
411. Kramreiter, R. Experimental investigation of a 125 kW twin-fire fixed bed gasification pilot plant and comparison to the results of a 2 MW combined heat and power plant (CHP) / R. Kramreiter, M. Url, J. Kotik, H. Hofbauer // *Fuel Processing Technology*. - 2008. - V. 89. - P. 90-102.
412. Reed, T.B. Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems / T.B. Reed, A. Das. - The Biomass Energy Foundation Press, 1998. - 148 p.
413. Susanto, H. A moving-bed gasifier with internal recycle of pyrolysis gas / H. Susanto, A.A.C.M. Beenackers // *Fuel*. - 1996. - V. 75. - P. 1339-1347.
414. Sulc, J. Biomass waste gasification – Can be the two stage process suitable for tar reduction and power generation / J. Sulc, J. Stojdl, M. Richter, J. Popelka, K. Svoboda, J. Smetana, J. Vacek, S. Skoblja, P. Buryan // *Waste Management*. - 2012. - V. 32. - P. 692-700.
415. Jaojaruek, K. Experimental study of wood downdraft gasification for an improved producer gas quality through an innovative two-stage air and premixed air/gas supply approach / K. Jaojaruek, S. Jarunghammachote, M.K.B. Gratuito, H. Wongsuwan, S. Homhual // *Bioresource Technology*. - 2011. - V. 102. - P. 4834-4840.
416. Brandt P., Larsen E., Henriksen U. High tar reduction in a two-stage gasifier / P. Brandt, E. Larsen, U. Henriksen // *Energy & Fuels*. - 2000. - V. 14. - P. 816-819.
417. Ahrenfeldt, J. Validation of a continuous combined heat and power (CHP) operation of a two-stage biomass gasifier / J. Ahrenfeldt, U. Henriksen, T.K. Jensen, B. Gobel, L. Wiese, A. Kather, H. Egsgaard // *Energy & Fuels*. - 2006. - V. 20. - P. 2672-2680.
418. Gadsboll, R.O. Flexible TwoStage biomass gasifier designs for polygeneration operation / R.O. Gadsboll, L.R. Clausen, T.P. Thomsen, J. Ahrenfeldt, U.B. Henriksen // *Energy*. - 2019. - V. 166. - P. 939-950.
419. Wang, Z. Gasification of biomass with oxygen-enriched air in a pilot scale two-stage gasifier / Z. Wang, T. He, J. Qin, J. Wu, J. Li, Z. Zi, G. Liu, J. Wu, L. Sun // *Fuel*. - 2015. - V. 150. - P. 386-393.
420. Su, Y. Experiment on rice straw gasification in a two-stage gasifier / Y. Su, Y. Luo // 2009 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference. IEEE, 2009. - P. 1-4.

421. de Caprariis, B. Biomass gasification and tar reforming in a two-stage reactor / B. de Caprariis, P. de Filippis, M. Scarsella, A. Petruccio, V. Palma // *Energy Procedia*. - 2014. - V. 61. - P. 1071-1074.
422. Рыжков, А.Ф. Исследование процессов многозонной газификации биомассы / А.Ф. Рыжков, А.В. Попов, И.В. Рыжков, В.Е. Силин // *Горение твердого топлива: Сб. докладов VI Всерос. конф., Новосибирск, 8-10 ноября 2006 г.* - Новосибирск.: Изд-во ИТ СО РАН, 2006. - Ч. 3. - С. 126-136.
423. Burhenne, L. Technical demonstration of the novel Fraunhofer ISE biomass gasification process for the production of a tar-free synthesis gas / L. Burhenne, L. Rochlitz, C. Lintner, T. Aicher // *Fuel Processing Technology*. - 2013. - V. 106. - P. 751-760.
424. Pan, Y.G. Removal of tar by secondary air in fluidised bed gasification of residual biomass and coal / Y.G. Pan, X. Roca, E. Velo, L. Puigjaner // *Fuel*. - 1999. - V. 78. - P. 1703-1709.
425. Robinson, T. Comparison of the air-blown bubbling fluidized bed gasification of wood and wood-PET pellets / T. Robinson, B. Bronson, P. Gogolek, P. Mehrani // *Fuel*. - 2016. - V. 178. - P. 263-271.
426. Nilsson, S. Gasification of biomass and waste in a staged fluidized bed gasifier: Modeling and comparison with one-stage units / S. Nilsson, A. Gomez-Barea, D. Fuentes-Cano, P. Ollero // *Fuel*. - 2012. - V. 97. - P. 730-740.
427. Gomez-Barea, A. Improving the performance of fluidized bed biomass/waste gasifiers for distributed electricity: A new three-staged gasification system / A. Gomez-Barea, B. Leckner, A.V. Perales, S. Nilsson, D.F. Cano // *Applied Thermal Engineering*. - 2013. - V. 50. - P. 1453-1462.
428. Kalinci, Y. Biomass-based hydrogen production: A review and analysis / Y. Kalinci, A. Hepbasli, I. Dincer // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2009. - V. 34. - P. 8799-8817.
429. Narobe, M. Co-gasification of biomass and plastics: Pyrolysis kinetics studies, experiments on 100 kW dual fluidized bed pilot plant and development of thermodynamic equilibrium model and balances / M. Narobe, J. Golob, D. Klinar, V. Francetic, B. Likozar // *Bioresource Technology*. - 2014. - V. 162. - P. 21-29.
430. Saw, W.L. Co-gasification of blended lignite and wood pellets in a 100 kW dual fluidised bed steam gasifier: The influence of lignite ratio on producer gas composition and tar content / W.L. Saw, S. Pang // *Fuel*. - 2013. - V. 112. - P. 117-124.
431. Asadullah, M. Gasification of different biomasses in dual-bed gasifier system combined with novel catalysts with high energy efficiency / M. Asadullah, T. Miyazawa, S.

- Ito, K. Kunimori, M. Yamada, K. Tomishige // *Applied Catalysis A: General*. - 2003. - V. 267. - P. 94-102.
432. Vilches, T.B. Bed material as a catalyst for char gasification: The case of ash-coated olivine activated by K and S addition / T.B. Vilches, J. Maric, P. Knutsson, D.C. Rosenfeld, H. Thunman, M. Seeman // *Fuel*. - 2018. - V. 224. - P. 85-93.
433. Cao, Y. A novel biomass air gasification process for producing tar-free higher heating value fuel gas / Y. Cao, Y. Wang, J.T. Riley, W.-P. Pan // *Fuel Processing Technology*. - 2006. - V. 87. - P. 343-353.
434. Muehlen H.-J. Method for producing a product gas rich in hydrogen / H.-J. Muehlen. - US Patent No. 8333951. Dec. 18, 2012.
435. Dowaki K. Energy paths due to Blue Tower process / K. Dowaki // *Biofuel's Engineering Process Technology* / Ed. by M.A.D.S. Bernardes. - Rijeka: Intech, 2011. - P. 585.
436. Lin, C.-L. Effects of different operating parameters on the syngas composition in a two-stage gasification process / C.-L. Lin, W.-C. Weng // *Renewable Energy*. - 2017. - V. 109. - P. 135-143.
437. Wei, L. A novel process of biomass gasification for hydrogen-rich gas with solid heat carrier: preliminary experimental results / L. Wei, S. Xu, J. Liu, C. Lu, S. Liu, C. Liu // *Energy & Fuels*. - 2006. - V. 20. - P. 2266-2273.
438. Xiao, Y. Biomass steam gasification for hydrogen-rich gas production in a decoupled dual loop gasification system / Y. Xiao, S. Xu, Y. Song, Y. Shan, C. Wang, G. Wang // *Fuel Processing Technology*. - 2017. - V. 165. - P. 54-61.
439. Andersen, L. Modelling the Low-Tar BIG gasification concept / L. Andersen, B. Elmegaard, E.B. Qvale, B. Einar, U.B. Henriksen, J.D. Bentzen, R. Hummelshoj // *Proceedings of the 16th International Conference of Efficiency, Cost, Optimization, Simulation, and Environment Impact of Energy Systems*. - Denmark, DTU. 2003. - V. 2. - P. 1073-1079.
440. de Wild, P.J. Biomass valorisation by staged degasification. A new pyrolysis-based thermochemical conversion option to produce value-added chemicals from lignocellulosic biomass / P.J. de Wild, H. den Uil, J.H. Reith, J.H.A. Kiel, H.J. Heeres // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. - 2009. - V. 85. - P. 124-133.
441. Shi, H. The concept, design and performance of a novel rotary kiln air-staged biomass gasifier / H. Shi, W. Si, X. Li // *Energies*. - 2016. - V. 9. - P. 67.

442. Peng, L. Co-gasification of wet sewage sludge and forestry waste in situ steam agent / L. Peng, Y. Wang, Z. Lei, G. Cheng // *Bioresource Technology*. - 2012. - V. 114. - P. 698-702.
443. Freda, C. Sewage sludge gasification in a bench scale rotary kiln / C. Freda, G. Cornacchia, A. Romanelli, V. Valerio, M. Grieco // *Fuel*. - 2018. - V. 212. - P. 88-94.
444. Zhai, M. Process simulation of staging pyrolysis and steam gasification for pine sawdust / M. Zhai, L. Guo, Y. Wang, Y. Zhang, P. Dong, H. Jin // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2016. - V. 41. - P. 21926-21935.
445. Gassner, M. Thermodynamic comparison of the FICFB and Viking gasification concepts / M. Gassner, F. Merechal // *Energy*. - 2009. - V. 34. - P. 1744-1753.
446. Di Blasi, C. Modeling a stratified downdraft wood gasifier with primary and secondary air entry / C. Di Blasi, C. Branca // *Fuel*. - 2013. - V. 104. - P. 847-860.
447. Lamarche, P. Modelling of an indirectly heated fixed bed pyrolysis reactor of wood: Transition from batch to continuous staged gasification / P. Lamarche, M. Tazerout, F. Gelix, S. Kohler, K. Mati, F. Paviet // *Fuel*. - 2013. - V. 106. - P. 118-128.
448. Montagnaro, F. Modelling oxy-pyrolysis of sewage sludge in a rotary kiln reactor / F. Montagnaro, C. Tregambi, P. Salatino, O. Senneca, R. Solimene // *Fuel*. - 2018. - V. 231. - P. 468-478.
449. Aramideh, S. Numerical simulation of biomass fast pyrolysis in an auger reactor / S. Aramideh, Q. Xiong, S.-C. Kong, R.C. Brown // *Fuel*. - 2015. - V. 156. - P. 234-242.
450. Levin, A. Verification of the heat transfer model for screw reactor / A. Levin, A. Kozlov, D. Svishchev, M. Penzik // *MATEC Web of Conferences*. - 2018. - V. 240. - P. 05017.
451. Gobel, B. The development of a computer model for a fixed bed gasifier and its use for optimization and control / B. Gobel, U. Henriksen, T.K. Jensen, B. Qvale, N. Houbak // *Bioresource Technology*. - 2007. - V. 98. - P. 2043-2052.
452. Khudyakova, G.I. Modeling of combined heat and power plant based on a multi-stage gasifier and internal combustion engines of various power outputs / G.I. Khudyakova, A.N. Kozlov, D.A. Svishchev // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2017. - V. 891. - P. 012200.
453. Mednikov, A. Mathematical modeling of mini-CHP based on biomass / A. Mednikov, A. Maksimov, E. Tyurina // *E3S Web of Conferences*. - 2018. - V. 69. - P. 02005.
454. Svishchev, D. Thermodynamic Analysis of Air-Blown Staged Gasification of Coal in a Flow / D. Svishchev // *Energy Systems Research*. - 2021. - V. 4. - No. 3. - P. 38-43.

455. Шпильрайн, Э.Э. Возможность повышения к.п.д. теплосиловых схем за счет химической регенерации тепла / Э.Э. Шпильрайн // Известия АН СССР. Энергетика и транспорт. - 1985. - № 6. - С. 115-123.
456. Рыжков, А.Ф. Выбор схемы подготовки рабочего тела газовой турбины для ПГУ с внутрицикловой газификацией угля / А.Ф. Рыжков, С.И. Гордеев, Т.Ф. Богатова // Теплоэнергетика. - 2015. - № 11. - С. 32-37.
457. Giuffrida, A. Efficiency enhancement in IGCC power plants with air-blown gasification and hot gas clean-up / A. Giuffrida, M.C. Romano, G. Lozza // Energy. - 2013. - V. 53. - P. 221-229.
458. Zhu, Q. High temperature syngas coolers (CCC/257) / Q. Zhu. - IEA Clean Coal Centre, 2015. - 60 p.
459. Ueki, Y. Effect of hydrogen gas addition on combustion characteristics of pulverized coal / Y. Ueki, R. Yoshiie, I. Naruse, S. Matsuzaki // Fuel Processing Technology. - 2017. - V. 161. - P. 289-294.
460. Микула, В.А. Анализ возможности создания системы нагрева воздуха для ПГУ с внутрицикловой газификацией / В.А. Микула, А.Ф. Рыжков, Н.В. Вальцев // Теплоэнергетика. - 2015. - № 11. - С. 9-14.
461. Клер, А.М. Угольная парогазовая установка с нагревом рабочего тела газотурбинного цикла в регенеративных теплообменниках периодического действия / А.М. Клер, Э.А. Тюрина, А.С. Медников // Известия Томского политехнического университета. - 2013. - Т. 323. - № 4. - С. 75-80.
462. Клер, А.М. Разработка математической модели системы высокотемпературных керамических теплообменников периодического действия / А.М. Клер, А.Ю. Маринченко, Ю.М. Потанина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. - 2018. - Т. 329. - № 3. - С. 26-35.
463. Li, Y. Reaction kinetics of char-O₂/H₂O combustion under high-temperature entrained flow conditions / Y. Li, R. Sun, M. Wang, Z. Wang, J. Xu, X. Ren // Fuel. - 2019. - V. 243. - P. 172-184.
464. Li, Y. Effect of H₂O on char-nitrogen conversion during char-O₂/H₂O combustion under high-temperature entrained flow conditions / Y. Li, R. Sun, J. Wu, Z. Wang, M. Wang, Z. Song // Combustion and Flame. - 2019. - V. 207. - P. 391-405.
465. Salomatov, V. Effect of high-temperature gas flow on ignition of the water-coal fuel particles / V. Salomatov, G. Kuznetsov, S. Syrodoy, N. Gutareva // Combustion and Flame. - 2019. - V. 203. - P. 375-385.

466. Kriebitzsch, S. LES simulation of char particle gasification at Reynolds numbers up to 1000 / S. Kriebitzsch, A. Richter // *Combustion and Flame*. - 2020. - V. 211. - P. 185-194.
467. Xue, Z. Conversion characteristics of a single coal char particle with high porosity moving in a hot O₂/CO₂ atmosphere / Z. Xue, Y. Gong, Q. Guo, Y. Wang, G. Yu // *Fuel*. - 2019. - V. 256. - P. 115967.
468. Гюльмалиев, А.М. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун. - М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. - 556 с.
469. Levenspiel, O. Chemical reaction engineering / O. Levenspiel // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. - 1999. - V. 38. - No. 11. - P. 4140-4143.
470. Gasification processes. Modeling and simulation / Ed. by P.A. Nikrityuk, B. Meyer. - Hoboken: Wiley-VCH, 2014. - 353 p.
471. Kruger, J. Correlation effects between turbulence and the conversion rate of pulverized char particles / J. Kruger, N.E.L. Haugen, T. Lovas // *Combustion and Flame*. - 2017. - V. 185. - P. 160-172.
472. Brosh, T. Numerical investigation of localised forced ignition of pulverised coal particle-laden mixtures: A Direct Numerical Simulation (DNS) analysis / T. Brosh, D. Patel, D. Wacks, N. Chakraborty // *Fuel*. - 2015. - V. 145. - P. 50-62.
473. Takahashi, H. Prediction of soot formation characteristics in a pulverized-coal combustion field by large eddy simulations with the TDP model / H. Takahashi, N. Hashimoto, H. Watanabe, R. Kurose, O. Fujita // *Proceedings of the Combustion Institute*. - 2019. - V. 37. - No. 3. - P. 2883-2891.
474. Abani, N. Large eddy simulations of coal gasification in an entrained flow gasifier / N. Abani, A.F. Ghoniem // *Fuel*. - 2013. - V. 104. - P. 664-680.
475. Чернецкий, М.Ю. Сравнительный анализ влияния моделей турбулентности на описание процессов горения угольной пыли при наличии закрутки потока / М.Ю. Чернецкий, В.А. Кузнецов, А.А. Дектерев, Н.А. Абаймов, А.Ф. Рыжков // *Теплофизика и аэромеханика*. - 2016. - Т. 23. - № 4. - С. 615-626.
476. Gaikwad, P. Simplified numerical modelling of oxy-fuel combustion of pulverized coal in a swirl burner / P. Gaikwad, H. Kulkarni, S. Sreedhara // *Applied Thermal Engineering*. - 2017. - V. 124. - P. 734-745.
477. van den Berg, J. Model reduction for dynamic real-time optimization of chemical processes. Proefschrift / J. van den Berg. - Netherlands: Technische Universiteit Delft, 2005. - 167 p.

478. Oko, E. Dynamic modelling, validation and analysis of coal-fires subcritical power plant / E. Oko, M. Wang // *Fuel*. - 2014. - V. 135. - P. 292-300.
479. Оптимизационные исследования энергетических установок и комплексов / Под ред. А.М. Клера, Э.А. Тюриной. - Новосибирск: Академическое изд-во "Гео", 2016. - 298 с.
480. Wang, H. Thermal-calculation method for entrained-flow coal gasifiers / H. Wang, Z. Chen, B. Zhang, L. Zeng, Z. Li, X. Zhang, N. Fang // *Energy*. - 2019. - V. 166. - P. 373-379.
481. Кафаров, В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии / В.В. Кафаров. - М.: Химия, 1976. - 464 с.
482. Biegler, L.T. Multi-scale optimization for advanced energy processes / L.T. Biegler, Y. Lang // *Proc. of the 11th Internat. Symp. on Process Syst. Eng.*, 15-19 July 2012, Singapore. - P. 51-60.
483. Кафаров, В.В. Системный анализ процессов химической технологии. Топологический принцип формализации / В.В. Кафаров, И.Н. Дорохов. - М.: Наука, 1979. - 394 с.
484. Biegler, L.T. New nonlinear programming paradigms for the future of process optimization / L.T. Biegler // *AIChEJ*. - 2017. - V. 63. - No. 3. - P. 1178-1193.
485. Biegler, L.T. Multi-scale optimization for process systems engineering / L.T. Biegler, Y. Lang, W. Lin // *Computers & Chemical Engineering*. - 2014. - V. 60. - P. 17-30.
486. Eason, J.P. Reduced model trust region methods for embedding complex simulations in optimization problems / J.P. Eason, L.T. Biegler // *Computer Aided Chemical Engineering*. - 2015. - V. 37. - P. 773-778.
487. Dowling, A.W. Coal Oxycombustion Power Plant Optimization Using First Principles and Surrogate Boiler Models / A.W. Dowling, J.P. Eason, J. Ma, D.C. Miller, L.T. Biegler // *Energy Procedia*. - 2014. - V. 63. - P. 352-361.
488. Lang, Y. Optimization of IGCC processes with reduced order CFD models / Y. Lang, S.E. Zitney, L.T. Biegler // *Computers and Chemical Engineering*. - 2011. - V. 35. - P. 1705-1717.
489. Donskoy, I.G. Optimizing modes of a small-scale combined-cycle power plant with atmospheric-pressure gasifier / I.G. Donskoy, A.Yu. Marinchenko, A.M. Kler, A.F. Ryzhkov // *Thermophysics and Aeromechanics*. - 2015. - V. 22. - No. 5. - P. 639-646.
490. Li, C. Modeling of an Opposed Multiburner Gasifier with a Reduced-Order Model / C. Li, Z. Dai, Z. Sun, F. Wang // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2013. - V. 52. - P. 5825-2834.

491. Horton, S.R. Implementation of a Molecular-Level Kinetic Model for Plasma-Arc Municipal Solid Waste Gasification / S.R. Horton, Y. Zhang, R. Mohr, F. Petrocelli, M.T. Klein // *Energy Fuels*. - 2016. - V. 30. - No. 10. - P. 7904-7915.
492. Ren, Z. An efficient time scale model with tabulation of chemical equilibrium / Z. Ren, G.M. Goldin // *Combustion and Flame*. - 2011. - V. 158. - P. 1977-1979.
493. Perez-Fortes, M. Conceptual model and evaluation of generated power and emissions in an IGCC plant / M. Perez-Fortes, A.D. Bojarski, E. Velo, J.M. Nougues, L. Puigjaner // *Energy*. - 2009. - V. 34. - No. 10. - P. 1721-1732.
494. Алемасов, В.Е. Математическое моделирование высокотемпературных процессов в энергосиловых установках / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, В.Г. Крюков, В.И. Наумов. - М.: Наука, 1989. - 256 с.
495. Зельдович, Я.Б. Расчеты тепловых процессов при высокой температуре / Я.Б. Зельдович, А.И. Полярный. - М.: НИИ №1, 1947. - 68 с.
496. Huff, V.N. General method and thermodynamic tables for computation of equilibrium composition and temperature of chemical reactions. NASA Technical Report 1037 / V.N. Huff, S. Gordon, V.E. Morrel. - NASA, 1951. - 57 p.
497. Batchelder, H.R. Thermodynamic study of coal gasification / H.R. Batchelder, J.C. Sternberg // *Industrial and Engineering Chemistry*. - 1950. - V. 42. - P. 877-882.
498. Gumz, W. Gasification of solid fuels at elevated pressures / W. Gumz // *Industrial and Engineering Chemistry*. - 1952. - V. 44. - P. 1071-1074.
499. Лавров, Н.В. Термодинамика реакций газификации и синтеза из газов / Н.В. Лавров, В.В. Коробов, В.И. Филлипова. - М.: АН СССР. Ин-т горючих ископаемых, 1960. - 99 с.
500. Dantzig, G. A Linear Programming Approach to the Chemical Equilibrium Problem / G. Dantzig, S. Johnson, W. White // *Management Science*. - 1958. - V. 5. - No. 1. - P. 38-43.
501. White, W.B. Chemical equilibrium in complex mixtures / W.B. White, S.M. Johnson, G.B. Dantzig // *The Journal of Chemical Physics*. - 1958. - V. 28. - P. 751-755.
502. Белов, Г.В. Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВТАНТЕРМО для Windows / Г.В. Белов, В.С. Иориш, В.С. Юнгман // *Теплофизика высоких температур*. - 2000. - Т. 38. - № 2. - С. 209-214.
503. Tsanas, C. Calculation of simultaneous chemical and phase equilibrium by the method of Lagrange multipliers / C. Tsanas, E.H. Stenby, W. Yan // *Chemical Engineering Science*. - 2017. - V. 174. - P. 112-126.

504. McDonald, C.M. GLOPEQ: A new computational tool for the phase and chemical equilibrium problem / C.M. McDonald, C.A. Floudas // *Computers & Chemical Engineering*. - 1997. - V. 21. - P. 1-23.
505. Gautam, R. Computation of phase and chemical equilibrium. Part 1: Local and constrained minima in Gibbs free energy / R. Gautam, W.D. Seider // *AIChEJ*. - 1979. - V. 25. - P. 991-999.
506. Миркес, Е.М. Выпуклость и запас выпуклости термодинамических функций для идеальных систем / Е.М. Миркес, В.И. Быков, А.Н. Горбань // *Математические методы в химической кинетике: Сб. научн. тр.* - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. - С. 184-208.
507. vom Lehn, F. Sensitivity analysis, uncertainty quantification, and optimization for thermochemical properties in chemical kinetic combustion models / F. vom Lehn, L. Cai, H. Pitsch // *Proceedings of the Combustion Institute*. - 2019. - V. 37. - P. 771-779.
508. Гюльмалиев, А.М. Структура и свойства органической массы горючих ископаемых / А.М. Гюльмалиев, С.Г. Гагарин, Г.С. Головин // *ХТТ*. - 2004. - № 6. - С. 10-31.
509. Гагарин, С.Г. Расчет энтропии ископаемых углей по элементному составу и степени ароматичности органической массы / С.Г. Гагарин // *ХТТ*. - 2004. - № 2. - С. 3-12.
510. Гюльмалиев, А.М. Молекулярное моделирование структуры и свойств органической массы углей / А.М. Гюльмалиев, С.Г. Гагарин // *Химия твердого топлива*. - 2010. - № 3. - С. 16-25.
511. Mathews, J.P. The utility of coal molecular models / J.P. Mathews, A.C.T. van Duin, A.L. Chaffe // *Fuel Processing Technology*. - 2011. - V. 92. - P. 718-728.
512. Шпирт, М.Я. Неорганические компоненты твердых топлив / М.Я. Шпирт, В.Р. Клер, И.З. Перциков. - М.: Химия, 1990. - 240 с.
513. Назырова, Р.Р. Термодинамический расчет параметров продуктов сгорания в камере жидкостного ракетного двигателя на основе вариационных принципов механики / Рузалия Равильевна Назырова. Автореф. дисс. ... д.ф.-м.н. (01.02.05). - М.: МАИ, 2017. - 50 с.
514. Термодинамические исследования процессов переработки и сжигания углей. Сб. науч. тр. / Отв. ред. Е.В. Самуйлов. - М.: ЭНИН, 1984. - 154 с.
515. Герасимов, Г.Я. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания и конверсии органических топлив / Г.Я. Герасимов, Н.А. Жегульская, И.Б.

- Рождественский, Е.В. Самуйлов, Н.А. Шевелева // Математическое моделирование. - 1998. - Т. 10. - № 8. - С. 3-16.
516. Каганович, Б.М. Равновесная термодинамика и математическое программирование / Б.М. Каганович, С.П. Филиппов. - Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1995. - 236 с.
517. Smith, J.M. Introduction to chemical engineering thermodynamics (7th ed.) / J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott. - McGraw-Hill Education, 2004. - 708 p.
518. Леонтович, М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика: Учебное пособие / М.А. Леонтович. - СПб.: Издательство "Лань", 2008. - 432 с.
519. Kaganovich, B.M. Equilibrium thermodynamic modeling of dissipative macroscopic systems / B.M. Kaganovich, A.V. Keiko, V.A. Shamansky // Advances in chemical engineering. V. 39. - Elsevier, 2010. - P. 1-74.
520. Kaganovich, B.M. Thermodynamic models of extreme intermediate states and their applications in power engineering / B.M. Kaganovich, S.P. Filippov, A.V. Keiko, V.A. Shamanskii // Thermal Engineering. - 2011. - V. 58. - P. 143-152.
521. Архипов, С.В. Разработка метода моделирования на ЭВМ изобарно-изотермических процессов с одновременным использованием средств химической термодинамики и кинетики. Автореф. дисс. ... к.х.н. (02.00.04). - Иркутск, 1987. - 18 с.
522. Koukkari P. A physico-chemical method to calculate time-dependent reaction mixtures / P. Koukkari // Computers and Chemical Engineering. - 1993. - V. 17. - P. 1157-1165.
523. Kaganovich, B.M. On the interrelations between kinetics and thermodynamics as the theories of trajectories and states / B.M. Kaganovich, A.V. Keiko, V.A. Shamansky, M.S. Zarodnyuk // Chemical kinetics / Ed. by V. Patel. - Rijeka: Intech, 2012. - P. 31-60.
524. Pope, S.B. Gibbs function continuation for the stable computation of chemical equilibrium / S.B. Pope // Combustion and Flame. - 2004. - V. 139. - P. 222-226.
525. Blomberg, P.B.A. A systematic method to create reaction constraints for stoichiometric matrices / P.B.A. Blomberg, P. Koukkari // Computers and Chemical Engineering. - 2011. - V. 35. - P. 1238-1250.
526. Кейко, А.В. Вычислительные инструменты для термодинамического анализа / А.В. Кейко, И.А. Ширкалин, С.П. Филиппов. - Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 1999. - 47 с.
527. Neron, A. Computation of complex and constrained equilibria by minimization of the Gibbs free energy / A. Neron, G. Lantagne, B. Marcos // Chemical Engineering Science. - 2012. - V. 82. - P. 260-271.

528. Pajarre, R. Constrained and extended free energy minimisation for modelling of processes and materials / R. Pajarre, P. Koukkari, P. Kangas // *Chemical Engineering Science*. - 2016. - V. 146. - P. 244-258.
529. Каганович, Б.М. Технология термодинамического моделирования. Редукция моделей движения к моделям покоя / Б.М. Каганович, А.В. Кейко, В.А. Шаманский, И.А. Ширкалин, М.С. Зароднюк. - Новосибирск: Наука, 2010. - 236 с.
530. Svishchev, D.A. A semi-empirical approach to the thermodynamic analysis of downdraft gasification / D.A. Svishchev, A.N. Kozlov, I.G. Donskoy, A.F. Ryzhkov // *Fuel*. - 2016. - V. 168. - P. 91-106.
531. Gomez-Barea, A. Modeling of biomass gasification in fluidized bed / A. Gomez-Barea, B. Leckner // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2010. - V. 36. - P. 444-509.
532. Moran, M.J. Exergy Analysis: Principles and Practice / M.J. Moran, E. Sciubba // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. - 1994. - V. 116. - P. 285-290.
533. Шаргут, Я. Эксергия / Я.Шаргут, Р. Петела. - М.: Энергия, 1968. - 280 с.
534. Степанов, В.С. Эффективность использования энергии / В.С. Степанов, Т.Б. Степанова. - Новосибирск: Наука, 1994. - 257 с.
535. Мингалеева, Г.Р. Влияние масштабного и технологического факторов на эксергетические показатели систем подготовки угля / Г.Р. Мингалеева // *Труды Академэнерго*. - 2008. - № 1. - С. 73-83.
536. Ноздренко, Г.В. Технико-экономический КПД энергоблоков ТЭЦ / Г.В. Ноздренко, П.А. Щинников, О.К. Григорьев, О.В. Боруш // *Известия АН. Энергетика*. - 2013. - № 6. - С. 16-24.
537. Yan, Q. Exergy cascade release pathways and exergy efficiency analysis for typical indirect coal combustion processes / Q. Yan, T. Lu, J. Luo, Y. Hou, X. Nan // *Combustion Theory and Modelling*. - 2019. - V. 23. - P. 1134-1149.
538. Dai, B. Integration of pyrolysis and entrained-bed gasification for the production of chemicals from Victorian brown coal — Process simulation and exergy analysis / B. Dai, L. Zhang, J. Cui, A. Hoadley, L. Zhang // *Fuel Processing Technology*. - 2017. - V. 155. - P. 21-31.
539. Cao, Y. Energy and exergy investigation on two improved IGCC power plants with different CO₂ capture schemes / Y. Cao, B. He, G. Ding, L. Su, Z. Duan // *Energy*. - 2017. - V. 140. - P. 47-57.

540. Ptasinski, K.J. Thermodynamic efficiency of biomass gasification and biofuels conversion / K.J. Ptasinski // *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*. - 2008. - V. 2. - P. 239-253.
541. Qi, H. Conceptual design and comprehensive analysis for novel municipal sludge gasification-based hydrogen production via plasma gasifier / H. Qi, P. Cui, Z. Liu, Z. Xu, D. Yao, Y. Wang, Z. Zhu, S. Yang // *Energy Conversion and Management*. - 2021. - V. 245. - P. 114635.
542. Kartal, F. Energy and exergy analysis of entrained bed gasifier/GT/Kalina cycle model for CO₂ co-gasification of waste tyre and biochar / F. Kartal, U. Ozveren // *Fuel*. - 2023. V. 331(2). - P. 125943.
543. Gorban, A.N. Method of invariant manifolds for chemical kinetics / A.N. Gorban, I.V. Karlin // *Chemical Engineering Science*. - 2003. - V. 58. - P. 4751-4768.
544. Быков, В.И. Нелинейные модели химической кинетики / В.И. Быков, С.Б. Цыбенова. - М.: КРАСАНД, 2011. - 400 с.
545. Curran, H.J. Developing detailed chemical kinetic mechanisms for fuel combustion / H.J. Curran // *Proceedings of the Combustion Institute*. - 2019. - V. 37. - P. 57-81.
546. Konnov A.A. Yet another kinetic mechanism for hydrogen combustion / A.A. Konnov // *Combustion and Flame*. - 2019. - V. 203. - P. 14-22.
547. Gas Research Institute Mechanism (GRI-MECH) / G.P. Smith et al.
<http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>
548. Полак, Л.С. Вычислительные методы в химической кинетике / Л.С. Полак, М.Я. Гольденберг, А.А. Левицкий. - М.: Наука, 1984. - 280 с.
549. Горбань, А.Н. Термодинамическое согласование кинетических данных / А.Н. Горбань, Е.М. Миркес, А.Н. Бочаров, В.И. Быков // *ФГВ*. - 1989. - № 5. - С. 81-88.
550. Горбань, А.Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ) / А.Н. Горбань. - Новосибирск: Наука, 1984. - 226 с.
551. Shinnar, R. Structure of complex catalytic reactions: thermodynamic constrains in kinetic modeling and catalytic evaluation / R. Shinnar, C.A. Feng // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* - 1985. - V. 24. - P. 153-170.
552. Zarodnyuk, M. Elaboration of attainability region boundaries in the model of extreme intermediate states / M. Zarodnyuk, A. Keiko, B. Kaganovich // *Studia Informatica Universalis*. - 2011. - V. 9. - No. 3. - P. 161-175.
553. Oluwole, O.O. Decoupled species and reaction reduction: An error-controlled method for dynamic adaptive chemistry simulations / O.O. Oluwole, Z. Ren, C. Petre, G. Goldin // *Combustion and Flame*. 2015. - V. 162. - P. 1934-1943.

554. Васильев, В.М. О методе квазистационарных концентраций для уравнений химической кинетики / В.М. Васильев, А.И. Вольперт, С.И. Худяев // Журнал вычислительной математики и математической физики. - 1973. - Т. 13. - № 3. - С. 683-697.
555. Chock, D.P. Comparison of stiff chemistry solvers for air quality modeling / D.P. Chock, S.L. Winkler, P. Sun // Environmental Science and Technology. - 1994. - V. 28. - P. 1882-1892.
556. Zhou, D. A heterogeneous multiscale method for stiff combustion chemistry integration in reactive flows / D. Zhou, W. Yang // Combustion and Flame. - 2018. - V. 188. - P. 428-439.
557. Tomlin, A.S. Investigation and improvement of reaction mechanisms using sensitivity analysis and optimization / A.S. Tomlin, T. Turanyi // Cleaner combustion. Developing detailed chemical kinetic models (Green energy and technology). - Springer, 2013. - P. 411-445.
558. Zhao, P. Toward computational singular perturbation (CSP) without eigen-decomposition / P. Zhao, S.H. Lam // Combustion and Flame. - 2019. - V. 209. - P. 63-73.
559. Maas, U. Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space / U. Maas, S.B. Pope // Combustion and Flame. - 1992. - V. 88. - P. 239-264.
560. Chen, Y. Application of Jacobian defined direct interaction coefficient in DRGEP-based chemical mechanism reduction methods using different graph search algorithms / Y. Chen, J.-Y. Chen // Combustion and Flame. - 2016. - V. 174. - P. 77-84.
561. Xu, C. Dynamic adaptive combustion modeling of spray flames based on chemical explosive mode analysis / C. Xu, M.M. Ameen, S. Som, J.H. Chen, Z. Ren, T. Lu // Combustion and Flame. - 2018. - V. 195. - P. 30-39.
562. Lebiedz, D. Minimal curvature trajectories: Riemann geometry concepts for slow manifold computation in chemical kinetics / D. Lebiedz, V. Reinhardt, J. Siehr // Journal of Computational Physics. - 2010. - V. 229. - P. 6512-6533.
563. Amat, S. On a Variational Method for Stiff Differential Equations Arising from Chemistry Kinetics / S. Amat, M.J. Legaz, J. Ruiz-Alvarez // Mathematics. - 2019. - V. 7. - P. 459.
564. Hannemann-Tamas, R. Model complexity reduction of chemical reaction networks using mixed-integer quadratic programming / R. Hannemann-Tamas, A. Gabor, G. Szederkenyi, K.M. Hantos // Computers and Mathematics with Applications. - 2013. - V. 65. - P. 1575-1595.

565. Kooshkbaghi, M. Entropy production analysis for mechanism reduction / M. Kooshkbaghi, C.E. Frouzakis, K. Boulouchos, I.V. Karlin // *Combustion and Flame*. - 2014. - V. 161. - P. 1507-1515.
566. Lee, H.C. A detailed chemical kinetics for the combustion of H₂/CO/CH₄/CO₂ fuel mixtures / H.C. Lee, A.A. Mohamad, L.Y. Jiang // *Fuel*. - 2017. - V. 193. - P. 294-307.
567. Keck, J.C. Rate-controlled constrained-equilibrium theory of chemical reactions in complex systems / J.C. Keck // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 1990. - V. 16. - P. 125-154.
568. Попков, Ю.С. Позитивные динамические системы с энтропийным оператором / Ю.С. Попков // *Автоматика и телемеханика*. - 2003. - № 3. - С. 104-113.
569. Ramshaw, J.D. Partial chemical equilibrium in fluid dynamics / J.D. Ramshaw // *Physics of Fluids*. - 1980. - V. 23. - P. 675-680.
570. Currier, N.G. A hybrid method for flows in local chemical equilibrium and nonequilibrium / N.G. Currier, D.G. Hyams // 50th AIAA Aerospace Sciences Meeting (09-12 January 2012, Nashville, Tennessee). - Paper AIAA 2012-1239.
571. Rodrigues, R. Modelagem Cinética e de Equilíbrio Combinadas para Simulação de Processos de Gaseificação. Tese de Doutorado / R. Rodrigues. - Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015. - 135 p.
572. Кузоватов, И.А. Численное моделирование физико-химических процессов в слоевом газификаторе / И.А. Кузоватов, А.А. Гроу, С.Г. Степанов // *Вычислительные технологии*. - 2005. - Т. 10. - №5. - С. 39-48.
573. Aydin, E.S. Development of a semi-empirical equilibrium model for downdraft gasification systems / E.S. Aydin, O. Yucel, H. Sadikoglu // *Energy*. - 2017. - V. 130. - P. 86-98.
574. Mendiburu, A.Z. Thermochemical equilibrium modeling of a biomass downdraft gasifier: Constrained and unconstrained non-stoichiometric models / A.Z. Mendiburu, J.A. Carvalho Jr., R. Zanzi, C.R. Coronado, J.L. Silveira // *Energy*. - 2014. - V. 71. - P. 624-637.
575. Vidian, F. Thermodynamic model for updraft gasifier with external recirculation of pyrolysis gas / F. Vidian, A. Surjosatyo, Y.S. Nugroho // *Journal of Combustion*. - 2016. - P. 9243651.
576. Levenspiel, O. Patterns of Flow in Chemical Process Vessels / O. Levenspiel, K.B. Bischoff // *Advances in Chemical Engineering*. - 1964. - V. 4. - P. 95-198.
577. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. - М.: Наука, 1987. - 502 с.

578. Арис, Р. Анализ процессов в химических реакторах / Р. Арис. - Л.: Изд-во "Химия", Ленингр. отд., 1967. - 328 с.
579. Lapointe, S. Sparse, iterative simulation methods for one-dimensional laminar flames / S. Lapointe, R.A. Whitesides, M.J. McNenly // *Combustion and Flame*. - 2019. - V. 204. - P. 23-32.
580. Ren, Z. Dynamic adaptive chemistry with operator splitting schemes for reactive flow simulations / Z. Ren, C. Xu, T. Lu, M.A. Singer // *Journal of Computational Physics*. - 2014. - V. 263. - P. 19-36.
581. Badillo-Hernandez, U. Efficient modeling of the nonlinear dynamics of tubular heterogeneous reactors / U. Badillo-Hernandez, J. Alvarez, L. Alvarez-Icaza // *Computers & Chemical Engineering*. - 2019. - V. 123. - P. 389-406.
582. Muto, M. Numerical simulation of soot formation in pulverized coal combustion with detailed chemical reaction mechanism / M. Muto, K. Yuasa, R. Kurose // *Advanced Powder Technology*. - 2018. - V. 29. - P. 1119-1127.
583. Novosselov, I.V. Chemical reactor network for combustion systems modeling. PhD thesis / I.V. Novosselov. - University of Washington, 2006. - 323 p.
584. Lang, Y. Reduced Order Model Based on Principal Component Analysis for Process Simulation and Optimization / Y. Lang, A. Malacina, L.T. Biegler, S. Munteanu, J.I. Madsen, S. E. Zitney // *Energy Fuels*. - 2009. - V. 23. - P. 1695-1706.
585. Edge, P.J. Integrated fluid dynamics-process modelling of a coal-fired power plant with carbon capture / P.J. Edge, P.J. Heggs, M. Pourkashanian, P.L. Stephenson // *Applied Thermal Engineering*. 2013. - V. 60. - P. 242-250.
586. Рыжков, А.Ф. Модернизация поточного воздушного газификатора для твердотопливной парогазовой установки / А.Ф. Рыжков, Н.А. Абаймов, И.Г. Донской, Д.А. Свищев // *Физика горения и взрыва*. - 2018. - Т. 54. - № 3. - С. 96-103.
587. Balakotaiah, V. Effective models for packed-bed catalytic reactors / V. Balakotaiah, S.M.S. Dommeti // *Chemical Engineering Science*. - 1999. - V. 54. - P. 1621-1638.
588. Wallace, M. Reaction–diffusion on metric graphs: From 3D to 1D / M. Wallace, R. Feres, G. Yablonsky // *Computers & Chemical Engineering*. - 2017. - V. 73. - 2035-2052.
589. Engblom, M. Understanding NO_x Formation in Pulp Mill Boilers / M. Engblom, E. Vainio, A. Brink, N. Huppa, E. Valimaki, V.-P. Heikkila // *Journal of Science and Technology for Forest Products and Processes*. - 2016. - V. 5. - No. 6. - P. 24-31.
590. Saldarriaga, J.F. Kinetic modelling of pine sawdust combustion in a conical spouted bed reactor / J.F. Saldarriaga, R. Aguado, A. Atxutegi, J. Bilbao, M. Olazar // *Fuel*. - 2018. - V. 227. - P. 256-266.

591. Ishihara, S. Numerical calculation with detailed chemistry of effect of ammonia co-firing on NO emissions in a coal-fired boiler / S. Ishihara, J. Zhang, T. Ito // *Fuel*. - 2020. - V. 266. - P. 116924.
592. Ma, J. Development of a first-principles hybrid boiler model for oxy-combustion power generation system / J. Ma, J.P. Eaton, A.W. Dowling, L.T. Biegler, D.C. Miller // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. - 2016. - V. 46. - P. 136-157.
593. Monaghan, R.F.D. A dynamic reduced order model for simulating entrained flow gasifiers. Part I: Model development and description / R.F.D. Monaghan, A.F. Ghoniem // *Fuel*. - 2012. - V. 91. - P. 61-80.
594. Perpignan, A.A.V. Modeling Pollutant Emissions of Flameless Combustion With a Joint CFD and Chemical Reactor Network Approach / A.A.V. Perpignan, R. Sampat, A.G. Rao // *Frontiers in Mechanical Engineering*. - 2019. - V. 5. - P. 63.
595. Huang, M. Effect of fuel type on the MILD combustion of syngas / M. Huang, H. Deng, Y. Liu, B. Zhang, S. Cheng, X. Zhang, F. Zhang // *Fuel*. - 2020. - V. 281. - P. 118509.
596. Chen, X. Fast prediction of temperature and chemical species distributions in pulverized coal boiler using POD reduced-order modeling for CFD / X. Chen, W. Zhong, T. Li // *Energy*. - 2023. - V. 276. - P. 127663.
597. Aggarwal, S.K. Single droplet ignition: Theoretical analyses and experimental findings / S.K. Aggarwal // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2014. - V. 45. - P. 79-107.
598. Sazhin, S.S. Order reduction in models of spray ignition and combustion / S.S. Sazhin, E. Shchepakina, V. Sobolev // *Combustion and Flame*. - 2018. - V. 187. - P. 122-128.
599. Sirignano, W.A. Advances in droplet array combustion theory and modeling / W.A. Sirignano // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2014. - V. 42. - P. 54-86.
600. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент: Справочник / Под общ. ред. А.В. Клименко и В.М. Зорина (3-е изд., перераб. и доп.). - М.: Издательство МЭИ, 2001. - 564 с.
601. Семенков, А.В. Методика расчета параметров газификации угольной пыли в потоке для парогазовых установок / А.В. Семенков, В.И. // *Бабий Теплофизические и термохимические процессы в энергетических установках. Сб. науч. тр.* - М.: ЭНИН, 1990. - С. 81-86.
602. Сучков, С.И. Разработка энергетической технологии газификации твердого топлива / Сергей Иванович Сучков. Автореф. дисс. ... д.т.н. (0.5.14.14). - М.: ВТИ, 2011. - 45 с.

603. Бонасер, А. Параметрическое исследование экспериментального газификатора методами Тагучи / А. Бонасер, Л.П. Готеро, В. Шамбер, Г. Тувэ, К. Шонненбек, А.И. Кангаш, П.А. Марьяндышев // Химия твердого топлива. - 2020. - № 4. - С. 57-70.
604. Газогенераторные технологии в энергетике / Под ред. А.Ф. Рыжкова. - Екатеринбург: Сократ, 2010. - 610 с.
605. Arabloo, M. A novel modeling approach to optimize oxygen-steam ratios in coal gasification process / M. Arabloo, A. Bahadori, M.M. Ghiasi, M. Lee, A. Abbas, S. Zendehboudi // Fuel. - 2015. - V. 153. - P. 1-5.
606. Lee, J.C. Process simulation and thermodynamic analysis of an IGCC (integrated gasification combined cycle) plant with an entrained coal gasifier / J.C. Lee, H.H. Lee, Y.J. Joo, C.H. Lee, M. Oh // Energy. - 2014. - V. 64. - P. 58-68.
607. Wang, T. Investigation of heat transfer and gasification of two different fuel injectors in an entrained flow gasifier / T. Wang, A. Silaen, H.-W. Hsu, C.-H. Shen // Proceedings of the 25th International Pittsburgh Coal Conference (Pittsburgh, USA, September 29 - October 2, 2008). - 11 p.
608. Ge, J. Slagging behavior modeling in coal gasifiers using two-way coupled slag model with CFD / J. Ge, Z. Wang, K. Wan, Y. He, Z. Zhou, Z. Huang // Fuel. - 2020. - V. 281. - P. 118736.
609. Yang, Y.B. Converting moving-grate incineration from combustion to gasification - Numerical simulation of the burning characteristics / Y.B. Yang, V.N. Sharifi, J. Swithenbank // Waste Management. - 2007. - V. 27. - P. 645-655.
610. Gerun, L. Numerical investigation of the partial oxidation in a two-stage downdraft gasifier / L. Gerun, M. Paraschiv, R. Vijeju, J. Belettre, M. Tazerout, B. Gobel, U. Henriksen // Fuel. - 2008. - V. 87. - P. 1383-1393.
611. Openshev, P.V. Influence of the tilt angle of lances on the fluid inside the gasifier shaft / P.V. Openshev, M.A. Sheremet // MATEC Web of Conferences. - 2016. - V. 72. - P. 01078.
612. Ngamsidhipongsa, N. Detailed kinetic mechanism of devolatilization stage and CFD modeling of downdraft gasifiers using pelletized palm oil empty fruit bunches / N. Ngamsidhipongsa, A.F. Ghoniem, A. Arpornwichanop // Renewable Energy. - 2021. - V. 179. - P. 2267-2276.
613. Schulze, S. Particle-resolved numerical study of char conversion processes in packed beds / S. Schulze, P. Nikrityuk, F. Compart, A. Richter, B. Meyer // Fuel. - 2017. - V. 207. - P. 655-662.

614. Bahari, A. Multi-objective optimization of a municipal solid waste gasifier / A. Bahari, K. Atashkari, J. Mahmoudimehr // *Biomass Conversion and Biorefinery*. - 2021. - V. 11. - P. 1703–1718.
615. Chiavazzo, E. Approximation of slow and fast dynamics in multiscale dynamical systems by the linearized Relaxation Redistribution Method / E. Chiavazzo // *Journal of Computational Physics*. - 2012. - V. 231. - P. 1751-1765.
616. Janbozorgi, M. Bottom-up modeling using the rate-controlled constrained-equilibrium theory: The n-butane combustion chemistry / M. Janbozorgi, H. Wang // *Combustion and Flame*. - 2018. - V. 194. - P.223-232.
617. Koniavitis, P. A methodology for derivation of RCCE-reduced mechanisms via CSP / P. Koniavitis, S. Rigopoulos, W.P. Jones // *Combustion and Flame*. - 2017. - V. 183. - P. 126-143.
618. Scoggins, J.B. Gibbs function continuation for linearly constrained multiphase equilibria / J.B. Scoggins, T.E. Magin // *Combustion and Flame*. - 2015. - V. 162. - P. 4514-4522.
619. Feinberg, M. Necessary and sufficient conditions for detailed balancing in mass action systems of arbitrary complexity / M. Feinberg // *Chemical Engineering Science*. - 1989. - V. 44. - P. 1819-1827.
620. Snegirev, A.Yu. Perfectly stirred reactor model to evaluate extinction of diffusion flame / A.Yu. Snegirev // *Combustion and Flame*. - 2015. V. - 162. - 3622-2631.
621. Ширкалин, И.А. Решение задачи выпуклого программирования с большим разбросом значений переменных. Препринт / И.А. Ширкалин. - Иркутск: Сибирский энергетический институт, 1997. - 24 с.
622. Зельдович, Я.Б. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс / Я.Б. Зельдович // *Журнал физической химии*. - 1938. - Т. 11. - №5. - С. 685-687.
623. Rossi, C.C.R.S. Simultaneous calculation of chemical and phase equilibria using convexity analysis / C.C.R.S. Rossi, M.E. Berezuk, L. Cardozo-Filho, R. Guirardello // *Computers & Chemical Engineering*. - 2011. - V. 35. - No. 7. - P. 1226-1237.
624. Niksa, S. *Process Chemistry of Coal Utilization. Impact of Coal Quality and Operating Conditions* / S. Niksa. - Woodhead Publ., 2020. - 473 p.
625. Ma, J. Improved CPD model coupled with lattice vacancy evolution / J. Ma, J. Liu, X. Jiang, B. Chen // *Combustion and Flame*. - 2022. - V. 241. - P. 112076.
626. Патанкар, С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости / С. Патанкар. - М.: Энергоатомиздат, 1984. - 152 с.

627. Карпов, А.И. Метод локального потенциала для расчета стационарной скорости распространения пламени / А.И. Карпов, А.В. Кудрин // Вестник Удмуртского университета. Механика. - 2010. - № 4. - С. 87-95.
628. Ковенский, В.И. Об одном методе расчета слоевого горения коксового остатка твердого топлива / В.И. Ковенский // Теоретические основы химической технологии. - 2012. - Т. 46. - № 2. - С. 216-228.
629. Biagini, E. A generalized correlation for coal devolatilization kinetics at high temperature / E. Biagini, L. Tognotti // Fuel Processing Technology. - 2014. - V. 126. - P. 513-520.
630. Козлов, А.Н. Экспериментальное определение теплофизических характеристик и кинетико-термодинамический анализ гетерогенных систем на примере твердых топлив. Дисс. ... к.т.н. (01.04.14) / Александр Николаевич Козлов. - Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2016. - 152 с.
631. Popova, E. Thermal degradation of wood biofuels, coals and hydrolysis lignin from the Russian Federation: Experiments and modeling / E. Popova, A. Chernov, P. Maryandyshev, A. Brillard, D. Kehrl, G. Trouve, V. Lyubov, J.-F. Brilhac // Bioresource Technology. - 2016. - V. 218. - P. 1046-1054.
632. Kinetic analysis and modeling of coal pyrolysis with model-free methods / J. Yan, H. Jiao, Z. Li, Z. Lei, Z. Wang, S. Ren, H. Shui, S. Kang, H. Yan, C. Pan // Fuel. - 2019. - V. 241. - P. 382-391.
633. Fan, Y. Thermochemical behaviors, kinetics and bio-oils investigation during co-pyrolysis of biomass components and polyethylene based on simplex-lattice mixture design / Y. Fan, D. Lu, J. Wang, H. Kawamoto // Energy. - 2022. - V. 239C. - P. 122234.
634. Peterson, C.A. Biomass pyrolysis devolatilization kinetics of herbaceous and woody feedstocks / C.A. Peterson, M.K. Hornbuckle, R.C. Brown // Fuel Processing Technology. - 2022. - V. 226. - P. 107068.
635. Аэров, М.Э. Аппараты со стационарным зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы / М.Э. Аэров, О.М. Годес, Д.А. Наринский. - Л.: Химия, 1979. - 176 с.
636. Чуханов, З.Ф. Некоторые проблемы топлива и энергетики / З.Ф. Чуханов. - М.: Издательство АН СССР, 1961. - 480 с.
637. Попов В.М. Теплообмен в зоне контакта разъемных и неразъемных соединений / В.М. Попов. - М.: Энергия, 1971. - 216 с.
638. Ковенский, В.И. О теплопроводности зернистого слоя / В.И. Ковенский, Ю.С. Теплицкий // Инженерно-физический журнал. - 2008. - Т. 81. - № 5. - С. 956-962.

639. Жукаускас, А.А. Конвективный перенос в теплообменниках / А.А. Жукаускас. - М.: Наука, 1982. - 472 с.
640. Eisermann, W. Estimating thermodynamic properties of coal, char, tar and ash / W. Eisermann, P. Johnson, W.L. Conger // Fuel Processing Technology. - 1980. - V. 3. - P. 39-53.
641. Салганский, Е.А. Фильтрационное горение системы углерод-инертный материал в режиме со сверхадиабатическим разогревом / Е.А. Салганский, В.М. Кислов, С.В. Глазов, А.Ф. Жолудев, Г.Б. Манелис // Физика горения и взрыва. - 2008. - Т. 44. - № 3. - С. 30-38.
642. Теплицкий, Ю.С. О постановке граничных условий и условий сопряжения для задач теплопереноса в зернистых слоях на основе двухтемпературной модели / Ю.С. Теплицкий, В.И. Ковенский // ИФЖ. - 2006. - Т. 79. - № 6. - С. 98-106.
643. Свищев, Д.А. Термодинамический анализ и исследование механизма слоевой обращенной газификации биомассы. Автореф. дисс. ... к.т.н. (01.04.14) / Денис Алексеевич Свищев. - Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2019. - 24 с.
644. Nicholls, P. Underfeed combustion, effect of preheat, and distribution of ash in fuel beds. Bureau of Mines, Bulletin 378 / P. Nicholls. - USA, Washington: Government printing office, 1934. - 80 p.
645. Hallet, W. Packed bed combustion of non-uniformly sized char particles / W. Hallet, B. Green, T. Machula Y. Yang // Chemical Engineering Science. - 2013. - V. 96. - P. 1-9.
646. Кейко, А.В. Исследование управляемости процессов слоевой термохимической конверсии твердого топлива / А.В. Кейко, Д.А. Свищев, А.Н. Козлов, И.Г. Донской // Теплоэнергетика. - 2012. - № 4. - С. 40-47.
647. Теплоэнергетика и теплотехника. Справочная серия. В четырех книгах. Книга 2. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент / Под общей редакцией В.А. Григорьева и В.М. Зорина. - М.: Энергоатомиздат, 1988. - 560 с.
648. Soelberg, N.R. Entrained flow gasification of coal. 1. Evaluation of mixing and reaction processes from local measurements / N.R. Soelberg, L.D. Smoot, P.O. Hedman // Fuel. - 1985. - V. 64. - P. 776-781.
649. Carbon-free electricity by SEWGS: advanced materials, reactor, and process design. Project No. 213206. Collaborative large-scale integrating project FP7 - ENERGY.2007.5-1-04. D. 4.6. Common framework definition document / Ed. by F. Franco. - Politecnico di Milano, 2009. - 34 p.
650. Watanabe, H. Numerical simulation of coal gasification in entrained flow coal gasifier / H. Watanabe, M. Otaka // Fuel. - 2006. - V. 85. - P. 1935-1943.

651. Gazzani, M. Reduced order modeling of the Shell-Preflo entrained flow gasifier / M. Gazzani, G. Manzolini, E. Macchi, A.F. Ghoniem // *Fuel*. - 2013. - V. 104. - P. 822-837.
652. Prins, M.J. From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency / M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen // *Energy*. - 2007. - V. 32. - P. 1248-1259.
653. Кейко, А.В. Газификация низкосортного твердого топлива: уровень и направления развития технологий / А.В. Кейко, Д.А. Свищев, А.Н. Козлов. - Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2007. - 66 с.
654. Каширский, В.Г. О трансформации теплоты внешнего источника при пиролизе твердого топлива / В.Г. Каширский, Ю.Я. Печенегов // *Известия ВУЗов. Энергетика*. - 1985. - № 6. - С. 91-92.
655. Clavin, P. Dynamic behavior of premixed flame fronts in laminar and turbulent flows / P. Clavin // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 1985. - V. 11. - No. 1. - P. 1-59.
656. Kozlov, A. Impact of gas-phase chemistry on the composition of biomass pyrolysis products / A. Kozlov, D. Svishchev, I. Donskoy, V. Shamansky // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. - V. 122. - P. 1089-1098.
657. Bai, Z. Study on inverse diffusion flame formed in combustion field of woody biomass gasification gas / Z. Bai, N. Nakatsuka, J. Hayashi, F. Akamatsu // *Proceedings of Grand Renewable Energy 2018 (June 17-22, 2018, Yokohama, Japan)*. - P. O-Bc-1-4.
658. Jayah, T.H. Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying / T.H. Jayah, L. Aye, R.J. Fuller, D.F. Stewart // *Biomass and Bioenergy*. - 2003. - V. 25. - P. 459-469.
659. Салганский, Е.А. Моделирование фильтрационного горения твердого пиролизующегося топлива / Е.А. Салганский, Е.В. Полианчик, Г.Б. Манелис // *Физика горения и взрыва*. - 2013. - Т. 49. - № 1. - С. 45-61.
660. Babu, B.V. Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor / B.V. Babu, P.N. Sheth // *Energy Conversion and Management*. - 2006. - V. 47. - P. 2602-2611.
661. Svishchev, D.A. Unstratified Downdraft Gasification: Conditions for Pyrolysis Zone Existence / D.A. Svishchev, A.N. Kozlov, M.V. Penzik // *Energy Procedia*. - 2019. V. - 158. - P. 649-654.
662. Palma, C.F. Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review / C.F. Palma // *Applied Energy*. - 2013. - V. 111. - P. 129-141.

663. Кейко, А.В. Системная оценка технологии термохимической конверсии низкосортного твердого топлива. Дисс. ... д.т.н. (05.14.01) / Александр Владимирович Кейко. - Иркутск: ИСЭМ, 2012. - 386 с.
664. Van de Steene, L. A new experimental Continuous Fixed Bed Reactor to characterise wood char gasification / L. Van de Steene, J.P. Tagutchou, F. Mermoud, E. Martin, S. Salvador // *Fuel*. - 2010. - V. 89. - P. 3320-3329.
665. Corella, J. Olivine or Dolomite as In-Bed Additive in Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Which Is Better? / J. Corella, J.M. Toledo, R. Padilla // *Energy & Fuels*. 2004. - V. 18. - P. 713-720.
666. Hurley, S. Catalytic gasification of woody biomass in an air-blown fluidized-bed reactor using Canadian limonite iron ore as the bed material / S. Hurley, C. Xu, F. Preto, Y. Shao, H. Li, J. Wang, G. Tourigny // *Fuel*. - 2012. - V. 91. - P. 170-176.
667. Miccio, F. Biomass gasification in a catalytic fluidized reactor with beds of different materials / F. Miccio, B. Piriou, G. Ruoppolo, R. Chirone // *Chemical Engineering Journal*. - 2009. - V. 154. - P. 369-374.
668. Салганский, Е.А. Особенности фильтрационного горения пиролизующегося твердого топлива / Е.А. Салганский, В.М. Кислов, С.В. Глазов, А.Ф. Жолудев, Г.Б. Манелис // *Физика горения и взрыва*. - 2010. - Т. 46. - № 5. - С. 42-47.
669. Luo, S. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of biomass in a fixed bed reactor: Influence of temperature and steam on gasification performance / S. Luo, B. Xiao, Z. Hu, S. Liu, X. Guo, M. He // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2009. - V. 34. - P. 2191-2194.
670. Suarez-Almeida, M. Solar gasification of biomass in a dual fluidized bed / M. Suarez-Almeida, A. Gomez-Barea, A.F. Ghoniem, C. Pfeifer // *Chemical Engineering Journal*. - 2020. - V. 406. - P. 126665.
671. Kalogirou, S.A. Solar thermal collectors and applications / S.A. Kalogirou // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2004. - V. 30. - P. 231-295.
672. Tian, Y. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications / Y. Tian, C.Y. Zhao // *Applied Energy*. - 2013. - V. 104. - P. 538-553.
673. Gonzalez-Roubaud, E. Review of commercial thermal energy storage in concentrated solar power plants: Steam vs. molten salts / E. Gonzalez-Roubaud, D. Perez-Osorio, C. Prieto // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. - 2017. - V. 80. - P. 133-148.
674. Puig-Arnavat, M. State of the art on reactor designs for solar gasification of carbonaceous feedstock / M. Puig-Arnavat, E.A. Tora, J.C. Bruno, A. Coronas // *Solar Energy*. - 2013. - V. 97. - P. 67-84.

675. Kruesi, M. A two-zone solar-driven gasifier concept: Reactor design and experimental evaluation with bagasse particles / M. Kruesi, Z.R. Jovanovic, A. Steinfeld // *Fuel*. - 2014. - V. 117. - P. 680-687.
676. Boujjat, H. Solar-hybrid Thermochemical Gasification of Wood Particles and Solid Recovered Fuel in a Continuously-Fed Prototype Reactor / H. Boujjat, S. Rodat, S. Abanades // *Energies*. - 2020. - V. 13. - P. 5217.
677. von Zedtwitz, P. The solar thermal gasification of coal - energy conversion efficiency and CO₂ mitigation / P. von Zedtwitz, A. Steinfeld // *Energy*. - 2003. - V. 28. - P. 441-456.
678. Muroyama, A.P. Design and demonstration of a prototype 1.5 kWth hybrid solar/autothermal steam gasifier / A.P. Muroyama, I. Guscetti, G.L. Schieber, S. Haussener, P.G. Loutzenhiser // *Fuel*. - 2018. - V. 211. - P. 331-340.
679. Boujjat, H. Techno-Economic Assessment of Solar-Driven Steam Gasification of Biomass for Large-Scale Hydrogen Production / H. Boujjat, S. Rodat, S. Abanades // *Processes*. - 2021. - V. 9. - P. 462.
680. Popov, D. An option for solar thermal repowering of fossil fuel fired power plants / D. Popov // *Solar Energy*. - 2011. - V. 85. - P. 344-349.
681. Lim, J.H. Assessment of the potential benefits and constraints of a hybrid solar receiver and combustor operated in the MILD combustion regime / J.H. Lim, A. Chinnici, B.B. Dally, G.J. Nathan // *Energy*. - 2016. - V. 116. - P. 735-745.
682. Pozzobon, V. Biomass gasification under high solar heat flux: Experiments on thermally thick samples / V. Pozzobon, S. Salvador, J.J. Bezan // *Fuel*. - 2016. - V. 174. - P. 257-266.
683. Chuayboon, S. Comprehensive performance assessment of a continuous solar-driven biomass gasifier / S. Chuayboon, S. Abanades, S. Rodat // *Fuel Processing Technology*. - 2018. - V. 182. - P. 1-14.
684. Lipinski, W. Transient radiation heat transfer within a nongray nonisothermal absorbing-emitting-scattering suspension of reacting particles undergoing shrinkage / W. Lipinski, A. Z'Graggen, A. Steinfeld // *Numerical Heat Transfer B*. - 2005. - V. 47. - P. 443-457.
685. Soria, J. Comprehensive CFD modelling of solar fast pyrolysis of beech wood pellets / J. Soria, K. Zheng, D. Asensio, D. Gauthier, G. Flamant, G. Mazza // *Fuel Processing Technology*. - 2017. - V. 158. - P. 226-237.
686. Bellan, S. Heat transfer analysis of 5kWth circulating fluidized bed reactor for solar gasification using concentrated Xe light radiation / S. Bellan, N. Gokon, K. Matsubara, H.S. Cho, T. Kodama // *Energy*. - 2018. - V. 160. - P. 245-256.

687. Gomaa, M.R. Solar thermochemical conversion of carbonaceous materials into syngas by Co-Gasification / M.R. Gomaa, R.J. Mustafa, N. Al-Dmour // *Journal of Cleaner Production*. - 2020. - V. 248. - P. 119185.
688. Arribas, L. Solar-driven pyrolysis and gasification of low-grade carbonaceous materials / L. Arribas, N. Arconada, C. Gonzalez-Fernandez, C. Lohrl, J. Gonzalez-Aguilar, M. Kaltschmitt, M. Romero // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2017. - V. 42. - P. 13598-13606.
689. Chojnacki, J. Syngas Composition: Gasification of Wood Pellet with Water Steam through a Reactor with Continuous Biomass Feed System / J. Chojnacki, J. Najser, K. Rokosz, V. Peer, J. Kielar, B. Berner // *Energies*. - 2020. - V. 13. - P. 4376.
690. Couto, N.D. Thermodynamic evaluation of Portuguese municipal solid waste gasification / N.D. Couto, V.B. Silva, A. Rouboa // *Journal of Cleaner Production*. - 2016. - V. 139. - P. 622-635.
691. Chen, T. Key thermal events during pyrolysis and CO₂-gasification of selected combustible solid wastes in a thermogravimetric analyser / T. Chen, J. Wu, M. Zhu, L. Sun, D. Zhang // *Fuel*. - 2014. - V. 137. - P. 77-84.
692. Mastellone, M.L. Co-gasification of coal, plastic waste and wood in a bubbling fluidized bed reactor / M.L. Mastellone // *Fuel*. - 2010. - V. 89. - P. 2991-3000.
693. Mastellone, M.L. The O₂-enriched air gasification of coal, plastics and wood in a fluidized bed reactor / M.L. Mastellone, L. Zaccariello, D. Santoro, U. Arena // *Waste Management*. - 2012. - V. 32. - P. 733-742.
694. Bockhorn, H. Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene / H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. - 1999. - V. 48. - P. 93-109.
695. Gao, N. Thermochemical conversion of sewage sludge: A critical review / N. Gao, K. Kamran, C. Quan, P.T. Williams // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2020. - V. 79. - P. 100843.
696. Werther, J. Sewage sludge combustion / J. Werther, T. Ogada // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 1999. - V. 25. - P. 55-116.
697. Petersen, I. Experimental investigation and modeling of gasification of sewage sludge in the circulating fluidized bed / I. Petersen, J. Werther // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. - 2005. - V. 44. - P. 717-736.
698. Seggiani, M. Gasification of sewage sludge: mathematical modelling of an updrat gasifier / M. Seggiani, M. Puccini, S. Vitolo // *Chemical Engineering Transactions*. - 2013. - V. 32. - P. 895-900.

699. Ong, Z. Co-gasification of woody biomass and sewage sludge in a fixed-bed downdraft gasifier / Z. Ong, Y. Cheng, T. Maneerung, Z. Yao, Y.W. Tong, C.-H. Wang, Y. Dai // *AIChEJ.* - 2015. - V. 61. - P. 2508-2521.
700. Yan, W.-C. Model-Based Downdraft Biomass Gasifier Operation and Design for Synthetic Gas Production / W.-C. Yan, Y. Shen, S. You, S.H. Sim, Z.-H. Luo, Y.W. Tong, C.-H. Wang // *Journal of Cleaner Production.* - 2018. - V. 178. - P. 476-493.
701. Siddiqui, H. Revamping downdraft gasifier to minimize clinker formation for high-ash garden waste as feedstock / H. Siddiqui, S.K. Thengane, S. Sharma, S.M. Mahajani // *Bioresource Technology.* - 2018. - V. 266. - P. 220-231.
702. Цветков, М.В. Возможные пути предотвращения шлакования золы при газификации торфа в режиме фильтрационного горения / М.В. Цветков, И.В. Зюкин, В.М. Фрейман, М.В. Салганская, Ю.Ю. Цветкова // *ЖПХ.* - 2017. - Т. 90. - № 10. - С. 1392-1398.
703. Allesina, G. Modeling and investigation of the channelling phenomenon in downdraft stratified gasifiers / G. Allesina, S. Pedrazzi, P. Tartarini // *Bioresource Technology.* - 2013. - V. 146. - P. 704-712.
704. Левин, В.А. Численное моделирование двумерных нестационарных течений газа через пористые тепловыделяющие элементы / В.А. Левин, Н.А. Луценко // *Вычислительные технологии.* - 2006. - Т. 11. - № 6. - С. 44-58.
705. Lutsenko N.A. Numerical model of two-dimensional heterogeneous combustion in porous media under natural convection or forced filtration / N.A. Lutsenko // *Combustion Theory and Modelling.* - 2018. - V. 22. - P. 359-377.
706. Al-Salem S.M., Lettieri P., Baeyens J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review / S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens // *Waste Management.* - 2009. - V. 29. - P. 2625-2643.
707. Yan, M. Numerical investigation of MSW combustion influenced by air preheating in a full-scale moving grate incinerator / M. Yan, Antoni, J. Wang, D. Hantoko, E. Kanchanatip // *Fuel.* - 2021. - V. 285. - P. 119193.
708. Tanoue, K. Heat transfer and phase change in a polystyrene packed bed during melting / K. Tanoue, M. Nagao, A. Yoshida, T. Nishimura // *International Journal of Heat and Mass Transfer.* - 2014. - V. 79. - P. 324-331.
709. Lutsenko, N.A. Modeling of heterogeneous combustion in porous media under free convection / N.A. Lutsenko // *Proceedings of the Combustion Institute.* - 2013. - V. 34. - P. 2289-2294.

710. Попов, Ю.А. Лучистая теплопроводность в слое с большой концентрацией частиц / Ю.А. Попов // ИФЖ. - 1978. - Т. 34. - № 4. - С. 703-705.
711. Bukhimirov, V. Experimental determination of thermal characteristics of municipal solid waste / V. Bukhimirov, O. Kolibaba, R. Gabitov // MATEC Web of Conferences. - 2016. - V. 72. - P. 01047.
712. Donskoy, I.G. Thermochemical interaction of wood and polyethylene during co-oxidation in the conditions of thermogravimetric analysis / I.G. Donskoy, A.N. Kozlov, M.A. Kozlova, M.V. Penzik, V.A. Shamanskiy // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. - 2020. - V. 131. - P. 845-857.
713. Duffy, N.T.M. Investigation of factors affecting channelling in fixed-bed solid fuel combustion using CFD / N.T.M. Duffy, J.A. Eaton // Combustion and Flame. - 2013. - V. 160. - P. 2204-2220.
714. Yang, Y.B. Simulation of Channel Growth in a Burning Bed of Solids / Y.B. Yang, V. Nasserzadeh, J. Goodfellow, J. Swithenbank // Chemical Engineering Research and Design. - 2003. - V. 81. - P. 221-232.
715. Lenis, Y.A. Gasification of sawdust and wood chips in a fixed bed under autothermal and stable conditions / Y.A. Lenis, J.F. Perez // Energy Sources A: Recovery, Utilization and Environmental Effects. - 2014. - V. 36. - P. 2555-2565.
716. Hernandez, J.J. Effect of steam content in the air-steam flow on biomass entrained flow gasification / J.J. Hernandez, G. Aranda, J. Barba, J.M. Mendoza // Fuel Processing Technology. - 2012. - V. 99. - P. 43-55.
717. Goktepe, B. Does distance among biomass particles affect soot formation in an entrained flow gasification process? / B. Goktepe, K. Umeki, R. Gebart // Fuel Processing Technology. - 2016. - V. 141. - P. 99-105.
718. Andersson, J. Multiscale Reactor Network Simulation of an Entrained Flow Biomass Gasifier: Model Description and Validation / J. Andersson, K. Umeki, E. Furusjo, K. Kirtania, F. Weiland // Energy Technology. - 2017. - V. 5. - P. 1-12.
719. Billaud, J. Influence of H₂O, CO₂ and O₂ addition on biomass gasification in entrained flow reactor conditions: Experiments and modelling / J. Billaud, S. Valin, M. Peyrot, S. Salvador // Fuel. - 2016. - V. 166. - P. 166-178.
720. Chen, W.-H. A comparison of gasification phenomena among raw biomass, torrefied biomass and coal in an entrained-flow reactor / W.-H. Chen, C.-J. Chen, C.-I. Hung, C.-H. Shen, H.-W. Hsu // Applied Energy. - 2013. - V. 112. - P. 421-430.

721. Adeyemi, I. Gasification behavior of coal and woody biomass: Validation and parametrical study / I. Adeyemi, I. Janajreh, T. Arink, C. Ghenai // *Applied Energy*. - 2017. - V. 185. - P. 1007-1018.
722. Sircar, I. A study of high pressure pinewood char gasification with CO₂ / I. Sircar, A. Sane, W. Wang, J.P. Gore // *Fuel*. - 2014. - V. 134. - P. 554-564.
723. Rizvi, T. Prediction of biomass ash fusion behaviour by the use of detailed characterisation methods coupled with thermodynamic analysis / T. Rizvi, P. Xing, M. Pourkashanian, L.I. Darvell, J.M. Jones, W. Nimmo // *Fuel*. - 2015. - V. 141. - P. 275-284.
724. Frau, C. Characterization of several kinds of coal and biomass for pyrolysis and gasification / C. Frau, F. Ferrara, A. Orsini, A. Pettinau // *Fuel*. - 2015. - V. 152. - P. 138-145.
725. Zhou, C. Co-combustion of bituminous coal and biomass fuel blends: Thermochemical characterization, potential utilization and environmental advantage / C. Zhou, G. Liu, X. Wang, C. Qi // *Bioresource Technology*. - 2016. - V. 218. - P. 418-427.
726. Mallick, D. Co-gasification of coal and biomass blends: Chemistry and engineering / D. Mallick, P. Mahanta, V.S. Moholkar // *Fuel*. - 2017. - V. 204. - P. 106-128.
727. Fang, X. Experimental study on ash fusion characteristics of biomass / X. Fang, L. Jia // *Bioresource Technology*. - 2012. - V. 104. - P. 769-774.
728. Zhou, H. Effect of biomass ashes on sintering characteristics of high/low melting bituminous coal ash / H. Zhou, Z. Luo, D. Liu, W.-C. Ma // *Fuel Processing Technology*. - 2019. - V. 189. - P. 62-73.
729. Stam, A.F. Fouling in coal-fired boilers: Biomass co-firing, full conversion and use of additives – A thermodynamic approach / A.F. Stam, G. Brem // *Fuel*. - 2019. - V. 239. - P. 1274-1283.
730. Jeong, H.J. Investigation on co-gasification of coal and biomass in Shell gasifier by using a validated gasification model / H.J. Jeong, I.S. Hwang, S.S. Park, J. Hwang // *Fuel*. - 2017. - V. 196. - P. 371-377.
731. Seggiani, M. Modelling and simulation of time varying slag flow in a Prenflo entrained-flow gasifier / M. Seggiani // *Fuel*. - 1998. - V. 77. - P. 1611-1621.
732. Алехнович А.Н. Зола и шлакование в пылеугольных котлах / А.Н. Алехнович. - Челябинск: Абрис-принт, 2016. - 798 с.
733. Yun, Y. Selection of IGCC candidate coals by pilot-scale gasifier operation / Y. Yun, Y.D. Yoo, S.W. Chung // *Fuel Processing Technology*. - 2007. - V. 88. - P. 107-116.
734. Roberts, D.G. Linking laboratory data with pilot scale entrained flow coal gasification performance. Part 2: Pilot scale testing / D.G. Roberts, D.J. Harris, A. Tremel, A.Y. Pilyushechkin // *Fuel Processing Technology*. - 2012. - V. 94. - P. 26-33.

735. Liu, X. Viscosity fluctuation behaviors of coal ash slags with high content of calcium and low content of silicon / X. Liu, G. Yu, J. Xu, Q. Liang, H. Liu // *Fuel Processing Technology*. - 2017. - V. 158. - P. 115-122.
736. Hashimoto, T. Development of coal gasification system for producing chemical synthesis source gas / T. Hashimoto, K. Sakamoto, K. Ota, T. Iwahashi, Y. Kitagawa, K. Yokohama // *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*. - 2010. - V. 47. - No. 4. - P. 27-32.
737. Henley, J.P. Two-stage coal gasification process / J.P. Henley, S.R. Pearson, B.C. Peters, L.L. LaFitte (The Dow Chemical Company). - US Patent No. 4872886. Oct. 10, 1989. - 8 p.
738. Nagasaki, N. Near-zero-emission IGCC power plant technology / N. Nagasaki, K. Sasaki, T. Suzuki, S. Dodo, F. Nagaremore // *Hitachi Review*. - 2013. - V. 62. - No. 1. - P. 39-47.
739. Асланян, Г.С. Влияние параметров парокислородного дутья на газификацию углерода / Г.С. Асланян, И.Ю. Гиневская, Э.Э. Шпильрайн // *Химия твердого топлива*. - 1984. - № 1. - С. 90-98.
740. Som, S.K. Thermodynamic irreversibilities and exergy balance in combustion processes / S.K. Som, A. Datta // *Progress in Energy and Combustion Science*. - 2008. - V. 34. - P. 351-376.
741. Sijeric, M. Application of computer simulation in a design study of a new concept of pulverized coal gasification. Part II. Model of coal reactions and discussion of results / M. Sijeric, K. Hanjalic // *Combustion Science and Technology*. - 1994. - V. 97. - P. 351-375.
742. Chen, C. Use of numerical modeling in the design and scale-up of entrained flow coal gasifiers / C. Chen, M. Horio, T. Kojima // *Fuel*. - 2001. - V. 80. - P. 1513-1523.
743. Luan, Y.-T. Numerical analysis of gasification performance via finite-rate model in a cross-type two-stage gasifier / Y.-T. Luan, Y.-P. Chyou, T. Wang // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2013. - V. 57. - P. 558-566.
744. Monaghan, R.F.D. A dynamic reduced order model for simulating entrained flow gasifiers. Part II: Model validation and sensitivity analysis / R.F.D. Monaghan, A.F. Ghoniem // *Fuel*. - 2012. - V. 94. - P. 280-297.
745. Zhang, B. Numerical analysis of gasification and emission characteristics of a two-stage entrained flow gasifier / B. Zhang, Z. Ren, S. Shi, S. Yan, F. Fang // *Chemical Engineering Science*. - 2016. - V. 152. - P. 227-238.

746. Hlavacek, V. Modeling of chemical reactors-XVIII stability and oscillatory behaviour of the CSTR / V. Hlavacek, M. Kubicek, J. Jelinek // *Chemical Engineering Science*. - 1970. - V. 25. - P. 1441-1461.
747. Вдовенко, В.С. Энергетическое топливо СССР (ископаемые угля, горючие сланцы, торф, мазут и горючий природный газ) / В.С. Вдовенко, М.И. Мартынова, Н.В. Новицкий, Г.Д. Юшина. - М.: Энергоатомиздат, 1991. - 184 с.
748. Yin, C. Oxy-fuel combustion of pulverized fuels: Combustion fundamentals and modeling / C. Yin, J. Yan // *Applied Energy*. - 2016. - V. 162. - P. 742–762.
749. Jimenez, S. Properties and relevance of the volatile flame of an isolated coal particle in conventional and oxy-fuel combustion conditions / S. Jimenez, C. Gonzalo-Tirado // *Combustion and Flame*. - 2017. - V. 176. - P. 94–103.
750. Maffei, T. Experimental and modeling study of single coal particle combustion in O₂/N₂ and Oxy-fuel (O₂/CO₂) atmospheres / T. Maffei, R. Khatami, S. Perucci, T. Faravelli, E. Ranzi, Y.A. Levendis // *Combustion and Flame*. - 2013. - V. 160. - P. 2559–2572.
751. Shen, Z. In situ experimental and modeling study on coal char combustion for coarse particle with effect of gasification in air (O₂/N₂) and O₂/CO₂ atmospheres / Z. Shen, L. Zhang, Q. Liang, J. Xu, K. Lin, H. Liu // *Fuel*. - 2018. - V. 233. - P. 177–187.
752. Xue, Z. Numerical study of a reacting single coal char particle with different pore structures moving in a hot O₂/CO₂ atmosphere / Z. Xue, Q. Guo, Y. Gong, J. Xu, G. Yu // *Fuel*. - 2017. - V. 206. - P. 381-389.
753. Liang, C. CO₂-O₂ gasification of a bituminous coal in circulating fluidized bed / C. Liang, H. Zhang, Z. Zhu, Y. Na, Q. Lu // *Fuel*. - 2017. - V. 200. - P. 81–88.
754. Kidoguchi, K. Development of Oxy-Fuel IGCC System With CO₂ Recirculation for CO₂ Capture: Experimental Examination on Effect of Gasification Reaction Promotion by CO₂ Enriched Using Bench Scale Gasifier Facility / K. Kidoguchi, S. Hara, Y. Oki, S. Kajitani, S. Umemoto, J. Inumaru // *Proceedings of the ASME 2011 Power Conference (Denver, USA, July 12-14 2011)*. - 2011. - V. 2. - P. 485-492.
755. Watanabe, H. Numerical investigation of effects of CO₂ recirculation in an oxy-fuel IGCC on gasification characteristics of a two-stage entrained flow coal gasifier / H. Watanabe, S. Ahn, K. Tanno // *Energy*. - 2017. - V. 118. - P. 181-189.
756. Sugiyama, S. Gasification performance of coals using high temperature air / S. Sugiyama, N. Suzuki, Y. Kato, K. Yoshikawa, A. Omino, T. Ishii, K. Yoshikawa, T. Kiga // *Energy*. - 2005. - V. 30. - P. 399-413.

757. Свищев, Д.А. Термодинамический анализ режимов газификации водоугольного топлива в потоке / Д.А. Свищев, А.В. Кейко // Теплоэнергетика. - 2010. - № 6. - С. 33-36.
758. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник в пяти томах / Под рук. В.П. Глушко. - М.: ВИНТИ АН СССР, 1971. - Т. 1. - 263 с.
759. Rubin E.S. Understanding the pitfalls of CCS cost estimates / E.S. Rubin // International Journal of Greenhouse Gas Control. - 2012. - V. 10. - P. 181-190.
760. Carbon dioxide capture and storage. Intergovernment Panel of Climate Change Special Report / Ed. by B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer. - New York: Cambridge University Press, 2005. - 440 p.
761. Jin, B. Optimization and control for CO₂ compression and purification unit in oxy-combustion power plants / B. Jin, H. Zhao, C. Zheng // Energy. - 2015. - V. 83. - P. 416-430.
762. Jin, B. Thermoeconomic cost analysis of CO₂ compression and purification unit in oxy-combustion power plants / B. Jin, H. Zhao, C. Zheng // Energy Conversion and Management. - 2015. - V. 106. - P. 53-60.
763. Farmer, T.C. Thermodynamic assessment of carbon dioxide emission reduction during fossil fuel derived energy production / T.C. Farmer, M.F. Doherty // Energy. - 2019. - V. 177. - P. 565-573.
764. Alsultannty, Y.A. Oxygen Specific Power Consumption Comparison for Air Separation Units / Y.A. Alsultannty, N.N. Al-Shammari // Engineering Journal. - 2014. - V. 18. - P. 2.
765. Aneke, M. Potential for improving the energy efficiency of cryogenic air separation unit (ASU) using binary heat recovery cycles / M. Aneke, M. Wang // Applied Thermal Engineering. - 2015. - V. 81. - P. 223-231.
766. Fu, C. Using exergy analysis to reduce power consumption in air separation units for oxy-combustion processes / C. Fu, T. Gundersen // Energy. - 2012. - V. 44. - No. 1. - P. 60-68.
767. Jones, D. Optimal design and integration of an air separation unit (ASU) for an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant with CO₂ capture / D. Jones, D. Bhattacharyya, R. Turton, S.E. Zitney // Fuel Processing Technology. - 2011. - V. 92. - P. 1685-1695.
768. Taniguchi, M. Energy saving air-separation plant based on exergy analysis / M. Taniguchi, H. Asoaka, T. Ayuhara // Kobelco Technology Review. - 2015. - No. 33. - P. 34-38.

769. Tranier, J.-P. Air separation, flue gas compression and purification units for oxy-coal combustion systems / J.-P. Tranier, R. Dubettier, A. Darde, N. Perrin // *Energy Procedia*. - 2011. - V. 4. - P. 966-971.
770. van der Ham, L.V. Exergy analysis of two cryogenic separation processes / L.V. van der Ham, S. Kjelstrup // *Energy*. - 2010. - V. 35. - P. 4731-4739.
771. Tyurina, E. Clean Coal Technologies for Electricity and Synthetic Liquid Fuel Production for Distributed Generation / E. Tyurina, A. Mednikov, P. Zharkov // *Environmental and Climate Technologies*. - 2020. - V. 24. - No. 2. - P. 124-135.
772. Knudsen, J.N. Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents / J.N. Knudsen, J.N. Jensen, P.-J. Vilhelmsen, O. Biede // *Energy Procedia*. - 2009. - V. 1. - No. 1. - P. 783-790.
773. Bellotti, D. Techno-economic analysis for the integration of a power to fuel system with a CCS coal power plant / D. Bellotti, A. Sorce, M. Rivarolo, L. Magistru // *Journal of CO₂ Utilization*. - 2019. - V. 33. - P. 262-272.
774. Keith, D.W. A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere / D.W. Keith, G. Holmes, D.S. Angelo, K. Heidel // *Joule*. - 2018. - V. 2. - No. 8. - P. 1573-1594.
775. Falcke, T.J. The sustainable of clean coal technology: IGCC with/without CCS / T.J. Falcke, A.F.A. Hoadley, D.J. Brennan, S.E. Sinclair // *Process Safety and Environmental Protection*. - 2011. - V. 89. - P. 41-52.
776. Hoya, R. Thermal efficiency of advanced integrated coal gasification combined cycle power generation systems with low-temperature gasifier, gas cleaning and CO₂ capturing units / R. Hoya, C. Fushimi // *Fuel Processing Technology*. - 2017. - V. 164. - P. 80-91.
777. Prins, M. Technological developments IGCC for carbon capture / M. Prins, R. van der Berg, E. van Holthoon, E. van Dorst, F. Geuzebroek // *Chemical Engineering & Technology*. - 2012. - V. 35. - P. 413-419.
778. Ishi, H. Critical assessment of oxy-fuel integrated coal gasification combined cycles / H. Ishi, T. Hayashi, H. Tada, K. Yokohama, R. Takashima, J. Hayashi // *Applied Energy*. - 2019. - V. 233-234. - P. 156-169.
779. Kler, A. The Effect of the Carbon Tax Value on the Optimal Parameters and Characteristics of Coal Power Plants / A. Kler, P. Zharkov, Yu. Potanina, A. Marinchenko, N. Epishkin // *Environmental and Climate Technologies*. - 2020. - V. 24. - No. 3. - P. 104-111.
780. Эффективные методы схемно-параметрической оптимизации сложных теплоэнергетических установок: разработка и применение / Под ред. А.М. Клера. - Новосибирск: Академические изд-во "Гео", 2018. - 145 с.

781. Wang, Y. Dynamic modelling and simulation of IGCC process with Texaco gasifier using different coal / Y. Wang, J. Wang, X. Luo, S. Guo, J. Lv, Q. Gao // System Science & Control Engineering. - 2015. - V. 3. - No. 1. - P. 198-201.
782. Клер, А.М. Теплосиловые системы: Оптимизационные исследования / А.М. Клер, Н.П. Деканова, Э.А. Тюрина и др. - Новосибирск: Наука, 2005. - 236 с.
783. Клер, А.М. Математическое моделирование и технико-экономические исследования энерготехнологических установок синтеза метанола / А.М. Клер, Э.А. Тюрина. - Новосибирск: Наука, 1998. - 127 с.
784. Клер, А.М. Эффективный подход к оптимизации параметров сложных теплоэнергетических установок / А.М. Клер, П.В. Жарков, Н.О. Епишкин // Теплофизика и аэромеханика. - 2016. - Т. 23. - № 2. - С. 299-306.