

Моделирование процесса плазменной газификации опасных и вредных отходов

Петров С. В., Бондаренко С. Г., Дидык Е.Г., Дидык А.А.

Институт газа НАН Украины, НТУУ «КПИ», sgb@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Работа нацелена на создание нового экологически чистого процесса конвертирования отходов, в том числе опасных и вредных, в ликвидный продукт - высококачественный горючий синтез газ. Традиционные процессы утилизации отходов исчерпали свои экологические и технологические возможности, а в связи с быстрым ростом накопления отходов ориентация на них ведет в тупик. Сегодня плазменная технология признана как передовая и находящаяся на стадии активного развития для крупнотоннажной переработки отходов. В развитых странах в последние годы вводятся в эксплуатацию новые заводы с плазменной переработкой отходов. Все они базируются на близкой идеологической основе – используются мощные воздушные плазмотроны (сотни киловатт – мегаватты) с добавкой водяного пара. Качественный скачок в процессе переработки отходов ожидается при переходе на чистую водяную плазму. Сегодня отсутствуют какие-либо технические средства, кроме плазмотронов, позволяющие разогреть большие количества водяного пара до плазменного состояния. Уровень развития плазмотронной техники позволяет утверждать, что создание мощных электродуговых генераторов водяной плазмы, устойчиво работающих в течение длительного времени, дело реальное.

Авторами выполнено моделирование процесса плазменной газификации на примере медицинских отходов. Для анализа принят следующий набор: полимерные материалы (полиэтилен, полипропилен, полихлорвинил в равных долях) -18-25% и выше, перевязочные материалы, бумага, картон (целлюлоза, хлопок) - 15-20% и выше, резиновые и латексные изделия - 4-5% и выше, стекло не более - 4-5%, Металл (латунь, нержавеющая сталь и т.п.) не более - 4-5%, биологические отходы-5-10%, некондиционные сухие лекарственные препараты - 5-10%, влага - до 20%. Для проведения расчетов по термодинамическому равновесию и кинетики в процессе термической конверсии исходных материалов необходимо интерпретировать реальный состав обрабатываемых материалов в виде их представителей в соответствии с принятыми понятиями химии. Учитывая многообразие материалов, относящихся к одной и той же группе отходов, для каждой из них был выбран типичный представитель, структура которого отображена в виде брутто-формулы. Такое представление является достаточно грубым с точки зрения получения конечных продуктов реакции, однако для анализа высокотемпературного разложения (пиролиза, конверсии), такое представления является оправданным. Например для полиэтилена использовалась одна и та же брутто формула – C_5H_{10} . Для полихлорвинила, в состав которого входит атом хлора (Cl), была использована формула C_2H_3Cl . Основой всех перечисленных материалов является целлюлоза различного молекулярного веса в зависимости от длины используемых волокон (длины полимерной цепочки). Поэтому все указанные материалы в дальнейшем рассматривались как условная целлюлоза с брутто-формулой $C_6H_{10}O_5$. Резиновые и латексные изделия: данные вещества кроме углерода и водорода содержат в небольшом количестве атомы серы (S). Для них была выбрана брутто-формула $C_{50}H_{80}S$, и т.д.

При модельном рассмотрении физико-химических, тепло-массообменных и термогазодинамических процессов, протекающих при повышенной температуре, решены задачи, нахождения состава продуктов реакций, определения термодинамических и транспортных свойств высокотемпературных сред и энергетических показателей процесса. Правомерность использования термодинамически равновесного приближения оправдывается высоким уровнем концентрации энергии в рассматриваемых объемах и, следовательно, высокими скоростями протекания процессов превращения, мгновенно приводящими среду в состояние локального равновесия.

Одним из базовых требований к процессу переработки медицинских отходов является обеспечение надежного их обеззараживания. Считается, что при выдержке медицинских отходов в течение 2 сек при температуре 1100 °С гарантируется необходимая степень обеззараживания, независимо от природы инфицирующего агента. Разрабатываемая технология предполагает проведение процесса обработки медицинских отходов в диапазоне 1200 – 1600 °С. Поэтому при выборе геометрических размеров рабочей камеры установки необходимо обеспечить выполнение данного условия. Выполненные расчеты позволяют оценить необходимое время пребывания инфицированных медицинских отходов в реакционной зоне для различных температур (см. табл.1).

t, °С	T, °К	τ, сек
1000	1273	3,010426
1100	1373	2
1200	1473	1,404578
1300	1573	1,031755
1400	1673	0,786362
1500	1773	0,61798
1600	1873	0,498311

Термодинамический расчет процесса переработки медицинских отходов различного состава с использованием в качестве внешнего источника тепла и реакционных компонентов низкотемпературной плазменной струи требует знания ее основных количественных показателей.

Плазменная струя, в рассматриваемом случае, может быть образована как за счет использования только водяного пара (насыщенного или перегретого), так и с использованием в определенной пропорции водяного пара и воздуха. Причем в последнем варианте может быть использован не только атмосферный воздух, но и воздух, обогащенный кислородом, вплоть до использования технического кислорода.

Варьирование состава плазменной струи дает возможность наиболее рационально и экономически выгодно организовать переработку медицинских отходов с учетом их конкретного состава, а также с учетом ряда дополнительных требований к составу получаемых продуктов переработки.

В основе расчета лежит метод энергетических балансов с использованием полной энтальпии исходных компонентов и образовавшейся плазменной струи заданной температуры. Расчет энтальпий производился с помощью автоматизированной системы термодинамических расчетов "ТЕРРА".

Выполнены расчеты термодинамически равновесного состава продуктов конверсии медицинских отходов и необходимой тепловой мощности плазмотрона при заданной производительности установки, а также возможной производительности установки по переработке каждого вида медицинских отходов при фиксированной мощности плазмотрона. Оба типа расчетов производились для различных значений температуры плазменной струи с учетом соотношения реагентов (вода, воздух), образующих плазменную струю.

Термодинамический анализ систем, содержащих химические элементы способные образовать нежелательные соединения в газовой фазе, показал, что при окислении соединений содержащих серу, хлор и фосфор могут образовываться при недостатке окислителя HCl, H₂S и PH₃(фосфин) и Cl₂, SO₂ и окислы фосфора различной степени окисленности при избытке окислителя.

При наличии в отходах тяжёлых металлов желательно при окислении их перевести в конденсированную фазу при температурном режиме, не допускающем их возгонки и перехода в газовую фазу.

Выбор окисляющего агента (водяной пар) обусловлен тем, что наличие водорода в системе тормозит реакции образования газообразных оксидов серы и фосфора и свободного хлора, т.е. таких газов, которые трудно удаляются в газоочистном узле.

При недостатке окислителя и при наличии таких металлов как Ca, Mg, Na можно добиться связывания серы и фосфора в достаточно тугоплавкие соединения и перевести их в конденсированную фазу, а хлор связать в HCl и удалить из газовой фазы в системе газоочистки. Количество окислителя должно быть таким, чтобы исключить образование свободного углерода в конденсированном состоянии, иначе это осложнит систему газоочистки (образуются сажевые частицы) и затруднит возможное полезное использование твёрдого остатка после реактора переработки отходов.

Оценочные расчеты для случая, когда отходы содержат пластмассы

Исходный состав: $(C_5H_{10} - 0.656) + (C_2H_3Cl - 0.338) + (O_2 - 0.0013) + (N_2 - 0.0044)$

Состав, моль/кг: С 57.604 Н 109.797 Cl 5.410 О 0.081 N 0.311

Состав, кг/кг отхода С 0.6918 Н 0,1107 Cl 0.1918 О 0.0013 N 0.0044

Предполагаемый состав продуктов реакции будет:

H ₂	CO	HCl	N ₂	
0,1086	0,7923	0,0969	0,0022	кг/кг смеси
53,87	28,29	2,655	0,079	моль/кг смеси
0,2212	1,6134	0,1973	0,0044	кг/кг отхода,
63,46	33,32	3,13	0,09	% об.

Полученное количество водяного пара служит ориентиром для выполнения расчёта термодинамически равновесного состава для комплекта веществ с учётом теплоносителя. Конденсированная фаза отсутствует. Таким образом, принятое значение расхода водяного пара (1,0363 кг/кг отхода) следует считать обоснованным.

Оценочные расчеты для случая, когда отходы содержат латекс, резину и целлюлозу

Исходный состав: $(C_6H_{10}O_5 - 0.867) + (C_{50}H_{80}S - 0.119) + (O_2 - 0.002) + (N_2 - 0.012)$

Состав, моль/кг: С 40.465 Н 66.819 О 26.861 S 0.167 N 0.857

Состав, кг/кг отходов С 0.4890 Н 0.0677 О 0.4324 S 0.0054 N 0.0054

Полученные продукты будут иметь следующий состав:

CO	H ₂	H ₂ S	N ₂	
1,1404	0,0953	0,0058	0,0054	кг /кг отхода
0,9146	0,0764	0,0047	0,0043	кг /кг смеси
32,65	37,90	0,138	0,154	моль/кг смеси
46,09	53,50	0,19	0,22	% об

Расчет максимальной производительности установки

Общим ограничением для всех режимов работы установки являются:

- нижняя температура реакционного объема, ниже которой реакции конверсии происходят с низкой скоростью, и ниже которой не гарантируется обезвреживание отходов от вирусов;
- верхняя температура реакционного объема ограничивается, главным образом, термостойкостью материалов и, в некоторых случаях, образованием нежелательных веществ.

Дополнительные ограничения могут быть в случае наложения условия отсутствия образования тех или иных веществ. Например, наличие или отсутствие углерода в конденсированной форме (сажи).

Алгоритм определения максимальной производительности при условии отсутствия сажеобразования

1. Для последовательности температур плазменной струи (в диапазоне 2000 – 3000 С) и при различных соотношениях вода/воздух (обогащенный воздух) производился подбор максимального (для данных параметров плазменной струи) количества перерабатываемых веществ, при котором не происходит сажеобразования.
2. По результатам, полученным в п.1. строится график зависимости максимальной производительности установки от температуры плазменной струи. Одновременно строится график зависимости температур в реакционном объеме, соответствующих максимальной производительности, как функции температуры плазменной струи.
3. Исходя из ограничений на допустимый диапазон изменения температуры в реакционном объеме, определялся допустимый диапазон температуры плазменной струи, в границах которого следует определять максимально возможную производительность.
4. Одновременно с графиками п.2. строятся зависимости изменения доли компонентов в общем потоке продуктов реакции (представляющие интерес для исследователя) от температуры плазменной струи. Наличие таких графиков позволяет ввести дополнительные ограничения на допустимый диапазон изменения плазменной струи, определенный в п.3., в случае, когда концентрация некоторых компонентов выходит за допустимые пределы.

Аналогичные графики могут быть построены для различных вариантов соотношений плазмообразующих веществ.

Термодинамический анализ процессов образования диоксинов и фуранов

В настоящее время в доступной для анализа литературе отсутствуют надежные данные, которые позволили бы с достаточной степенью точности моделировать процессы образования диоксинов и фуранов при различных условиях, определяемых температурой давлением, исходным составом смеси.

Имеющиеся данные носят в основном описательный характер, вполне достаточный для принятия решений в ряде практических случаях, сопоставимых с теми, при которых были проведены эксперименты и получены соответствующие данные. Однако для ситуаций, когда условия проведения того или иного процесса существенно отличаются от исследованных ранее, необходимо более детальное понимание процессов, приводящих к образованию указанных соединений.

Недостаток информации о процессах образования диоксинов и фуранов главным образом связан с трудностью и высокой стоимостью проведения необходимых натуральных экспериментов (опытов *in vitro*). В первую очередь это касается определения маршрутов протекания реакций и их кинетики. На сегодня такие данные практически отсутствуют и перспектива их получения через доступную для анализа литературу на ближайшее время весьма неопределенна.

Поскольку в нашем случае процессы переработки медицинских отходов проходят в высокотемпературных условиях, обусловленных использованием воздушно-паровой плазмы в качестве источника энергии, то можно полагать, в первом приближении, что скорости протекания всех реакций достаточно велики и время достижения равновесия для соответствующих реакций меньше времени пребывания реакционной смеси в соответствующих зонах установки обезвреживания.

При таком предположении открывается перспектива оценки процесса образования диоксинов и фуранов с помощью термодинамического анализа равновесного состояния той или иной смеси для заданного значения температуры и давления. Одним из методов такого исследования является использование термодинамических функций и соответствующих условий равновесия системы.

Поскольку равновесное состояние системы не зависит от пути его достижения, то для анализа поведения системы при изменении условий проведения процесса можно ограничиться необходимым минимальным набором реакций, содержащих все компоненты, которые, по мнению исследователя, нужно принимать во внимание. Выбор перечня этих компонентов может основываться на предварительном анализе процесса

равновесия системы с привлечением более широкого круга возможных компонентов (продуктов) реакции. Естественно, можно принять в качестве упрощающего предположения для последующих расчетов отказ от учета тех компонентов, которые присутствуют в крайне незначительном количестве по сравнению с остальными.

Кроме того, независимость равновесного состояния позволяет выбирать для анализа совокупность таких реакций, которые в максимальной степени изучены и по которым имеется достаточно широкий набор надежных данных. Для ряда реакций, по которым отсутствуют такие данные, последние могут быть получены с помощью проведения так называемых вычислительных экспериментов, в основе которых лежит использование метода термодинамических функций. Преимущество такого подхода состоит также в том, что можно получить данные об условиях равновесия таких реакций, обособленное проведение которых в реальных условиях или чрезвычайно затруднено, или вообще невозможно. Процессы образования диоксинов и фуранов как раз являются примерами таких реакций.

Проведение вычислительных экспериментов предполагает наличие некоего инструментария в виде математического обеспечения, реализующего процедуру расчета с использованием метода термодинамических функций, доведенного до надежного программного продукта с соответствующим интерфейсом. В настоящей работе таким инструментарием стал программный комплекс "Терра".

Для практических расчетов, в которых предполагается наличие самых разнообразных смесей, более подходящим является подход, в основе которого лежит использования значений констант равновесия, которые, как правило, являются функциями температуры. Для ряда реакций в литературе имеются надежные данные по их константам равновесия, а для остальных такие данные могут быть получены путем обработки результатов расчетов, полученных путем моделирования процесса изменения параметров равновесного состояния реакции в заданном диапазоне изменения температуры.

Для каждого значения температуры вычисляется текущее значение константы равновесия, после чего с помощью процедуры аппроксимации находятся значения коэффициентов, входящих в выражение для выбранной структуры зависимости константы равновесия от температуры.

В основе структуры диоксинов находятся два бензольных кольца, соединенных с помощью двух атомов кислорода, расположенных в местах отщепления 2 атомов водорода от каждого кольца.

В отличие от диоксинов в основе структуры фуранов находятся два бензольных кольца, соединенных с помощью всего одного атома кислорода, расположенного в местах отщепления по одному атому водорода от каждого кольца, и с помощью связи между атомами углерода, высвободившихся после отщепления также по одному атому водорода от каждого кольца