

9. Velychko O., Gordiyenko T. Methodologies of Evaluation of the Greenhouse Gases Emission from Diesel Transport // Proc. of Intern. 17<sup>th</sup> Symp. IMEKO TC 4, 3<sup>rd</sup> Symp. IMEKO TC 19 and 15<sup>th</sup> IWADC Workshop Instrumentation for the ICT Era. – September 8–10, 2010, Kosice, Slovakia. – 5 p.
10. Величко О. М., Гордиенко Т. Б. Неопределенность методик оценки выбросов в атмосферу загрязняющих веществ на железнодорожном транспорте // Системи обробки інформації. – Харків. – 2006. – Вип. 6 (56). – С. 13–18.
11. ГСТУ 32.001–94. Викиди забруднюючих речовин з відпрацьованими газами тепловозних дизелів. Норми і методи визначення.
12. Гордиенко Т. Б., Величко О. Н. Неопределенность методик выбросов в атмосферу загрязняющих веществ от мобильных источников // Системи обробки інформації. – Харків. – 2008. – Вип. 4 (71). – С. 88–91.

УДК 662.761:662.762:662.763

Концевой А. Л., Голубева М. В. (Україна, Київ)

### ТЕРМОДИНАМІЧНІ АСПЕКТИ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ З ВРАХУВАННЯМ ЙОГО СКЛАДУ ТА СКЛАДУ ДУГТЯ

В умовах обмежених запасів нафти і газу в Україні виникає необхідність перегляду структури паливно-енергетичного комплексу країни і переорієнтація його на більш широке застосування вугілля.

Рациональне використання твердого палива передбачає переробку твердого палива у вуглеводневу сировину та водень шляхом його газифікації. За геологічними запасами викопного вугілля Україна посідає перше місце в Європі і восьме місце в світі. Розвідані запаси вугілля в Україні складають 34,0 млрд. т умовного палива або близько 50 млрд. т (станом на 1998 р.). Прогнозні запаси – близько 120 млрд. т. В структурі балансових запасів представлені всі марки вугілля від бурого до високометаморфізованих антрацитів. Вугілля характеризується порівняно великою зольністю – близько 25% і високою сірчистістю – 2,5%.

Газифікація палива частково вирішує завдання боротьби із забрудненням атмосфери при використанні сірчистих палив на електростанціях оскільки можливе проведення газифікації високосірчистого і високозольного вугілля з подальшим очищенням газу від сірчистих сполук і спаленням на теплових електростанціях. У вугіллі, що видобувається щорічно в Україні, міститься понад 1,0 млн. т сірки, більша частина якої при спаленні викидається в атмосферу у вигляді токсичних оксидів. При газифікації вугілля в більшості випадків утворюється сірководень, який легко вилучати і переробляти на товарну сірку або сірчану кислоту.

Методами газифікації твердого палива можна отримувати горючі гази будь-якого складу, починаючи з чистих водню, оксиду водню (II), метану, їх сумішей у різноманітних пропорціях, придатних для синтезу аміаку, метанолу, оксосинтезу, і закінчуючи генераторним газом, який можна використовувати для енергетичних установок різноманітних типів і призначення.

Важливою особливістю методів газифікації твердого палива є їх масштабні зміни. Газогенераторні установки можуть обслуговувати великі хімічні комбінати, які випускають мільйони тон у рік аміаку або метанолу, постачати горючий газ на ТЕЦ і в той же час забезпечувати газом невеликі автономні енергетичні та хімічні установки, селища і міста, невеликі машинобудівні, хімічні та інші заводи.

Газифікація – високотемпературний процес взаємодії вуглецю палива з окиснювачами, що проводиться з метою отримання суміші горючих газів ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ). Як окиснювачі або газифікуючі агенти застосовують кисень, водяну пару або суміш цих речовин. У залежності від складу, співвідношення початкових речовин, температури, тиску і тривалості взаємодії можна отримати газові суміші різного складу. Вибір виду газифікації визначається багатьма факторами, такими як склад генераторного газу, який необхідно отримати, подальше його використання (газ для енергетичних установок, синтез-газ для виробництва аміаку, метанолу чи водню та ін.) [1].

З термодинамічної точки зору реакції (1 – 3) достатньо повно описують різноманітні методи газифікації [2]:



Рівняння констант рівноваги для цих реакцій мають наступний вигляд:

$$K_{p1} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}, \quad C + CO_2 \leftrightarrow 2CO; \quad (4)$$

$$K_{p2} = \frac{(P_{CO} \cdot P_{H_2O})}{(P_{CO_2} \cdot P_{H_2})}, \quad CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2; \quad (5)$$

$$Kp3 = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2}, C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4. \quad (6)$$

Константи рівноваги за температури  $T$ ,  $K$  визначають з наступних формул:

$$\begin{aligned} \lg Kp1 &= -8947,7 / T + 2,4673 \cdot \lg(T) - 0,0010824 \cdot T + 1,16 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2,772; \\ \lg Kp2 &= -2217,5 / T - 0,297 \cdot \lg(T) - 0,0003525 \cdot T + 5,08 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 + 3,26; \\ \lg Kp3 &= 3348 / T - 5,95 \cdot \lg(T) + 0,00186 \cdot T - 1,095 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 11,79. \end{aligned}$$

Рівноважний склад генераторних газів залежить від умов процесу газифікації (температури, тиску, складу і виду дуття). Існуюча методика термодинамічного розрахунку [2 – 4] передбачає стехіометричне співвідношення вугілля та окиснювача і видає склад генераторного газу, отриманого при газифікації ідеального вугілля, яке на 100% складається з вуглецю. При цьому відсутні відомості про вихід генераторного газу і ступінь газифікації вугілля, а також про термодинамічний розрахунок з врахуванням реальних складів вугілля та дуття. Отримані результати можуть бути використані тільки для визначення впливу параметрів процесу на відсотковий склад генераторного газу.

Нами розроблено універсальні алгоритм та програму розрахунку рівноважного складу газу з врахуванням кількості та складу вугілля, яке піддається паровій, повітряній, паро-кисневій або пароповітряній газифікації, при цьому враховані термодинамічно незалежні реакції (1 – 3).

Алгоритм базується на попередньому розрахунку вихідних об'ємів газів, що утворюються згідно умовно незворотної бруто реакції (7) та допоміжних реакцій (8 – 9), які перебігають при газифікації заданої кількості вугілля реального складу. Це дозволяє визначити склад вихідного газу, який вступає в оборотні реакції (1 – 3).



де  $n_1 = 2$ ,  $n_2 = 1$ ,  $n_3 = 0$ ,  $n_4 = 2$ ,  $n_5 = 0$  для повітряного дуття;

$n_1 = 1$ ,  $n_2 = 0$ ,  $n_3 = 1$ ,  $n_4 = 1$ ,  $n_5 = 1$  для парового дуття;

$n_1 = 3$ ,  $n_2 = 1$ ,  $n_3 = 1$ ,  $n_4 = 3$ ,  $n_5 = 1$  для пароповітряного (паро-кисневого) дуття;



Щоб отримати рівноважний склад генераторного газу, необхідно розрахувати ступені перетворення:  $x$  – по  $CO$ ,  $y$  – по  $H_2O$ , та  $z$  – по  $H_2$  реакцій (1 – 3), відповідно. Для цього складена система 3-х рівнянь – залежності констант рівноваги від рівноважних концентрацій (парціальних тисків) відповідних компонентів, виражених через їх вихідні об'єми та ступені перетворення.

Склад генераторного газу можна визначити за наступними рівняннями:

$$\begin{aligned} V_{CO}^k &= V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x - V_{H_2O}^0 \cdot y; \\ V_{CO_2}^k &= V_{CO_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{H_2O}^0 \cdot y; \\ V_{H_2O}^k &= V_{H_2O}^0 - V_{H_2O}^0 \cdot y; \\ V_{H_2}^k &= V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z + V_{H_2O}^0 \cdot y; \\ V_{CH_4}^k &= V_{CH_4}^0 + V_{H_2}^0 \cdot z / 2; \\ V_{H_2S}^k &= V_{H_2S}^0; V_{SO_2}^k = V_{SO_2}^0; V_{N_2}^k = V_{N_2}^0, \end{aligned}$$

де  $V_i^k$  – об'єм компоненту генераторного газу у стані рівноваги;

$V_i^0$  – об'єм компоненту вихідного газу – визначення цих об'ємів робиться в попередніх розрахунках згідно стехіометрії реакцій (7 – 9) з врахуванням складу вугілля і дуття.

Рішення системи 3-х рівнянь можливе при ненульових значеннях вологості вихідного вугілля для всіх видів дуття і ненульового вмісту  $y$  вугілля водню для повітряної газифікації.

Оскільки молярна частка компоненту  $N_i^k = V_i^k / \Sigma V_i^k$ , а його парціальний тиск  $P_i^k = N_i^k \cdot P$  ( $P$  – загальний тиск, атм), після ряду перетворень система рівнянь (4 – 6) приймає вид:

$$\left\{ \begin{aligned} Kp1 &= \frac{(V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x - V_{H_2O}^0 \cdot y)^2}{(V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0 + V_{H_2O}^0 + V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z / 2 + V_{CH_4}^0 + V_{H_2S}^0 + V_{SO_2}^0 + V_{N_2}^0) \cdot (V_{CO_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{H_2O}^0 \cdot y)} \cdot P, \\ Kp2 &= \frac{(V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x - V_{H_2O}^0 \cdot y) \cdot (V_{H_2O}^0 - V_{H_2O}^0 \cdot y)}{(V_{CO_2}^0 + V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{H_2O}^0 \cdot y) \cdot (V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z + V_{H_2O}^0 \cdot y)}, \\ Kp3 &= \frac{(V_{CH_4}^0 + V_{H_2}^0 \cdot z / 2) \cdot (V_{CO}^0 - V_{CO}^0 \cdot x / 2 + V_{CO_2}^0 + V_{H_2O}^0 + V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z / 2 + V_{CH_4}^0 + V_{H_2S}^0 + V_{SO_2}^0 + V_{N_2}^0)}{(V_{H_2}^0 - V_{H_2}^0 \cdot z + V_{H_2O}^0 \cdot y)^2 \cdot P}. \end{aligned} \right.$$

В цьому випадку для ідеального вугілля, що передбачає вміст вуглецю 100%, задаємося для обох вказаних компонентів їх вмістом у вугіллі від 0,1 до 0,00001% в діапазоні температур 500÷1200 °С). Алгоритм розрахунку реалізований програмно в середовищі MathCad.

З метою перевірки адекватності математичної моделі, представленої у вигляді системи 3-х рівнянь, виконано розрахунок для ідеального вугілля і стехіометричної кількості пари і кисню (повітря збагачене киснем):  $n_2 = 1$ ,  $n_3 = 1$  для реакції (7) (табл.1). Відхилення отриманих результатів від довідникових даних [2] є незначним і знаходиться в межах прийнятної похибки, що дозволяє використовувати цю модель в розрахунках з реальними складами вугілля та дуття.

**Таблиця 1 – Результати розрахунків рівноважного складу генераторного газу, отриманого з ідеального вугілля**

Температура 900 °С, тиск 20 атм., об'ємне співвідношення в дутті: $N_2/O_2 = 1$ ; $H_2O/O_2 = 1$						
Компонент	Прихід, кг	Вихідний газ, кг	Витрата в стані рівноваги, кг	Рівноважний об'єм, м <sup>3</sup> .	Рівноважний склад, % об.	Довідникові данні, % об.
Вугілля	100,00		19,20			
Пар	50,00					
O <sub>2</sub> (збагачене повітря)	88,89					
N <sub>2</sub> (збагачене повітря)	77,78					
CO <sub>2</sub>		0,00	52,65	26,804	9,98	11,05
CO		233,33	150,78	120,624	44,93	43,10
H <sub>2</sub>		5,56	3,84	43,001	16,02	16,10
CH <sub>4</sub>		0,00	2,42	3,393	1,26	1,04
N <sub>2</sub>		77,78	77,78	62,222	23,18	23,42
H <sub>2</sub> O		0,00	9,99	12,435	4,63	5,29
Всього	316,67	316,67	316,67	268,479	100,00	100,00

Виконано розрахунок для реального високозольного вугілля (C – 57,6 %; H – 3,1 %; S – 0,3 %; N – 0,5 %; O – 4,7 %; Z – 25,8 % W – 8 %) для різних співвідношень пари і кисню: з використанням стехіометричної кількості пари і кисню (повітря збагачене киснем):  $n_2 = 1$ ,  $n_3 = 1$  для реакції (7) та з подвійним надлишком пари – табл.2, при цьому в розрахунку дуття враховано кисень вугілля.

**Таблиця 2 – Результати розрахунків рівноважного складу генераторного газу, отриманого з реального вугілля ( $H_2O/O_2 = 1$ )**

Температура 900 °С, тиск 20 атм., об'ємне співвідношення в дутті: $N_2/O_2 = 1$ ; $H_2O/O_2 = 1$					
Компонент	Прихід, кг	Вихідна суміш, кг	Витрата в стані рівноваги, кг	Рівноважний об'єм, м <sup>3</sup> .	Рівноважний склад, % об.
Вугілля, в т.ч.:	100				
Вуглець	57,6		5,629		
Зола	25,8	25,8	25,8		
Пар	28,8				
O <sub>2</sub> (збагачене повітря)	46,5				
N <sub>2</sub> (збагачене повітря)	40,688				
CO <sub>2</sub>		0	28,254	14,384	7,33
CO		134,4	94,46	75,568	38,48
H <sub>2</sub>		6,281	4,736	53,046	27,01
CH <sub>4</sub>		0	5,043	7,06	3,6
N <sub>2</sub>		41,188	41,188	32,95	16,78
H <sub>2</sub> O		8	10,558	13,139	6,69
H <sub>2</sub> S		0,319	0,319	0,21	0,11
Всього	215,988	215,988	215,988	196,358	100

Особливістю запропонованої математичної моделі є можливість складання матеріального балансу, при цьому розраховується необхідна кількість дуття певного складу на задану масу вугілля – стовпчик 2, кількість вихідного газу, що утворюється згідно реакцій (7 – 9) – стовпчик 3, кількість і склад отриманого генераторного газу – стовпчики 4 – 6. Внаслідок можливого протікання реакції (1) в зворотному напрямку, що проявляється особливо при низьких температурах, в стовпчику 4 надано масу вуглецю, що не прореагував.

При надлишку пари рівновага реакції (2) зміщується в напрямку утворення CO<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>, що сприяє зміщенню рівноваги реакції (1) в напрямку утворення CO, а рівноваги реакції (3) – в напрямку утворення метану. Для перебігу цих реакцій необхідна додаткова кількість вуглецю, оскільки початково задана кількість вугілля враховується в розрахунках згідно реакцій (7 – 9). Саме для таких умов в стовпчику 3 табл. 2 надано кількість додаткового вугілля 11,849 кг. При складанні матеріального балансу оцінюється необхідна додаткова кількість

вуглецю та додаткові кількості інших компонентів, які присутні у вугіллі, для отримання генераторного газу об'єму і складу згідно термодинамічного розрахунку, яким відповідають стовпчики 5 і 6 табл. 2 і 3.

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що при стехіометричному співвідношенні пари і кисню у випадку ідеального і реального вугілля спостерігається неповне використання вугілля 19,2 і 5,629 кг, відповідно. Також досить суттєво відрізняється склад генераторного газу для обох видів вугілля. Для реального вугілля при подвійному надлишку пари виникає необхідність додаткового вуглецю 11,849 кг, при цьому збільшується рівноважний об'єм CO, H<sub>2</sub> і CH<sub>4</sub>.

**Таблиця 2 – Результати розрахунків рівноважного складу генераторного газу, отриманого з реального вугілля (H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> = 2)**

Температура 900 °С, тиск 20 атм., об'ємне співвідношення в дутті: N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> = 1; H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> = 2					
Компонент	Прихід, кг	Вихідна суміш, кг	Витрата в стані рівноваги, кг	Рівноважний об'єм, м <sup>3</sup> .	Рівноважний склад, % об.
Вугілля	100				
Додаткове вугілля, в т. ч.:	20,571				
Вуглець додатковий – на реакції (1 – 3)	11,849	11,849			
Зола та додаткова зола	31,107	31,107	31,107		
Пар	57,6				
O <sub>2</sub> (збагачене повітря)	45,533				
N <sub>2</sub> (збагачене повітря)	39,842				
CO <sub>2</sub>		0	36,158	18,408	7,00
CO		134,4	123,652	98,922	37,62
H <sub>2</sub>		6,915	7,236	81,049	30,83
CH <sub>4</sub>		0	8,791	12,309	4,68
N <sub>2</sub>		40,444	40,444	32,355	12,31
H <sub>2</sub> O		38,446	15,771	19,626	7,46
H <sub>2</sub> S		0,384	0,384	0,253	0,1
Всього	263,546	263,546	263,546	262,922	100

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В., Білецький В.С. Основи хімії і фізики горючих копалин. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – с. 640.
2. Справочник азотчика. / Под редакцией Е. Я. Мельникова. – М.: Химия, 1967. – 492 с.
3. S. Jarungthammachote, A. Dutta Energy. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. – Field of Study, School of Environment, Resources and Development, Asian Institute of Technology, P.O. Box 4, Klongluang, Pathumthani 12120, Thailand, Received 9 August 2006. – 10 p.
4. Christopher Higman, Maarten van der Burgt. Gasification. – Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, USA, 2003. – 390 p. – ISBN 0-7506-7707-4.

УДК: 330.342:504

**Гомаль И. И., Рябич О. Н. (Украина, Донецк)**

#### ИННОВАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ УГЛЕРОДНОГО ФИНАНСИРОВАНИЯ

Прогнозы роста выбросов парниковых газов в атмосферу диктуют необходимость участия как развитых, так и развивающихся стран в реализации политики и мер по ограничению антропогенных выбросов парниковых газов (ПГ) в целях стабилизации климатической системы. Использование действующих рыночных механизмов Киотского протокола, обеспечивающих достижение сокращений выбросов при минимизации затрат, доказало свою эффективность. По оценкам Point Carbon ожидается, что объем сокращений выбросов к концу 2012 г. превысит уровень в 1 млрд. т. CO<sub>2</sub>-экв. [1]. Однако, такие меры недостаточны, в пост Киотский период необходимо дополнение действующих механизмов новым более масштабным инструментом, который бы обеспечивал создание экономических стимулов для внедрения низкоуглеродных энергоэффективных технологий. Действенность данного механизма в первую очередь должна основываться на количественной, качественной оценке и верификации сокращений антропогенных выбросов ПГ, в соответствии с принятыми Рамочной Конвенцией ООН по изменению климата методическими принципами Международной группы экспертов по изменению климата (МГЭИК) [2, 3, 4].

Цель работы заключается в анализе теоретических аспектов инвентаризации выбросов парниковых газов, исследовании секторального подхода к оценке и верификации сокращений антропогенных выбросов ПГ на уровне подсистем экономической деятельности для формирования инновационного механизма углеродного финансирования.

Известно, что Киотский протокол устанавливает количественные ограничения на выбросы ПГ для развитых стран и для стран с переходной экономикой, к которым, в частности, относится Украина. Ограничения устанавливаются в абсолютной величине в форме квоты, которая рассчитывается как процент от выбросов,