

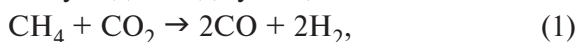
## ВИКОРИСТАННЯ ТЕПЛОВИХ ВТОРИННИХ ЕНЕРГОРЕСУРСІВ МЕТОДОМ ТЕРМОХІМІЧНОЇ РЕГЕНЕРАЦІЇ. РОЗРАХУНОК КОНВЕРСІЇ ПАЛИВА

*Обґрунтовується доцільність застосування технології термохімічної регенерації для утилізації теплових вторинних енергоресурсів (теплоти відпрацьованих газів теплоенергетичних та теплотехнологічних установок). Розроблено метод розрахунку процесу конверсії природного газу з продуктами згоряння.*

**К л ю ч о в і с л о в а:** вторинні енергоресурси, термохімічна регенерація, реагуюча суміш, рівноважний склад, вільна енергія, метод крутого спуску.

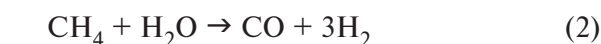
При експлуатації теплоенергетичних і теплотехнологічних установок, які працюють на природному газі, утворюється значна кількість відпрацьованих газів, що мають досить високу температуру. У багатьох випадках їх фізична теплота не використовується, що призводить до значних втрат енергії. Традиційний варіант утилізації цієї теплоти – це нагрівання повітря, що надходить в камеру згоряння установки, але при цьому не вдається повністю використати теплоту продуктів згоряння (ПЗ), оскільки об'єм і теплоємність повітря менші, ніж відповідні параметри ПЗ. Крім того, у деяких випадках нагрівання повітря неприпустиме (наприклад, для двигунів внутрішнього згоряння). Нагрівання палива теж не є доцільним шляхом використання ПЗ, оскільки, по-перше, його мало, і, по-друге, при не дуже високих температурах легкі вуглеводні розпадаються з утворенням сажі.

Зважаючи на це, мабуть, єдиним реальним способом використання фізичної теплоти ПЗ є термохімічна регенерація (ТХР), що ґрунтується на ендотермічній реакції палива з відповідним окислювачем (далі вважаємо, що паливо складається із чистого метану). Таким реагентом може бути діоксид вуглецю:

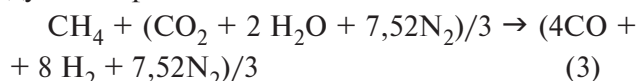


водяна пара:

©О.А. ШРАЙБЕР, 2013



або (найбільш зручний і дешевий варіант) продукти згоряння:



(тут розглядається варіант стехіометричного співвідношення компонентів, а реакції з азотом не враховуються). Якщо реакції (1)–(3) ідуть до кінця, то калорійність нового палива на 25–30% вища, ніж калорійність природного газу.

Необхідно зауважити, що ТХР дозволяє одночасно розв'язати і іншу важливу проблему: 1) за рахунок підвищення калорійності палива його витрата і, отже, викиди шкідливих речовин в атмосферу скоротяться; 2) при горінні палив, збагачених молекулярним воднем, концентрація шкідливих речовин (зокрема, оксидів азоту) в ПЗ зменшується.

На жаль, реальна ситуація помітно відрізняється від зазначеної вище ідеалізованої картини, і при реалізації ТХР виникають певні труднощі:

1) для конверсії палива слід підвести необхідну кількість теплоти через стінку (у поверхневому теплообміннику);

2) реакції (1)–(3) оборотні, і ситуація рівноваги між вихідними реагентами та продуктами (тобто ступінь завершеності цих реакцій  $\phi$ ) сильно залежить від температури  $T$ , причому

залежність  $\varphi(T)$  має S-подібний характер, де  $\varphi \rightarrow 0$  при  $T \rightarrow 0$ , і  $\varphi \rightarrow 1$  при  $T \rightarrow \infty$ ;

3) реакції (1) – (3) дуже повільно йдуть без каталізаторів;

4) параметр  $\varphi$  істотно знижується зі зростанням тиску (оскільки об'єм продуктів реакцій значно більший, ніж об'єм вихідних речовин);

5) якщо серед вихідних речовин є кисень, параметр  $\varphi$  помітно падає за інших рівних умов.

Для побудови ефективних схем установок із ТХР необхідно розробити методи їх термодинамічного розрахунку, де першим кроком є визначення хімічного складу продуктів реакції (нижче розглядаємо тільки реакцію (3)). Оскільки розроблення математичних моделей динаміки таких реакцій є дуже складною задачею, на практиці припускають, що час перебування речовин у реакційній зоні досить великий, і тому реагуюча суміш досягає рівноважного стану.

Можливі два шляхи визначення рівноважного складу реагуючої суміші декількох речовин при певних температурі та тиску. Перший ґрунтується на використанні констант рівноваги основних елементарних реакцій між вибраними речовинами, що не так просто у випадку складних сумішей. Тут необхідна значна апріорна інформація, що дозволить вибрати ці речовини і реакції, а також визначити необхідні константи рівноваги, і тому такий підхід не є універсальним. Цих недоліків позбавлений другий підхід, запропонований і розвинений в роботі Уайта та ін. [1]. Тут не вводяться відмінності між речовинами, і не треба вибирати основні елементарні реакції, а розв'язок задачі знаходиться через пошук мінімуму сумарної вільної енергії суміші речовин. Не зупиняючись на детальному аналізі різних методів пошуку мінімуму вільної енергії (див., наприклад, [2, 3]), відзначимо лише градієнтний метод Нафталі [4], метод покоординатного спуску Круза [5] та метод крутого спуску з квадратичною апроксимацією Уайта та ін. [1]. Мабуть, останній найбільш універсальний і простий в реалізації, і такий метод реалізується у цій роботі. Спуск здійснюється до встановлення рівноваги, ознакою якої є досить мала (заздалегідь задана) різниця між значеннями вільної енергії системи на  $N$ -му та  $(N+1)$ -му кроках крутого спуску.

Вільна енергія суміші  $n$  хімічних речовин,

яка містить  $x_i$  кіломолив  $i$ -ї речовини, може бути виражена як

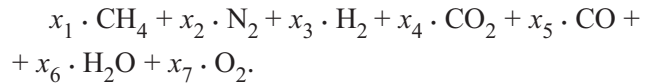
$$F(X) = \sum_{i=1}^n f_i, \quad (4)$$

де  $X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$  – вектор кількості кіломолив усіх речовин;  $f_i = x_i[c_i + \ln(x_i/\bar{x})]$  – вільна енергія  $i$ -ї речовини;  $c_i = (F^\circ / RT)_i + \ln P$ ,  $F^\circ$  – стандартна вільна енергія [6];  $R$  – універсальна газова стала;  $P$  – тиск суміші в атмосферах;

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i \quad (5)$$

– загальна кількість кіломолив.

У загальному випадку  $\varphi < 1$  замість правої частини (3) маємо



Далі, із семи речовин, що розглядаються, вибираються  $m$  речовин (вони зветься компонентами, їх у даному випадку чотири), таких, що кількість їх кіломолив можна міняти незалежно. Інакше кажучи, необхідно, щоб жодний компонент не міг бути отриманий із решти компонентів за допомогою будь-яких хімічних реакцій, тобто система рівнянь для стехіометричних коефіцієнтів реакції, в якій беруть участь тільки компоненти, повинна мати тільки тривіальний розв'язок. Зауважимо, що вибирати компоненти із числа речовин можна кількома рівноправними способами. Наприклад, можна взяти  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (відповідно  $j = 1, 2, 3, 4$ ). Матриця стехіометричних коефіцієнтів  $a_{ij}$ , що пов'язують речовину  $i$  з компонентами  $j$ , наведена у табл. 1.

Таблиця 1 – Матриця  $a_{ij}$

Речовина	$i$	Номер компонента $j$			
		1	2	3	4
$\text{CH}_4$	1	1	0	0	0
$\text{N}_2$	2	0	1	0	0
$\text{H}_2$	3	0,25	0	-0,25	0,5
$\text{CO}_2$	4	0	0	1	0
$\text{CO}$	5	0,25	0	0,75	-0,5
$\text{H}_2\text{O}$	6	0	0	0	1
$\text{O}_2$	7	-0,5	0	0,5	1

Отже, треба знайти таке значення вектора  $X$  з позитивними  $x_i$ , що забезпечує мінімум функції  $F(4)$  і задовольняє очевидне рівняння матеріального балансу:

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} x_i = b_j \quad (j=1, 2, \dots, m), \quad (6)$$

де  $b_j$  – кількість кіломолив компонента  $j$  у вихідній суміші.

Нехай  $Y = \{y_1, y_2, \dots, y_n\}$  – деяке початкове наближення до шуканого  $X$  ( $y_i > 0$ ), причому

$$\Delta_i = x_i - y_i; \quad \bar{y} = \sum_{i=1}^n y_i; \quad \bar{\Delta} = \bar{x} - \bar{y}.$$

Важливо, що вектор  $Y$  повинен задовольняти умови (6). Розкладаючи  $F(X)$  в ряд Тейлора поблизу «точки»  $Y$   $n$ -вимірного простору і утримуючи в розкладі тільки лінійні і квадратичні члени, маємо

$$Q(X) = F(Y) + \sum_{i=1}^n \frac{\partial F}{\partial x_i} \Big|_{X=Y} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^n \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_k} \Big|_{X=Y} \Delta_i \Delta_k. \quad (7)$$

Диференціювання (4) приводить до результату

$$\frac{\partial F}{\partial x_i} = c_i + \ln \frac{x_i}{\bar{x}}; \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_k} = \begin{cases} 1/x_i - 1/\bar{x}, & i = k; \\ -1/\bar{x}, & i \neq k. \end{cases} \quad (9)$$

Підставляючи похідні (8), (9) у розклад (7), після нескладних перетворень отримуємо

$$Q(X) = F(Y) + \sum_{i=1}^n [c_i + \ln(y_i / \bar{y})] \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n y_i (\Delta_i / y_i - \bar{\Delta} / \bar{y})^2. \quad (10)$$

Із формули (10) випливає, що другі похідні як від  $F(X)$ , так і від  $Q(X)$  невід'ємні, і, отже, обидві функції опуклі. Далі вводимо нову функцію

$$G(X) = Q(X) + \sum_{j=1}^m \pi_j \left( -\sum_{i=1}^n a_{ij} x_i + b_j \right),$$

де  $\pi_j$  – множники Лагранжа, і шукаємо її мінімум:

$$\frac{\partial G}{\partial x_i} = c_i + \ln \frac{y_i}{\bar{y}} + \frac{x_i}{y_i} - \frac{\bar{x}}{\bar{y}} - \sum_{j=1}^m \pi_j a_{ij} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (11)$$

Розв'язуючи рівняння (11), знаходимо шукані значення  $x_i$ :

$$\Delta_i = -f_i(Y) + (\bar{x} / \bar{y} - 1) y_i + \left( \sum_{j=1}^m \pi_j a_{ij} \right) y_i; \quad x_i = y_i + \Delta_i, \quad (12)$$

де подібно до попереднього  $f_i = y_i [c_i + \ln(y_i / \bar{y})]$ . Підсумовуючи вираз (12) по  $i$ , отримуємо

$$\sum_{j=1}^m \pi_j b_j = \sum_{i=1}^n f_i(Y). \quad (13)$$

І, нарешті, із (5), (12), (13) випливає система  $m+1$  рівнянь з невідомими  $\pi_j$ ,  $u = \bar{x} / \bar{y} - 1$ :

$$\sum_{j=1}^m r_{jk} \pi_j + b_k u = \sum_{i=1}^n a_{ik} f_i(Y) \quad (k=1, 2, \dots, m); \quad (14)$$

$$\sum_{j=1}^m b_j \pi_j + 0 \cdot u = \sum_{i=1}^n f_i(Y),$$

де елементи симетричної квадратної матриці  $r_{jk}$  визначається як

$$r_{jk} = r_{kj} = \sum_{i=1}^n a_{ij} a_{ik} y_i \quad (j, k=1, 2, \dots, m).$$

Обчислення виконуються в такій послідовності. Вибирається початкове наближення  $Y$ , обчислюються значення  $f_i(Y)$  та  $r_{jk}$ , розв'язується система (14), і з (12) визначаються «поправки»  $\Delta_i$ . На відміну від традиційного варіанта методу крутого спуску, де після визначення градієнта функції, яку треба мінімізувати, робиться кілька кроків уздовж цього градієнта (частіше до точки перевалу), у даному випадку необхідно обчислювати  $\text{grad } F$  на кожному кроці, оскільки функція  $F$  може змінюватися дуже швидко. Тут важливо зауважити, що на практиці цілком можливі випадки, коли зробити «цілий» крок на  $\Delta_i$  недоцільно або навіть неможливо. Дійсно, може виявитися, що при деякому  $i$   $\Delta_i < 0$ , причому  $|\Delta_i| \geq y_i$ , так що тут необхідно обмежитися дрібним кроком  $\lambda\Delta_i$ ,  $\lambda < 1$ , щоб  $x_i = y_i + \lambda\Delta_i > 0$ . Крім того, розв'язок системи (14) вказує напрям якнайшвидшого спуску з точки  $Y$ , але із цього зовсім не випливає, що у всіх точках цілого кроку  $\Delta_i$  значення похідної по напрямку

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^n \Delta_i \left( c_i + \ln \frac{y_i + \lambda\Delta_i}{\bar{y} + \lambda\bar{\Delta}} \right)$$

залишається від'ємним. Тому на величину кроку (тобто  $\lambda$ ) доцільно накласти ще одне обмеження:  $\partial F / \partial \lambda < 0$ .

Необхідно відзначити ще два моменти:

– розрахунки свідчать про те, що результат не залежить від вибору початкового наближення, а змінюється тільки число кроків, яке необхідне для досягнення заданої точності, проте цей фактор несуттєвий, оскільки час розв'язання задачі на комп'ютері становить частки секунди;

– на початку розрахунку не варто прагнути до великих значень  $\lambda$ , оскільки напрям  $\text{grad } F$  доволі швидко змінюється.

На основі описаного алгоритму було створено програму EQSO на мові C++. Приклад результатів обчислення рівноважного стану

**Таблиця 2 – Склад реагуючої суміші газів**

T, K	$x_i$ , КМОЛЬ/КМОЛЬ $\text{CH}_4$						
	1	2	3	4	5	6	7
900	0,41	2,51	1,65	0,20	0,72	0,20	0
1100	0,05	2,51	2,53	0,06	1,27	0,09	0
1300	0,01	2,51	2,65	0	1,32	0,01	0

суміші газів  $x_i$ , кмоль/кмоль  $\text{CH}_4$  при  $P = 1$  ат наведено у табл. 2. Ці дані свідчать про те, що реакція конверсії іде практично до кінця тільки при дуже високих температурах. Тим не менше, якщо  $\phi \sim 0,6$ , то калорійність конвертованого палива сягає  $\sim 930$  МДж/кмоль  $\text{CH}_4$  і, отже, перевищує калорійність метану на 16%.

## ВИСНОВКИ

Показано, що для утилізації теплових вторинних енергоресурсів найбільш доцільно використати метод термохімічної регенерації – конверсію вихідного палива з продуктами згорання за рахунок теплоти відпрацьованих газів. Розроблено спосіб розрахунку рівноважного складу реагуючої газової суміші, що ґрунтується на пошуку мінімуму загальної вільної енергії методом крутого спуску з квадратичною апроксимацією.

1. White W.B. Chemical equilibrium in complex mixture / W.B. White, S.M. Johnson, G.B. Dantzig // J. Chem. Phys. – 1958. – V. 28, No. 5. – P. 751 – 755.
2. Алемасов В.Е. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалін, А.П. Тишин, В.А. Худяков. – Т. I. – М.: ВНИИ-ТИ, 1971. – 266 с.
3. Николаев В.А. Исследование химических равновесий / В.А. Николаев, В.Н. Кумок (ред). – Новосибирск: Наука, 1974. – 313 с.
4. Naphtali L.M. Calculate complex chemical equilibria / L.M. Naphtali // Ind. Eng. Chem. – 1961. – V. 53, No. 5. – P. 387 – 388.
5. Cruise D. R. Notes on the rapid computations of chemical equilibria / D.R. Cruise // J. Phys. Chem. – 1964. – V. 68, No. 12. – P. 3797 – 3802.
6. Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель, А.М. Пономарева. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.

Надійшла до редколегії 15.03.2013

Рецензент:

Зав.відділу оптимізації розвитку паливних баз ІЗЕ НАН України,  
канд. техн. наук  
Стогній О.В.