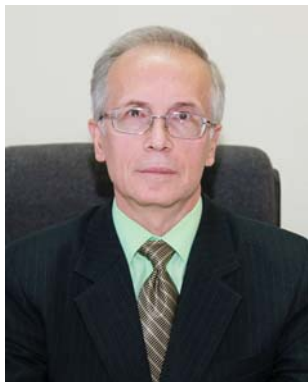


## Методика оценки эффективности применения термохимической регенерации тепловых отходов

Попов С. К., доктор техн. наук

НИУ “МЭИ”, Москва



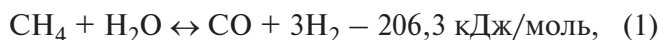
Попов С. К.

Представлена методика оценки энергосберегающего эффекта от применения термохимической регенерации теплоты отходящих газов высокотемпературных теплотехнологических установок, отапливаемых природным газом. Методика может быть использована для определения целесообразности реализации термохимической регенерации в различных теплотехнологиях.

**Ключевые слова:** высокотемпературная теплотехнологическая установка, термохимическая регенерация, энергосбережение, паровая конверсия природного газа.

Проблема энергосбережения в высокотемпературных теплотехнологических установках (ВТУ) чрезвычайно актуальна. Для ВТУ, использующих природный газ в качестве топлива, эффективным решением этой проблемы может быть термохимическая регенерация (ТХР) теплоты газовых отходов, основанная на паровой или пароуглекислотной конверсии природного газа во вторичное топливо — синтез-газ, используемый (полностью или частично) для отопления теплотехнологического реактора в составе ВТУ.

Паровая конверсия основного компонента природного газа — метана протекает по реакции



а пароуглекислотная конверсия описывается совместно реакцией (1) и реакцией



Обе реакции являются эндотермическими, вследствие чего теплота газовых отходов, потребляемая процессом конверсии, не только идет на повышение температуры первичного топлива — природного газа, но и преобразуется в химически связанную энергию вторичного топлива — синтез-газа. Благодаря этому посредством ТХР удается регенерировать большую долю теплоты газовых отходов по сравнению с традиционной термической регенерацией.

Комплексное теоретическое и экспериментальное исследование каталитической па-

ровой конверсии природного газа в системе ТХР теплоты отходящих газов промышленных высокотемпературных установок было выполнено в МЭИ научной группой И. И. Перелетова [1 – 3]. В 1978 г. на Гусевском заводе стекловолокна совместно с НПО “Техэнергохимпром” (Москва) и рядом других организаций система ТХР теплоты отходящих газов на основе паровой конверсии природного газа впервые в мировой практике была реализована в ванной стекловаренной печи [4, 5]. В 1986 г. аналогичная система была реализована за рубежом [6].

В установке с паровой конверсией (рис. 1) питательная вода превращается в пар в испарителе *И*, смешивается с природным газом и после нагрева в подогревателе парогазовой смеси *ППГС* поступает в реактор конверсии *РК*. Получающийся в результате конверсии синтез-газ (конвертированный газ) используется для отопления теплотехнологического реактора *ТТР*. В данном варианте установки отходящие газы разделяются на два параллельных потока, что обеспечивает возможность высокотемпературного подогрева как синтез-газа, так и окислителя — кислородно-азотной смеси.

В условиях промышленного эксперимента установлено, что по сравнению с базовым вариантом — отопление печи природным газом и регенеративный подогрев воздуха до  $700 \div 750 \text{ }^\circ\text{C}$  — система ТХР обеспечила снижение удельного расхода топлива на 25,8 % [4, 5]. Таким образом, экспериментально доказано, что переход от термической регенерации к термохимической может дать существенный дополнительный энергосберегающий эффект.

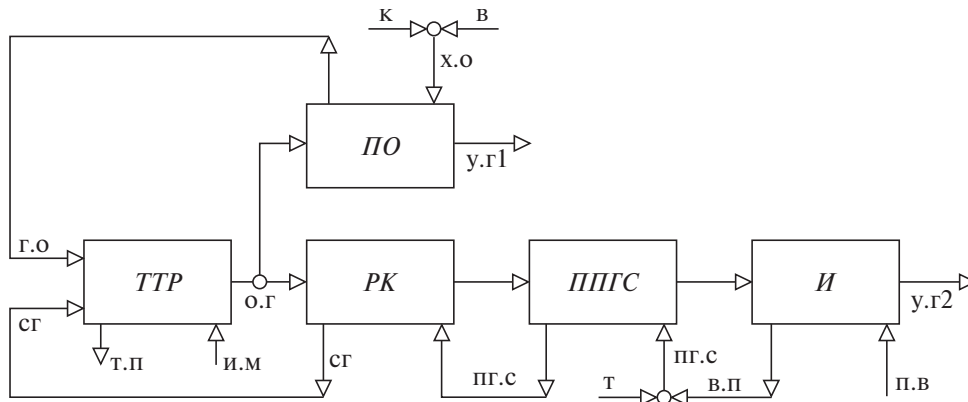


Рис. 1. Тепловая схема установки с паровой конверсией природного газа:

*TTP* — теплотехнологический реактор; *PK* — реактор конверсии; *ПО* — подогреватель окислителя; *ППГС* — подогреватель парогазовой смеси; *И* — испаритель; и.м — исходный материал; т.п — технологический продукт; сг — синтез-газ; г.о — горячий окислитель; х.о — холодный окислитель; к — кислород; в — воздух; о.г — отходящие газы; у.г1, у.г2 — уходящие газы (первый и второй потоки); пг.с — парогазовая смесь; т — топливо (природный газ); в.п — водяной пар; п.в — питательная вода

Исследования и разработки систем ТХР активно ведутся и в настоящее время. В частности, голландская фирма “HyGear” вышла на рынок в 2011 г. с модульными блоками паровой конверсии природного газа. Модульный блок можно использовать и как систему ТХР на отходящих газах промышленных печей, и как установку для производства водорода производительностью от 5 до 250 м<sup>3</sup>/ч.

Поиску условий энергоэффективного применения ТХР и технических решений по реализации этих условий посвящено множество работ, в том числе [7 – 12]. Представляют интерес разработка и программная реализация методики, позволяющей на стадии предпроектной работы оценить эффективность применения ТХР и выбрать основные характеристики реактора конверсии — теплообменного аппарата, реализующего конверсию природного газа.

Рассмотрим предлагаемую методику на примере реактора конверсии, в котором осуществляется паровая конверсия природного газа с использованием теплоты высокотемпературного газового потока (рис. 2) — отходящих газов теплотехнологического реактора. В реактор конверсии *PK* подается газовый поток с объемным расходом  $V_r$ , м<sup>3</sup>/с, и температурой  $t_r^{BX}$ , °С. На выходе из *PK* температура этого потока составляет  $t_r^{ВЫХ}$ , °С. Исходное топливо (природный газ) с расходом  $B$ , м<sup>3</sup>/с, и температурой  $t_r$  смешивается на входе в *PK* с водяным паром, образуя парогазовую смесь температурой  $t_{пг.с}$ . Нагреваясь в *PK*, она подвергается конверсии и превращается в синтез-газ, отводимый из *PK*. Параметры

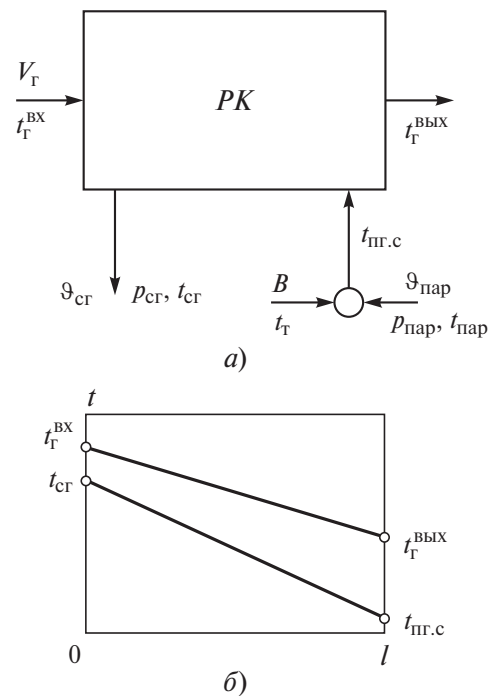


Рис. 2. Схема материальных потоков (а) и температурные графики (б) теплоносителей в реакторе конверсии (*l* — координата по длине реактора)

пара: удельный расход  $Q_{пар}$ , м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> природного газа, температура  $t_{пар}$ , °С, давление  $p_{пар}$ , МПа. Параметры синтез-газа на выходе из *PK*: удельный выход  $Q_{сг}$ , м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> природного газа, температура  $t_{сг}$ , °С, давление  $p_{сг}$ , атм.

Принимаем, что компоненты синтез-газа находятся в термодинамическом равновесии. Требуется:

1) при заданных параметрах греющих газов ( $V_r$ ,  $t_r^{BX}$ ), пара ( $Q_{пар}$ ,  $t_{пар}$ ,  $p_{пар}$ ), природного газа (состав,  $B$ ,  $t_r$ ), синтез-газа ( $p_{сг}$ ) определить:

удельный выход, состав, теплоту сгорания и температуру синтез-газа на выходе из  $PK$ ;

температуру греющих газов на выходе из  $PK$ ;

2) сформулировать и рассчитать количественные характеристики энергетической эффективности применения конверсии.

Для решения поставленных задач используем ряд уравнений.

Уравнение теплового баланса  $PK$  (кВт):

$$\left. \begin{aligned} V_{\Gamma} c_{\Gamma} t_{\Gamma}^{\text{ВХ}} + Q_{\text{ХИМ}}^{\text{пр.г}} + Q_{\text{ФИЗ}}^{\text{пг.с}} &= V_{\Gamma} c_{\Gamma} t_{\Gamma}^{\text{ВЫХ}} + Q_{\text{ХИМ}}^{\text{сг}} + Q_{\text{ФИЗ}}^{\text{сг}}; \\ Q_{\text{ХИМ}}^{\text{пр.г}} &= B Q_{\text{Н}}^{\text{р}}; \\ Q_{\text{ФИЗ}}^{\text{пг.с}} &= B c_{\text{T}} t_{\text{T}} + B \vartheta_{\text{пар}} (c_{\text{пар}} t_{\text{пар}} + r_{\text{пар}} \rho_{\text{пар}}); \\ Q_{\text{ХИМ}}^{\text{сг}} &= B \vartheta_{\text{сг}} (Q_{\text{Н}}^{\text{р}})_{\text{сг}}; \\ Q_{\text{ФИЗ}}^{\text{сг}} &= B \vartheta_{\text{сг}} c_{\text{сг}} t_{\text{сг}}, \end{aligned} \right\} (3)$$

где  $Q_{\text{ХИМ}}^{\text{пр.г}}$  и  $Q_{\text{ХИМ}}^{\text{сг}}$  — химическая теплота природного газа и синтез-газа;  $Q_{\text{ФИЗ}}^{\text{пг.с}}$  и  $Q_{\text{ФИЗ}}^{\text{сг}}$  — физическая теплота парогазовой смеси и синтез-газа;  $c_{\Gamma}$  — удельная теплоемкость греющих газов при соответствующей температуре, кДж/(м<sup>3</sup>·К);  $c_{\text{T}}$  и  $c_{\text{пар}}$  — удельные теплоемкости топлива (природного газа) и водяного пара при соответствующих температурах, кДж/(м<sup>3</sup>·К);  $r_{\text{пар}}$  — теплота парообразования при давлении  $p_{\text{пар}}$ , кДж/кг;  $\rho_{\text{пар}}$  — плотность водяного пара при нормальных условиях, кг/м<sup>3</sup>;  $Q_{\text{Н}}^{\text{р}}$  и  $(Q_{\text{Н}}^{\text{р}})_{\text{сг}}$  — низшая теплота сгорания природного газа и синтез-газа, кДж/м<sup>3</sup>.

Уравнение теплопередачи в  $PK$ :

$$V_{\Gamma} c_{\Gamma} t_{\Gamma}^{\text{ВХ}} - V_{\Gamma} c_{\Gamma} t_{\Gamma}^{\text{ВЫХ}} = k F \Delta t, \quad (4)$$

где  $k$  — коэффициент теплопередачи в  $PK$ , кВт/(м<sup>2</sup>·К);  $F$  — площадь поверхности теплообмена  $PK$ , м<sup>2</sup>;  $\Delta t$  — температурный напор, К.

В случае противотока температурный напор вычисляется по формуле

$$\Delta t = \frac{(t_{\Gamma}^{\text{ВХ}} - t_{\text{сг}}) - (t_{\Gamma}^{\text{ВЫХ}} - t_{\text{пг.с}})}{\ln \frac{t_{\Gamma}^{\text{ВХ}} - t_{\text{сг}}}{t_{\Gamma}^{\text{ВЫХ}} - t_{\text{пг.с}}}}. \quad (5)$$

Температуру парогазовой смеси находим из решения уравнения смешения

$$c_{\text{T}} t_{\text{T}} + \vartheta_{\text{пар}} c_{\text{пар}} t_{\text{пар}} = c_{\text{Tпг.с}} + \vartheta_{\text{пар}} c_{\text{пар}} t_{\text{пг.с}}. \quad (6)$$

Введем следующие параметры:

$$b = B/V_{\Gamma}; \quad (7)$$

$$P = kF/(V_{\Gamma} c_{\Gamma}), \quad (8)$$

где  $b$  — удельный расход природного газа, направляемого на конверсию, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> греющих газов;  $P$  — параметр эффективности теплообменника (реактора конверсии).

При отсутствии выделения шихтовых газов (газовых отходов технологического процесса) греющие газы состоят только из продуктов горения синтез-газа, откуда следует:

$$V_{\Gamma} = B \vartheta_{\text{сг}} \vartheta_{\text{пр.гор}}^{\text{сг}}; \quad (9)$$

$$b = B/V_{\Gamma} = 1/(\vartheta_{\text{сг}} \vartheta_{\text{пр.гор}}^{\text{сг}}), \quad (10)$$

где  $\vartheta_{\text{пр.гор}}^{\text{сг}}$  — удельный выход продуктов горения синтез-газа, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> синтез-газа.

С использованием выражений (7) и (8) уравнения (3) и (4) приводятся к виду:

$$\left. \begin{aligned} c_{\Gamma} t_{\Gamma}^{\text{ВХ}} + q_{\text{ХИМ}}^{\text{пр.г}} + q_{\text{ФИЗ}}^{\text{пг.с}} &= c_{\Gamma} t_{\Gamma}^{\text{ВЫХ}} + q_{\text{ХИМ}}^{\text{сг}} + q_{\text{ФИЗ}}^{\text{сг}}; \\ q_{\text{ХИМ}}^{\text{пр.г}} &= b Q_{\text{Н}}^{\text{р}}; \\ q_{\text{ФИЗ}}^{\text{пг.с}} &= b c_{\text{T}} t_{\text{T}} + b \vartheta_{\text{пар}} (c_{\text{пар}} t_{\text{пар}} + r_{\text{пар}} \rho_{\text{пар}}); \\ q_{\text{ХИМ}}^{\text{сг}} &= b \vartheta_{\text{сг}} (Q_{\text{Н}}^{\text{р}})_{\text{сг}}; \\ q_{\text{ФИЗ}}^{\text{сг}} &= b \vartheta_{\text{сг}} c_{\text{сг}} t_{\text{сг}}; \end{aligned} \right\} (11)$$

$$t_{\Gamma}^{\text{ВХ}} - t_{\Gamma}^{\text{ВЫХ}} = P \Delta t. \quad (12)$$

Уравнения, на основе которых определяется равновесный состав синтез-газа, подробно описаны в [12].

Принимаем, что в состав синтез-газа входят компоненты  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ . Состав сухого газового топлива задан процентным содержанием компонентов:  $\text{CH}_4^{\text{T}}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6^{\text{T}}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8^{\text{T}}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}^{\text{T}}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}^{\text{T}}$ ,  $\text{CO}^{\text{T}}$ ,  $\text{H}_2^{\text{T}}$ ,  $\text{CO}_2^{\text{T}}$ ,  $\text{N}_2^{\text{T}}$ ,  $\text{O}_2^{\text{T}}$ . Уравнения материальных балансов химических элементов:

по углероду

$$V_{\text{CO}}^{\text{сг}} + V_{\text{CO}_2}^{\text{сг}} = V_{\text{C}}^{\text{исх}}; \quad (13)$$

по водороду

$$2V_{\text{H}_2}^{\text{сг}} + 2V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{сг}} = V_{\text{H}}^{\text{исх}}; \quad (14)$$

по кислороду

$$V_{\text{CO}}^{\text{сг}} + 2V_{\text{CO}_2}^{\text{сг}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{сг}} + 2V_{\text{O}_2}^{\text{сг}} = V_{\text{O}}^{\text{исх}}; \quad (15)$$

по азоту

$$2V_{\text{N}_2}^{\text{сг}} = V_{\text{N}}^{\text{исх}}, \quad (16)$$

где  $V_{CO_2}^{сг}$ ,  $V_{CO}^{сг}$ ,  $V_{H_2O}^{сг}$ ,  $V_{H_2}^{сг}$ ,  $V_{N_2}^{сг}$ ,  $V_{O_2}^{сг}$  — удельные выходы компонентов синтез-газа, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> природного газа;  $V_C^{исх}$ ,  $V_H^{исх}$ ,  $V_O^{исх}$ ,  $V_N^{исх}$  — удельные объемы соответствующих химических элементов в исходных реагентах — топливе и водяном паре, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> природного газа [12], вычисляемые по формулам:

$$V_C^{исх} = 0,01(\sum_m C_m H_n^T + CO_2^T + CO^T);$$

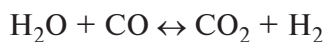
$$V_H^{исх} = 0,01(\sum_n C_m H_n^T + 2H_2^T) + 2\vartheta_{пар};$$

$$V_O^{исх} = 0,01(2O_2^T + 2CO_2^T + CO^T) + \vartheta_{пар};$$

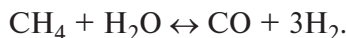
$$V_N^{исх} = 0,02N_2^T.$$

Принимаем, что равновесный состав синтез-газа определяется равновесием двух реакций:

реакции водяного газа



и реакции (1) паровой конверсии метана



Уравнения закона действующих масс для этих реакций после преобразований принимают вид:

для реакции водяного газа

$$\frac{V_{CO_2}^{сг} V_{H_2}^{сг}}{V_{H_2O}^{сг} V_{CO}^{сг}} = K_{p1}(t_{сг} + 273); \quad (17)$$

для реакции паровой конверсии метана

$$\frac{V_{CO}^{сг} (V_{H_2}^{сг})^3}{V_{CH_4}^{сг} V_{H_2O}^{сг}} \left( \frac{p_{сг}}{\vartheta_{сг}} \right)^2 = K_{p2}(t_{сг} + 273). \quad (18)$$

Расчет температурных зависимостей констант равновесия  $K_{p1}$  и  $K_{p2}$  приведен в [12].

Удельный выход синтез-газа

$$\vartheta_{сг} = V_{CH_4}^{сг} + V_{CO}^{сг} + V_{CO_2}^{сг} + V_{H_2}^{сг} + V_{H_2O}^{сг} + V_{N_2}^{сг}. \quad (19)$$

Теплота сгорания синтез-газа

$$(Q_H^p)_{сг} = Q_{CO} V_{CO}^{сг} + Q_{H_2} V_{H_2}^{сг} + Q_{CH_4} V_{CH_4}^{сг}, \quad (20)$$

где  $Q_{CO}$ ,  $Q_{H_2}$ ,  $Q_{CH_4}$  — теплота сгорания CO, H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>.

Энергетическую эффективность применения ТХР предлагается оценивать с помощью коэффициентов

$$K_{ТХР1} = \frac{q_{хим}^{сг} + q_{физ}^{сг} - q_{хим}^{пр.г}}{q_{хим}^{пр.г}} = \frac{\vartheta_{сг} (Q_H^p)_{сг} + \vartheta_{сг} c_{сг} t_{сг} - Q_H^p}{Q_H^p} \quad (21)$$

и

$$K_{ТХР2} = \frac{q_{хим}^{сг} - q_{хим}^{пр.г}}{q_{хим}^{пр.г}} = \frac{\vartheta_{сг} (Q_H^p)_{сг} - Q_H^p}{Q_H^p}. \quad (22)$$

Оба коэффициента показывают, какая доля природного газа может быть сэкономлена, если непосредственное его сжигание заменить паровой конверсией с последующим сжиганием синтез-газа — продукта конверсии. Коэффициент  $K_{ТХР2}$  показывает долю экономии природного газа, если физическая теплота синтез-газа полностью теряется, а коэффициент  $K_{ТХР1}$  — долю экономии природного газа, если физическая теплота синтез-газа полностью используется, т. е. без потерь доставляется к горелкам теплотехнологического реактора.

**Пример расчета. Исходные данные:**

1) процентный состав природного газа (объемные проценты):

$$CH_4^T = 84,5, \quad C_2H_6^T = 3,8, \quad C_3H_8^T = 1,9, \\ C_4H_{10}^T = 0,9, \quad C_5H_{12}^T = 0,3, \quad CO^T = 0, \quad H_2^T = 0, \\ CO_2^T = 0,8, \quad N_2^T = 7,8, \quad O_2^T = 0;$$

2) удельный расход пара  $\vartheta_{пар} = 1,5$  м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> природного газа;

3) давление синтез-газа  $p_{сг} = 1$  атм;

4) температура греющих газов на входе в РК — 1200 °С;

5) температура водяного пара на входе в РК — 160 °С;

6) удельный расход природного газа, направляемого на конверсию,  $b = 0,06$  м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> греющих газов;

7) параметр эффективности теплообменника  $P = 1$ .

**Результаты расчета:**

1) процентный состав синтез-газа (объемные проценты):

$$CH_4 = 0,022, \quad CO_2 = 1,875, \quad CO = 20,864, \\ H_2O = 8,661, \quad H_2 = 66,866, \quad N_2 = 1,712;$$

2) удельный выход синтез-газа  $\vartheta_{сг} = 4,556$  м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> природного газа;

3) теплота сгорания синтез-газа  $(Q_H^p)_{сг} = 9865$  кДж/м<sup>3</sup> синтез-газа;

4) температура синтез-газа на выходе из РК — 945 °С;

5) температура греющих газов на выходе из  $PK - 770\text{ }^\circ\text{C}$ ;

6) температурный напор —  $430\text{ }^\circ\text{C}$ ;

7) коэффициенты эффективности:  $K_{\text{ТХР1}} = 0,418$ ,  $K_{\text{ТХР2}} = 0,251$ .

Разработанная методика дает возможность количественно оценить энергосберегающий эффект от применения ТХР в зависимости от располагаемого температурного уровня греющих газов и характеристик  $PK$  — безразмерного параметра его эффективности и схемы движения теплоносителей, определяющей температурный напор. Программная реализация методики обеспечивает простоту ее использования. Она может быть применена для определения целесообразности реализации ТХР в различных теплотехнологиях, потребляющих природный газ как топливо.

### Список литературы

1. Новосельцев В. Н. К вопросу о химической регенерации тепла промышленных огнетехнических установок: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. — М., МЭИ, 1971.
2. К вопросу об оптимальном проектировании реактора-теплообменника в системе регенеративного теплоиспользования / И. И. Перелетов, М. Ф. Шопшин, В. Н. Новосельцев и др. — В кн.: Энергетика промышленных технологических процессов. Сб. науч. тр. М.: МЭИ, 1977, № 332.
3. Шопшин М. Ф. Исследование реактора-теплообменника паровой конверсии природного газа в системе регенеративного теплоиспользования топливных печей: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. М., МЭИ, 1979.
4. К опытно-промышленным испытаниям стекловаренной печи с химической регенерацией тепла / И. И. Перелетов, В. Н. Новосельцев, М. Ф. Шопшин и др. — В кн.: Энергетика высокотемпературной теплотехнологии: Сб. науч. тр. М.: МЭИ, 1980, № 476.
5. Химическая регенерация тепловых отходов топливных печей: Обзорная информация / М. Ф. Шопшин, В. Н. Новосельцев, А. И. Тюрин и др. — М.: НИИТЭХИМ. Сер. Энерготехнологические процессы в химической промышленности, 1981.
6. Beerkens R., Muysendberg H. Comparative Study on Energy-Saving Technologies for Glass Furnaces. — *Glastech. Ber.*, 1992, vol. 65, № 8.
7. Попов С. К. Анализ предельного уровня энергосбережения в установках с термохимической регенерацией теплоты. — *Вестник МЭИ*, 2012, № 5.
8. Попов С. К., Свистунов И. Н. Исследование установок с термохимической регенерацией теплоты на основе пароуглекислотной конверсии. — *Промышленная энергетика*, 2013, № 8.
9. Исследование и разработка научно-технических решений по созданию энергосберегающих экологически чистых технологий, основанных на термохимической регенерации теплоты продуктов сгорания природного газа / В. С. Глазов, А. Б. Гаряев, С. В. Жубрин, С. К. Попов. — В кн.: Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология: Тр. VI Международной научно-практической конференции. М.: Изд-во ООО “ИТЕП”, НИТУ “МИСиС”, 2012.
10. Крылов А. Н., Попов С. К., Сергиевский Э. Д. Моделирование процессов тепломассообмена при термохимической регенерации теплоты отходящих газов. — *Вестник МЭИ*, 2008, № 4.
11. Попов С. К., Свистунов И. Н., Гавряшина И. В. Эффективность применения термохимической регенерации тепловых отходов в промышленных печах. — В кн.: Энергосбережение — теория и практика: Тр. Шестой международной школы-семинара молодых ученых и специалистов. М.: Издательский дом МЭИ, 2012.
12. Попов С. К., Ипполитов В. А. Решение задач высокотемпературной теплотехнологии в среде MathCAD: Учеб. пособ. — М.: Издательский дом МЭИ, 2009.

PopovSK@mpei.ru