

УДК 662.997:537.22:539.104:661.472

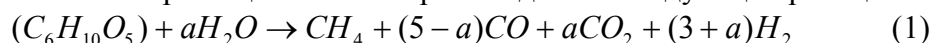
## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОПОТЕНЦИАЛЬНОГО ТЕПЛА СОЛНЕЧНОЙ РАДИАЦИИ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ БИОМАССЫ В ВОДОРОД И ВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ГАЗЫ

СУЛТАНОВА К.Д., МУСТАФАЕВА Р.М., РЗАЕВ П.Ф.

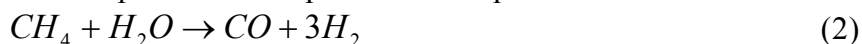
*Институт Радиационных Проблем НАНА*

Процессы гелиогазификации – скорлупы ореха и фундука *БМ* в  $H_2O$  относятся к числу сложных гетерогенных физико-химических процессов. Если на начальном этапе гелиогазификации *БМ* в солнечной печи происходят окислительно-деструктивные реакции превращения углеводородного сырья, то наступает момент, когда химические изменения в системе определяются реакциями газификации углеродных частиц с водяным паром.

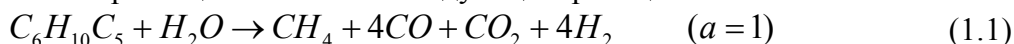
*БМ* - состоит, главным образом, из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Например, первичная конверсия целлюлозы происходит по следующей реакции:



Вторичная конверсия идет по реакциям:



Таким образом, подбором соответствующих условий можно осуществить процесс конверсии целлюлозы по следующим реакциям:



Особенностью предлагаемого процесса конверсии *БМ* является осуществление эндотермической реакции за счет концентрированного тепла солнечной радиации.

Возможная глубина химического превращения *БМ* при постоянном давлении характеризуется величиной термодинамического потенциала:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 \quad (2)$$

$\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  находим по данным [1]. При температуре энтропии она выглядит следующим образом:

$$\Delta G_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT \quad (3)$$

При использовании средних значений теплоемкостей это уравнение имеет вид:

$$\Delta G_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_p^0 \ln \frac{T}{298} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + T\Delta S_{298}^0 + \Delta C_p(T - 298) - T\Delta C_p \ln \frac{T}{298} = \\ &= \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - \Delta C_p T \left[ \frac{298}{T} - 1 + \ln \frac{T}{298} \right] = \\ &= \Delta H_{298}^0 - M_0 \Delta C_p T \end{aligned} \quad (5)$$

где 
$$M_0 = \frac{298,2}{T} - 1 + \ln \frac{T}{298,2}$$

Величины  $M_0$  при разных температурах находим по таблицам [2].

Теплоты реакций с участием целлюлозы рассчитываем как разность теплоты образования продуктов и реагентов.

Оценка термодинамических возможностей протекания рассмотренных реакций показывает, что расчеты для реакций (2) и (3) с газообразными веществами не вызывают затруднений.

Расчеты гетерогенных реакций (1) затруднены тем, что нет надежных термодинамических функций для сырья растительного происхождения (целлюлозы, лигнина), поэтому использовались эмпирические методы. Теплота сгорания сухой целлюлозы состава  $C_6H_{10}O_5$  составляет  $2600 \text{ кДж/моль}$ , теплота образования  $\Delta H_{об.ц.}^0 = -1190 \text{ кДж/моль}$ , энтропии  $S_{298,ц}^0 = 170 \div 205$ ,  $aC_{p,ц.}^0 = 180 \div 230 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$  наиболее близкие к целлюлозе будут величины соответствующих значений для сахарозы,  $S_{ц,298,ц}^0 \cong 180 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$ ,  $\bar{C}_{p,298,ц}^0 \cong 210 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$ .

Данные о теплоте реакций (1.1), (1.2), (1.3) при температуре – 298, 773, 873, 973, 1000К приведены в Таблице 1. они показывают, что паровая конверсия *БМ* протекает со сравнительно наибольшими затратами энергии. При получении водорода конверсией метана по реакции (2) теплота реакции на *1гр* водорода составляет  $35 \text{ кДж}$ , а при получение *1гр* водорода по реакции (1) составляет  $\sim 23 \text{ кДж}$ .

Для оценки термодинамической вероятности реакций (1) определили  $\Delta G^0$  по формуле (5) и  $K_p$  этих реакций  $K_p^0 = \exp(-\Delta G^0 / RT)$ .

Полученные величины приведены в Таблице 2, из которых следует, что при низких температурах газификации *БМ* с водяным паром термодинамически исключена, но при  $1000\text{К}$  она идет по всем возможным направлениям.

Выбор условий осуществления процесса позволяет проводить его с получением  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  в результате реакции (1.1-1.3), которые в зависимости от количества водяного пара приведены в Таблице 3.

Таблица 1.

Величины теплоты реакций  $\Delta H_T^0 \text{ кДж/моль}$

| Реакции | Температура, К |     |     |     |      |
|---------|----------------|-----|-----|-----|------|
|         | 298            | 773 | 873 | 973 | 1000 |
| 1.1     | 522            | 567 | 575 | 586 | 591  |
| 1.2     | 481            | 525 | 539 | 551 | 556  |
| 1.3     | 440            | 492 | 503 | 516 | 520  |

Таблица 2

## Термодинамические величины реакции 1 по 1.1, 1.2 и 1.3

| Реакция | $\Delta S^0, \text{Дж} / \text{К}$ |      |      |      |      | $\Delta G^0, \text{кДж}$ |     |     |     |      | $K_p^0$ |     |     |     |      |
|---------|------------------------------------|------|------|------|------|--------------------------|-----|-----|-----|------|---------|-----|-----|-----|------|
|         | 298                                | 773  | 873  | 973  | 1000 | 298                      | 773 | 873 | 973 | 1000 | 298     | 773 | 873 | 973 | 1000 |
| 1.1     | 1344                               | 1442 | 1449 | 1460 | 1462 | 122                      | -   | -   | -   | -871 | -49     | 85  | 95  | 103 | 105  |
| 1.2     | 1302                               | 1401 | 1415 | 1428 | 1430 | 63                       | 546 | 695 | 835 | -874 | -38     | 87  | 96  | 104 | 105  |
| 1.3     | 1260                               | 1368 | 1383 | 1317 | 1399 | 94                       | -   | -   | -   | -879 | -26     | 88  | 97  | 104 | 105  |
|         |                                    |      |      |      |      |                          | 558 | 696 | 838 |      |         |     |     |     |      |
|         |                                    |      |      |      |      |                          | -   | -   | -   |      |         |     |     |     |      |
|         |                                    |      |      |      |      |                          | 565 | 704 | 879 |      |         |     |     |     |      |

Таблица 3.

Состав газовой смеси образующейся по реакции 1.  
при температурах 773-873К

| Реакции | Кол. водяного пара, г/моль | Состав газов, % |      |        |        |
|---------|----------------------------|-----------------|------|--------|--------|
|         |                            | $H_2$           | $CO$ | $CH_4$ | $CO_2$ |
| 1.1     | 1                          | 40              | 40   | 10     | 10     |
| 1.2     | 2                          | 45,4            | 27,3 | 9,1    | 18,2   |
| 1.3     | 3                          | 50,0            | 16,7 | 8,3    | 25,0   |

Теплотворная способность получаемого газа регулируется температурой для соотношения  $H_2$ : БМ. Вследствие чего можно получить газ с более высокой теплотворной способностью в пределах потенциальных энергетических возможностей.

С учетом вышеизложенного нами на солнечной энергоустановке (Рис), в пределах указанных температур 773÷973К при интенсивностях солнечной радиации 600÷900Вт/м<sup>2</sup> проводились натурные экспериментальные исследования гелиогазификации БМ с окислителем (эти исследования также коррелировались с модельными испытаниями в проточном реакторе и данными термогравиметрических и хроматографических исследований).

Натурные испытания проводились на солнечной энергоустановке (СЭ), с диаметром концентратора ~1,5м, площадью миделя - 1,77м<sup>2</sup> фокусным расстоянием с 0,643м с пределом достижимых температур ~1000<sup>0</sup>С [3].

Установка была снабжена ручной системой ориентации за солнцем.

Так как температура технологического процесса (в серии экспериментальных исследований, проводимых для различных интенсивностей солнечной радиации от 600Вт/м<sup>2</sup> и более) не превышала ~700<sup>0</sup>С, то измерения температур осуществлялись такими же методами, которые использовались в модельных условиях.

Исключение составляло измерение температуры в фокальном пятне концентратора, которое осуществлялось с использованием оптического пирометра ОППИР-09. Гелиореактор непрозрачного типа был изготовлен из нержавеющей стали Х18ЦТ. Вес гелиореактора ~1,5кг. Снаружи гелиореактор был покрыт слоем асбеста толщиной 20мм и алебаstra 25мм. Размеры (80x120мм).

При разработке гелиореактора была учтена закономерность распределения энергии в фокальном пятне концентратора.

Изменение тепловых параметров осуществлялось расфокусировкой образца, перемещением его вдоль оси зеркала. Ввиду взрываопасности водорода были соблюдены основные требования техники безопасности.

Выход водорода и водородосодержащих газов в серии экспериментальных исследований, для стандартной загрузки БМ гелиореактора до  $150\text{г}$ , составил в среднем  $80\div 100\cdot 10^{-3}\text{м}^3/\text{час}$ . Состав образующегося газа практически соответствовал данным, приведенным в Таблице 3.

Так как в реальных условиях изменения интенсивности солнечной радиации, поступающей на мидель солнечного концентратора, практически не удается обеспечить точного поддержания температур ( $773\div 973^{\circ}\text{K}$ ), то исследования процесса термохимического разложения БМ на солнечной энергоустановке производились при температуре  $773\pm(30\div 50^{\circ}\text{K})$ ,  $973\pm(30\div 50^{\circ}\text{K})$ .

Как показали продолжительные экспериментальные исследования в проточном гелиореакторе солнечной энергоустановки, именно в этом интервале температур наблюдается наибольшая скорость термического разложения БМ выхода водорода и водородосодержащих газов.

Экспериментальные исследования процессов газообразования производились непрерывно, при этом время выхода на стационарный режим в гелиореакторе составляло  $10\div 15\text{мин}$  (при интенсивности солнечной радиации  $\sim 750\div 800\text{Вт}/\text{м}^2$  и температуре окружающей среды  $t = \sim 25^{\circ}\text{C}$ ).

При изменении интенсивности солнечной радиации выхода  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  с незначительным снижением (а счёт тепловой инерции системы) наблюдаются ещё в течение  $20\div 30\text{мин}$ .

Таким образом, особенностью предлагаемой нетрадиционной технологии с использованием, в процессах газообразования концентрированного тепла солнечной радиации, (в солнечных энергоустановках), позволяет за счёт внутреннего теплоподвода (в отличие от традиционной технологии, когда процессы термохимического разложения осуществляется за счёт экономии до 40% традиционного топлива, сопровождающегося также загрязнением окружающей среды его продуктами сгорания) эффективное протекание процесса и аккумуляция его в энергоёмкие энергоносители - водород и водородосодержащие газы.

- 
1. *Введенский А.А.* Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Л.: ГОНТИ. 1960, 560 с.
  2. *Герасимов Я.И. и др.* Курс физической химии. Том 1. Баку, 1968, 619 с.
  3. *Султанова К.Д., Мустафаева Р.М., Рзаев П.Ф.* Кинетика термодинамического разложения древесного угля (скорлупы орехоплодных культур) с использованием высокопотенциального тепла солнечной радиации. «Химия. Биология. Медицина», №3-4, Б, 2005. с.6-10.
  4. *Sultanova K.D., Eyubova N.I., Rzayev V.R.* Possibilities of utilization of shelles of nut-bearing cultures for obtaining of fuel gas. "Energy. Ecology. Economy". Azerbaijan republic. September 21-24, 1999, p. 89-95.

## **BIOKÜTLƏNİN (BK) HELIOQAZLAŞMA ÜSULU ILƏ HIDROGEN VƏ HIDPROGENLİ QAZLARA ÇEVRİLMƏSİ**

**SULTANOVA K.D., RZAYEV P.F., MUSTAFAYEVA R.M.**

Məqalədə yüksək temperaturlu günəş enerjisi qurğusunda BK-nın (qoz, fındıq qabığı) oksidləşdirici - su buxarı vasitəsilə ( $800\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ ) temperatura intervalında termiki parçalanması məsələsinə baxılmışdır. Belə ki, meşə məhsullarının tullantıları mürəkbə tərkib və struktur quruluşuna malik olub, termiki parçalanması endotermik proses olduğundan onun effektivliyini artırır.

Göstərilir ki, sabit təzyiqdə kimyəvi çevrilmənin dərinlik ehtimalı termodinamiki potensialın SG qiyməti ilə xarakterizə olunur. Temperaturun artımı ilə ehtimal olunan termodinamiki dərinlik də artır. Aşağı temperaturda BK-nın oksidləşdirici ilə qazlaşma prosesi termodinamiki olaraq getmir, yüksək temperaturda isə helioqazlaşma təcürbi olaraq tamamilə başa çatır. Aşağı temperaturda  $CH_4$  və  $CO$  qazları alınır, yüksək temperaturda isə ( $\sim 1000K$ ) reaksiyanın əsas komponenti  $H_2$   $\sim 55\sim 65$  həcmi % əmələ gəlir. Sistemin ümumi energetik iş əmsalı sistemin ümumi energetik faydalı iş əmsalı  $\sim 30\%$  olur.

## **THE HELIUM-GASIFICATION OF BIOMASS (BM) INTO HYDROGEN AND HYDROGEN-CONTAINING GASES**

**SULTANOVA K.D., RZAYEV P.F., MUSTAFAYEVA R.M.**

Questions connected with thermal decomposition of biomass (BM) (shells of walnut and filbert) at the presence of oxidant - steams ( $\sim 800-1000$  K) in the solar high-potential power plant are considered in this paper. As wastes of forest products have complex structure and composition, the reaction includes the endothermic effectiveness of process. It is established that possible depth of chemical transformation at constant pressure is characterized by the value of thermodynamic potential  $AG$ . The possible thermodynamic depth of process increases with the temperature increase. At low temperatures gasification of BM with oxidant is thermodynamically impossible but it is carried out practically totally at helium-gasification temperature.

$CH_4$  and  $CO$  are formed at low temperatures while at high temperatures ( $\sim 1000$  K) the main component of reaction is  $H_2$   $\sim 55+65\%$ . The total energy efficiency of system is  $\sim 30\%$ .