

В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман, Ю.Ю. Косивцов, Н.В. Лакина, Э.М. Сульман

Валентин Юрьевич Долуда (✉), Наталия Валерьевна Лакина, Эсфирь Михайловна Сульман
Кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, наб. А. Никитина, 22, Тверь, Российская Федерация, 170026
E-mail: doludav@yandex.ru(✉), lakina@yandex.ru, sulman@online.tver.ru, matveeva@science.tver.ru

Михаил Геннадьевич Сульман, Юрий Юрьевич Косивцов
Кафедра стандартизации, сертификации и управления качеством, Тверской государственный технический университет, наб. А. Никитина, 22, Тверь, Российская Федерация, 170026
E-mail: science@science.tver.ru

ПАРОВАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ НИЗКОСОРТНЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ ТВЕРСКОЙ ОБЛАСТИ

В статье приведены результаты исследования процесса парофазной газификации торфа, бурого угля и древесных материалов Тверской области с целью получения газа, обогащенного водородом. Представлен элементный состав используемых материалов образующегося газа и золы. Соотношение водорода и монооксида углерода в образующем газе позволяет сделать заключение о его возможном применении как в процессах Фишера-Тропша, так и в процессе синтеза метанола после соответствующей очистки.

Ключевые слова: синтез газ, водород, газификация

V.Yu. Doluda, M.G. Sulman, Yu.Yu. Kosivtsov, N.V. Lakina, E.M. Sulman

Valentin Yu. Doluda, Natalia V. Lakina, Esfir M. Sulman
Department of Biotechnology and Chemistry, Tver State Technical University, nab. A. Nikitina, 22, Tver, Russia, 170026
E-mail: doludav@yandex.ru(✉), lakina@yandex.ru, sulman@online.tver.ru, matveeva@science.tver.ru

Mikhail G. Sulman, Yuri Yu. Kosivtsov
Department of Standardization, Certification and Quality Management, Tver State Technical University, nab. A. Nikitina, 22, Tver, Russia, 170026
E-mail: science@science.tver.ru

VAPOR GASIFICATION OF LOW QUALITY SOLID FUEL OF TVER REGION

In article the results of study of vapor gasification of peat, brown coal and wood raw materials of Tver region are given for obtaining the gas enriched with hydrogen. Elemental composition of materials under study as well as the gas being formed and ash was presented. Ratio between hydrogen and carbon monoxide in formed synthesis gas allows to make conclusion on his possible application in Fisher-Tropsch proceses or for methanol synthesis.

Key words: synthesis gas, hydrogen, gasification

ВВЕДЕНИЕ

Современная химическая технология получения синтетических топлив основана на двух методах синтеза углеводородов: синтез Фишера-Тропша [1, 2], и образование углеводородов через синтез метанола [2, 3] с последующей его трансформацией в углеводороды [4, 5]. Оба способа получения углеводородов используют в качестве исходных соединений синтез газа, обогащенный водородом, при этом соотношение H_2/CO должно быть в пределах 2.1-3.3. В основе получения синтез газа, пригодного для дальнейшего использования, лежит метод газификации углеродсодержащего сырья [6, 7] с получением чаще всего метана и жидких углеводородов. Промышленное использование твердых источников углеродсодержащего сырья для получения синтез газа является минимальным, что, в основном, связано с недостаточной изученностью процесса, а также его технологической сложностью [8]. Однако, в настоящее время запасы твердых углеродсодержащих топлив, в том числе полностью или частично возобновляемых, в разы превышают запасы газообразных и жидких углеводородов. Это, в свою очередь, позволяет рассматривать именно твердые топлива в качестве основного исходного сырья химической промышленности в случае сокращения добычи газообразного и жидкого топлива. Таким образом, все вышеперечисленное обуславливает необходимость всестороннего изучения получения синтез-газа с использованием твердых топлив.

Паровая газификация твердых топлив возможна различными способами, включая газификацию в стационарном, движущемся и псевдоожиженном слое [8]. Каждый из вышеперечисленных способов характеризуется своими достоинствами и недостатками [6-8]. Проведение газификации в движущемся слое сырья с нисходящим током газа является наиболее перспективным для получения газа, обогащенного водородом [8]. В ходе газификации твердых топлив происходит большое количество химических превращений (схема 1). В газификационных установках подобного типа выделяют несколько основных реакционных зон, распределенных по высоте реакционной трубы. На верхнем участке газификатора происходит сушка материалы при температуре 120-250 °С. В дальнейшем газифицируемый материал попадает в зону с температурой 250-800 °С, где происходит его частичный пиролиз. В центральную часть газификатора подается воздух/кислород и пар, при этом происходит окисление твердых материалов, сопровождающееся высоким тепловыделением, температура 800-1100 °С. В нижней

части реактора происходит восстановление образовавшихся газов при высокой температуре 800-1100 °С [8].

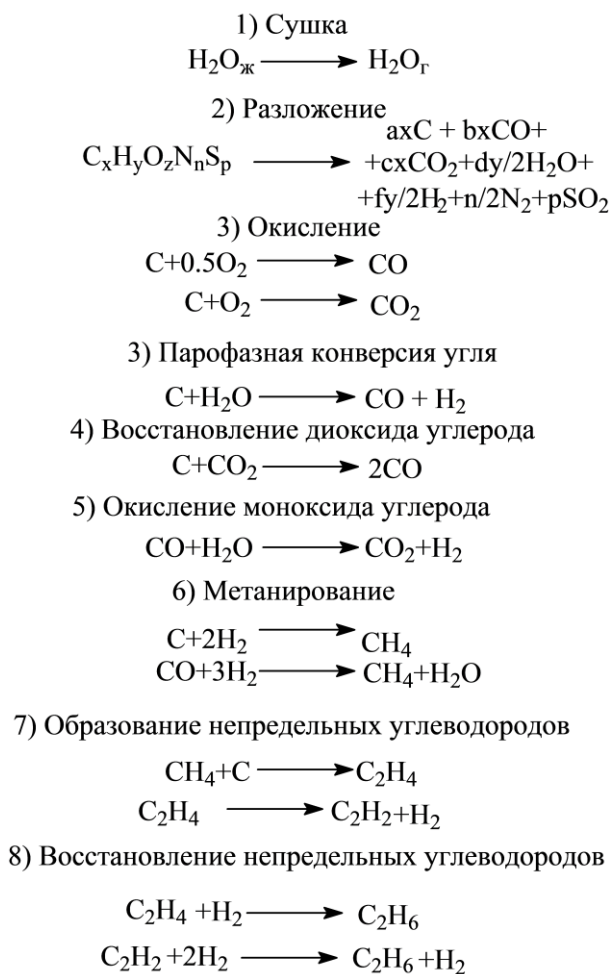


Схема 1. Химические превращения, происходящих при газификации твердых топлив
Scheme 1. Chemical transformations taking place at solid fuel gasification

При этом конечная эффективность газификации твердого топлива сильно зависит от взаимного соотношения происходящих химических процессов и, как следствие, от условий их протекания [7, 8]. Таким образом, всестороннее изучение газификации твердого топлива является важной современной научно-технической задачей химической технологии.

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Материалы

Для проведения газификации использован верховой торф 30% влажности и 15% степени разложения, торф отбирался с месторождения Васильевский мох Калининского района Тверской области. Кроме того, был использован низинный торф 30% влажности и 55% степени разложения, торф отбирался с месторождения Орша Калинин-

ского района Тверской области. Также для проведения газификации использовался бурый уголь 85% влажности, месторождение г. Нилидово Тверской области и опилки 30% влажности лиственных и хвойных пород деревьев.

Определение элементного состава

Определение элементного состава используемых образцов топлив производилось с использованием автоматического C, H, N, S, O анализатора Vario EL cube. 20 мг предварительно высушенного образца помещалось в кювету, кювета перемещалась в камеру сгорания анализатора, где нагревалась до температуры 1100 °С в токе кислорода, в результате чего происходило сгорание образца и поглощение образующихся газов сорбентом. После полного поглощения газов сорбентами производилась их термодесорбция с детектированием при помощи катарометра.

Определение зольности

Определение зольности производилось гравиметрическим методом, путем нагревания исследуемых образцов в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 6 ч.

Элементный анализ золы

Элементный состав сухого остатка проводился методом рентген-флуоресцентного анализа на спектрометре СПЕКТРОСКАН МАКС. Флуоресцентное излучение возбуждается первичным излучением рентгеновской трубки. Мерой интенсивности является аналитический сигнал, представляющий собой скорость счета электрических импульсов датчика, которая для каждой линии флуоресцентного излучения пропорциональна его интенсивности. Был использован молибденовый анод; напряжение на аноде 30 кВ и сила тока 30 мА, время накопления сигнала 300 с. Режим съемки: кристалл анализатор – LiF (200), $2d = 4,028 \text{ \AA}$; детектор – сцинтилляционный счетчик; коллиматор – $0,15^\circ$; набор импульсов в точке – 100с; количество измерений интенсивности в точке – 3.

Проведение газификации

Проведение процесса газификации осуществляли с использованием установки, представленной на рисунке. В загрузочный бункер 2 помещали газифицируемое сырье, после чего нагревали установку до 500 °С электрическими нагревателями 6 и включали подачу охлаждающей воды в холодильник 12. После достижения нагрева включали подачу сырья с расходом 1 кг/ч, водяного пара с расходом 0,5 кг/ч и воздуха 0,3 кг/ч. Количество выделяющегося газа определяли счетчиком газа, состав газа определяли непосредственно после выхода из газификационной трубки, а также после счетчика. При этом в процессе проведения газификации в установке наблюдались следующие

температуры: в зоне сушки температура варьировалась от 80 °С на входе в реакционную трубу до 250 °С на расстоянии 30 см от начала трубы. На входе в пиролизическую зону в указанных режимах установилась температура 250 °С и на расстоянии 60 см от начала трубы 850 °С. Наибольшая температура процесса наблюдалась в центре окислительной зоны и составляла 1020 °С. На выходе из газификационной трубы температура составляла 680 °С. Установившееся абсолютное давление в системе составляло 121500 Па.

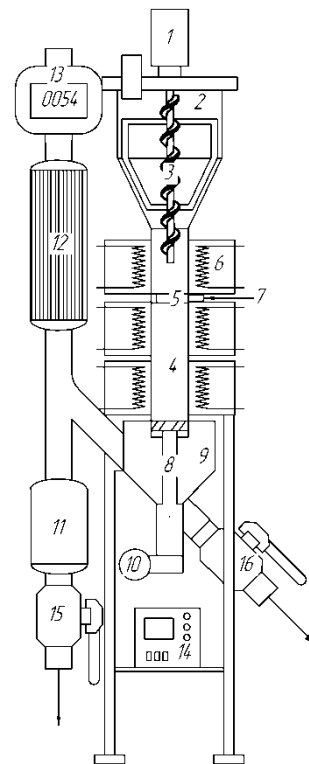


Рис. Лабораторная установка паровой газификации органического сырья. (1, 10 – двигатель, 2 – дозатор сырья, 3 – мешалка, 4 – газификационная труба, 5 – форсунка для подачи пара и воздуха, 6 – электронагреватели, 7 – трубки для подвода пара и воздуха, 8 – опорная решетка, 9 – сборник-сепаратор, 11 – сборник жидкости, 12 – холодильник, 13 – счетчик газа, 14 – контроллер, 15, 16 – шаровой кран)

Fig. Laboratory set up of steam gasification of organic raw material (1, 10 – electric motor, 2 – raw material dosage system, 3 – mixer, 4 – gasification tube, 5 – nozzle for steam and air inlet, 6 – electric heater, 7 – tubes for steam and air inlet, 8 – grid platform, 9 – collector-separator, 11 – liquid fraction collector, 12 – reflux condenser, 13 – gas meter, 14 – process controller, 15, 16 – ball valve)

Анализ образующихся газов

Газохроматографический анализ отходящих газов осуществляли при помощи газового хроматографа Кристалл 2000, оснащенного насадочной колонкой длиной 3 м. Колонка заполнена сорбентом Hayesep Q80/100. В состав хроматографа входили обогреваемый кран для отбора газа, а также два последовательно подключенных

детектора – катарометр и пламенно ионизационный детектор. Анализ проводился при градиенте температур 40-220 °С со скоростью изменения температуры 10 град/мин с последующей выдержкой при конечной температуре. Время проведения анализа составляло 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Элементный состав исходных материалов представлен в табл. 1. Состав торфа соответствует элементному составу верховых торфов средней зольности. Состав низинного торфа, угля и древесины также соответствует интервальным значениям элементного состава для соответствующих материалов. При этом необходимо отметить увеличение содержания серы в образцах при переходе от древесного сырья к бурому углю.

Таблица 1

Элементный состав исходных материалов
Table 1. Elemental composition of initial raw materials

Масс %	Опилки листв.	Опилки хв.	Торф верх	Торф низ	Уголь бурый
С	48,19	51,9	53,3	57,6	68,3
Н	6,2	5,7	5,7	3,8	2,4
N	0,7	0,4	0,6	0,4	0,01
S	0,01	0,03	0,1	0,3	0,7
О	43,3	39,39	34,6	30,7	20,19
Зольность	1,6	2,6	5,7	7,2	8,4

Анализ элементного состава золы для вышеуказанных образцов сырья (табл. 2) показал наличие Са, Mg, Fe, Al, К, Na в составе образцов, при этом большую часть золы составляет Са. Более высокое содержание Са наблюдается в составе низинного торфа, кроме того для торфа необходимо отметить значительно более высокое содержание магния и железа. Зола после газификации бурого угля характеризуется наличием большого количества железа, что может быть обусловлено химическими особенностями геологической выработки. Элементный анализ образующейся золы показал отсутствие в ее составе тяжелых металлов, что является положительным моментом при его дальнейшей утилизации.

Таблица 2

Элементный состав золы
Table 2. Elemental composition of formed ash

Масс %	Опилки листв.	Опилки хв.	Торф верх	Торф низ	Уголь бурый
Са	25,1	21,3	48,4	56,2	42,7
Mg	1,4	0,6	11,4	12,4	14,3
Fe	0,9	0,4	15,7	14,3	21,3
Al	0,1	0,2	1,7	1,2	2,1
К	0,7	0,9	4,6	3,1	2,4
Na	0,4	0,9	2,9	1,4	1,7

В результате проведения газификации исследуемых твердых топлив был получен синтез газ различного состава (табл. 3), соотношение H_2/CO в котором составило от 2,4 до 3,3, что позволяет использовать образующийся синтез газ в качестве исходного сырья как в процессе Фишера-Тропша, так и в процессе синтеза метанола, после дополнительной очистки. Для всех образцов характерно наличие балластных газов – около 10 об.% азота, 33-37 об.% CO_2 , кроме того газовая смесь содержит 7-8% углеводородов (табл. 3).

Таблица 3

Состав полученного газа без учета воды*
Table 3. Formed gas composition without water*

Состав газов, об. %	Опилки листв.	Опилки хв.	Торф, верх	Торф низ	Уголь бурый
CO	12,4	11,2	14,3	13,1	12,8
CO ₂	34,6	34,3	33,5	32,6	29,7
H ₂	35,6	36,8	33,7	35,9	37,3
N ₂	9,6	9,4	10,1	9,4	9,8
CH ₄	6,6	6,7	6,9	6,3	6,8
C ₂ H ₂	0,01	0,01	0,01	0,04	0,02
C ₂ H ₄	0,87	0,95	0,99	0,57	0,43
C ₂ H ₆	0,11	0,15	0,1	0,2	0,5
SO ₂	0,01	0,01	0,03	0,07	0,11
NH ₃	0,01	0,01	0,02	0,03	0,04
Удельный объем газ. смеси на выходе, м ³ /кг	1,28	1,34	1,47	1,42	1,51

Примечание: *Расход сырья 1 кг/ч, расход водяного пара 0,5 кг/ч, расход воздуха 0,3 кг/час, установившееся абсолютное давление в системе составляло 121500 Па, температурный режим установки подробно описан в методической части

Note: raw material consumption is 1 kg/h, water vapor consumption is 0.5 kg/h, air consumption is 0.3 kg/h, steady state absolute pressure in system is 121500 Pa, temperature parameters of set-up are described in details in methodological part

При этом общий выход газа составил 1,2-1,5 м³_{н.у.} на 1 кг используемого сухого сырья. Также необходимо отметить наличие в отходящем газе оксида серы и аммиака, концентрация которых несколько выше для газа, полученного при газификации торфа и бурого угля, что связано с более высоким содержанием серы и азота в составе торфа и угля. Наличие серосодержащих и азотсодержащих примесей в составе образующегося синтез газа делает необходимой его дополнительную очистку перед дальнейшим использованием.

ВЫВОДЫ

Парофазная газификация торфа, бурого угля и древесных отходов с образованием газа, обогащенного водородом, является сложным хи-

мико-технологическим процессом, сопровождающимся образованием как целевых компонентов – водорода и монооксида углерода, так и побочных продуктов – диоксида углерода, метана, этана, ацетилена, диоксида серы, аммиака. При этом полученное соотношение H_2/CO позволяет использовать образовавшийся синтез газ как при синтезе

Фишера-Тропша, так и в процессе получения метанола. Однако наличие диоксида серы и аммиака в составе синтез газа требует его очистки перед применением. Кроме того, необходимо отметить отсутствие тяжелых металлов в составе золы, что значительно упрощает ее утилизацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Киргина М.В., Левашова А.И., Попок Е.В., Чеканцев Н.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 11. С. 57-59.
2. **Писаренко В.Н., Писаренко Е.В., Саркисов П.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 111-113.
3. **Быков А.В., Рубин М.А., Сульман М.Г., Сульман Э.М.** // Катализ в пром-ти. 2014. № 1. С. 60-67.
4. **Наренков Р.Ю., Кладова Д.Ю., Сапунов В.Н.** // Хим. пром-ть сегодня. 2014. № 3. С. 11-19.
5. **Ечевский Г.В., Коденев Е.Г., Носырева Г.Н.** // Катализ в пром-ти. 2013. № 4. С. 6-10.
6. **Латышев В.П., Мельник С.В., Казанцева Н.И., Шевченко Г.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 12. С. 77-79.
7. **Мессерле В.Е., Устименко А.Б.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 30-34.
8. **Дубинин А.М., Черепанова Е.В., Обожин О.А.** // Химия твердого топлива. 2015. № 2. С. 31.

REFERENCES

1. **Kirigina M.V., Levashova A.I., Popok E.V., Chekantsev N.V.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 11. P. 57-59 (in Russian).
2. **Pisarenko V.N., Pisarenko E.V., Sarkisov P.D.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 51. N 1. P. 111-113 (in Russian).
3. **Bykov A.V., Rubin M.A., Sulman M.G., Sulman E.M.** // *Kataliz v promyshlennosti.* 2014. N 1. P. 60-67 (in Russian).
4. **Narenkov R.Yu., Kladova D.Yu., Sapunov V.N.** // *Khimich. promyslennost segodniy.* 2014. N 3. P. 11-19. (in Russian).
5. **Echevskiy G.V., Kodenev E.G., Nosyreva G.N.** // *Kataliz v promyshlennosti.* 2013. N 4. P. 6-10 (in Russian).
6. **Latyshev V.P., Melnik S.V., Kazantseva N.I., Shevchenko G.G.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008, V. 51, N 12 P. 77-79 (in Russian).
7. **Messerle V.E., Ustimenko A.B.** // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 4. P. 30-34 (in Russian).
8. **Dubinina A.M., Cherepanova E.V., Obozhin O.A.** // *Khimiya tverdogo topliva.* 2015. N 2. P. 31 (in Russian).

Поступила в редакцию 14.12.2015 г.

Принята к опубликованию 04.02.2016 г.