

КОНВЕРСИЯ ПРОДУКТОВ ГАЗИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОПЛИВ В ПРОТОЧНОМ ФИЛЬТРАЦИОННОМ КОНВЕРТОРЕ С НАСАДКОЙ

© С. В. Глазов¹, В. М. Кислов¹, А. В. Размыслов¹, М. В. Салганская^{1,2}

¹ Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московской обл.

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

E-mail: glazov@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 12 февраля 2019 г.

После доработки 13 марта 2019 г.

Принята к публикации 20 марта 2019 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований конверсии продуктов газификации древесины, торфа, углеотходов и сланца методом парциального окисления воздухом в проточном фильтрационном конверторе, заполненном различными видами пористых насадок. В качестве насадки использованы древесный уголь, цеолит ЦПС и фарфоровые кольца Рашига. Для всех типов насадок удалось экспериментально подобрать режимы, при которых теплота сгорания продуктов конверсии не ниже, чем исходных газообразных продуктов. Степень конверсии пиролизных смол составляла 60–85% и незначительно зависела от типа насадки. Для продуктов газификации древесины и углеотходов проведено сопоставление полученных экспериментальных результатов с расчетами по термодинамической модели конверсии. Удовлетворительное соответствие между результатами термодинамического расчета и экспериментальными данными получено для продуктов газификации древесины, содержание пиролизных смол в которых достаточно высокое.

Ключевые слова: газификация биомассы; пиролизные смолы; окислительная конверсия

DOI: 10.1134/S0044461819070156

Процессы газификации биомассы рассматриваются в качестве перспективного источника получения энергии, а также синтез-газа для химической промышленности. Однако подобное использование твердых топлив органического происхождения сдерживается из-за наличия значительного количества смол пиролиза в продуктах газификации [1–4]. Если для выработки электроэнергии с помощью газовых моторов содержание смол не должно превышать $\sim 100 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$, то для современных топливных ячеек эти требования значительно более строгие (менее $1 \cdot 10^{-4}$), а, например, синтез Фишера–Тропша еще более требователен — менее $1 \cdot 10^{-6}$ пиролизных смол [1, 2]. И только низкоэффективное сжигание в топке паровых котлов допускает высокое содержание смол,

но при соблюдении условия отсутствия их конденсации в газоходах. В научной литературе представлено множество способов удаления пиролизных смол из продуктов пиролиза биомассы, среди которых и механические методы, и термохимические, в том числе с использованием катализаторов [1–6].

Содержание смол в продуктах газификации зависит не только от вида сырья, но и от условий, при которых происходит процесс термического воздействия, т. е. от метода газификации [3–6]. Так, например, процесс спутной газификации в плотном слое характеризуется относительно низким содержанием смол ($0.02\text{--}2.0 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$), а для противоточного процесса типично довольно большое их количество ($30\text{--}200 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$). Прямые измерения количества пиро-

лизных смол при газификации биомассы в сверхадиабатическом режиме, который является разновидностью противоточного процесса, показали еще более высокие значения — до $500 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ [7, 8], что связано с особенностями этого метода газификации. Метод газификации в сверхадиабатическом режиме характеризуется высокой энергоэффективностью, что и обуславливает наш выбор. Для улучшения качества образующегося газа посредством конверсии пиролизных смол нами опробован метод парциального окисления продуктов газификации в проточном конверторе с подачей воздуха.

Не слишком высокий интерес к процессам парциального окисления продуктов пиролиза и газификации обусловлен тем, что в качестве перспективных методов газификации чаще всего рассматривают именно процесс спутной газификации, при котором содержание смол относительно невелико и их удаление решает проблему. При высоком содержании смол механическое удаление становится энергетически нецелесообразным. Например, при газификации древесины в вышеупомянутом противоточном процессе образуется так много смол пиролиза, что при их удалении энергетическая ценность газа может снизиться в 2–3 раза [7, 8]. Такие потери нельзя не учитывать, тем более что сами по себе смолы являются проблемным токсичным отходом, не представляющим высокой ценности с химической точки зрения, а обеспечить каталитическую конверсию большого количества смол в газ тоже весьма затруднительно.

Естественно, что в этом случае следует использовать в первую очередь термические методы конверсии. Еще лучше, если повышение температуры будет происходить не за счет внешнего нагрева, а за счет парциального окисления смол пиролиза, которое преобразует эти смолы в горючий газ. Таким образом, наиболее эффективный метод конверсии, по всей видимости, должен включать процессы окислительной и паровой конверсии при высокой температуре. Паровая конверсия используется для повышения содержания водорода за счет реакции водяного сдвига в том случае, когда необходимо получение качественного синтез-газа для дальнейшего использования в процессах химического синтеза.

Экспериментальные исследования процесса парциального окисления пиролизных смол часто проводят не на реальных объектах, а на модельных композициях. Как правило, в качестве модели используют один из компонентов, например нафталин [9, 10]. Это значительно облегчает методы исследований и анализа, но не дает полного представления о реальных про-

цессах, поскольку в состав пиролизных смол входит широкий спектр соединений с самыми различными свойствами, и замена их на одно соединение не может считаться корректным моделированием [11].

Среди исследований на реальных продуктах пиролиза можно отметить работы [12, 13], в которых представлены результаты исследований парциального окисления продуктов пиролиза рисовой соломы. Авторы отмечают, что наиболее важным управляющим параметром процесса конверсии является количество кислорода, подаваемого в конвертор. По их данным, существует некоторый оптимум по кислороду ($ER = 0.34$), при котором количество смол минимально, а газообразных продуктов — максимум.

Это вполне ожидаемый результат, поскольку при малом количестве кислорода единственным фактором, способствующим разложению смол, является температура, влияние которой менее существенно, чем влияние кислорода. А при значительном количестве кислорода из-за увеличенного тепловыделения реакций окисления температура резко поднимается и начинают преобладать процессы карбонизации компонентов смол. Кроме того, увеличение количества кислорода неизбежно приближает полное сгорание продуктов, что делает бессмысленным весь процесс конверсии.

Основной целью настоящей работы было исследование возможности окислительной конверсии продукт-газа с высоким содержанием смол пиролиза методом парциального окисления в проточном фильтрационном конверторе лабораторного масштаба с насадками различного типа.

Экспериментальная часть

Описание установки. Схема экспериментальной установки для исследования конверсии продуктов газификации твердых топлив органического происхождения представлена на рис. 1. Лабораторная установка состояла из кварцевого газификатора 1 диаметром 46 мм и длиной 0.8 м, в котором осуществляли процесс газификации биомассы в сверхадиабатическом режиме, и проточного фильтрационного конвертора 2 диаметром 34 мм, длиной 0.6 м, заполненного пористой насадкой, в котором осуществляли конверсию продуктов газификации методом парциального окисления. Газификатор оборудован системой контролируемой подачи воздуха А1 3, электроспиралью 4 для инициирования газификации, терморезисторами 5 для контроля процесса газификации и тепловым экраном 6, снижающим боковые теплопотери.

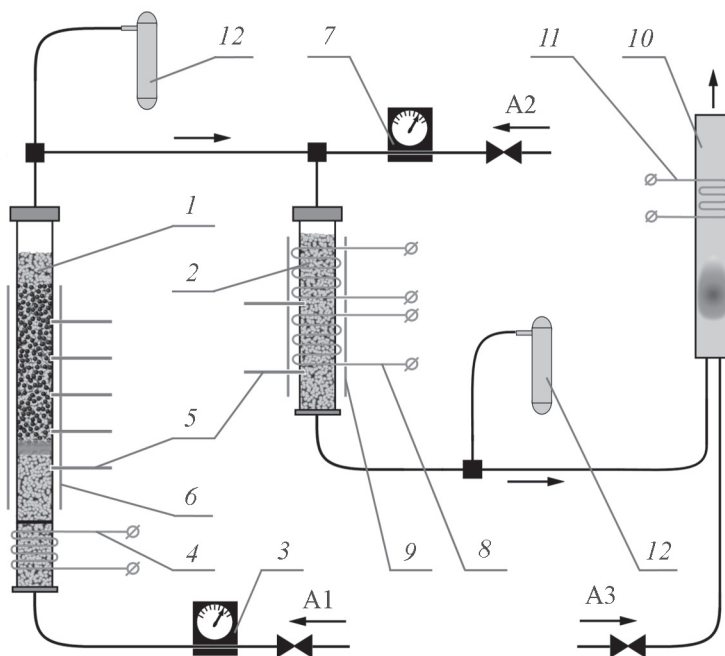


Рис. 1. Принципиальная схема установки для исследования конверсии продуктов газификации твердых топлив органического происхождения.

1 — газификатор, 2 — конвертор, 3 — система подачи воздуха в газификатор, 4 — электроспираль для иницирования газификации, 5 — термопары, 6 — тепловой экран газификатора, 7 — система подачи воздуха в конвертор, 8 — электроспирали для подогрева конвертора, 9 — теплозащитный экран конвертора, 10 — дожигатель, 11 — электроспираль для воспламенения продуктов, 12 — пробоотборники; A1 — воздух в газификатор, A2 — воздух в конвертор, A3 — воздух в дожигатель.

Методика экспериментов. Основные принципы работы газификатора и используемый сверхдиабатический режим подробно описаны в работе [8], поэтому подробности методики газификации здесь описывать не будем. Вследствие низкой температуры выходящего из газификатора газового потока жидкие продукты пиролиза (пиролизные смолы) выносятся из реактора в виде субмикрометровых капель аэрозоля. Воздух A2 для частичного окисления продуктов газификации добавляли в поток продуктов с помощью аналогичной системы контролируемой подачи 7. Далее поток продуктов вместе с воздухом направляли в предварительно прогретый до 600°C проточный фильтрационный конвертор 2, заполненный насадкой. Конвертор оборудован электроспиралью 8 для предварительного прогрева, термопарами 5 и теплозащитным экраном 9. Подача пара в конвертор не предусмотрена, поскольку в продуктах газификации уже содержится достаточное количество воды.

Помимо влияния таких очевидных факторов, как температура и количество подаваемого кислорода, существенное значение для термохимического процесса удаления смол пиролиза имеет наличие ката-

лизаторов [1–3]. Мы не ставили перед собой задачи поиска оптимального катализатора процесса конверсии, а всего лишь хотели оценить влияние наличия катализаторов. В связи с этим в экспериментах использовали три вида пористой насадки конвертора: как пассивные (фарфоровые кольца Рашига), так и активные (катализатор ЦПС или древесный уголь). Как было отмечено в работах [14, 15], использование угля в качестве катализатора может давать заметный эффект при конверсии пиролизных смол. Средний размер частиц насадки составлял 7 мм.

В конверторе происходило частичное окисление продуктов газификации с образованием синтез-газа. Образующийся синтез-газ направляли в дожигатель 10, где он сгорал при подаче дополнительного воздуха A3. Доожигатель снабжен электроспиралью 11 для воспламенения продуктов.

В процессе эксперимента контролировали расходы воздуха в газификатор A1 и конвертор A2, измеряли температуры в газификаторе и в конверторе с помощью платинородий-платиновых термопар, а также брали пробы газа до конверсии и после в специальные пробоотборники 12. Концентрации газообраз-

ных продуктов в отобранных пробах определяли с помощью газового хроматографа Кристалл-5000. Относительная погрешность определения концентрации 2%. Начальное количество воздуха на конверсию рассчитывали на основании ранее разработанной методики [16], исходя из данных о составе первичного продукт-газа, которые получили в отдельных предварительных сериях экспериментов (без конверсии). В процессе экспериментов расход воздуха на конверсию изменяли и после выхода на установившейся режим проводили отбор проб газа. Оптимальный режим (по расходу воздуха) определяли по результатам анализа отобранных проб с учетом количества оставшихся смол по оценкам на основе массового баланса и визуальным наблюдениям.

Особое внимание было уделено количеству пиролизных смол в газе. Точное определение этой величины непосредственно во время эксперимента затруднено, более того, в ходе эксперимента состав газообразных продуктов и выход смол могут несколько изменяться, а также трудно было учесть осаждение некоторого количества смол в соединительных магистралях. Однако среднее количество смол и их общий элементный состав относительно просто можно оценить по изменению массы газообразных продуктов в предположении постоянства состава первичного продукт-газа. К сожалению, погрешность таких оценок довольно высока — около 7–12%.

Основной управляющий параметр для оптимизации процесса конверсии — это количество воздуха, подаваемого в конвертор. Основным критерием оптимизации считали степень конверсии пиролизных смол, т. е. массовую долю смол, преобразовавшихся в газообразные компоненты в процессе конверсии. Как уже говорилось выше, этот параметр рассчитывали по материальному балансу продуктов газификации.

Используемые материалы. На вышеописанной установке были проведены эксперименты по окислительной конверсии продукт-газа, образующегося при газификации различных твердых топлив органического происхождения, в частности, древесины, углеотходов, высокозольного торфа и горючих сланцев.

В экспериментах использовали сосновую древесину. В последние годы повышается интерес к использованию древесины в качестве топлива, поскольку она является возобновляемым ресурсом и содержит относительно мало вредных примесей (несмотря на относительно низкую теплоту сгорания). Элементный состав используемой древесины (%): С — 49,8, О — 43,2, Н — 6,3; зола — 0,7 мас%. Перед использо-

ванием древесину нарезали на кусочки, по форме близкие к кубикам со стороной 7–10 мм. Влажность используемой древесины составляла 7,5%.

В качестве углеотходов использовали кек — отход углеобогадательной фабрики ОАО «Шахта «Заречная», г. Кемерово. Кек представляет собой распространенный вид отходов обогащения угля. Поскольку в настоящее время в основном используется только высококачественный уголь, содержание углерода в углеотходах может быть достаточно высоким. Так, содержание углерода в использованном образце углеотходов (кека) превышало 50%, что дает возможность эффективно использовать его в качестве твердого топлива для газификаторов, работающих по принципу сверхadiaбатического горения. Сам по себе кек — мелкодисперсный материал, поэтому в экспериментах использовали кусочки слежавшегося материала размером 3–6 мм, образовавшиеся при его сушке на воздухе.

Торф в качестве твердого топлива используется достаточно давно, однако в последние десятилетия его использование почти прекратилось в связи с переходом на более дешевые и эффективные виды топлива. Для процесса фильтрационного горения в режиме со сверхadiaбатическим разогревом высокая зольность топлива является скорее положительным свойством, позволяющим оптимизировать теплопередачу тепловой энергии от продуктов сгорания к исходным компонентам. С этой точки зрения торф является более предпочтительным сырьем, чем древесина или качественный уголь. Торф, использованный в экспериментах, представлял собой образец высокозольного низинного торфа (г. Винница, Украина).

Горючий сланец — полезное ископаемое, дающее при сухой перегонке значительное количество смолы, близкой по составу к нефти. Эксперименты с горючим сланцем выполнены на образце из Шахты № 2, г. Сланцы, Ленинградская обл. Используемый образец сланца имел зольность ~52%, выход смолы и воды при газификации составлял 20–24 и 1–3% от массы топлива, соответственно.

В качестве элементов пористой насадки конвертора в экспериментах использовали три вида материала:

1. Фарфоровые кольца Рашига размером 10 × 10 мм, ГОСТ 17612–89, являющиеся химически инертным материалом.
2. Катализатор ЦПС, ТУ 4856-001-13578580–2004, являющийся природным цеолитом. Для экспериментов использовали кусочки размером 3–7 мм.
3. Уголь древесный, высший сорт, ГОСТ 7657–84. Содержание углерода в сухом угле свыше 90%, вы-

ход нелетучего углерода не менее 85 мас%. Перед экспериментом уголь дробили, отсеивали кусочки 5–10 мм.

Обсуждение результатов

Конверсия продуктов газификации древесины. Наибольшее число экспериментов было проведено с использованием древесины в качестве топлива. Процесс газификации древесины в режиме фильтрационного горения со сверхадиабатическим разогревом был хорошо изучен ранее [7, 8]. К сожалению, даже при соблюдении всех условий газификации имеет место значительный разброс характеристик процесса газификации древесины не только от эксперимента к эксперименту, но и в ходе одного эксперимента. В связи с этим для оценки параметров конверсии использовали полученные в предварительных экспериментах средние величины.

Расход воздуха, направляемого в газификатор, не изменяли и поддерживали на уровне 0.23–0.24 л·с⁻¹, что соответствует среднеобъемной скорости газового потока 0.035–0.036 м·с⁻¹. При этом максимальная температура процесса газификации менялась в пределах 750–950°C. В состав первичного продукт-газа кроме азота (50–70 об%) входили монооксид и диоксид углерода, как правило, приблизительно в равных долях (от 14 до 20 об% каждого из оксидов углерода).

Кроме того, в небольших количествах обычно присутствовал водород (1–5 об%) и метан (1–2 об%). Остальные газы (в основном углеводороды) присутствовали в незначительных количествах (менее 0.5 об%) и не оказывали заметного влияния на характеристики. Количество жидких углеводородов (пиролизных смол) в продукт-газе определяли в отдельных экспериментах посредством улавливания. По нашим оценкам количество пиролизных смол составляло 500 ± 50 г·м⁻³, что очень много. Еще в продуктах присутствовало значительное количество воды (по оценкам материального баланса ~ 210 г·м⁻³). Полученные в предварительных экспериментах усредненные характеристики первичного продукт-газа представлены в табл. 1. В этой же таблице приведены усредненные значения характеристик после конверсии при использовании различных насадок. Оптимизацию конверсии пиролизных смол проводили посредством регулирования количества подаваемого в конвертор воздуха. Количество воздуха при наилучшем по степени конверсии режиме также указано в таблицах как оптимальный расход воздуха.

При использовании в качестве насадки конвертора березового угля удалось добиться хороших результатов (табл. 1). В частности, степень конверсии пиролизных смол (доля пиролизных смол, преобразовавшихся в газ в результате конверсии) в среднем выше 0.5, а в оптимальном режиме достигала 0.77.

Таблица 1
Параметры конверсии продуктов газификации древесины

| Показатель | Первичный продукт-газ | Газ после конверсии | | |
|---|-----------------------|---------------------|-------------|-------------|
| | | уголь | цеолит | фарфор |
| Насадка | — | уголь | цеолит | фарфор |
| Компоненты продукт-газа, об%: | | | | |
| CO ₂ | 16.8 | 10.7 | 10.4 | 14.0 |
| N ₂ | 62.2 | 62.6 | 64.4 | 67.2 |
| CO | 16.9 | 21.4 | 20.6 | 13.9 |
| CH ₄ | 1.3 | 0.1 | 1.2 | 0.6 |
| H ₂ | 2.7 | 5.1 | 3.5 | 4.4 |
| Теплота сгорания, кДж·м ⁻³ | 2892 | 3290 | 3410 | 2446 |
| Количество газа, л·с ⁻¹ | 0.3 | 0.66 | 0.44 | 0.63 |
| Энергосодержание газа, кВт | 0.87 | 2.17 | 1.50 | 1.54 |
| Содержание смол, г·м ⁻³ | 500 | 53 | 112 | 30 |
| Количество смол, г·с ⁻¹ | 0.15 | 0.035 | 0.049 | 0.019 |
| Степень конверсии смол | — | 0.77 | 0.67 | 0.87 |
| Оптимальный расход воздуха, л·с ⁻¹ | — | 0.40 ± 0.03 | 0.17 ± 0.02 | 0.32 ± 0.02 |

По оценкам на основе материального баланса содержание пиролизных смол в газе снижалось приблизительно до $50 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$. При этом поток основных энергетических компонентов газа увеличивался в несколько раз, в связи с чем общая мощность, которую можно получить при сжигании газа (энергосодержание), увеличивалась с 0.87 до 2.17 кВт. Однако после каждого эксперимента с насадкой из угля выяснялось, что некоторое количество угля насадки (до 25–30 мас%) было газифицировано. С учетом этого факта полученные в экспериментах высокие показатели нельзя приписывать процессу конверсии.

При использовании в качестве насадки конвертора цеолитового катализатора результаты работы конвертора были более скромными. Степень конверсии в оптимальном режиме достигла значения 0.67, а в среднем по экспериментам составляла 0.2. Количество газа и теплота его сгорания после конвертора несколько увеличивались, однако общая мощность, которую можно получить при сжигании газа, увеличилась в 1.7 раза (до 1.5 кВт). Общее количество пиролизных смол снизилось не так сильно, и произошло это в значительной степени за счет разбавления. По оценкам на основе материального баланса содержание смол осталось достаточно высоким — $\sim 112 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$.

Значительно более высокие показатели удалось получить на полностью инертной насадке, представляющей собой фарфоровые кольца Рашига. В этом случае степень конверсии в оптимальном режиме достигла 0.87. Несмотря на то что при этом теплота сгорания газа после конвертора не повысилась, а даже несколько снизилась, общее энергосодержание увеличилось в 1.8 раза. Это произошло благодаря значительному увеличению объема газа (более чем в 2 раза). Следует отметить, что при оптимальном режиме конверсии концентрация пиролизных смол в газе снизилась более чем на порядок (до $\sim 30 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$).

Полученные экспериментальные данные о конверсии продуктов газификации древесины сравнивали с теоретическими оценками процесса конверсии. Теоретические оценки конверсии для экспериментов с использованием инертной насадки были сделаны на основе ранее разработанной методики оценки [16], которая базируется на предположении установления термодинамического равновесия в газообразных продуктах. На рис. 2, 3 точками показаны экспериментальные значения основных характеристик конверсии, а линиями — расчетные зависимости тех же характеристик от расхода воздуха на конверсию для условий эксперимента. Кроме объемного содержания

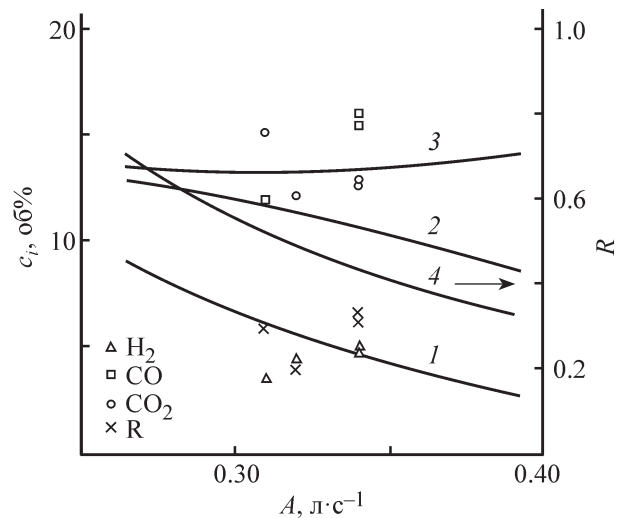


Рис. 2. Зависимость объемного содержания основных газообразных продуктов H_2 (1), CO (2), CO_2 (3) и объемного отношения водорода к оксиду углерода в синтез-газе (4) от расхода воздуха в конвертор для конверсии продуктов газификации древесины на инертной насадке.

Точки — экспериментально полученные значения.

жания (c_i) основных газообразных продуктов и объемного отношения (R) водорода к оксиду углерода в синтез-газе (рис. 2) представлены основные энергетические характеристики (рис. 3), в частности, увеличение теплоты сгорания газообразных продуктов ($\Delta Q = Q_s/Q_p$), увеличение общего энергосодержания газообразных продуктов ($\Delta E = E_s/E_p$), где E — энергия, выделяющаяся при сжигании газа, а также хи-

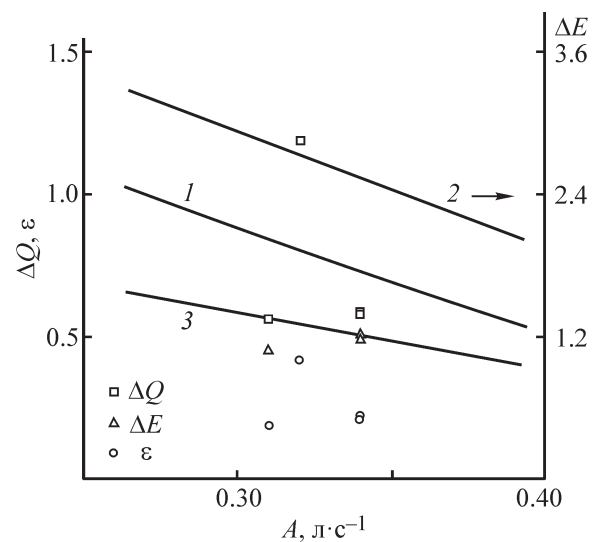


Рис. 3. Зависимость энергетических характеристик от расхода воздуха в конвертор для конверсии продуктов газификации древесины на инертной насадке.

мический КПД процесса конверсии (ϵ), рассчитанный как отношение энергосодержания газообразных продуктов конверсии к энергосодержанию исходного продукт-газа вместе со смолами; индекс «s» относится к исходному газу, «р» — к продуктам конверсии. Как видно из рисунков, экспериментальные данные по составу газа качественно согласуются с расчетными, но энергетические характеристики несколько ниже расчетных.

Конверсия продуктов газификации кека. При использовании кека в качестве исходного твердого топлива расход воздуха в газификатор также поддерживали на уровне $0.23\text{--}0.24 \text{ л}\cdot\text{с}^{-1}$, что соответствует газовому потоку $0.035\text{--}0.036 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ в незаполненном газификаторе. Максимальная температура процесса газификации изменялась в пределах $950 \pm 70^\circ\text{C}$. В состав первичного продукт-газа кроме азота (58–65 об%) входили монооксид и диоксид углерода, как правило, приблизительно в соотношении 2/1 (18–23 об% CO и 8–10 об% CO₂). Кроме того, в небольших количествах обычно присутствовал водород (5–8 об%) и от 1.5 до 2.5 об% метана. Теплота сгорания такого газа была выше, чем газа от древесины, и составляла в среднем чуть более $4000 \text{ кДж}\cdot\text{м}^{-3}$. Количество жидких углеводородов (пиролизных смол) в первичном продукт-газе было значительно меньше, чем в газе от древесины, и, как правило, составляло около $80 \text{ г}\cdot\text{м}^{-3}$, вода присутствовала в

количестве 11–13 $\text{г}\cdot\text{м}^{-3}$. Средние по экспериментам характеристики первичного продукт-газа представлены в табл. 2. Оптимизацию процесса конверсии пиролизных смол также проводили посредством регулирования количества подаваемого в конвертор воздуха.

При использовании березового угля в качестве насадки конвертора хороших результатов добиться не удалось. Качество газа несколько снизилось, а его количество немного возросло (табл. 2). В результате общее энергосодержание увеличилось всего на ~10%. Содержание пиролизных смол при этом снизилось в три раза (с 78 до 23 $\text{г}\cdot\text{м}^{-3}$). Степень конверсии составляла около 0.65.

При использовании в качестве насадки цеолитового катализатора результаты оказались значительно лучше. Варьируя количество подаваемого в конвертор воздуха, удалось не только увеличить объем газа, но и несколько повысить его теплотворную способность (табл. 2). При этом общее энергосодержание газа увеличилось на ~17%. Содержание пиролизных смол снизилось приблизительно в 7 раз, а степень конверсии достигла 0.84.

При использовании в качестве насадки фарфоровых колец Рашига опять получили неплохой результат конверсии. Теплота сгорания продукт-газа не увеличилась, а даже немного снизилась, зато общее количество газа значительно возросло (табл. 2). В результате общее энергосодержание газа увеличилось

Таблица 2

Параметры конверсии продуктов газификации кека (отходов углефлотации)

| Показатель | Первичный продукт-газ | Газ после конверсии | | |
|--|-----------------------|---------------------|-----------------|-----------------|
| | | уголь | цеолит | фарфор |
| Насадка | — | уголь | цеолит | фарфор |
| Компоненты продукт-газа, об%: | | | | |
| CO ₂ | 9.2 | 11.0 | 9.8 | 9.0 |
| N ₂ | 62.8 | 63.7 | 61.4 | 63.9 |
| CO | 20.0 | 15.6 | 19.2 | 20.2 |
| CH ₄ | 1.8 | 2.0 | 2.2 | 1.7 |
| H ₂ | 6.2 | 7.7 | 7.4 | 5.2 |
| Теплота сгорания, $\text{кДж}\cdot\text{м}^{-3}$ | 3834 | 3519 | 4013 | 3714 |
| Количество газа, $\text{л}\cdot\text{с}^{-1}$ | 0.3 | 0.36 | 0.34 | 0.38 |
| Энергосодержание газа, кВт | 1.14 | 1.27 | 1.36 | 1.42 |
| Содержание смол, $\text{г}\cdot\text{м}^{-3}$ | 78 | 23 | 11 | 21 |
| Количество смол, $\text{г}\cdot\text{с}^{-1}$ | 0.023 | 0.008 | 0.004 | 0.008 |
| Степень конверсии смол | — | 0.65 | 0.84 | 0.66 |
| Оптимальный расход воздуха, $\text{л}\cdot\text{с}^{-1}$ | — | 0.08 ± 0.015 | 0.02 ± 0.01 | 0.06 ± 0.01 |

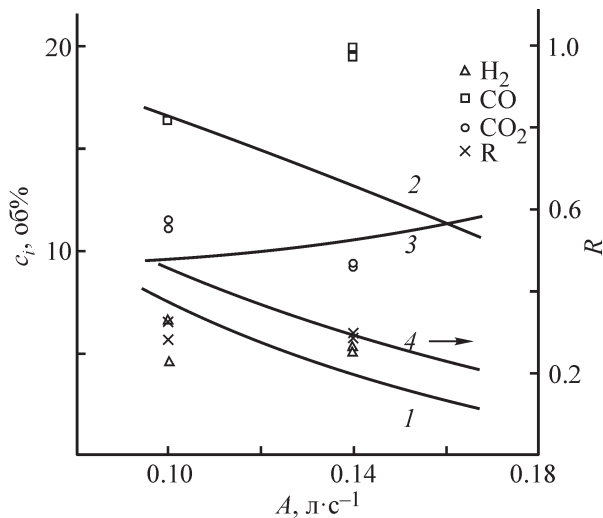


Рис. 4. Зависимость объемного содержания основных газообразных продуктов H_2 (1), CO (2), CO_2 (3) и объемного отношения водорода к оксиду углерода в синтез-газе (4) от расхода воздуха в конвертор для конверсии продуктов газификации кека на инертной насадке.

Точки — экспериментально полученные значения.

на ~24%. Средняя степень конверсии при этом составляла 0.66.

Полученные экспериментальные данные о конверсии продуктов газификации кека также сравнивали с теоретическими оценками процесса конверсии на основе ранее разработанной методики [16]. На рис. 4, 5 точками показаны экспериментальные значения основных характеристик конверсии, линиями — расчетные зависимости тех же характеристик от расхода воздуха на конверсию для условий эксперимента. В отличие от конверсии продуктов газификации древесины экспериментальные данные о конверсии продуктов газификации кека плохо согласуются с расчетными величинами. По всей видимости, несоответствие вызвано тем, что содержание смол пиролиза в продуктах газификации кека было в несколько раз ниже, чем в продуктах газификации древесины. Разработанная ранее расчетная методика [16] плохо подходит для продуктов с относительно низким содержанием смол.

Конверсия продуктов газификации торфа. Конверсию пиролизных смол, образующихся при газификации торфа в режиме фильтрационного горения со сверхadiaбатическим разогревом, изучали не так подробно. Исследования проведены лишь для насадки, состоящей из древесного угля. Варьируя количество подаваемого в конвертор воздуха, удалось увеличить объем газа почти вдвое при одновременном повышении его теплопроводной способности

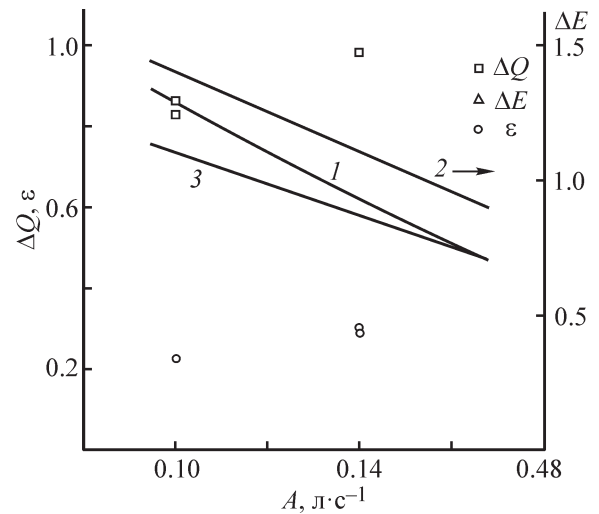


Рис. 5. Зависимость энергетических характеристик от расхода воздуха в конвертор для процесса конверсии продуктов газификации кека на инертной насадке.

Точки — экспериментально полученные значения.

(табл. 3). Таким образом, общее энергосодержание увеличилось более чем в 2 раза. При этом содержание пиролизных смол снизилось приблизительно в 3 раза, а степень конверсии достигла 0.62.

Таблица 3

Параметры конверсии продуктов газификации торфа

| Параметр | Первичный продукт-газ | Газ после конверсии |
|--|-----------------------|---------------------|
| Насадка | — | Уголь |
| Компоненты продукт-газа, об%: | | |
| CO_2 | 12.5 | 11.9 |
| N_2 | 56.5 | 54.3 |
| CO | 24.3 | 24.3 |
| CH_4 | 0.5 | 0.3 |
| H_2 | 6.2 | 9.1 |
| Теплота сгорания, $кДж \cdot м^{-3}$ | 3918 | 4160 |
| Количество газа, $л \cdot с^{-1}$ | 0.33 | 0.63 |
| Энергосодержание газа, кВт | 1.29 | 2.62 |
| Содержание смол, $г \cdot м^{-3}$ | 226 | 45 |
| Количество смол, $г \cdot с^{-1}$ | 0.075 | 0.028 |
| Степень конверсии смол | — | 0.62 |
| Оптимальный расход воздуха, $л \cdot с^{-1}$ | — | 0.20 ± 0.02 |

Таблица 4
Элементный состав органической части топлива и смол, мас%

| Образец | С | Н | О |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| | мас% | | |
| Исходное топливо (сланец) | 52.4 | 8.2 | 39.4 |
| Пиролизные смолы | 78–80 | 11–12 | 10–12 |

Конверсия продуктов газификации горючих сланцев. На вышеописанной установке были проведены эксперименты по конверсии продукт-газа, образующегося при газификации горючих сланцев на насадках из угля, цеолита и фарфоровых колец в лабораторных установках с дополнительным подогревом зоны конверсии. Элементный состав органической части исходного сланца и образующихся при его газификации смол представлен в табл. 4.

В экспериментах использовали частицы сланца размером 3–5 мм. Количество воздуха, подаваемого в конвертор, было использовано в качестве параметра оптимизации процесса конверсии пиролизных смол. Основным критерием оптимизации считали степень конверсии пиролизных смол, т. е. долю смол, преоб-

разовавшихся в газообразные компоненты в процессе конверсии.

Ранее была разработана система расчета массовых и энергетических балансов газификации и конверсии продукт-газа для проведенных экспериментов. Массово-энергетический баланс протекающих процессов позволяет оценивать количество и качество как первичного продукт-газа, направляемого в конвертор, так и газа, выходящего из него. Та же система была использована для оценок параметров конверсии продукт-газа, образующегося при газификации сланцев.

В экспериментах с горючими сланцами расход воздуха в газификатор также поддерживали на уровне 0.23–0.24 л·с⁻¹, что соответствует скорости газового потока ~0.035 м·с⁻¹. При этом максимальная температура процесса газификации изменялась в пределах 1100 ± 100°С. В состав первичного продукт-газа кроме азота (58–62 об%) входили монооксид углерода, как правило, в количестве 10–13 об% и диоксид углерода в количестве 19–24 об%. Кроме того, в небольших количествах обычно присутствовал водород (1–2 об%) и метан (менее 1 об%). Теплота сгорания такого газа была на уровне 2000–2700 кДж·м⁻³. Содержание жидких углеводородов (пиролизных смол) в первичном продукт-газе было приблизительно таким же, как и в газе от древесины, т. е. около 400–500 г·м⁻³

Таблица 5
Параметры конверсии продуктов газификации горючих сланцев

| Параметр | Первичный продукт-газ | Газ после конверсии | | |
|---|-----------------------|---------------------|-----------|-----------|
| | | уголь | цеолит | фарфор |
| Насадка | — | уголь | цеолит | фарфор |
| Компоненты продукт-газа, об%: | | | | |
| CO ₂ | 21.3 | 8.66 | 10.03 | 9.01 |
| N ₂ | 61.2 | 59.03 | 60.71 | 61.59 |
| CO | 11.2 | 21.69 | 18.21 | 20.27 |
| CH ₄ | 0.8 | 0.31 | 1.69 | 0.79 |
| H ₂ | 1.7 | 6.87 | 4.67 | 4.37 |
| Теплота сгорания, кДж·м ⁻³ | 1885 | 3593 | 3410 | 3316 |
| Количество газа, л·с ⁻¹ | 0.3 | 0.53 | 0.42 | 0.51 |
| Энергосодержание газа, кВт | 0.57 | 1.90 | 1.43 | 1.69 |
| Содержание смол, г·м ⁻³ | 410 | 55 | 54 | 52 |
| Количество смол, г·с ⁻¹ | 0.123 | 0.029 | 0.023 | 0.027 |
| Степень конверсии смол | — | 0.76 | 0.82 | 0.78 |
| Оптимальный расход воздуха, л·с ⁻¹ | — | 0.45±0.05 | 0.31±0.03 | 0.28±0.03 |

(н. у.). Еще присутствовала вода в количестве 30–40 г·м⁻³.

В среднем характеристики первичного продукт-газа, образующегося при газификации сланцев, были значительно хуже, чем для других твердых топлив. Однако большое количество пиролизных смол, образующихся при газификации, способствовало процессу конверсии. В результате оптимизации процесса конверсии посредством регулирования количества подаваемого в конвертор воздуха удалось добиться увеличения теплоты сгорания газа в 1.7–1.9 раза, общее энергосодержание газа при этом возрастало почти в 3 раза. Степень конверсии пиролизных смол при этом достигала приблизительно 0.8. Процесс парциального окисления смол, содержащихся в продукт-газе, происходил без видимых отложений углерода на насадке конвертора. Средние по экспериментам характеристики первичного продукт-газа и газа после конвертора представлены в табл. 5.

Выводы

В результате экспериментальных исследований конверсии продуктов газификации некоторых твердых топлив, в частности древесины, торфа, горючих сланцев, методом парциального окисления показано, что большая часть пиролизных смол (60–85%) окисляется до газообразных продуктов, в результате чего количество горючих газов значительно увеличивается за счет снижения количества смол. При этом удается подобрать режимы, в которых теплотворная способность газа, выходящего из конвертора, не ниже теплотворной способности исходных газообразных продуктов.

С помощью данных хроматографического анализа вычислены количества компонентов основных газообразных продуктов, входящих в конвертор и выходящих из конвертора. На основе материального баланса выполнены оценки степени конверсии пиролизных смол. Установлено, что относительно высокая степень конверсии смол (0.65–0.87) может быть достигнута на инертной насадке (фарфоровые кольца Рашига). При конверсии продуктов газификации углеотходов и сланцев более высокую эффективность проявила насадка с цеолитовым катализатором. Экспериментально показано, что процесс парциального окисления смол, содержащихся в продукт-газе, происходит без видимых отложений углерода на насадке конвертора.

Сопоставление результатов экспериментов с расчетными значениями показало, что разработанная ранее методика оценки конверсии на основе термо-

динамического равновесия в продуктах плохо работает при низком содержании пиролизных смол в продукт-газе. При высоком содержании пиролизных смол (при газификации древесины) методика оценки работает удовлетворительно.

Содержание пиролизных смол в газе после конверсии методом парциального окисления воздухом, как правило, значительно снижалось. Наибольший эффект наблюдали для систем с максимальным количеством пиролизных смол. В частности, для продуктов газификации древесины и сланцев наблюдали снижение количества смол приблизительно на порядок (до ~50 г·м⁻³). Использование такого газа для целей получения тепловой энергии может быть реализовано с помощью стандартных котлоагрегатов. Однако для получения электроэнергии посредством современных высокоэффективных систем типа газовых двигателей, турбин или топливных элементов такое содержание смол недопустимо. Возможно, что интенсивно разрабатываемые в настоящее время высокотемпературные твердооксидные топливные элементы, для которых содержание смол в газе не столь критично, окажутся перспективной системой для прямого преобразования химической энергии газа в электроэнергию.

Благодарности

Работа выполнена по теме государственного задания ИПХФ РАН № 0089-2019-0018 «Разработка научных основ комплексных энергоэффективных методов глубокой переработки углеводородных ресурсов с получением ценных химических продуктов», а также при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 31 «Фундаментальные исследования процессов горения и взрыва». Исследование проведено с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Конфликт интересов

Материалы статьи получены авторами и нигде ранее не публиковались. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Глазов Сергей Владимирович, д.ф.-м.н., заведующий Лабораторией фильтрационного горения ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3876-8894>, Researcher ID: A-5841-2014

Кислов Владимир Михайлович, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0374-9733>

Размыслов Александр Валерьянович, инженер ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8863-6067>

Салганская Марина Вячеславовна, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ИПХФ РАН, доцент МГУ, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2713-4813>

Список литературы

- [1] Richardson Y., Blin J., Julbe A. // *Progress Energy Combustion Sci.* 2012. V. 38. N 6. P. 765–781.
- [2] Shen Y., Yoshikawa K. // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2013. V. 21. P. 371–392.
- [3] Asadullah M. // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2014. V. 40. P. 118–132.
- [4] Han J., Kim H. // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2008. V. 12. N 2. P. 397–416.
- [5] Heidenreich S., Foscolo P. U. // *Progress Energy Combustion Sci.* 2015. V. 46. P. 72–95.
- [6] Guan G., Kaewpanha M., Hao X., Abudula A. // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2016. V. 58. P. 450–461.
- [7] Кислов В. М., Глазов С. В., Червонная Н. А., Патронова Л. И., Салганская М. В., Манелис Г. Б. // *ХТТ.* 2008. Т. 42. № 3. С. 9–14 [Kislov V. M., Glazov S. V., Chervonnaya N. A., Patronova L. I., Salganskaya M. V., Manelis G. B. // *Solid Fuel Chem.* 2008. V. 42. N 3. P. 135–139].
- [8] Салганский Е. А., Кислов В. М., Глазов С. В., Жолудев А. Ф., Манелис Г. Б. // *Физика горения и взрыва.* 2010. Т. 46. № 5. С. 42–47 [Salganskii E. A., Kislov V. M., Glazov S. V., Zholudev A. F., Manelis G. B. // *Combustion Explosion and Shock Waves.* 2010. V. 46. N 5. P. 528–532].
- [9] Houben M. P., De Lange H. C., Van Steenhoven A. A. // *Fuel.* 2005. V. 84. N 7. P. 817–824.
- [10] Schmidt S., Giesa S., Drochner A., Vogel H. // *Catal. Today.* 2011. V. 175. N 1. P. 442–449.
- [11] Ahmed A. M. A., Salmiaton A., Choong T. S. Y., Azlina W. W. // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2015. V. 52. P. 1623–1644.
- [12] Su Y., Luo Y., Chen Y., Wu W., Zhang Y. // *Fuel Processing Technol.* 2011. V. 92. N 8. P. 1513–1524.
- [13] Wu W. G., Luo Y. H., Chen Y., Su Y., Zhang Y. L., Zhao S. H., Wang Y. // *Energy & Fuels.* 2011. V. 25. N 6. P. 2721–2729.
- [14] Gilbert P., Ryu C., Sharifi V., Swithenbank J. // *Bioresource Technol.* 2009. V. 100. N 23. P. 6045–6051.
- [15] Zhao S., Luo Y., Zhang Y., Long Y. // *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 2015. V. 112. P. 262–269.
- [16] Глазов С. В. // *ТОХТ.* 2019. Т. 53. № 1. С. 54–62 [Glazov S. V. // *Theoretical Foundations Chem. Eng.* 2019. V. 53. N 1. P. 51–59].