

ISSN 0017-2278

www.rudmet.ru

ГОРНЫЙ ЖУРНАЛ

Издается с 1825 года

Специальный
выпуск

2004



ОАО АК "Якутскэнерго" —
российский лидер
развития малой энергетики

Низкотемпературная газификация торфоминеральных материалов



А. Е. Афанасьев,
зав. кафедрой, проф.,
д-р техн. наук



Э. М. Сульман,
зав. кафедрой,
проф., д-р хим. наук



О. С. Мисников,
доцент, канд. техн.
наук



В. В. Алферов,
аспирант

(ТвГТУ)

В настоящее время, при значительном повышении цен на энергоносители, многие потребители тепловой энергии (особенно малый и средний бизнес) стали применять на своих предприятиях газогенераторные установки, которые позволяют освободиться от крупных энергетических поставщиков. Однако качество получаемых газов до сих пор оставляет желать лучшего (правда, оно компенсируется относительной дешевизной используемого топлива).

На кафедрах «Технология и комплексная механизация разработки торфяных месторождений» и «Биотехнология и химия» Тверского государственного технического университета ведутся работы по способам газификации органических биогенных материалов (торф, сапрпель, древесина и т.п.) при низкой температуре. Работы направлены на расширение использования торфа в энергетике России. Кроме того, изучение закономерностей физико-химических процессов, протекающих при термическом разложении биогенных материалов, является основой для разработки технологий утилизации органического мусора. При этом в качестве альтернативных источников энергии можно будет использовать бытовые и промышленные органические материалы — отходы перерабатывающих производств (древесные опилки, щепа, льнокостра, использованные автомобильные покрышки, полиэтиленовая и бумажная тара и т.д.). Здесь задача энергообеспечения предприятий совпадает с решением экологических задач.

При газификации торфа возникает целый ряд проблем, связанных с оптимизацией технологического процесса, энергосбережением, металлоемкостью оборудования и т.п. Высокая температура (приблизительно 1000–1200 °С) в кислородной зоне газогенераторных установок, необходимая для термического разложения органического вещества и последующего синтеза горючих газов, приводит к плавлению золы. Продукты плавления, в свою очередь, засоряют колосниковую решетку газогенератора, и для ее очистки необходимы технологиче-

ские останки оборудования. Известные методы снижения температуры газификации приводят к уменьшению КПД процесса.

Осуществить газификацию твердых топлив при низко- и среднетемпературном термоллизе (700 °С и менее), а также упростить конструкцию газогенераторов без снижения КПД установок позволяет использование каталитических систем. Более того, при таком подходе появляется возможность получения горючих газов с более высокой теплотворной способ-

ностью. Основной проблемой здесь является подбор катализаторов для конкретных видов и типов органических материалов.

При нагреве выше 250–275 °С органические составляющие торфа и сапрпели подвергаются деструкции с образованием ряда летучих компонентов и твердого остатка. Образовавшиеся летучие способны к дальнейшему взаимодействию друг с другом, веществами, вводимыми в реакционную смесь, и с исходными субстратами. Использование катализаторов ускоряет протекание химико-технологических процессов. Феноменологически катализ можно определить как изменение скорости химических реакций под влиянием веществ-катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих, после каждого цикла промежуточных взаимодействий, свой состав. К настоящему времени разработано большое количество каталитических систем, причем подавляющее их большинство создано на основе d-элементов (в основном металлов платиновой группы).

Исследования проводились по трем основным взаимодополняющим друг друга направлениям: газификации торфа и сапрпели в гетерогенных (твердая фаза) и гомогенных условиях (жидкая фаза) с применением известных каталитических систем и газификация торфоминеральных композиций, имеющих в своем составе природные катализаторы.

При изучении газификации торфа при температуре 350 °С в присутствии катализаторов на основе металлов платиновой группы в гетерогенных условиях было установлено, что все исследованные контакты увеличивают содержание углеводородов в газовой смеси. Однако наилучшими характеристиками обладает каталитическая система на основе палладия, нанесенного на оксид алюминия. Ее использование при обработке летучих компонентов приводит к значительному повышению выхода углеводородов (примерно в полтора раза выше, чем при газификации торфа без катализатора).

Логическим продолжением исследований низкотемпературной конверсии биогенных ресурсов является получение горючего газа из торфа и других органических материалов в присутствии катализаторов кислот Льюиса. При таком виде газификации в качестве каталитических систем используются хлориды металлов — кислоты Льюиса ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $ZnCl_2$ и $NiCl_2 \cdot 6H_2O$), нанесенные пропиткой из спиртового раствора в количестве 1% от массы образца торфа. В этом случае носителем катализатора является сам органический субстрат (например, торф).

Исследования газификации торфа, пропитанного солями металлов, при температурах около 300–350 °С, показывают, что в случае непосредственного контакта катализатор ускоряет не только образование горючих газов, но и термическую деструкцию органического вещества торфа в целом.

Одной из основных характеристик получаемых горючих газов служит его теплотворная способность. В экспериментах она определялась на специально созданной опытной установке — анализаторе (рис. 1).

Анализатор включает в себя блок газоснабжения I, аналитический блок II и блок измерения и регистрации сигнала III. Блок газоснабжения содержит микрокомпрессор воздуха 1, стабилизатор давления водорода 2, манометр 3 и переменные дроссели 4–6. В аналитическом блоке размещен пламенный температурный детектор 7, колонка 8 (металлическая трубка длиной 1 м, с внутренним диаметром 3 мм) и отрезок вакуумной трубки 9, для ввода пробы анализируемого газа с помощью шприца. Во внутренней полости пламенного температурного детектора размещена миниатюрная горелка 10, выполненная в виде капилляра с внутренним диаметром 0,5 мм, расщепитель 11 потока воздуха и термopара 12, укрепленная в изоляционной области 13. Детектор снабжен окном 14 для зажигания водорода, крышкой 15 и защитным кожухом 16, служащим для исключения влияния на его работу внешних воздушных потоков. Блок III состоит из устройства 17 для компенсации и корректировки начального уровня сигнала термопары и автоматического планшетного потенциометра 18 для измерения и регистрации изменений сигнала термопары.

Анализ полученных данных показывает, что при газификации торфа в присутствии хлорида никеля не происходит существенного изменения дифференциальной теплоты сгорания газа: ее значение мало отличается от таковой при газификации без катализатора. Однако время выделения газа здесь возрастает примерно в два раза, что свидетельствует об удлинении процесса газификации. При газификации торфа в присутствии хлорида цинка и хлорида алюминия наблюдается существенное (не

менее чем в 2 раза) увеличение теплоты сгорания выделяемого газа.

Более эффективным способом каталитического воздействия на газификацию является перевод процесса в гомогенные условия. При этом снижается диффузионное торможение на стадиях взаимодействия «торф — кислород», «продукты термoлиза — твердый катализатор». Процесс газификации в среде высококипящего органического растворителя в присутствии растворимых катализаторов будет проходить в две стадии. В первой стадии происходит растворение органической компоненты торфа, а во второй — процесс протекает в гомогенных условиях. Такой эксперимент позволяет определить максимально возможную эффективность того или иного вида каталитической системы, а также ее оптимальную концентрацию.

При газификации торфа в жидкой фазе с использованием кислот Льюиса и $PdCl_2$ — традиционного катализатора восстановления — величина теплотворной способности газа значительно выше, чем при проведении процесса в твердой фазе. Причем в случае хлористого палладия теплота сгорания возрастает более чем в шесть раз (рис. 2).

О влиянии способа проведения газификации (твердо- или жидкофазная) можно судить по выявленным значениям теплотворной способности пиролизных газов. При проведении процесса в твердой фазе использование в качестве катализатора хлорида алюминия позволяет увеличить теплоту сгорания генерируемого газа примерно в два раза, а в жидкой фазе — более чем в три. Более наглядный пример — применение хлорида никеля. В гомогенных условиях $NiCl_2$ позволяет увеличить теплоту сгорания в 4,5 раза, в то время как при гетерогенной газификации она находится в пределах 6–8 МДж/м³.

Основной причиной, сдерживающей применение гомогенного способа термической деструкции органических материалов, является отсутствие достаточно дешевых и экологически безопасных растворителей с высокой температурой кипения. Однако метод жидкофазного термoлиза можно применять для научного обоснования потенциальных возмож-

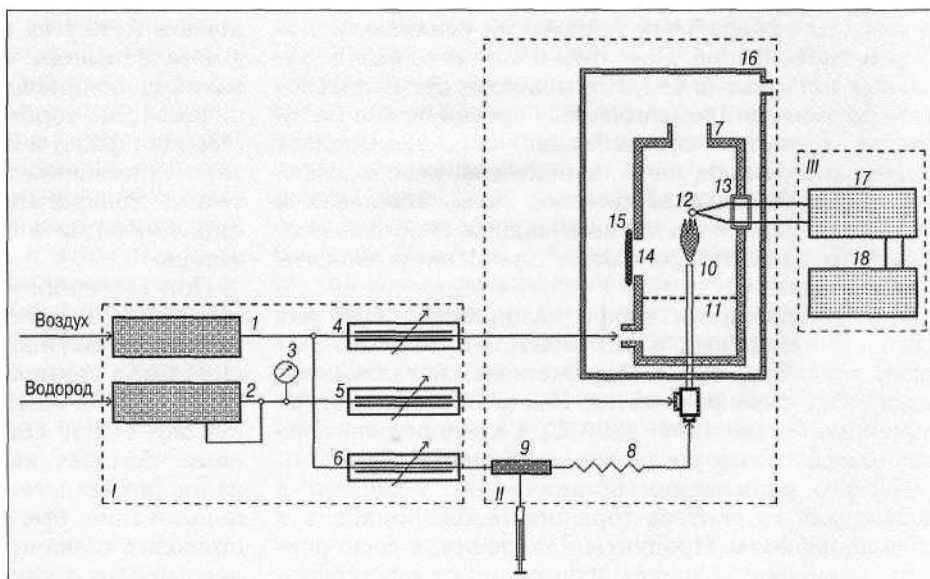


Рис. 1. Схема анализатора теплотворной способности газов

ностей газификационных процессов, происходящих при термическом разложении твердых топлив.

Известно, что торф является многокомпонентной субстанцией. Поэтому группы химических соединений, входящие в состав органической части, по-разному будут влиять на его термическую деструкцию. Кроме того, многие элементы, присутствующие в природных минеральных материалах, а также в золе растений и топлив также не остаются инертными при их термической обработке. Так, например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, аммиак и другие соединения оказывают огромное влияние на процессы термоллиза твердых топлив. Эффект действия зольных элементов, являющихся естественной составной частью растений или топлива, и влияние специально вводимых в топливо добавок зависят от состава минеральных примесей, сопутствующих органической части, и от химического состава добавок. Кроме того, степень воздействия минеральной части на процесс термического распада и образования новых соединений зависит, кроме прочего, от заданных параметров при термической обработке. Известно, что добавки щелочи, щелочных и щелочно-земельных металлов резко изменяют течение процессов мокрого обугливания. Например, мокрое обугливание древесины приводит к частичному гидролизу легкогидролизуемых углеводов, к получению сахаров и образованию фурфурола (за счет реакций дегидратации). При дальнейшем нагревании протекают процессы более глубокого распада и обугливания. Если же проводить термическую обработку материала в присутствии щелочей, то в результате реакций происходит образование богатых водородом органических соединений, которые могут быть извлечены из продуктов реакции органическими растворителями (подобно битумам).

В качестве минеральных добавок в работе использовались глинистый мергель, залегающий под слоем торфа или находящийся вблизи торфяных месторождений, а также каолиновая глина. Они вносились в предварительно раздробленный до размеров 3–5 мм низинный торф (степень разложения 30%) в количестве 5% от массы абсолютно сухого вещества торфа.

При проведении жидкофазной газификации приготовленных таким образом торфо-минеральных композиций при температуре 300°C удалось установить, что добавка природных минеральных материалов позволяет значительно повысить концентрацию углеводородов в горючем газе: концентрация метана возрастает на 30%, этана в 3–3,5 раза, пропана в 3,8–4 раза; кроме того, сокращается время газификации. Из этого следует, что при некотором увеличении зольности твердого топлива можно существенно повысить теплотворную способность газов, получаемых при его низкотемпературной конверсии, а также интенсифицировать процесс газификации (или сжигания). Минеральные материалы являются здесь своего рода природными каталитическими системами.

Исследование состава глинистых материалов проводили методом рентгеновской флуоресценции с использованием спектрометра «Спектроскан-Макс» производства НПО «Спектрон», г. С.-Петербург. Применяемая методика позволяет обнару-



Рис. 2. Влияние типа катализатора на теплоту сгорания газа при газификации в гомогенных условиях

жить и количественно определить содержание в образце элементов от скандия до урана. Количественный анализ осуществляли методом фундаментальных параметров. Исследования поверхности включали определение объема пор и распределение их по размерам, а также удельную поверхность по БЭТ (полимолекулярная адсорбция). Анализ осуществляли с использованием порозиметра Beckman Coulter SA 3100.

Исследование содержания d-элементов в изученных минеральных материалах показывает, что основным элементом, входящим в их состав и, по-видимому, отвечающим за каталитическую активность образцов, является железо. Будучи элементом VIII группы Периодической таблицы, оно способно как в свободном состоянии, так и в виде солей и оксидов ускорять различные окислительно-восстановительные реакции и широко используется в органическом синтезе. Наибольшее количество железа обнаружено в каолиновой глине. Глинистый мергель содержит в незначительных количествах марганец.

Следует отметить, что одного наличия элементов с потенциальной каталитической активностью для проявления каталитических свойств недостаточно. Они должны быть доступны для веществ, подвергаемых каталитической конверсии. Объективным фактором, определяющим доступность каталитических центров, является величина удельной поверхности катализатора. Чем она выше, тем больше будет доступность активных центров. При примерно равном удельном объеме пор в исследованных материалах (каолиновая глина — 0,8478 мл/г, глинистый мергель — 0,9077 мл/г) удельная поверхность достигает наибольших значений у глинистого мергеля (20,42 м²/г). По-видимому, это и является определяющим фактором увеличения концентрации углеводородов при его использовании. Результаты распределения пор по объему свидетельствуют о том, что у всех исследованных образцов преобладают мезопоры.

Таким образом, большая каталитическая активность минеральных материалов в реакциях синтеза углеводородов объясняется высоким содержанием железа в материалах и его доступностью для реагирующих компонентов. Следовательно, при использовании глинистых материалов появляется реальная возможность увеличения общей теплоты сгорания продуктов низкотемпературной газификации торфа как минимум в два раза.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ МАЛОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Эффективность применения того или иного типа минерального глинистого материала будет зависеть и от способа внесения его в торф. С точки зрения авторов статьи, наиболее приемлемым является формование (прессование, экструзия, окатывание и т. п.) предварительно подготовленной органоминеральной смеси. В этом случае в системе возникают контакты между реагирующими компонентами, что позволит значительно быстрее протекать реакциям термолиза и газообразова-

ния. Имеет большое значение также и технологичность получения и применения такого вида топлива. Например, установлено, что добавки минеральных компонентов значительно снижают начальное влагосодержание, необходимое для экструзионного формования композиции более чем в два раза (в зависимости от концентрации компонентов), что приводит к значительному сокращению энергопотребления процесса производства топлива.