

Газификация твердых углеводов в расплаве металла

Чл.-корр. РАН, д.т.н., проф., Систер В.Г.^{1,2}, к.т.н., доц., Иванникова Е.М.^{1,2}, Ямчук А.И.^{1,2}, к.ф.-м.н. Бабарицкий А.И.³, к.ф.-м.н. Деминский М.А.³, к.ф.-м.н. Дёмкин С.А.³, к.ф.-м.н. Животов В.К.³, к.ф.-м.н. Коробцев С.В.³, к.ф.-м.н. Потапкин Б.В.³, Чебаньков Ф.Н.³

¹ – ООО «Национальная инновационная компания», г. Москва, ул. Чаплыгина, 6
8 (495) 623 5877, info@nic-com.ru

² – Университет машиностроения, г. Москва, Большая Семеновская ул., 38
8 (499) 267-19-70, iegh510@yandex.ru

³ – ФГБУ «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, пл. академика Курчатова, 1
8 (499) 196 9430, jivotov@mail.ru

Метод газификации твёрдой органики в расплаве чёрного металла позволяет реализовать высокоэффективный процесс производства синтез-газ из техногенных и бытовых отходов, угля, торфа, биомасс и т.п. На макетной установке с объёмом расплавного тигля 2 литра процесс продемонстрирован на примере газификации древесины и медицинской резины с расходом органики порядка 1 г/сек. Выход синтез-газа достигал 1 л/сек.

Ключевые слова: газификация, отходы, твердые углеводороды, синтез-газ.

Gasification of solid hydrocarbons in liquid metal

Corr- member of RAS, D.Sc., prof., Sister V.G.^{1,2}, Ph.D. Ivannikova E.M.^{1,2}, Yamchuk A.I.^{1,2}, Ph.D. Babaritsky A.I.³, Ph.D. Deminsky M.A.³, Ph.D. Demkin S.A.³, Ph.D. Zhivotov V.K.³, Ph.D. Korobtsev S.V.³, Ph.D. Potapkin B.V.³, Chebankov F.N.³

¹ – The National innovative company, Moscow, Chaplygina str., 6
8 (495) 623 5877, info@nic-com.ru

² – University of mechanical engineering, Moscow, B. Semenovskaya str. 21/4
8 (499) 267-19-70, vgs001@mail.ru, iegh510@yandex.ru

³ – National research centre «Kurchatov institute», Moscow, Ac. Kurchatov sq., 1
8 (499) 196 9430, jivotov@mail.ru

The method of gasification of solid organic in liquid metal allows for a highly efficient process for producing synthesis-gas from industrial and domestic waste, coal, peat, biomass, etc. The process was demonstrated on a prototyping plant with capacity of 2 liters a liquid crucible for the gasification of wood and medical rubber at a rate of about 1 g/sec of organic. Output synthesis-gas reached 1 l/sec.

Keywords: gasification, waste, solid hydrocarbons, the synthesis gas.

Газификация твердых бытовых и промышленных отходов, биомасс, а также каменного угля представляет собой актуальную задачу, поскольку позволяет с высокой эффективностью использовать твердые углеводороды в качестве энергетического и/или химического сырья. Известные на сегодняшний день технологии газификации имеют целый ряд недостатков, существенно ограничивающих их широкое промышленное использование. Во-первых, сравнительно невысокая температура процессов, характерная для современных газификаторов, и, как следствие, ограничения интенсивности процессов тепло- и массообмена обуславливают низкую удельную производительность и большие размеры оборудования. Во-вторых, в результате газификации обычно образуется большое количество неорганического материала (пыль в случае газификации угля или зола в случае переработки бытовых отходов), переработка и утилизация которых в свою очередь представляет собой серьезную технологическую проблему. В-третьих, присутствующая в твердых углеводородах сера при газификации преобразуется в сероводород, загрязняющий получаемый синтез-газ. При этом очистка синтез-газа от сероводорода и его утилизация также представляет собой сложную техническую проблему. Наконец, в-четвертых, стремление интенсифицировать процесс газификации с неизбежностью ведет к проскоку части кислорода и частичному окислению синтез-газа до CO₂ и H₂O, что существенно снижает качество синтез-газа. Совокупное действие

вышеперечисленных факторов приводит к тому, что газификация твёрдой органики на основе традиционных технологий осуществляется в результате процесса, включающего в себя до десятка стадий, а габариты оборудования исчисляются десятками метров. Что же касается газификации отходов, то фактически промышленные технологии здесь отсутствуют и основным способом переработки отходов является их сжигание, при этом теплосодержание исходного сырья практически теряется [1].

Однако, при определённых условиях возможна такая организация процесса переработки отходов, когда собственно газификация, биологическое обеззараживание, разделение горючей и негорючей составляющих, связывание и витрификация негорючей компоненты, а также очистка получаемого газа от соединений серы и других вредных примесей осуществляется в одну стадию, причем продуктом газификации в этом случае являются преимущественно синтез-газ (до 99% смеси CO и H₂) и оплавленная негорючая компонента, пригодная для производства строительных материалов. Этого можно достичь при газификации углеводородов в расплаве металла, когда в результате специфики взаимодействия органики и кислорода с расплавленным металлом происходит практически полная газификация органических составляющих и углерода с образованием водорода и оксида углерода. Естественное разделение горючей и негорючей компонентов (последняя, вместе с серосодержащими соединениями, аккумулируется в шлаке) облегчает проведение вторичных процессов производства электроэнергии и композиционных строительных материалов.

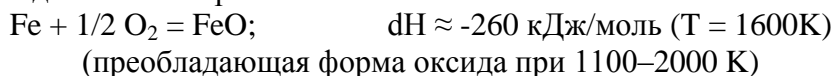
Основная идея газификации твёрдого вещества с высоким содержанием органики – использование металлургической плавильной печи для газификации при высокой температуре в тигле, содержащем расплавленное железо, с продувкой его кислородосодержащим газом. В этом случае нагретый до высоких температур расплав обеспечивает эффективный подвод тепла к реагентам, растворение в металле поступающего в расплав с отходами углерода и перенос химически растворённого кислорода (в форме Fe_xO_y) к углероду.

С химической точки зрения процесс газификации в плавильной печи протекает в три стадии:

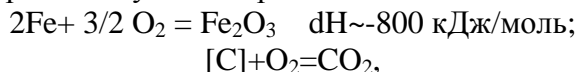
- а. Химическое растворение кислородосодержащего газа в расплаве железа с образованием окислов железа;
- б. Пиролиз органики при высокой температуре расплава;
- с. Реакция химически растворённого кислорода и кислородосодержащих соединений с углеродом из разложившейся органики.

Эти стадии приводят в расплаве железа к образованию из углеводородов синтез-газа в качестве основного продукта.

При продуве расплава кислородосодержащим газом происходит его насыщение кислородом (а) с выделением энергии:

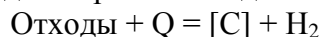


В зоне контакта с кислородом идут также реакции:



однако, равновесие сдвинуто полностью в образование FeO при температурах 1100-2000 К при Fe:O₂ ≤ 1/2, что соответствует условиям процесса.

На второй стадии (б) происходит пиролиз отходов с поглощением тепла из расплава Q:



Процесс не требует продува кислородосодержащего газа, однако расходуется определенное количество энергии, поскольку процесс эндотермический.

И, наконец, в стадии (с) протекает процесс декарбонизации расплава, он также эндотермический:



В зоне декарбонизации могут происходить также реакции





и другие. Однако известно, что аналогичного типа процессы восстановления железа реализуются при конверторной плавке, где происходит почти полное восстановление железа, а выхлопом является именно CO. Для объяснения этого факта ниже приведены результаты термодинамического моделирования (см. также [1]) в системе расплав железа - кислород - шлак - углерод для характерных условий (см. рисунок 1). Расчёт сделан не путём установления равновесия методом полу-реакций (когда необходимо составлять полную систему химических превращений), а методом минимизации термодинамического потенциала. Эти два подхода эквивалентны, однако, в первом случае необходимо определить систему химических превращений, которая должна удовлетворять условию полноты. Во втором подходе это не требуется, необходимо только иметь согласованную информацию о термодинамических потенциалах участвующих в процессе веществ. Как видно из приведённого рисунка, при $T > 1100 \text{ K}$ равновесие сдвинуто так, что суммарный процесс можно представить через эффективный брутто процесс

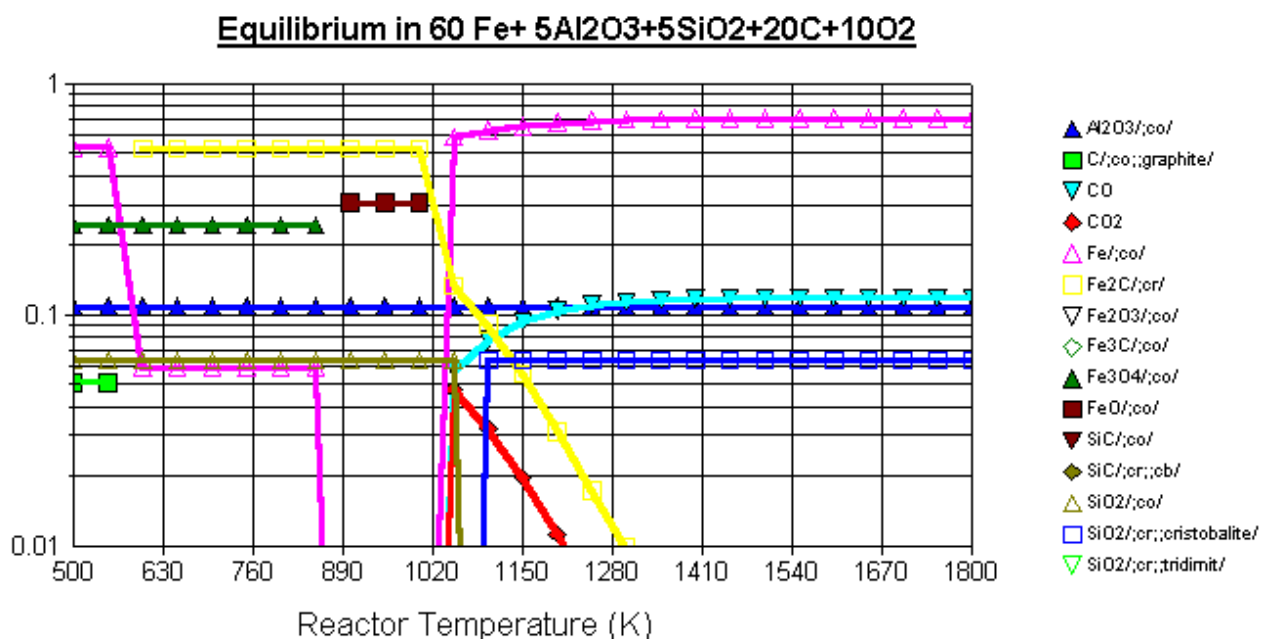
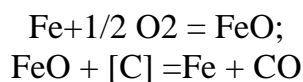
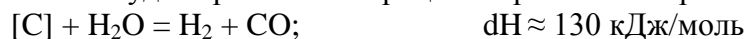


Рисунок 1 – Термодинамический расчёт системы расплав железа-кислород-шлак-углерод

Выделяющейся на первой и третьей стадиях энергии, как правило, достаточно для осуществления второй стадии и поддержания температуры расплава постоянной. В случае газификации веществ с низким энергосодержанием, необходимый дополнительный энергозатрат может быть введён с помощью дуговых плазмотронов. В частности, если газифицируемое вещество содержит влагу, либо вода вводится в систему специально, то наряду с декарбонизацией в расплаве будет протекать и процесс паровой конверсии:



Этот процесс протекает с поглощением энергии и при значительном количестве влаги может потребоваться дополнительный ввод энергии в расплав. При этом, конечно, возрастет и выход синтез-газа в результате паро-углеродной конверсии.

Таким образом, из расплава будут выделяться газообразные водород и оксид углерода. В любом случае, высокая температура расплава обеспечит высокую скорость протекания химических реакций, и, стало быть, и высокую удельную производительность.

Хотя отдельные стадии описанного процесса успешно реализованы, а выполненные теоретические исследования подтверждают возможность достижения высокой эффективности газификации органики в расплаве, в целом расплавный процесс газификации до настоящего времени ни в России, ни за рубежом не был экспериментально продемонстрирован. С целью выяснения возможностей газификации органики в расплаве металла была создана экспериментальная установка, основу которой составила специализированная индукционная плавильная печь УИП-30-10-0,01. Электрическая мощность печи – 30 кВт. Печь укомплектована высокотемпературным корундовым тиглем объемом 2000 мл и позволяет за 30 минут разогреть и расплавить до 10 кг железа. Тигель герметизирован и снабжен устройствами ввода твердой органики, насыщения расплава кислородом и вывода газообразных продуктов.

Порядок проведения экспериментов предусматривал нагрев и расплавление железа, насыщение его кислородом, подачу в расплав твердого углеводорода, отбор проб выделившегося при этом газа и их газовый анализ на хроматографе ЛХМ-2000. В качестве твердой органики в экспериментах использовалась древесина (ветки дерева) и красная резина (медицинские трубки).

Анализ результатов хроматографического анализа показал, что в пробах, содержащих продукты процесса расплавной газификации твёрдой органики, практически полностью отсутствует диоксид углерода и пары воды. Во всех пробах, взятых на выходе из тигля (состав двух проб для примера приведен в Таблице 1), присутствует главным образом смесь водорода и монооксида углерода – синтез-газ. Таким образом, выводы расчётно-теоретического моделирования, говорящие о преимущественном образовании синтез-газа в процессе расплавной газификации подтверждаются.

Таблица 1. Состав двух проб, содержащих продукты процесса расплавной газификации твёрдой органики (для примера)

	Резина	Древесина
H ₂	53,36%	38,86%
O ₂	< 0,3 %	< 0,3 %
N ₂	2,72 %	5,29 %
CO	42,19%	53,45%
CO ₂	1,13 %	1,76 %
CH ₄	0,60 %	0,64 %
C ₂ H ₆	<0,03%	<0,03%
C ₂ H ₄	<0,03%	<0,03%
Ar	< 1 %	< 1 %
Σ	100 %	100 %

Перед каждой серией экспериментов объём над расплавом продувался аргоном, чтобы предотвратить горение выделяющегося синтез-газа в кислороде воздуха. Поэтому отобранные пробы анализировались и на содержание аргона.

В проведенных экспериментах углеводород подавался в расплав со скоростью ~ 1 г/сек. Выход синтез-газа при этом достигал 1л/сек, т.е. за 1 секунду нарабатывался синтез-газ в количестве порядка объёма расплава. При такой производительности расплав объёмом 1 м³ способен перерабатывать до 3,6 тонн органики в час и вырабатывать при этом 3600 м³ синтез-газа.

Стоит обратить внимание на соотношение содержания водорода и оксида углерода в синтез-газе, полученном при переработке различных органических веществ. Эти соотношения хорошо коррелируют с соотношениями количеств атомов H и C в резине и древесине. Т.е. мы обнаруживаем практически неизменный элементный состав по водороду и углероду в процессе

газификации твердой органики. Этот факт свидетельствует о полной конверсии углеводородов в синтез-газ. Более того, подбирая соответствующие углеводороды, можно получать синтез-газ с заданным соотношением водорода и оксида углерода.

Таким образом, выполненные эксперименты подтверждают теоретические расчеты и доказывают значительную эффективность переработки твердых углеводородов в синтез-газ в расплаве железа, насыщенном кислородом. Специфика процессов в расплаве обеспечивает практически полную газификацию углеводородного сырья при очень высокой скорости процесса. Рассмотренный процесс может быть успешно использован в промышленности как для переработки углеводородных отходов и биомасс, так и для газификации торфа и углей.

Данная работа проводится, в том числе, при финансовой поддержке Минобрнауки России (Государственный контракт №14.516.11.0061).

Литература

1. Систер В.Г., Деминский М.А. Животов В.К. Коробцев С.В., Иванникова Е.М. и др. Термодинамический анализ процесса газификации твердых бытовых отходов в расплаве металла. Журн. «Химическое и нефтегазовое машиностроение», 2008, № 10, с.32-36.