

Одностадийный процесс получения метана газификацией отходов переработки древесины

Б.Н. Кузнецов, М.Л. Щипко

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

Сибирский федеральный университет, Красноярск

Виды ресурсов древесной биомассы

Деловая древесина

(преимущественно хвойных пород)

Низкосортная древесина (лиственные породы)

Некондиционная древесина

(переспелая, пораженная фитовредителями и пожарами)

Вторичные древесные ресурсы

(отходы лесозаготовки и переработки древесины, включая ветки, кору, хвою, опилки, стружки и прочие)



Химический состав древесины

Традиционное название	Целлюлоза	Пентозаны	Лигнин	Растворимые в воде
Пихта	49,4	7,0	27,7	3,6
Лиственница	41,5	8,9	26,4	13,8
Ель	46,0	8,3	27,3	2,0
Сосна	52,2	8,2	26,3	4,1
Береза	45,3	25,3	23,9	2,5
Осина	46,3	24,5	21,8	7,8

Сырье и продукты процесса газификации твердых топлив

СЫРЬЕ:

уголь бурый,
уголь каменный,
торф,
древесина,
щепа, опилки,
отходы лесохимии,
отходы сельского хозяйства
и т. п.



Топливные газы:

заменитель природного газа,
высококалорийный газ,
среднекалорийный газ,
низкокалорийный газ,

Синтез-газы:

синтез аммиака,
синтез метанола,
синтез Фишера-Тропша,
оксосинтез,
восстановительный газ

Газифицирующие агенты:

кислород,
воздух,
водяной пар,
диоксид углерода

Промышленные технологии получения синтез-газа из твердого сырья

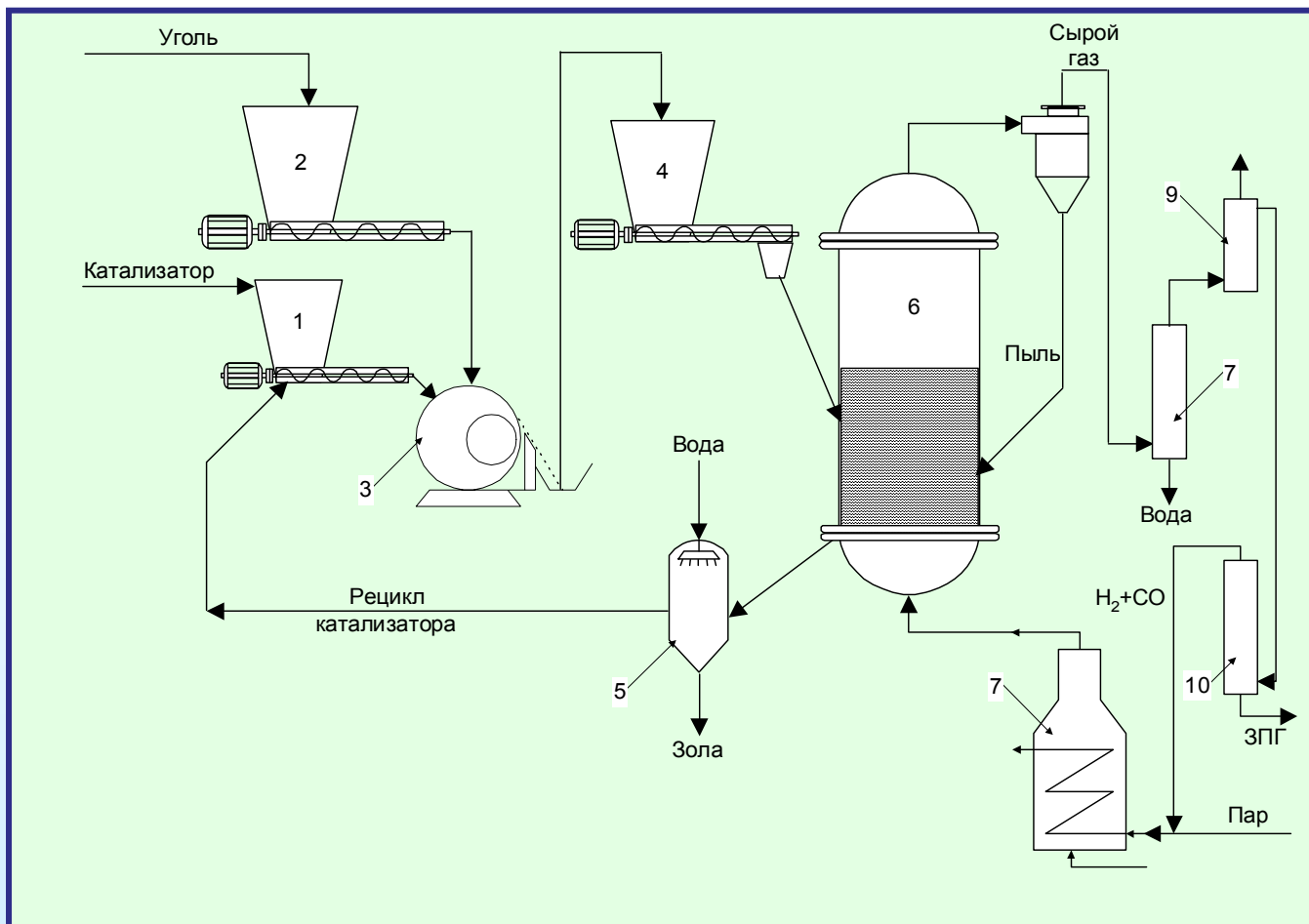
В настоящее время разработано много различных технологий газификации угля в синтез-газ и метан.

К наиболее используемым относятся процессы газификации в неподвижном слое (**метод Лурги**), в псевдоожиженном слое (**метод Винклера**), спутном потоке (**метод Копперс-Тотцека**), а также газификация водоугольных суспензий (**процесс Тексако**). Идет постоянное совершенствование технологий газификации с целью повышения их энергетического КПД, а также производительности газификаторов.



Syngas

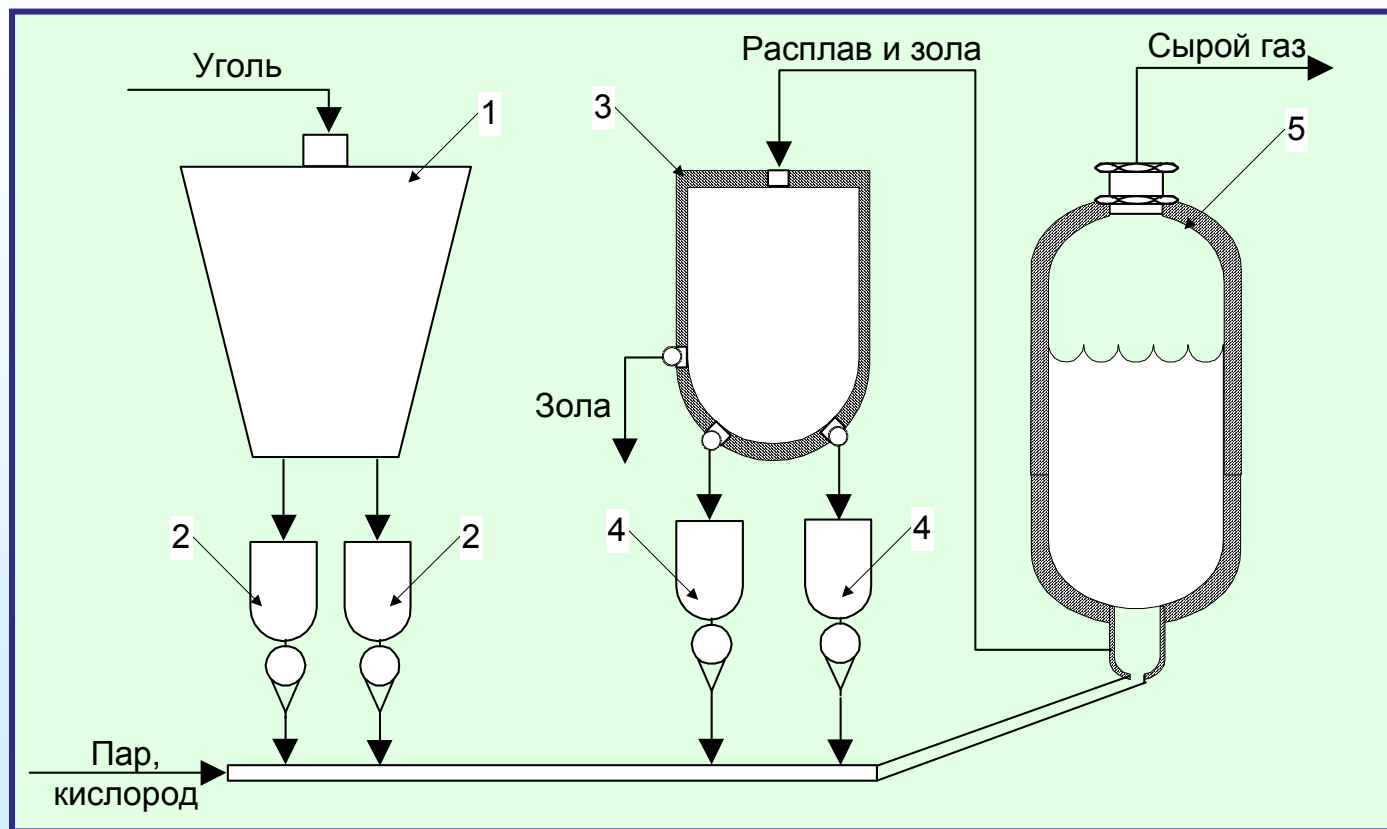
Схема газификации угля по технологии «Экссон»



1 – катализатор; 2-4 – бункера; 5 – зола + катализатор; 6 – реактор; 7 – охладитель; 8 – подогреватель; 9 – отмывка кислых газов, 10 – низкотемпературное разделение

Сырье пропитывается катализатором K_2CO_3 (20 % по отношению к массе угля) и вводится в реактор с псевдоожиженным слоем, куда подается пар и горячий газ. Процесс газификации осуществляется при температуре от 650 до 750 °С и давлении от 0,7 до 7,0 МПа. Катализатор обеспечивает снижение температуры газификации и ускоряет экзотермическую реакцию образования метана из CO и H_2 . Степень конверсии угля составляет 80-95 %, пара – 40-60 %.

Газификация угля в расплаве соды по технологии «Моултен Солт» при 930 °С и 8,5 МПа



1 - угольный бункер; 2 - угольный шлюз; 3 – подготовка расплава; 4 - содовый шлюз; 5 - газогенератор

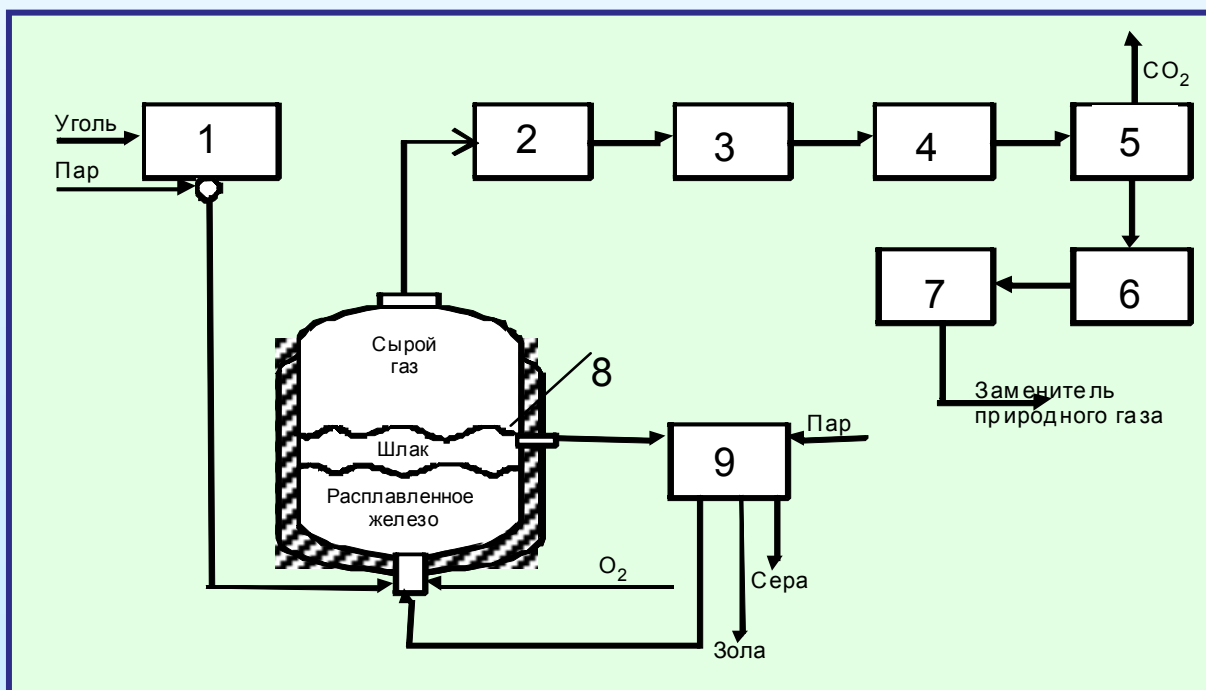
Удельный расход угля на 1 м³ расплава составляет около 4 т/ч. Состав сырого газа при использовании кислорода (% об.): H₂ – 45, CO – 33–34, CO₂ – 13,5, CH₄ – 7,5, N₂ – 0,4, H₂S – 0,3.

Технологии газификации угля в расплаве железа:

- двухступенчатая газификация угля воздухом для производства низкокалорийного газа;
- газификация с парокислородным дутьем для получения синтез-газа («Патгаз»);
- газификация с парокислородным дутьем для производства заменителя природного газа («Атгаз»);
- газификация в сталеплавильном конверторе ОБМ (разработка фирм «Оксиген», «Боденблазен», «Максхютте»);
- газификация в сталеплавильном конверторе фирмы «Сумитомо».

Общим для всех перечисленных вариантов является то, что автотермическая газификация угля осуществляется воздухом или кислородом и паром при высоких температурах и низком давлении в ванне с расплавленным железом и шлаком.

Схема газификации угля по технологии «Атгаз»



- 1 – углеподготовка;
- 2 – теплообменник, пылеочистка;
- 3 – компримирование синтез-газа;
- 4 – конверсия CO;
- 5 – отмывка CO₂;
- 6 – метанирование;
- 7 – отделение водорода;
- 8 – газогенератор;
- 9 – выделение серы из золы

Газификация биомассы

При газификации биомассы требуется меньше водяного пара, чем при газификации угля, поскольку карбогидраты биомассы в достаточной степени окислены и содержат много связанной воды.

Щелочные катализаторы (карбонаты натрия, калия и др.) значительно увеличивают выход синтез-газ, обогащенного метаном, при газификации биомассы водяным паром при температурах 550-750 °С и давлениях 0,1-1,0 МПа.

Разрабатываются процессы газификации биомассы в псевдооживленном или неподвижном слое катализатора.

Для очистки продуцируемого газа от смол применяются катализаторы, в том числе – монолитного типа.

Для получения газа с низким содержанием смол используются двухстадийные процессы, включающие стадии карбонизации биомассы и последующей газификации угля.

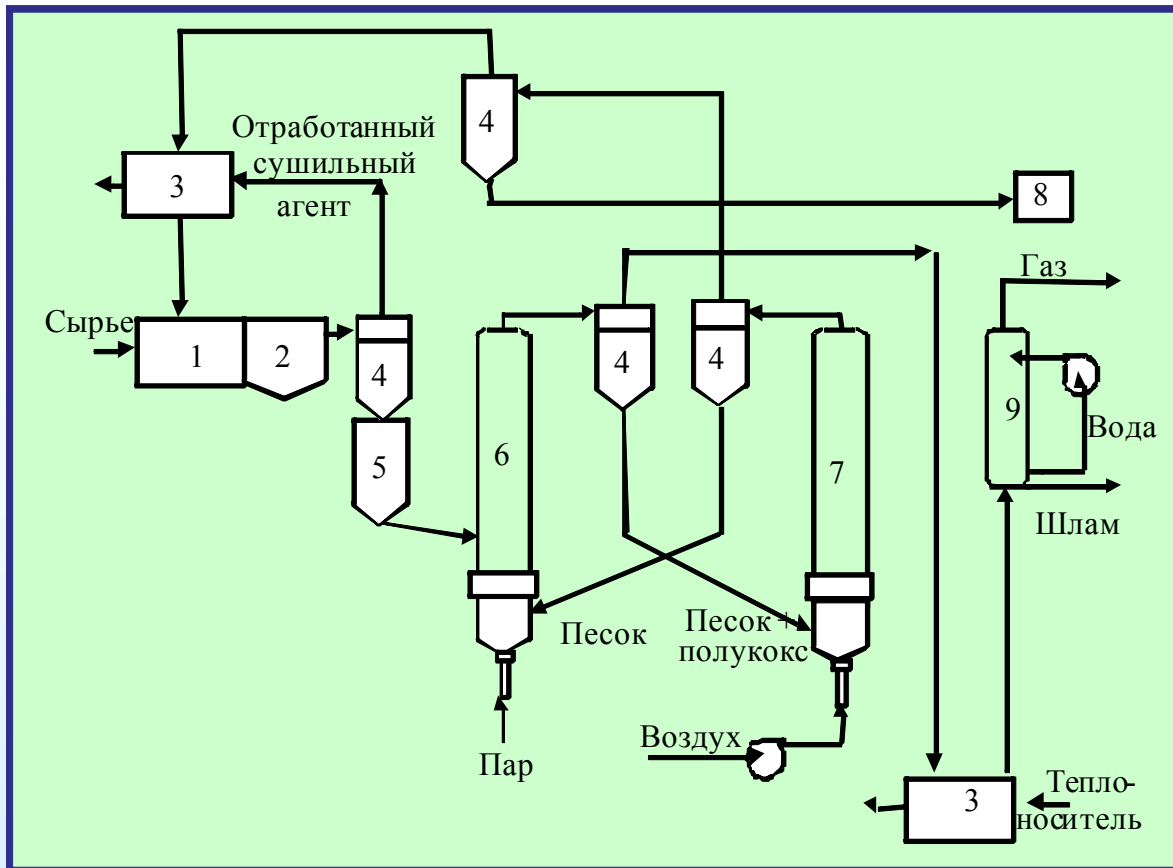


Схема газификации биомассы по технологии «Ферко Силвагаз»

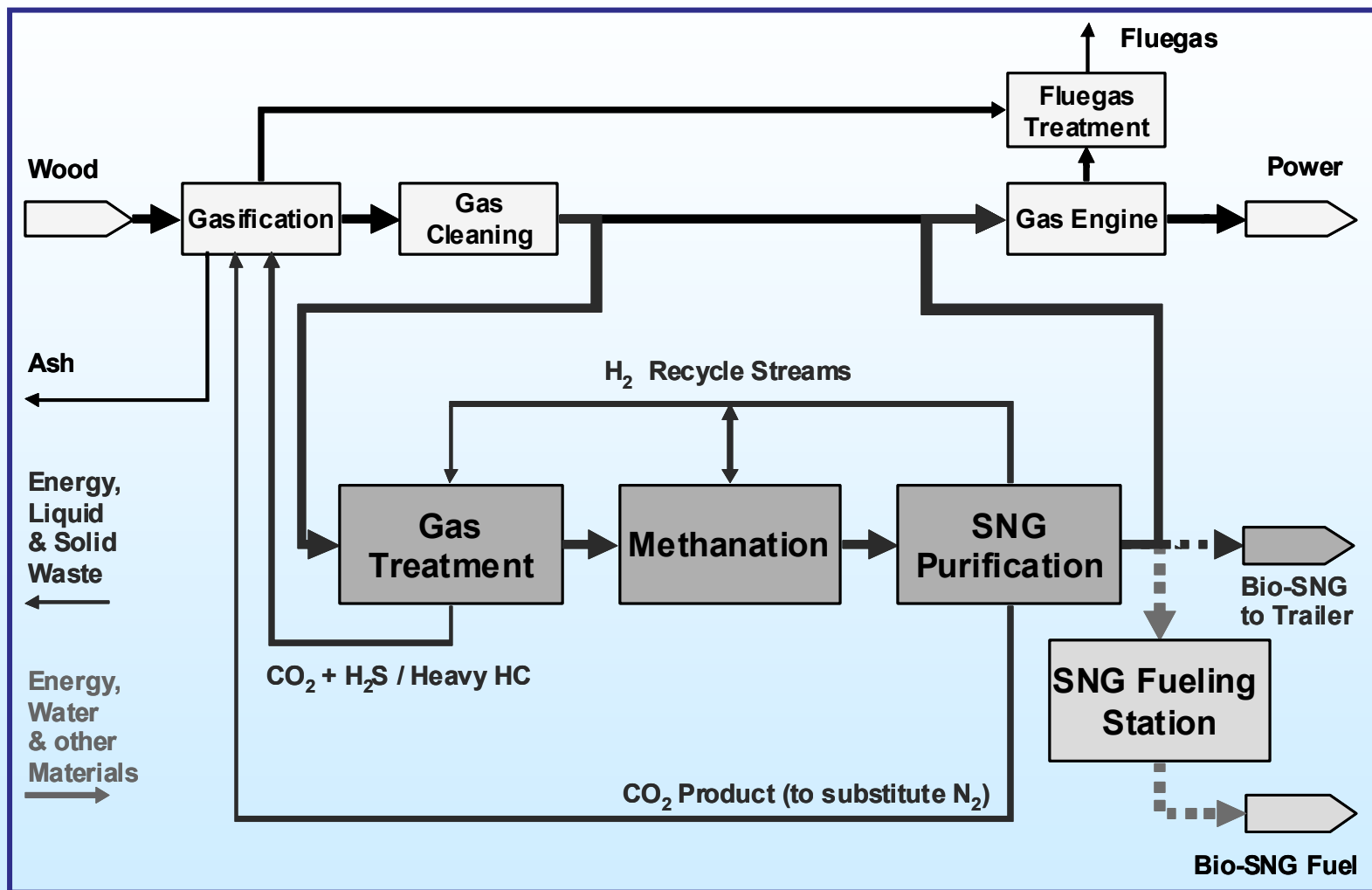
- 1 – питатель
- 2 – сушилка
- 3 – экономайзеры
- 4 – циклон (сепаратор твердых частиц)
- 5 – бункер с дневным запасом сырья
- 6 – газификатор с псевдоожиженным слоем;
- 7 – топка с псевдоожиженным слоем;
- 8 – сборник золы
- 9 – скруббер

Полученный из биомассы газ имеет следующий состав (% об.): окись углерода – 30, водород – 28, азот – 18,7, двуокись углерода – 12,5, метан - 11,8 и углеводороды C_2 и выше – 4,4%.

Низшая теплота сгорания газа составляет 11 МДж/м³.

Суммарная продолжительность работы установки в 2001 г. превысила 20 000 ч, что позволило отработать оптимальные режимы газификации и получить данные по экономике процесса. Мощность газификатора составляет 200 т древесной щепы в день, продуцируемый газ сжигается в котле, что позволяет генерировать 8 МВт электроэнергии.

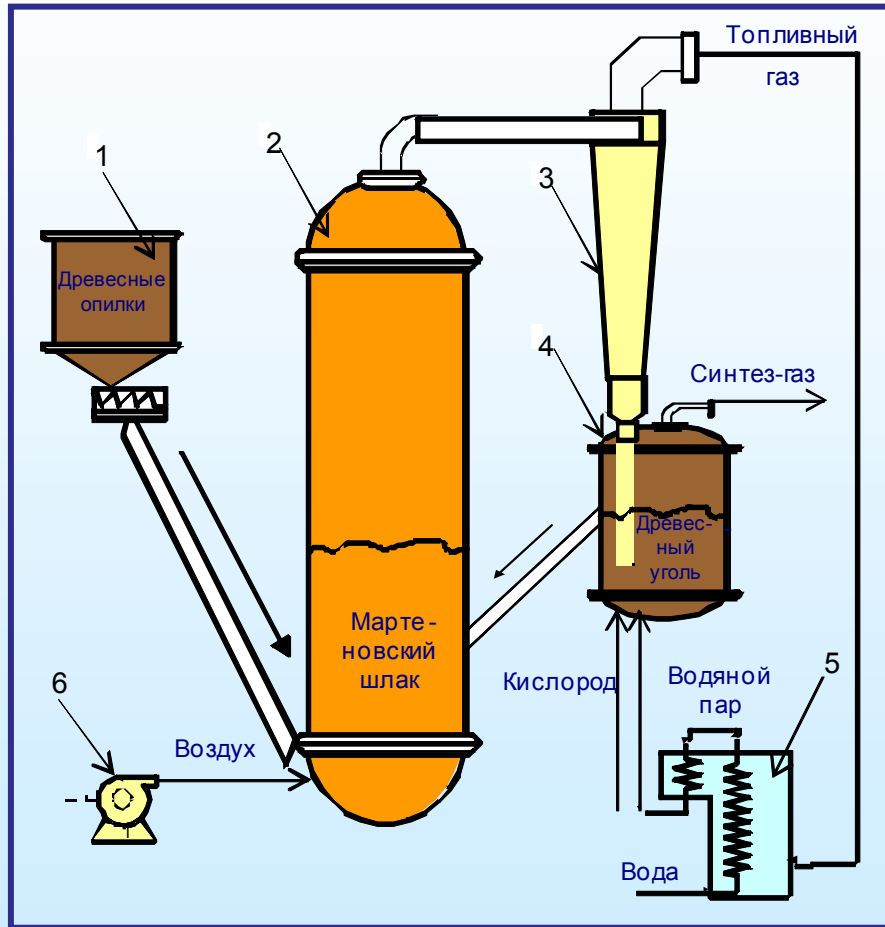
Схема получения и использования биометана по технологии "Bio-SNG"



Пилотная установка получения метана газификацией биомассы (Güssing, Austria)



Схема установки газификации древесных опилок с одновременным получением синтез-газа и топливного газа



1 – емкость для древесных опилок, **2** – реактор пиролиза, **3** – горячий циклон, **4** – реактор газификации, **5** – генератор пара, **6** – компрессор



Преимущества разработанного в ИХХТ СО РАН на пилотном уровне процесса получения синтез-газа из древесины: обеспечение рециркулирующими частицами древесного угля до 70-90 % энергии, требуемой для осуществления процесса; сокращение в 5-7 раз потребления кислорода; снижение содержания нежелательных примесей (смол, масел) в синтез-газе.

В большинстве процессов получения метана путем газификации твердого органического сырья используется двухстадийная схема: на первой стадии получают синтез-газ (смесь водорода и монооксида углерода), на второй стадии синтез-газ подвергают метанированию. Для получения метана одностадийной газификацией твердого топлива водяным паром используются щелочной или никелевый катализаторы. Поскольку реакция метанирования экзотермична, она может обеспечить теплом процесс газификации в целом и избавиться от необходимости применения кислорода и сжигания части сырья, как это практикуется в большинстве современных технологий газификации.

Различия в двух- и одностадийном процессах получения метана через газификацию углеродсодержащего сырья иллюстрируют следующие уравнения.

Двухстадийный процесс:

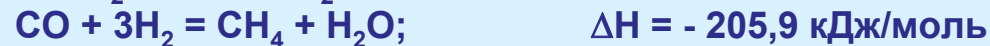
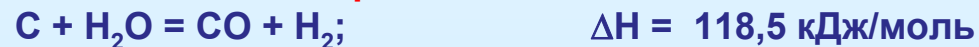
Первая стадия



Вторая стадия

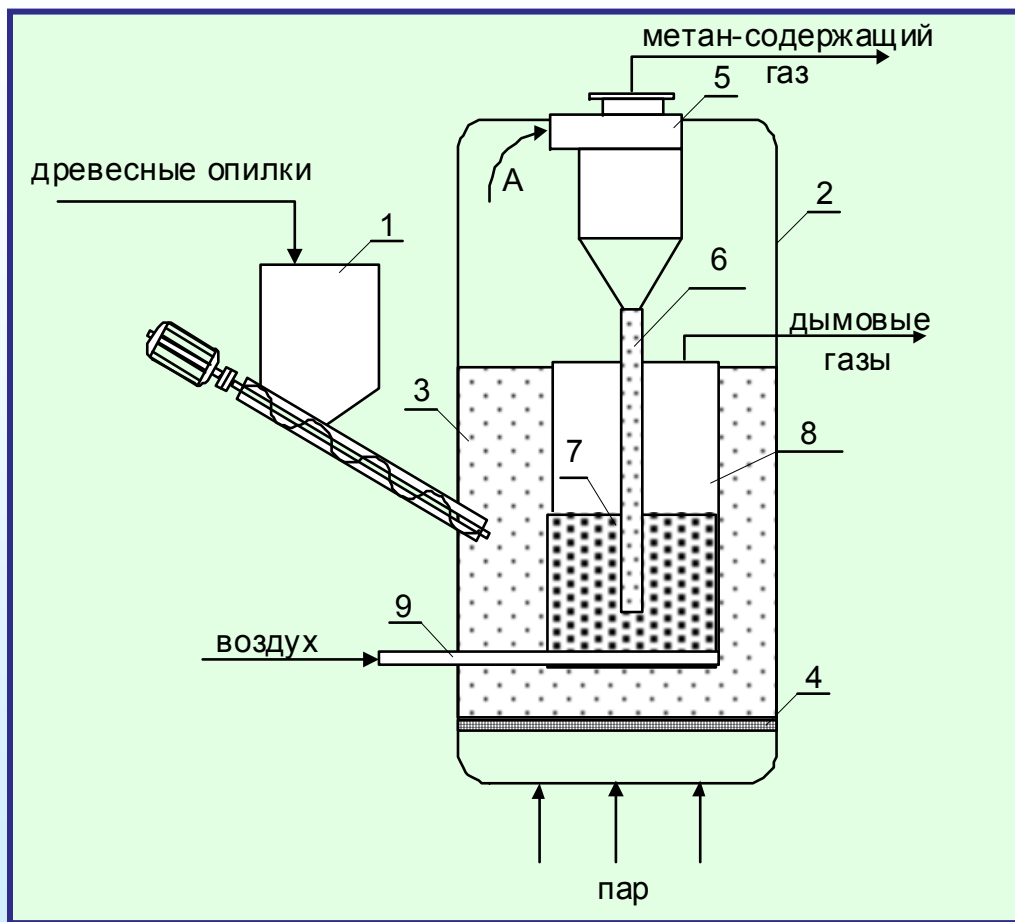


Одностадийный процесс:



Преимущества одностадийного процесса: более простая технологическая схема и меньшее количество аппаратов, нет потребности в кислороде. Однако для реакции метанирования благоприятный температурный диапазон составляет 200-400°C, в то время как реакции газификации с достаточной для промышленных целей скоростью протекают при температурах более 800°C. Попытки использования катализаторов в этом процессе сталкиваются с проблемой их быстрой дезактивации, преимущественно из-за интенсивного закоксовывания продуктами разложения смолистых веществ, выделяющихся при терморазложении биомассы.

Для разработки одностадийного процесса газификации биомассы, обеспечивающего получение газа с повышенным содержанием метана, были решены задачи по дизайну специального аппаратного оформления процесса и подбору дешевых и доступных катализаторов.



Принципиальная схема установки газификации биомассы в псевдоожиженном слое катализатора метанирования

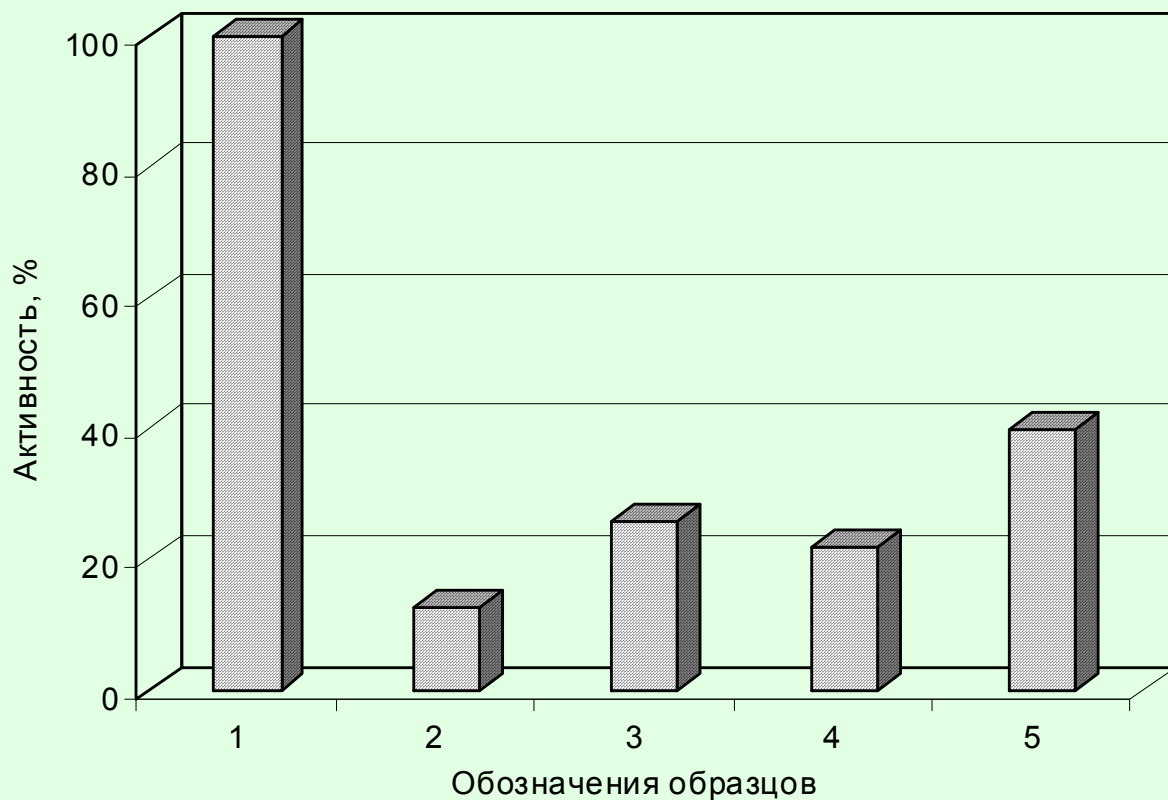
- 1- бункер-питатель
- 2 – реактор
- 3 – псевдоожиженный слой катализатора
- 4 – газораспределительная решетка
- 5 – встроенный циклон
- 6 – труба для стока древесного угля
- 7 – псевдоожиженный слой древесного угля
- 8 – камера сгорания
- 9 – инжектор для подачи воздуха

Тепло, необходимое для поддержания процесса газификации, поступает в реактор за счет трех основных источников: перегретого водяного пара; реакции метанирования, протекающей в псевдоожиженном слое катализатора, сжигания части углеродного продукта.

Щипко М.Л., Рудковский А.В., Кузнецов Б.Н. Способ и установка для газификации твердого топлива. Патент РФ № 2332939, 2008 г.

Подбор каталитически активных материалов для псевдоожиженного слоя проводился среди шлаков металлургических производств, которые отличаются высокой механической и термической стойкостью. В качестве образца сравнения использовали катализатор метанирования «АНКМ-1Э» ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». (Катализатор соответствует ТУ 2178-036-47317879-97, после прокаливания при 800 °С содержит 34-38 % NiO и не менее 48 % Al₂O₃).

Мартеновский шлак, прошедший специальную активацию (образец 5) проявляет довольно высокую активность в метанировании, достигающую 40 % от соответствующего показателя промышленного катализатора.



**Каталитическая
активность
металлургических шлаков
в реакции метанирования
смеси CO+H₂+H₂O**

- 1** – катализатор «АНКМ-1Э»
- 2** - шлак конверторный
- 3** - шлак
электросталеплавильный
- 4** - шлак мартеновский
- 5** - шлак мартеновский
активированный

Влияние технологических параметров процесса одностадийной газификации древесных опилок на выход и состав получаемых газов

Показатели	Опилки березы в псевдоожиженном слое кварцевого песка	Опилки березы в псевдоожиженном слое мартеновского шлака	Опилки осины в псевдоожиженном слое мартеновского шлака
Расход пара на 1 кг сырья, кг/кг	1,7	1,2	1,2
Температура в верхней части слоя шлака, °С	650	655	660
Выход сухого топливного газа, м ³ /кг	0,68	0,58	0,60
Состав сухого топливного газа, % об.			
H ₂	22,3	17,9	16,4
CO	5,8	1,2	1,9
CH ₄	27,8	42,8	41,3
CO ₂	39,6	34,5	33,8
N ₂	2,4	1,2	4,7
Теплота сгорания сухого газа, кДж/нм ³	14150	18600	17800

Основные выводы

Использование псевдооживленного слоя мартеновского шлака, каталитически активного в реакции гидрирования монооксида углерода приводит к существенному увеличению концентрации метана в продуцируемом из древесных опилок газе.

По сравнению с газификацией в псевдооживленном слое инертного материала – кварцевого песка, наблюдаемое увеличение содержания метана составило 48-54 % отн.

Некоторое снижение выхода продуцируемого метансодержащего газа по объему (на 12-15 % отн.) сопровождается существенным возрастанием теплоты сгорания газа (на 30 % отн.).

Наблюдается также снижение расхода пара в расчете на кг древесного сырья за счет выделения дополнительного тепла при протекании реакций метанирования.

Разработанный процесс газификации позволяет получать из древесных отходов метансодержащий газ с калорийностью на 30% выше, чем при обычной паровой газификации, а доля потенциального тепла исходного сырья, перешедшая в потенциальное тепло продуцируемого газа увеличивается на 10 %.