

**Братцев А.Н., Кузнецов В.А., Лернер А.С., Попов В.Е.,
Субботин Д.И., Уфимцев А.А., Штенгель С.В.**

Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, РФ

Определение содержания смол в синтез-газе, полученном при воздушно-плазменной газификации древесных отходов

Рассмотрено влияние низкотемпературной воздушной плазмы на образование смол при газификации биомассы. Приведены основные характеристики смол, полученных при различных способах организации газификации и температурах процесса. Рассмотрены характеристики основных методов их удаления из синтез-газа. Обосновано применение низкотемпературной плазмы с использованием обращенной схемы газификации для получения синтез-газа с низким содержанием смол. Приведена схема анализа смол в синтез-газе и результаты измерений состава полученного синтез-газа.

Ключевые слова: плазма, газификация, смолы, экстракция, синтез-газ.

Розглянуто вплив низкотемпературної повітряної плазми на утворення смол при газифікації біомаси. Наведено основні характеристики смол, отриманих при різних способах організації газифікації та температурах процесу. Розглянуто характеристики основних методів їх видалення з синтез-газу. Обґрунтовано застосування низкотемпературної плазми з використанням оберненої схеми газифікації для отримання синтез-газу з низьким вмістом смол. Наведено схему аналізу смол у синтез-газі та результати вимірів складу отриманого синтез-газу.

Ключові слова: плазма, газифікація, смоли, екстракція, синтез-газ.

В последние десятилетия обострилась проблема утилизации различных органических отходов, а увеличение стоимости энергоносителей позволяет рассматривать их как сырье для технологий переработки в полезные энергетические продукты.

В газификации биомассы, кроме полезных, образуются и побочные продукты: зола, оксиды азота, диоксид серы и смолы. Последние могут конденсироваться на отдельных холодных деталях, фильтрах, во влажных скрубберах, двигателях, турбинах и катализаторах, нарушая технологический режим их работы. Кроме того, они являются ядами для большинства катализаторов получения метанола и синтетических моторных топлив и обладают канцерогенными свойствами.

Первоначально органические компоненты превращаются в фенольные соединения, которые с увеличением температуры образуют углеводороды с одним или несколькими бензольными кольцами. При этом уменьшается общее количество смолы и увеличивается содержание в ней тяжелых компонентов.

В табл.1 показаны классы химических компонентов смолы, образующейся в различных процессах, определенные методом GC/MS анализа [1]. Из нее следует, что при высоких температурах в качестве смолы образуются преимущественно высококипящие углеводороды с конденсированными кольцами, значительно понижающие точку росы. Их удаление возможно при менее жестких условиях, нежели для легких компонентов смол, образующихся при сравнительно невысоких температурах.

Для разных типов газогенераторов содержание смол варьируется от 0,5 до 100 г/м³ [2] в зависимости от схемы газификации. Данные о количестве смол в синтез-газе для различных схем газификации биомассы представлены в табл.2 [3]. Видно, что реакторы, работающие по обращенной схеме, позволяют получать синтез-газ с меньшим содержанием смол, что становится особенно важным, если в качестве топлива используются такие материалы, как пластики, RDF и др.

Однако в большинстве случаев требуется продукт — газ с более низким содержанием смол. Предпочтительное содержание смол в го-

Таблица 1. Основные компоненты смол высокотемпературных методов переработки биомассы

Пиролиз (450–500 °С)	Высокотемпературный пиролиз (600–650 °С)	Паровая газификация (700–800 °С)	Высокотемпературная газификация паром (900–1000 °С)
Органические кислоты	Бензол и его производные	Нафталины	Нафталин и метилнафталин
Альдегиды	Фенолы	Аценафтен	Аценафтен
Кетоны	Катехин и пирокатехин	Флуорены	Фенантрен
Фураны	Нафталины	Фенантрены	Флуорантен
Спирты	Бифенилы	Бензальдегиды	Пирен
Смесь оксигенатов	Фенантрены	Фенолы	Ацефенантрен
Фенолы	Бензофураны	Нафтофураны	Бензантрацены
Гваякол	Бензальдегиды	Бензантрацен	Бензпирены
Сирингол	–	–	ПАУ 226 а.е.м.
Смесь фенолов	–	–	ПАУ 276 а.е.м.

Таблица 2. Содержание смол и частиц в синтез-газе в разных схемах газификации

Содержание, г/нм ³	Тип процесса			
	обращенный	прямой	кипящий слой	циркуляционная схема
Частицы	0,1–0,2	0,1–1,0	2–20	10–35
Смолы	0,1–1,2	20–100	1–15	1–15

риючих газах для двигателей должно быть ниже 10 мг/м³, а в химическом синтезе должно составлять единицы ppm [4]. Таким образом, удаление смол становится одной из самых актуальных задач в газификации биомассы, а ее анализ — важным элементом в контроле качества синтез-газа.

В мире осуществляется два основных направления технологий, связанных с уменьшением содержания смол в получаемом синтез-газе: первичные и вторичные.

Первичные методы основываются на выборе оптимальных условий эксплуатации (температура, давление, удельный расход окислителя), использовании катализаторов непосредственно в газификаторе и изменении конструктивных особенностей самого газификатора.

Вторичные методы обеспечивают удаление смол в дополнительных устройствах, располагаемых после газификатора. Сравнительные показатели вторичных методов удаления смол представлены в табл.3.

Таблица 3. Эффективность удаления смол вторичными методами

Метод удаления	Тип процесса	Сырье	Эффективность удаления, %	Остаточное содержание смол, мг/м ³
Абсорбция	Прямой	Рисовая шелуха	51–91	20–40
Адсорбция	–	–	50–90	–
Механическая очистка	Прямой или обращенный	–	0–50	–
Термическое разложение	Прямой	Древесная щепа	–	32
Каталитический крекинг	Прямой	–	99	–
Применение коронного разряда	–	–	50–68	–

Первичные методы являются предпочтительными, так как смола в газификаторе непосредственно превращается в водород и оксид углерода, повышая теплотворную способность синтез-газа. Кроме того, снижаются эксплуатационные и капитальные затраты на дополнительные системы очистки, снимается вопрос о дальнейшей утилизации уловленных смол.

Эффективным методом переработки органических веществ является плазменная газификация. Плазменные методы предполагают более высокие температуры процесса, что приводит к разложению смолистых компонентов, а также предотвращает протекание вторичных реакций их образования [5, 6]. При температурах выше 850 °С основными компонентами смолы являются бензол, нафталин и фенантрен [7], а при температурах выше 1200 °С происходит практически полное удаление смол за несколько секунд [1, 8].

Обычно пробоотбор смолы для анализа осуществляется за счет конденсации на холодных поверхностях или фильтрах, в холодных органических растворителях или адсорбцией на сорбентах, а ее анализ — с помощью газовой хроматографии или гравиметрическим способом [9].

Определение смол проводилось на установке плазменной газификации отходов экспериментального стенда Института электрофизики и электроэнергетики РАН [10]. Основным эле-

ментом экспериментальной установки плазменной газификации отходов служит плазмохимический реактор (рис.1), работающий по обращенной схеме. На загружаемое сверху реактора топливо воздействуют высокотемпературными плазменными струями воздуха и (или) пара. При этом увеличивается высокотемпературная окислительная зона, в которой разлагается основная часть смол и других опасных экзотоксиантов (диоксинов). Образующиеся газы проходят через восстановительную зону, содержащую нагретый карбонизованный остаток, где окончательно очищаются от органических веществ. Благодаря этому снизу реактора отводятся зола, не содержащая органических компонентов и включений несгоревшего топлива, и высококалорийный синтез-газ с низким содержанием смол.

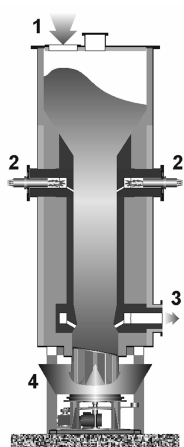


Рис.1. Реактор-газификатор: 1 — крышка реактора; 2 — воздушный плазматрон переменного тока; 3 — газоход; 4 — устройство для вывода шлака.

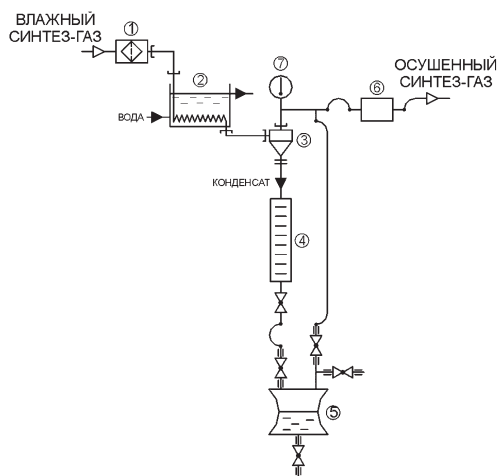


Рис.2. Система пробоотбора и пробоподготовки: 1 — горячий фильтр; 2 — холодильник-конденсатор; 3 — циклон; 4 — бюретка; 5 — приемная емкость; 6 — аспиратор четырехпоточный с измерителем расхода.

В качестве экспериментального сырья использовалась древесная щепа, обладающая высоким выходом летучих, что позволяет перенести полученные результаты на другие виды топлива. Загрузка топлива ведется периодически плотной насыпкой на слой древесного угля, который, срабатываясь, освобождает место для древесины. Влажность использованной древесины по весовому и объемному методам составляет 12 %. Для получения воздушной плазмы используются плазмотроны переменного тока общей мощностью 75 кВт [11].

Для определения состава синтез-газа (смола, вода и неконденсирующиеся компоненты синтез-газа), получаемого на установке плазменной газификации, была собрана единая система анализа, включающая систему пробоотбора и пробоподготовки (рис.2) и последовательно соединенные ИК-Фурье-спектрометр и квадрупольный масс-спектрометр.

Горячий газ из газохода, очищенный от пыли горячим фильтром, подается в холодильник-конденсатор и циклон. При этом газ осушается ниже точки росы и анализируется масс-спектрометром и ИК-Фурье-спектрометром. Для расчета количества смол в синтез-газе измеряются расход, давление и температура осушенного синтез-газа. Условия отбора пробы приведены ниже:

Температура газа в зоне отбора, °С	—	1100–1200
Температура в зоне горячего фильтра, °С	—	100–120
Расход осушенного газа, л/мин	—	10–15
Объем единичной пробы конденсата, мл	—	25
Давление в зоне конденсации, атм	—	0,99
Температура осушенного газа, °С	—	12–14

После измерения объема конденсата он сливается и анализируется гравиметрическим методом. Органические компоненты конденсата выделяются экстракцией четыреххлористым углеродом, полученный экстракт фильтруется и подвергается выпариванию на водяной бане. Количество смол определяется по привесу колбы, в которой проводилось выпаривание. Результаты определения состава синтез-газа в процессе воздушно-плазменной газификации представлены ниже:

H ₂ , % (об.)	—	29,24
N ₂ , % (об.)	—	29,42
CH ₄ , % (об.)	—	2,28
CO, % (об.)	—	28,55
CO ₂ , % (об.)	—	10,22
Ar, % (об.)	—	0,3
Гравиметрические смолы, мг/нм ³	—	8,64–9,57
Теплота сгорания, МДж/нм ³	—	5,146

Выводы

Из-за ограниченности времени эксперимента процесс газификации не был полностью стационарным. При достижении стационарного режима возможно дальнейшее снижение концентрации смол в синтез-газе.

Использование низкотемпературной плазмы позволяет получать синтез-газ с низким содержанием смол даже при газификации древесных отходов, дающих большой выход летучих.

Получаемый воздушно-плазменной газификацией синтез-газ после очистки от кислых газов можно использовать в энергетических целях без дополнительной очистки от смол.

Список литературы

1. Milne T.A., Evans R.J. Biomass Gasifier «Tars» : Their Nature, Formation, and Conversion. — Colorado : National Renewable Energy Laboratory, 1998. — 204 p.
2. Jun Han, Heejoon Kim. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2008. — Vol. 12. — P. 397–416.
3. Rezaiyan J., Cheremisinoff N. P. Gasification Technologies — A Primer for Engineers and Scientists. — Boca Raton, Fl. : Taylor & Francis Group, CRC Press, 2005. — 339 p.
4. Bui T., Loof R., Bhattacharya S.C. Multi-stage reactor for thermal gasification of wood // Energy. — 1994. — Vol. 19 (4). — P. 397–404.
5. Братцев А.Н., Кузнецов В.А., Попов В.Е., Уфимцев А.А. Плазменная газификация биомассы на примере отходов древесины // Теплофизика высоких температур. — 2011. — Т. 49, № 2. — С. 251–255.
6. Lopamudra Devi, Krzysztof J. Ptasinski, Frans J.J.G. Janssen. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes // Biomass and Bioenergy. — 2003. — Vol. 24. — P. 125–140.
7. Yu Q., Brage C., Chen G., Sjoestrom K. Temperature impact on the formation of tar from biomass pyrolysis in a free-fall reactor // J. Analyt. Appl. Pyrol. — 1997. — Vol. 40–41. — P. 481–489.
8. Rabou L.P.L.M. Biomass tar recycling and destruction in a CFB gasifier // Fuel. — 2005. — Vol. 84. — P. 577–581.
9. Chunshan Li, Kenzi Suzuki. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification : An overview // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2009. — Vol. 13. — P. 594–604.
10. Rutberg P.G. et al. On efficiency of plasma gasification of wood residues // Biomass and Bioenergy. — 2011. — Vol. 35. — P. 495–504.
11. Рутберг Ф.Г., Сафронов А.А., Наконечный Г.В. и др. Плазмотроны переменного тока со стержневыми электродами мощностью от 5 до 50 кВт для плазмохимических приложений // Изв. вузов. Физика. — 2007. — № 9. Прилож. — С. 77–79.

Поступила в редакцию 20.07.12

***Bratsev A.N., Kuznetsov V.A., Lerner A.S.,
Popov V.E., Subbotin D.I., Ufimtsev A.A., Shtengel S.V.***

Institute for Electrophysics and Electric Power RAS, St.-Petersburg, Russia

The Determination of Tars Content in Syngas Obtained by Wood Waste Air-Plasma Gasification

The influence of low-temperature air plasma on tars formation during biomass gasification is considered. The main characteristics of tars obtained by different methods of gasification process organization and process temperatures are presented. The characteristics of the main methods of their removal from syngas are considered. Low-temperature plasma application with the use of inverted gasification circuit for low tar content syngas obtaining is substantiated. The scheme of tar analysis in syngas and the results of produced syngas composition measurements are presented.

Key words: plasma, gasification, tars, extraction, syngas.

Received July 20, 2012