УДК 662.71:662.631:662.38

КОНВЕРСИЯ ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОКАНАЛЬНОГО РЕАКТОРА

Дудник А.Н.[1], Стрижак П.Е.[2], Трипольский А.И.[2], Соколовская И.С.[1], Калишин Е.Ю.[2]

[1]*Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, Киев, Украина*
[2]*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина*

Исследования проведены в рамках выполения целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Водород в альтернативной энергетике и новейших технологиях».

АННОТАЦИЯ

Цикл исследований конверсии бытовых отходов (с высоким содержанием целлюлозы - бумага, хлопчатобумажная ткань, медицинская вата), сельскохозяйственных отходов (со средним содержанием целлюлозы – лузга подсолнечника) и промышленных отходов (лигнин) проведен на экспериментальной установке с микроканальным реактором для карбонизации органических веществ.

В результате анализа экспериментальных исследований карбонизации органических отходов определено влияние выхода летучих на темп нагрева органических отходов и пропитки на выход углей.

Полученные из твердых органических отходов угли использованы для получения синтез-газа с высоким содержанием водорода в процессе паровой газификации с добавлением извести.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с недостаточной добычей собственного природного газа и нефти, значительным ростом цен на эти виды энергоресурсов, в Украине назрела необходимость использования новых источников углеводородного топлива с использованием современных энергосберегающих и экологически чистых технологий. В Украине ежегодно накапливается значительное количество биомассы и отходов. Прогнозные запасы твердых отходов биомассы оцениваются в 17,4 млн. тонн условного топлива в год.

В Украине промышленные и бытовые отходы практически повторно не используются. Они в лучшем случае сжигаются, а в худшем - накапливаются на полигонах бытовых отходов. Это как в первом, так и во втором случае приводит к загрязнению окружающей среды (воздуха, земли и воды) и дальнейшему увеличению парникового эффекта. Хранение бытовых отходов требует дополнительных средств, а имеющиеся в настоящее время технологии сжигания, как правило, требуют дополнительного использования природного газа. Ежегодно в мире накапливается около 400 млн. т бытовых отходов, из которых перерабатывается только 20 %. Состав отходов зависит от уровня и развития промышленного производства. В среднем отходы состоят из: макулатуры и отходов древесины - 20 ... 40%, пищевых отходов - 20 ... 40%, пластмассы - 1 ... 5%, текстиля - 4 ... 6%, черных и цветных металлов - 2 ... 5% . Проблема утилизации отходов имеет большое значение для развития практически всех стран мира.

Всего в Украине накоплено 1 млрд. т бытовых отходов и ежегодно добавляется около 10 млн. т твердых бытовых отходов, из них в среднем: пищевые - 25%; бумага, древесина и текстиль - 27%; пластмасса, резина и кожа - 8%; стекло - 12%; метал - 10% отсев - 12% и 6% др. Площадь свалок отходов составляет около 7,5% территории Украины. Энергии, полученной от конверсии накопленной в свалках Украины органической массы, достаточно для полного покрытия потребностей страны в электроэнергии на 5-6 лет.

С учетом количества органической массы в бытовых отходах и теплоты сгорания этих отходов суммарная тепловая мощность установок, которые смогут работать только на ежегодно накапливаемых органических бытовых отходах, составит 4,8 ГВт. Внедрение новых технологий конверсии бытовых отходов позволит сэкономить дорогостоящие энергоносители благодаря применению новых источников энергии.

УСТАНОВКИ ДЛЯ КАРБОНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ И ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДОРОДА

Для исследований процессов конверсии твердых органических отходов использованы экспериментальная установка с микроканальным реактором (рис.1) и установка для получения синтез-газа с высоким содержанием водорода (рис.2).

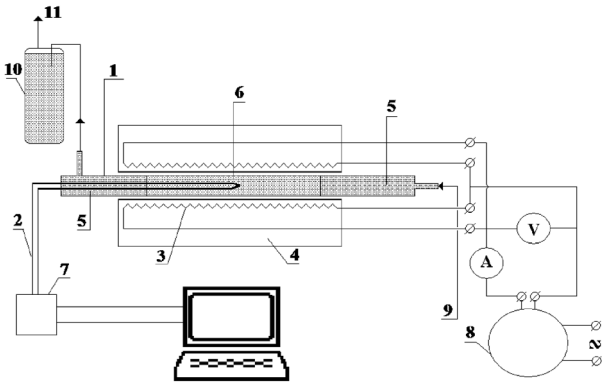

Рис.1 Схема экспериментальной установки для конверсии органических отходов в микроканальном реакторе: 1 – металлический реактор, 2 – термопара, 3 – электронагреватель, 4 – термоизоляция, 5 – песок, 6 – проба, 7 – интерфейс, 8 – регулятор, 9 – азот, 10 – охладитель, 11 – газ в хроматограф.

Экспериментальная установка для карбонизации отходов (рис.1) состоит из металлического микроканального реактора (с внутренним диаметром 6 мм и длиной реакционной камеры 120 мм), керамической трубки (с внутренним диаметром 15 мм), электрических нагревателей, теплоизолятора, охладителя, регулятора напряжения, амперметра и вольтметра.

Температура и темп нагрева образцов органических отходов измерялся при помощи термопары, подключенной к компьютеру через интерфейс. На выходе из установки состав сухого полученного газа определялся с использованием хроматографа. В микроканальный реактор помещались образцы отходов весом 3,6-3,8 г.

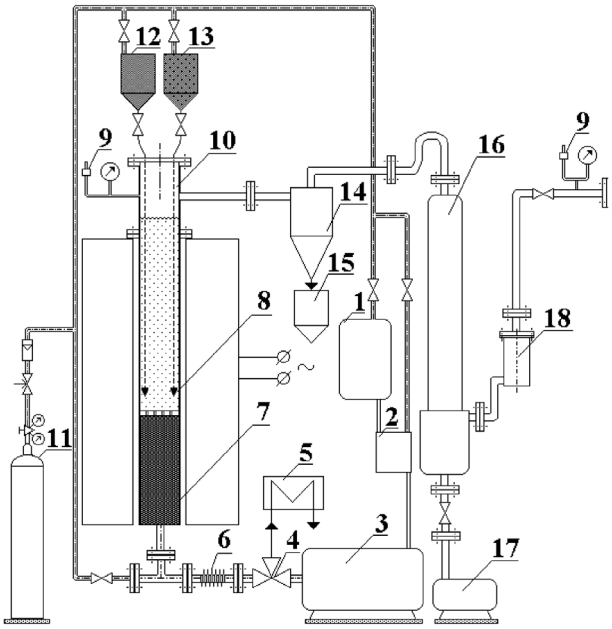

Рис.2 Схема экспериментальной установки для получения синтез-газа с высоким содержанием водорода: 1 – бак с дистиллированной водой, 2 – дозатор воды, 3 – парогенератор, 4 – трехходовой клапан, 5 – конденсатор, 6 – компенсатор, 7 – слой керамики, 8 – зона реагирования, 9 – предохранительный клапан; 10 – реактор конверсии твердого топлива, 11 – баллон с азотом, 12 – бункер с твердым топливом, 13 – бункер с абсорбентом, 14 – сепаратор, 15 – бункер твердых остатков конверсии, 16 – охладитель синтез-газа, 17 – конденсат, 18 – каплеотделитель.

На первом этапе исследований реактором карбонизации являлась керамическая трубка,

внутрь которой помещалась проба органических отходов и термопара. Керамическая трубка закрывалась с двух сторон каолиновой ватой.

Карбонизация отходов проводилась при темпе нагрева образцов 12-15 °С/мин в течение 30-40 мин. до 470-500 °С (с определением влияния начала выхода влаги и летучих по изменению темпа нагрева образцов). Образцы выдерживались в течение 30-35 мин. при 470-500 °С и охлаждались до 100-120 °С. Полученные сухие образцы выгружались и взвешивались. Аналогичным образом исследования проводились с использованием металлического микроканального реактора для определения состава полученных сухих газов.

Исследовались процессы карбонизации отходов: бытовых (бумага, ткань, вата), сельскохозяйственных (лузга семечек подсолнечника) и промышленных (лигнин).

Состав отходов перед конверсией (масс. %):

бумага: углерод - 35,37, водород - 4,74, кислород - 39,27, зола – 12,48, влага – 8,14;

хлопчатобумажная ткань: углерод - 41,98, водород - 5,85, кислород - 46,6, зола – 0,49, влага – 5,08;

медицинская вата: углерод - 42,43, водород - 5,93, кислород - 47,09, влага – 4,55;

лузга семечек подсолнечника: углерод – 40,14, водород - 6,06, кислород - 36,37, зола – 7,48, влага – 9,95;

лигнин: углерод – 53,79, водород - 5,15, кислород - 25,22, зола – 1,72, влага – 14,12.

Полученные данные по карбонизации твердых органических отходов были использованы для их конверсии на установке [1], показанной на рис.2, с целью получения синтез-газа с высоким содержанием водорода.

В реакторе проходят следующие процессы реагирования:

- гашение извести:

$CaO+H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$; $\Delta H_{298}^o = -109$ кДж/моль.

- паровая газификация углерода:

$C+H_2O \rightarrow CO+H_2$; $\Delta H_{298}^o = 132$ кДж/моль.

- реакция водяного сдвига:

$CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$; $\Delta H_{298}^o = -41,5$ кДж/моль.

- реакция абсорбции углекислого газа:

$Ca(OH)_2+CO_2 \rightarrow CaCO_3+H_2O$;

$\Delta H_{298}^o = 69$ кДж/моль.

Суммарная брутто реакция:

$C+2H_2O+CaO \rightarrow CaCO_3 +2H_2$;

$\Delta H_{298}^o = -88$ кДж/моль,

где ΔH_{298}^o – тепловой эффект реакций.

РЕЗУЛЬТАТЫ КАРБОНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА УСТАНОВКЕ С МИКРОКАНАЛЬНЫМ РЕАКТОРОМ

На первом этапе использованы бытовые отходы с высоким содержанием целлюлозы: медицинская вата, хлопчатобумажная ткань (ХБТ) и бумага (после их пропитки как дистиллированной водой, так и 5% водным раствором H_3PO_4). Выход сухого угля из сухой ваты составил 18,59%, из сухих образцов ХБТ и бумаги - 22,82% и 39,59% соответственно, из предварительно пропитанных 5% водным раствором H_3PO_4 сухих образцов ХБТ и бумаги - 35,37% и 59,44% соответственно. Предварительная пропитка образцов 5% водным раствором H_3PO_4 позволила увеличить выход сухого угля из ХБТ в 1,6, а из бумаги - в 1,5 раза. Влияние выхода летучих на темп нагрева: ваты начиналось при температуре ваты 211°С; ХБТ и бумаги без пропитки раствором H_3PO_4 - 171 °С и 222 °С соответственно; ХБТ и бумаги после пропитки раствором H_3PO_4 - 148 °С и 240 °С соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ КАРБОНИЗАЦИЯ ЛИГНИНА, ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА УСТАНОВКЕ С МИКРОКАНАЛЬНЫМ РЕАКТОРОМ

Выход сухого угля из сухих образцов лигнина после предварительной пропитки дистиллированной водой и 5% водным раствором H_3PO_4 составил 54,48 и 83,51% соответственно. Влияние выхода летучих на темп нагрева лигнина без пропитки и после пропитки раствором H_3PO_4 начиналось с 193 °С и 168 °С соответственно.

Выход сухого угля из сухих образцов лузги подсолнечника (ЛП) после предварительной пропитки дистиллированной водой, 0,2% водным раствором CaO, 5% водными растворами NaOH и H_3PO_4 составлял 28,11, 29,69, 37,62 и 51,10% соответственно. Влияние выхода летучих на темп нагрева ЛП наблюдалось при одина-

ковой температуре ЛП, пропитанной как чистой водой, так и водным раствором CaO - 232 °C; 5% H_3PO_4 - 270 °C; 5% NaOH - 331 °C [2].

В результате карбонизации лузги подсолнечника был получен газ с теплотой сгорания от 4,1 до 10,6 МДж/нм^3. На первом этапе карбонизации (до 350 °C) в полученном газе наблюдалось значительное содержание CO_2 (до 73 об. %) и CH_4 (до 18 об. %) с последующим увеличением содержания CO и водорода. В качестве объектов исследований карбонизации отходов полимерных материалов выбраны отходы полиэтилена (ПЭ) и полиэтилентерефталата (ПЭТ). Низшая теплота сгорания ПЭ – 47,14 МДж/кг, ПЭТФ - 21,7 МДж/кг. Температура плавления отходов ПЭ составила 130 °C, ПЭТ – 250 °C. Начальная температура разложения ПЭ – 400 °C, ПЭТ- 350 °C.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПАРОВОЙ ГАЗИФИКАЦИИ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗВЕСТИ НА УСТАНОВКЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДОРОДА

Данные по карбонизации были использованы для получения углей из отходов хлопчатобумажной ткани, лузги подсолнечника и лигнина (после предварительной пропитки 5% водным раствором H_3PO_4). В результате предварительной карбонизации были получены угли: из лузги подсолнечника с содержанием золы в пересчете на сухую массу A^d = 21,7%, летучих в пересчете на сухую массу V^d = 34,6%; из хлопчатобумажной ткани с содержанием A^d = 6,5%, V^d = 7,5%; из лигнина с содержанием A^d = 8,9%, V^d = 38,1%.

Перед паровой газификацией в реактор загружалось 20 г угля, полученного из лузги подсолнечника и 65 г извести; 20 г угля, полученного из хлопчатобумажной ткани и 91 г извести; 14,3 г угля, полученного из лигнина и 55 г извести.

В результате паровой газификации углей, полученных из отходов хлопчатобумажной ткани, лузги подсолнечника и лигнина, при температурах паровой газификации 650-720 °C, 700-780 °C, 800-900 °C генерировался сухой синтез-газ с содержанием водорода до 81,4, 74,3 и 69,7 об. % соответственно.

ВЫВОДЫ

Применение технологии микроканального реактора показало возможность определения основных характеристик карбонизации разных твердых органических отходов без предварительной и после предварительной обработки водными растворами H_3PO_4, NaOH и CaO.

Анализ экспериментальных исследований процессов карбонизации твердых органических отходов в микроканальном реакторе показал, что предварительная пропитка образцов водным раствором H_3PO_4 позволяет достичь максимального выхода угля. В процессе карбонизации органических отходов были получены угли с разной реакционной способностью, которая зависела от свойств исходных твердых органических отходов. Полученные из твердых органических отходов угли были использованы для получения синтез-газа с высоким содержанием водорода.

Для обеспечения паровой конверсии углей, полученных из отходов хлопчатобумажной ткани в присутствии извести необходимо поддерживать температуру процесса на уровне 650-720 °C, а в случае использования угля, полученного из лигнина, на уровне 800-900 °C. На выходе из экспериментальной установки для получения синтез-газа в присутствии извести содержание водорода в синтез-газе составило от 69,7 до 81,4 об. % и зависело от температуры паровой газификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dudnyk O.M. Conversion of Ukrainian Low Grade Solid Fuels with CO2 Capture / O.M. Dudnyk, I.S. Sokolovska // Coal-Energy, Environment and Sustainable Development / Proceeding of Twenty-Seventh Annual International Pittsburgh Coal Conference, 2010. - Paper 22-2. - 22 p.
2. Дудник А.Н. Изучение процесса карбонизации лузги подсолнечника /
3. А.Н. Дудник, П.Е. Стрижак, И.С. Соколовская, А.И. Трипольский, Е.Ю. Калишин, В.В. Донец // Современная наука: идеи, исследования, результаты, технологии. Сборник научных статей - 2011, № 3(8) - С.74-78.