

УДК 546.05+ 543.273.07+ 543.061+ 544.723.3

В.М. Воротынцев, А.В. Воротынцев, И.В. Воротынцев,
А.Н. Петухов, О.Н. Шарыгина

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕНЕРАТОРНОГО ГАЗА ПИРОЛИЗОМ ГОРЮЧИХ СМЕСЕЙ

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

Цель: Разработка методики анализа компонентов генераторного газа методом хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Методология: В работе применены оригинальные методики анализа продуктов пиролиза хромато-масс-спектрометрическим методом с применением вакуумной системы напуска пробы, а также ИК-спектроскопии с проточной системой напуска пробы.

Результаты и область их применения: Применение генераторного газа в локальных энергетических системах находит все более широкое применение для удаленных территорий и локализованных объектов. Традиционно применяемая технология в существующих энергетических установках недостаточно эффективна из-за низкой оптимизации процесса пиролиза по температуре, скорости подачи кислорода и ряда других параметров. Поэтому они характеризуются низким содержанием горючих газов в смесях, что существенно влияет на эффективность энергетических систем. Таким образом исследования по анализу продуктов пиролиза горючих смесей с целью оптимизации процесса их синтеза и последующего выделения генераторного газа методом мембранного газоразделения и анализа его состава является достаточно актуальной задачей.

Выводы: В результате пиролиза было установлено, что при термической обработке органического сырья в виде сосновых опилок, основными продуктами при температуре 600 оС являются в основном метан, оксид углерода II, оксид углерода IV, а также широкий спектр углеводородов C10 - C12 с высокой молекулярной массой.

Ключевые слова: пиролиз, хромато-масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, вакуумная система напуска пробы, мембранное газоразделение.

Применение генераторного газа в локальных энергетических системах находит все более широкое применение для удаленных территорий и локализованных объектов. По данным Минтопэнерго России, свыше 60% территории страны лишено централизованного электроснабжения [1]. В таких удаленных районах проживает свыше 10% населения. Энергоснабжение населенных пунктов в этих районах осуществляется в основном за счет привозного жидкого и твердого топлива, стоимость которого имеет устойчивую тенденцию к росту. Производство альтернативных энергоносителей из отходов биомассы можно рассматривать как одно из перспективных направлений для инвестиций, однако традиционно применяемая технология в существующих энергетических установках недостаточно эффективна из-за низкой оптимизации процесса пиролиза по температуре, скорости подачи кислорода и ряда других параметров. Поэтому они характеризуются низким содержанием горючих газов в смесях, что существенно влияет на эффективность энергетических систем.

В настоящее время технология термохимической конверсии углеродсодержащего сырья [2] занимает лидирующие позиции в сфере переработки отходов и получения энергоносителей по цене оборудования, выходу товарных энергоносителей, экологичности процесса. Традиционно схема основной технологической линии представляет собой реактор высокотемпературной конверсии сырья с воздушным обдувом и обращенным отбором газа. Генераторный газ имеет следующий состав: монооксид углерода – 18-20 %, диоксид углерода – 13 %, водород – 10-13 %, метан – 2-4 %, углеводороды – 0.8 %, кислород – 1 %, азот – 46 %. Видно, что содержание горючих компонентов генераторного газа составляет не более 23-25 %.

В существующих энергетических установках КПД конверсии углерода редко достигает до 95%, и часто не позволяет перерабатывать материалы с малым содержанием горючих составляющих, таких как например бытовой мусор. Кроме того, в технических данных представленных сегодня на рынке энергетических установок ничего не говорится о содержании

окислов азота, серы, галогенах, фенолах и т.д., являющихся вредными, канцерогенными веществами. Хотя известно, что образование окислов азота, серы, хлора или фтора также идет в процессе пиролиза и может превышать ПДК. Кроме того, в генераторном газе может присутствовать и серосодержащие компоненты восстановленных формах (H_2S , COS) или окисленных SO_2 . Стоит также обратить внимание и на образование, а также выделение в процессе пиролиза таких опасных веществ, как диоксины и тяжелые металлы.

Для очистки генераторного газа традиционно применяют сорбционные методы, которые характеризуются периодичностью работы и относительно низкой эффективностью.

В последнее время для процессов разделения и глубокой очистки веществ все шире применяются мембранные методы. Одним из относительно новых, но быстро развивающихся методов является мембранное газоразделение. По сравнению с традиционно используемыми методами разделения газовых смесей (дистилляция, кристаллизация и сорбция), мембранное газоразделение, как правило, требует значительно меньших капитальных и эксплуатационных затрат. Интенсивное развитие мембранных методов [3] обусловлено поиском новых мембран [4], обладающих улучшенными физико-химическими и транспортными свойствами [5-8].

1. Эксперимент

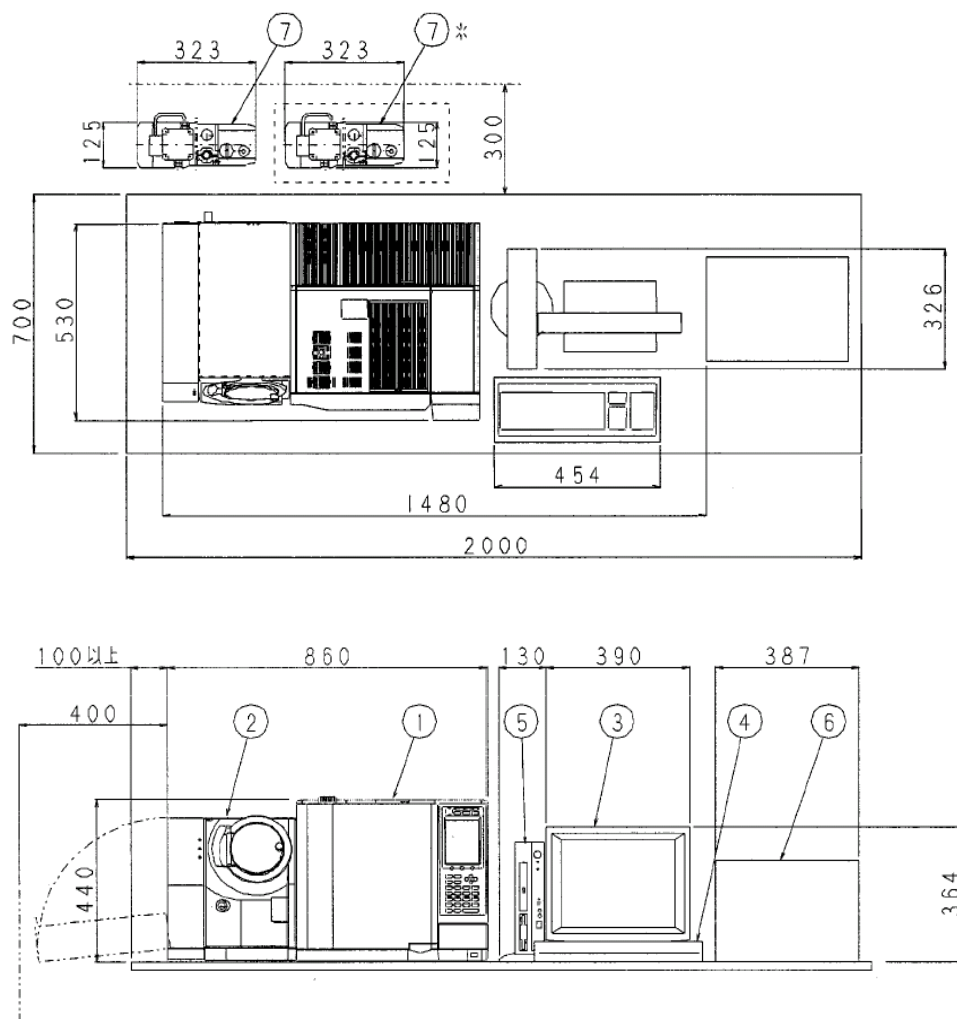
Методика пиролитического разложения горючих смесей и хромато-массспектрометрического анализа продуктов разложения

Для исследования образцов сырья используемых в качестве генераторного газа был использован хромато-масс спектрометр GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu, Япония) с двухстадийным пиролизером с функцией термодесорбции, изображенный на рис. 1.

Основным методом при реализации процесса был "Double-Shot Analysis", который заключается в уникальной комбинации термодесорбции и пиролиза: *Термодесорбция (от 40 до 320°C)* С помощью плунжера тигель с образцом помещается в микроречь, нагретую до 40 °C, далее происходит нагрев по заданной программе. Происходит газо-хроматографическое разделение летучих компонентов, таких как связывающие агенты C_{10} - C_{30} . Далее осуществляется масс-спектрометрическая идентификация. После термодесорбции тигель с образцом удаляется из микроречи, печь нагревается до 600 °C для проведения пиролиза. Тигель с образцом вталкивается в печь. Пирограмма оставшихся веществ демонстрирует широкий спектр продуктов разложения сырья генераторного газа в виде хроматограммы, на которой отображаются различные пики. Используя GC/MS библиотеку Национального института стандартов и технологий (NIST-08, США) и функцию поиска F-Search проводится идентификация веществ по полученным пикам.

В программе анализа продуктов разложения (EGA) проходит полный термический анализ с помощью GC-MS Shimadzu. В процессе выполнения температурной программы анализа продуктов разложения (EGA) термопласт демонстрирует профиль выделяемых газов. В программе можно выбрать интересующий участок профиля для детального анализа. Выделяемые продукты поступают в разделительную колонку и анализируются методом ГХ/МС. Встроенная функция поиска F-Search содержит библиотеку EGA/пирограмм и алгоритм поиска, что дает возможность идентификации неизвестных термопластов. Каждая вырезка характеризуется с использованием универсальных библиотек GC/MS и библиотек полимеров.

В работе использовался пиролизер марки Py-2010iD (Frontier Lab, Япония), двухстадийный пиролизер чашечного типа с двумя режимами - нагрев и охлаждение. Диапазон температур 40-800°C, шаг задания 1°C. Время охлаждения от 600 до 50°C составляет 30 мин. В процессе работы на первой стадии реализуется термодесорбция, а на второй пиролиз. Пиролизер имеет возможность программирования температуры в диапазоне скоростей 0 – 100°C/мин с шагом 1°C/мин.



a)



б)

Рис. 1. Средства измерений:

a – хема хромато-масс-спектрометрического комплекса:
 1 – термостат с капиллярной колонкой PLOT; 2 – масс-спектрометр с турбомолекулярным насосом; 3, 5 – ПК с монитором; 6 – блок бесперебойного питания; 7 – форвакуумный насос; б – двухстадийный пиролизер Py-2010iD (Frontier Lab, Япония) и управляющий модуль

В качестве разделительной колонки для продуктов в хроматографе использовались две капиллярные колонки CP7434 «Select Silanes» (Agilent, США) с неподвижной фазой трифторопропилметилполисилоксан для анализа агрессивных соединений имеющих кислую среду и HP-1MS (Agilent, США) для полярных и неполярных у/в с неподвижной фазой на основе 100% полидиметилсилоксан. Температурная программа хроматографических колонок заключалась в нагреве аналита при 50°C в течение 9 мин с последующим нагревом до 150°C со скоростью 25°C и удержанием в течение 3 мин с последующим нагревом в течение 25°C до 300°C и удержанием в течение 30 мин. Температура инжектора 280°C, температура интерфейса 280°C, температура ионного источника 300°C, скорость газа-носителя (гелий марки 6.0) 1,5 мл/мин, соотношение потоков колонка/сброс (Purge) - 1/100.

Методика анализа генераторного газа методом ИК-спектроскопии

Для контроля состава по CO₂ использовали проточную систему с последующим анализом состава методом Фурье ИК-спектроскопии. Схема системы напуска приведена на рис. 2.

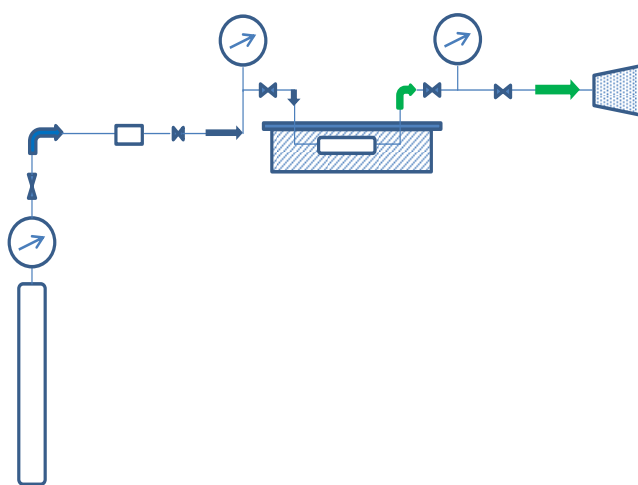


Рис. 2. Схема проточной системы для анализа состава генераторного газа методом Фурье ИК-спектроскопии

Генераторный газ из баллона-пробоотборника или из реактора поступает через фильтр и в проточную кювету, объемом 10 мл, причем боковые окна выполнены из оптически прозрачного КВг. Кювета помещена в кюветное отделение Фурье ИК-спектрометра IRrfinity-1 (Shimadzu, Япония). Сканирование газового потока в интервале 400-4000 см⁻¹, с соотношением сигнал/шум 30000:1 проводилось тридцатью сканами для каждого спектра с разрешением 1 см⁻¹.

Обсуждение результатов

В результате проведенных исследований были получены хроматограммы и масс-спектры продуктов пиролитического разложения различных видов сырья, таких как древесные опилки, торф и т.д. Были найдены оптимальные условия при которых получался широкий спектр органических веществ.

На первой стадии проходил нагрев анализируемой пробы, состоящей из навески древесных опилок сосновых пород дерева, до 150°C в течение 10 мин с последующим нагревом до 250°C в течение 5 мин и последующим удержанием температуры в течение 20 мин. Ввод пробы осуществляется с помощью микрокюветы из нержавеющей стали. В результате чего в течение 7 мин реализовывалась термодесорбция образца. Хроматограмма продуктов после термодесорбции приведена на рис. 3. Обобщенный масс-спектр метана, оксида углерода II и оксида углерода IV представлен на рис. 4.

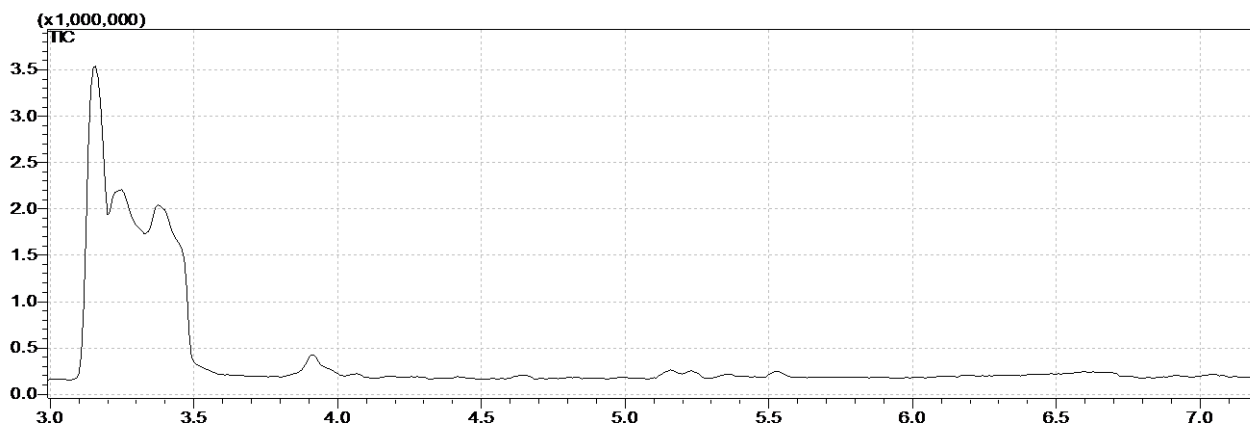


Рис. 3. Хроматограмма продуктов после термодесорбции

Основными продуктами являлись метан ($m/z = 16$), оксид углерода II ($m/z = 28$) и оксид углерода IV ($m/z = 44$), показанные на рис. 4.

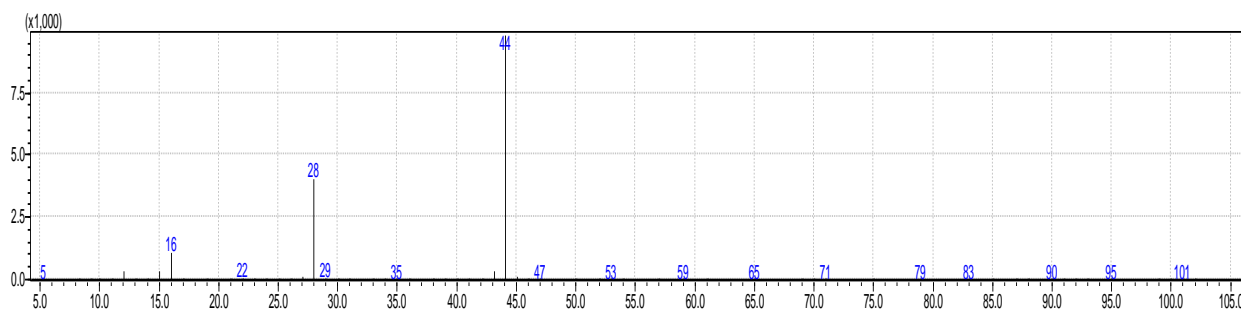


Рис. 4. Обобщенный масс-спектр метана, оксида углерода II и оксида углерода IV

Также в составе продуктов термодесорбции в меньших количествах содержались такие вещества как, этиленформиат, ацетальдегид, вода, изобутан, метилфуран, толуол и гептен.

Далее исследуемый образец подвергался пиролизу в течение 20 минут при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. В результате пиролиза получается широкий спектр углеводородов с молекулярной массой более 120 (рис. 5). При увеличении хроматограммы с 31.5 до 34.5 мин видно, что на хроматограмма присутствуют группы пиков похожие между собой, что характерно для пиролиза. Проведенная идентификация по библиотеке NIST – 08 подтвердила этот факт.

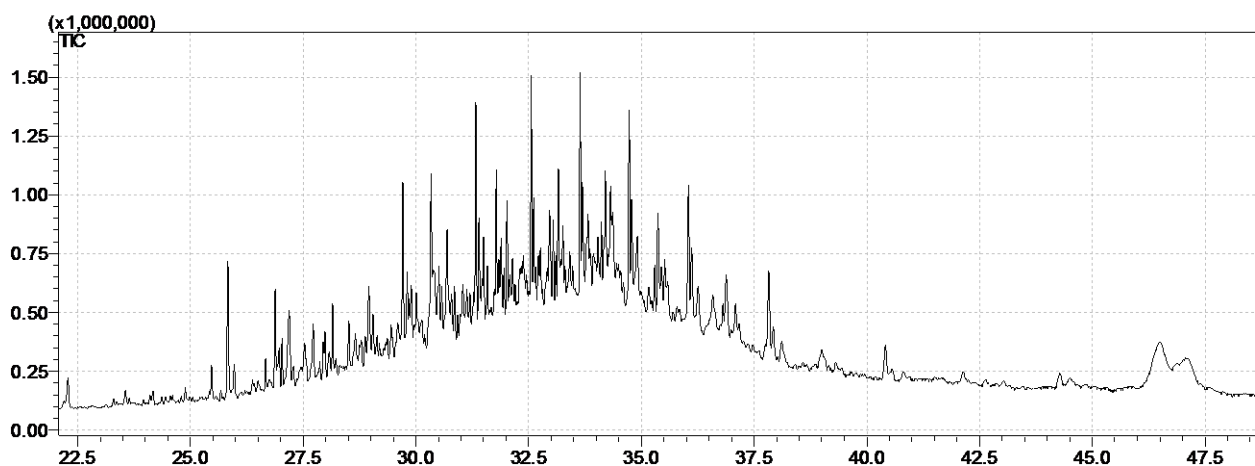


Рис. 5. Хроматограмма пиролиза образца сырья для генераторного газа

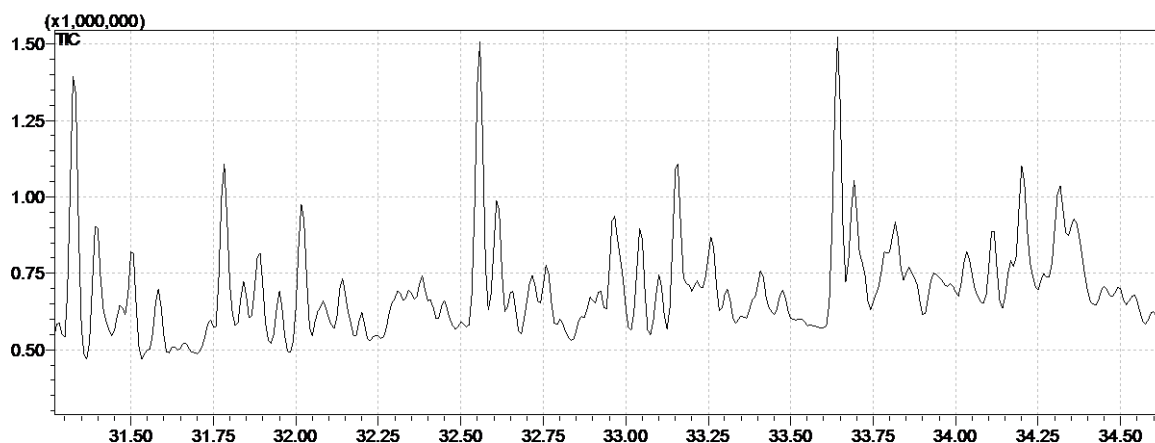


Рис. 6. Увеличенный участок хроматограммы изображенной на рис. 5

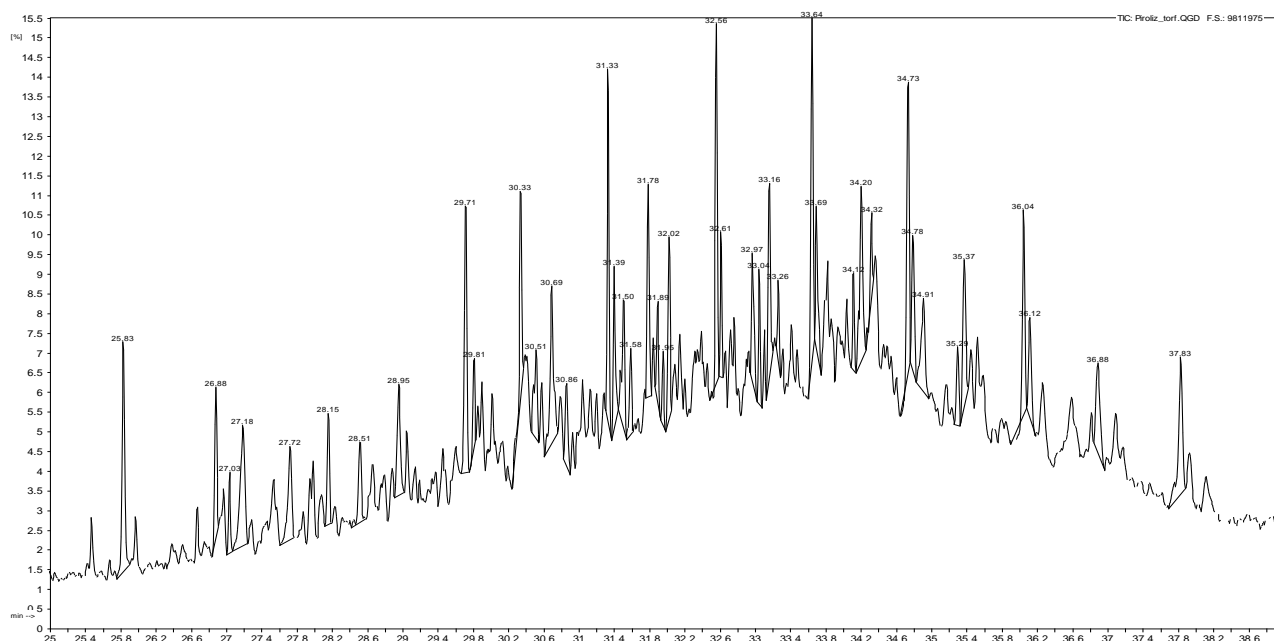


Рис. 7. Обработка хроматограммы с помощью программного комплекса F-Search

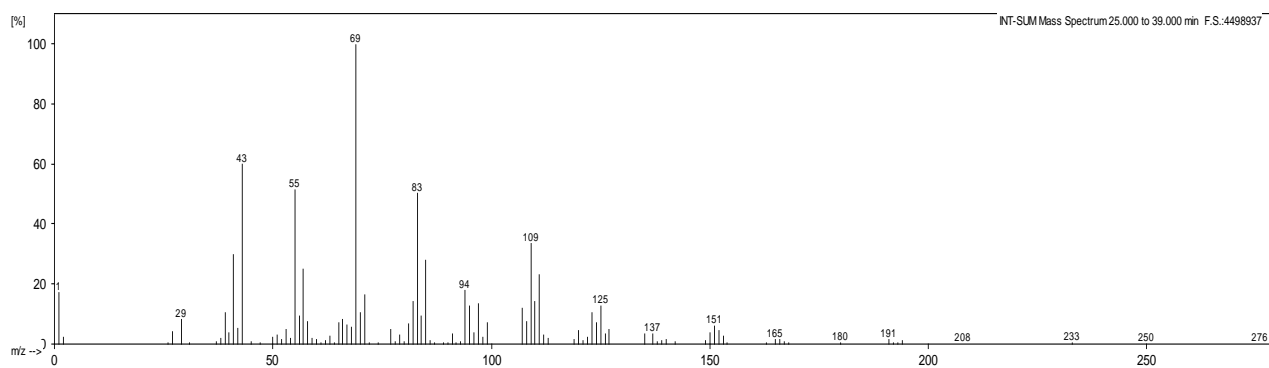


Рис. 8. Суммарный масс-спектр образца

Основными продуктами идентифицированными по библиотеке NIST-08 оказались: 2,4,6-триметил-11-додецен-1-ола, 1-нитрододецена, 7-метил-1-ундецена, изотридеcanoла-2, 1-фентил-2-пропилциклопентана, 7,11-диметил-10-додецен-1-ола, 4-изопропил-1,7-диметилциклододецена.

Поскольку область хроматограммы с 25 мин по 39 мин имеют характерные повторяющиеся фрагменты, то была проведена обработка хроматограммы (рис. 7) с помощью про-

граммы F-Search, в результате которой по соотношению интенсивностей масс различных соединений был получен обобщенный масс-спектр для последующей идентификации данного образца (рис. 8).

Выводы

Таким образом, в результате пиролиза было установлено, что при термической обработке органического сырья в виде сосновых опилок, основными продуктами при температуре 600°C являются в основном метан, оксид углерода II, оксид углерода IV, а также широкий спектр углеводородов C₁₀ - C₁₂ с высокой молекулярной массой.

Работа выполнена в рамках реализации проекта РФФИ (13-08-97113-р_поволжье_a)

Библиографический список

1. **Самылин, А.В.** Современные конструкции газогенераторных установок / А.В. Самылин, М.С. Яшин // ЛеспромИнформ. 2009. Т. 59. № 1. С. 78–88.
2. **Демидов, Д.В.** Никель-циркониевые катализаторы для получения синтез-газа методом пароуглекислотной конверсии метана / Д.В., Демидов, Ю.А. Сахаровский, М.Б. Розенкевич // Успехи химии и химической технологии сб. науч. тр. 2012. Т. XXVI. №7 (136). С. 63–68.
3. **Drozdov, P.N.** High purification of gas in radial membrane / P.N. Drozdov, Y.P. Kirillov, E.Y. Kolotilov // Deasalisation. 2002. V. 146. №1-3. P. 249–254.
4. **Гумеров, А.М.** Полимерны на основе простых полиэфиров, ароматических изоцианатов и октаметилциротетрасилоксана / А.М. Гумеров [и др.] // Пластические массы. 2010. № 4. С. 21–24.
5. **Воротынцев, В.М.** Определение примесей органических и хлорорганических соединений, оксида и диоксида углерода в высококачественном хлороводороде методом газовой хроматографии / В.М. Воротынцев [и др.] // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67.– № 3. С. 297–300.
6. **Воротынцев, В.М.** Глубокая очистка газов от легкопроникающих примесей в мембранном модуле с импульсным отбором / В.М. Воротынцев [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 4. С. 261–265.
7. **Воротынцев, В.М.** Газовые гидраты: наноразмерные фазы в двухфазных методах разделения и очистки веществ / В.М. Воротынцев, В.М. Мальшев // Успехи химии. 2011. Т. 80. №10. С. 1013–1033.
8. **Воротынцев, В.М.** Процесс разделения и концентрирования труднопроникающей примесей при мембранном газоразделении / П.Н. Дроздов, И.В. Воротынцев, О.А. Пименов // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Т. 2. № 4. С. 249–254.

*Дата поступления
в редакцию 23.01.2014*

V.M. Vorotyntsev, A.V. Vorotyntsev, A.N. Petukhov, I.V. Vorotyntsev, O.N. Sharigina

THE PRODUCER GAS PRODUCTION BY PYROLYSIS OF THE COMBUSTIBLE MIXTURE

Nizhny Novgorod state technical university n.a. R.E. Alexeev

Purpose: Development of analyzing methodology for the components of the producer gas by gas chromatography-mass spectrometry and infrared spectroscopy.

Design/methodology/approach: In this paper, the original method of analysis applied pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry using a vacuum sample inlet system, as well as infrared spectroscopy sample inlet flow system.

Findings: Application of production gas in local energy systems is becoming more widely used for remote areas and localized objects. Traditionally used technology in existing power plants is not effective because of the low optimization of pyrolysis temperature, oxygen flow and other parameters. Therefore, they are characterized by a low content of combustible gases in the mixture, which significantly affects the efficiency of power systems. Thus research on the analysis of the pyrolysis products of combustible mixtures in order to optimize the process of synthesis and subsequent isolation of generating gas by membrane gas separation and analysis of its composition is sufficiently urgent task.

Originality/value: As a result, the pyrolysis has been found that during the thermal treatment of organic raw materials in the form of pine chips, the major products at a temperature of 600 ° C is mainly methane, carbon monoxide II, carbon monoxide IV, as well as a wide range of hydrocarbons C₁₀ - C₁₂ with a high molecular weight.

Key words: Pyrolysis, gas chromatography-mass spectrometry, infrared spectroscopy, vacuum sample inlet system, membrane gas separation.