

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ¹

Доктор химических наук А.В. АРТЕМОВ,
кандидат технических наук А.В. ПЕРЕСЛАВЦЕВ,
главный специалист С.А. ВОЩИНИН,
начальник группы С.С. ТРЕСВЯТСКИЙ,
кандидат физико-математических наук С.В. КОРОБЦЕВ
(Национальный исследовательский центр
“Курчатовский институт” – НИЦ КИ)

DOI: 10.7868/S0233361921060045

Приведены данные о составе пирогаза Комплекса высокотемпературного плазменного конвертера (ВТПК) и показано, что при использовании отходов различного морфологического состава содержание водорода в пирогазе практически постоянно и составляет 90–100 кг/ч при производительности Комплекса 25 000 т в год. Проанализированы основные технико-экономические показатели работы Комплекса ВТПК и Комплекса ВТПК, сопряжённого с блоком алга-технологий² (ВТПК + БАТ). Предложена технология выделения CO_2 и H_2 из пирогаза. Предлагаемая технология позволяет при указанной производительности Комплекса по отходам выделять из пирогаза водород в количестве ~80 кг/ч и увеличивать прибыль на 400–500 млн руб./год.

В предыдущей нашей статье³ при технико-экономическом анализе плазменной переработки отходов были рассмотрены два основных варианта:

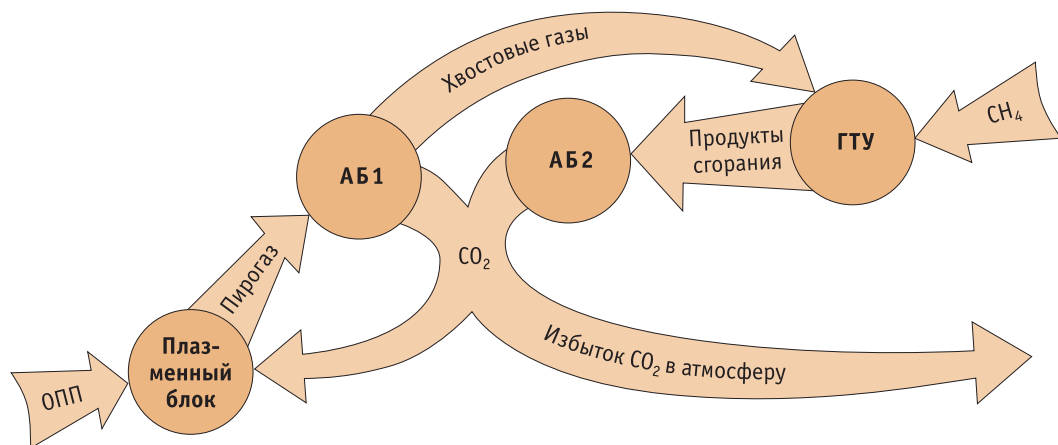
- 1) Комплекс высокотемпературного плазменного конвертера (ВТПК),
- 2) Комплекс ВТПК, сопряжённый с блоком алга-технологий (ВТПК+БАТ).

При плазменной переработке в Комплексе ВТПК (рис. 1) основной товарной продукцией является тепловая и электрическая энергия и базальтоподобный шлак. Из пирогаза извлекается только CO_2 , который объединяется с потоком CO_2 , выделенным из выхлопного газа ГТУ (газотурбинная установка), часть объединённого потока направляется обратно в плазменный блок в качестве плазмообразующего газа, а оставшаяся часть либо выбрасывается в атмосферу, либо служит сырьём для химических процессов (например, углекислотного риформинга) или производства “сухого льда”. После выделения из пирогаза диоксида углерода (CO_2) получаем синтез-газ,

¹ Работа выполнена в рамках внутренней субсидии НИЦ “Курчатовский институт” № 1569 “Развитие гетерогенных плазменно-пучковых технологий для объёмной модификации и создания новых материалов, экологически чистой энергетики и переработки отходов”.

² БАТ – блок алга-технологий. Алга-технологии – выращивание и переработка водорослей в биодизель и биомассу.

³ Артемов А.В., Переславцев А.В., Вошинин С.А., Тресвятский С.С., Коробцев С.В. “Зелёные” технологии в плазменной переработке отходов // Экология промышленного производства. 2021 (в печати).



который состоит из смеси достаточно калорийных газовых компонентов, в том числе метана, водорода и окиси углерода. Этот синтез-газ направляется в газгольдер топливной смеси для питания ГТУ, где смешивается и хранится вместе с природным газом.

При такой организации плазменно-го пиролиза лишь 4–8% получаемого в ВТПК и ГТУ CO_2 рециркулируют обратно в процесс пиролиза в качестве плазмообразующего газа. Кроме того, этот вариант имеет невысокие технико-экономические показатели. При производительности Комплекса ВТПК по отходам 25 000 т/год:

- степень замещения природного газа синтез-газом – 12.3%;
- при относительно высоких капитальных затратах (4.264 млрд руб.) чистая прибыль составляет около 200 млн руб./год;
- степень использования CO_2 (рецикл CO_2) составляет лишь 5%.

Значительно увеличить технико-экономические показатели можно с использованием 2-го варианта – Комплекса ВТПК + БАТ – рис. 2. В этом случае весь выделяемый в АБ1 и АБ2 CO_2 направляют в БАТ для производства моторного топлива (биодизеля). Комплекс ВТПК + БАТ производит биодизель, биомассу (которая реализуется в качестве кормов или удобрения в сельскохозяйственном производстве), глицерин и кислород (продукт фотосинтеза).

Рис. 1.
Принципиальная схема газовых потоков при варианте работы Комплекса ВТПК с получением в качестве товарной продукции тепловой и электрической энергии и базальтоподобного шлака.
 ОПП – отходы производства и потребления;
 АБ1 – первый абсорбционный блок;
 АБ2 – второй абсорбционный блок;
 ГТУ – газотурбинная установка (ГТЭС-6000).

При аналогичной производительности по отходам (25000 т/год) и площади БАТ 4 га при полном использовании созданного биодизеля в качестве дополнительного топлива ГТУ и полной реализации получаемой биомассы на внешнем рынке, для Комплекса ВТПК + БАТ:

- суммарная степень замещения природного газа синтез-газом и биодизелем увеличивается до 35%;
- срок окупаемости Комплекса ВТПК + БАТ сокращается более чем в 2 раза и составляет 6.2 года;
- при увеличении капитальных затрат ~50% (6.030 млрд руб.) чистая прибыль возрастает более чем в 5 раз и составляет ~1200 млн руб./год;
- степень использования CO_2 увеличивается в 4 раза и составляет 21%.

При полной реализации биодизеля на внешнем рынке срок окупаемости Комплекса ВТПК+БАТ может быть снижен до 3 лет (чистая прибыль возрастает до 5 млрд руб./год), а увеличение площади БАТ до 15 га позволяет возрасти степени использования CO_2 до ~70%.

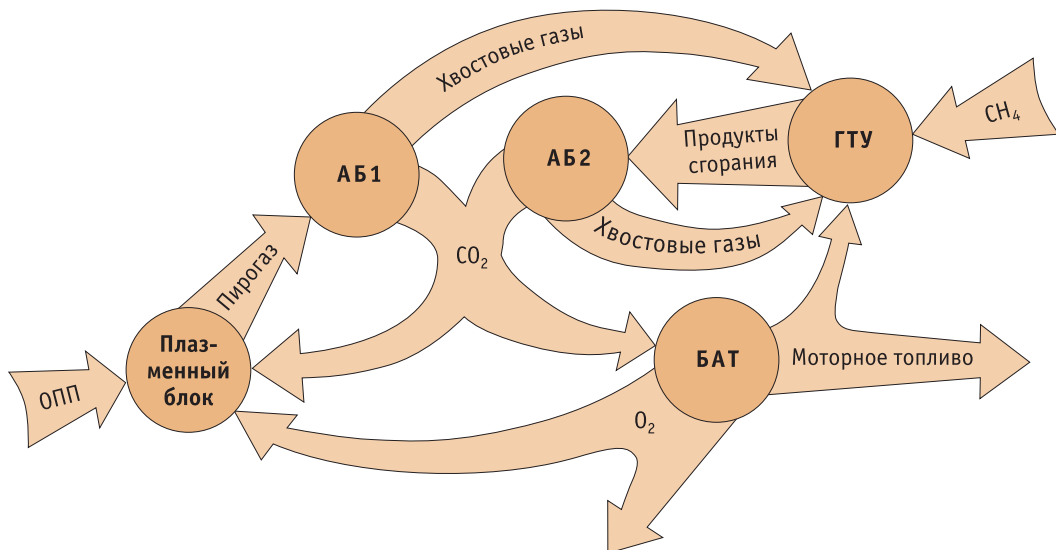


Рис. 2. Принципиальная схема газовых потоков при сопряжении Комплекса ВТПК с БАТ. Обозначения см. в тексте и на рис. 1.

Рассмотренные выше два варианта плазменной переработки отходов не предусматривают извлечение из пирогаза водорода – после выделения CO₂ оставшийся газ используется в качестве энергоносителя и направляется в ГТУ для частичной замены природного газа. Однако этот оставшийся газ содержит достаточно большое количество водорода и его выделение и реализация в качестве товарной продукции могут значительно увеличить прибыль от работы Комплекса. Таким образом плазменная переработка отходов, помимо решения основной задачи – переработки отходов и производства такой “побочной” продукции, как электрическая и тепловая энергия, минеральное волокно, биодизель и биомасса, позволяет также производить водород – крайне востребованный в настоящее время энергоноситель⁴. Более того, для производства водорода из этого источника не требуется создания дорогих специальных каталитических установок (например, паровой, кислородный, углекислотный риформинг,

пиролиз метана и др.), требуется лишь выделение его из пирогаза с использованием современных доступных технологий. Из хвостовых газов (рис. 1) и/или синтез-газа (рис. 2) водород может быть выделен с помощью короткоциклового адсорбции (КЦА)⁵. Настоящая работа посвящена получению (выделению) водорода из газовых продуктов плазменного пиролиза отходов.

Процесс плазменной переработки отходов осуществляется следующим образом. Отходы загружаются через шлюзовую систему в плазменный конвертер (плазменную печь шахтного типа или печь равных температур со свободным объёмом), куда подаётся нагретый плазмотронами до высоких температур инертный газ диоксид углерода (CO₂). Под действием высоких температур (1200–1500 °С) в ВТПК происходит пиролиз органической составляющей отходов с образованием пирогаза и окисление неорганической составляющей отходов с образованием стекловидного базальтоподобного шлака (кислород дополнительно подаётся в зону пиролиза ВТПК). Шлак удаляется из конвертера через систему слива. Пирогаз поступает

⁴ <https://www.newsru.com/finance/22jul2020/hydro-gengzprm.html>

⁵ Мельгунов М.С. Короткоцикловая безнагревная адсорбция // Промышленный катализ в лекциях. 2009. № 8.

в котёл-дожигатель, где осуществляется его вторичный плазменный пиролиз при температурах 1300–1400 °С. Из котла-дожигателя газ подаётся в котёл-охладитель, где осуществляется его быстрое охлаждение до температур 300 °С (“закалка”). Далее отходящий газ проходит пылегазоочистку и поступает в систему газоразделения. Стекловидный базальтоподобный шлак не водорастворим и химически нейтрален.

С точки зрения термохимии, данный технологический процесс обеспечивает отсутствие в пирогазе ароматических углеводородов и, тем самым, – отсутствие синтеза, генерации и рекомбинации суперэкоксикантов (полихлорированных дибензодиоксинов и полихлорированных дибензофуранов).

Содержание примесных компонентов после пылегазоочистки ограничено следующими пределами:

кислород	– не более 1%;
соединения серы (суммарно)	– не более 100 ppm ⁶ ;
соединения хлора (суммарно)	– не более 50 ppm;
соединения мышьяка (суммарно)	– не более 50 ppm;
соединения фосфора (суммарно)	– не более 100 ppm.

В таблице приведены данные о содержании компонентов пирогаза при плазменной переработке отходов различного морфологического состава. Там же представлена информация об общем количестве образующегося пирогаза и количестве CO₂, используемого в качестве плазмообразующего газа. Как видно из таблицы, содержание

⁶Миллионная доля – единица измерения каких-либо относительных величин, равная $1 \cdot 10^{-6}$ от базового показателя. Обозначается млн-1, мд или сокращением ppm (от англ. parts per million, читается “пи-пи-эм” – “частей на миллион”). Английскую аббревиатуру ppm иногда путают с промилле и ошибочно расшифровывают как пропромилле и обозначают как “ppm”.

водорода в пирогазе при плазменной переработке отходов различного морфологического состава находится в узком интервале 90–100 кг/ч.

Для оценки возможности получения водорода при плазменной переработке отходов использовались приведённые в таблице средние значения содержания компонентов пирогаза (кг/ч): H₂ – 100.4; CO – 1983.6; CH₄ – 273.7; H₂O – 945.2; CO₂ – 1416.8; N₂ – 20.1. Количество пирогаза – 4739.8 кг/ч.

Основные стадии процесса и газовые потоки приведены на принципиальной технологической схеме (рис. 3). После пылегазоочистки осушенный пирогаз с давлением 0.1 МПа и температурой ~30° С (поток 1, рис. 3) компримируют до давления ~2.25 МПа, при этом большая часть паров воды конденсируется и сепарируется. После компримирования (поток 2, рис. 3) пирогаз в количестве 3810 кг/ч и содержащий (кг/ч): H₂ – 100.4; CO – 1983.4; CH₄ – 273.7; H₂O – 16.8; CO₂ – 1415.6; N₂ – 20.0, поступает на стадию выделения CO₂ из пирогаза абсорбционным методом⁷. В качестве абсорбента используют метилдиэтанолламин (МДЭА), который зарекомендовал себя эффективным поглотителем CO₂⁸ – при взаимодействии CO₂ с МДЭА происходит быстрая реакция образования карбоната диэтанолламина.

При снижении давления до 0.1 МПа и повышении температуры насыщенного абсорбента до 120 °С происходит разложение образовавшегося карбоната и выделение из раствора CO₂. Основные этапы этой стадии процесса:

1) абсорбция CO₂ из пирогаза под давлением 2.25 МПа водным раствором МДЭА;

2) отдувка CO₂ и регенерация насыщенного CO₂ раствора МДЭА при температуре около 120 °С;

⁷Процессы и аппараты химической технологии / учеб. пособие для вузов, под ред. А.А. Захаровой. М.: Издательский центр “Академия”, 2006.

⁸Николаев В.В., Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. Основные процессы физической и физико-химической переработки газа. М.: Недра, 1998.

Содержание компонентов пирогаза при плазменной переработке отходов различного морфологического состава.
Электрическая мощность одного плазматрона ~ 540 кВт. Производительность Комплекса по отходам 25000 т/год

№ п/п	Морфологический состав отходов, % масс.								Плазменно-обр. газ CO ₂ кг/ч	Пирогаз кг/ч	H ₂ кг/ч	CO кг/ч	CH ₄ кг/ч	H ₂ O кг/ч	CO ₂ кг/ч	N ₂ кг/ч
	ТКО	ОГПМ	МО	АП	ОД	ИСВ	ОВ	ТНО								
1	-	50.00	50.00	-	-	-	-	-	1694	4632.3	102.5	2365.3	370.4	555.9	1232.3	5.8
2	50.00	50.00	-	-	-	-	-	-	1714	4827.0	108.7	2067.6	284.7	954.1	1405.6	6.3
3	34.00	33.00	33.00	-	-	-	-	-	1652	4617.5	99.5	1980.2	239.3	907.0	1384.3	7.1
4	62.00	19.00	19.00	-	-	-	-	-	1619	4606.3	97.1	1663.0	131.1	1196.8	1510.1	8.1
5	34.00	47.00	19.00	-	-	-	-	-	1699	4741.0	105.4	2130.5	299.1	841.6	1357.0	7.4
6	34.00	19.00	47.00	-	-	-	-	-	1607	4495.6	93.7	1829.8	179.3	973.5	1412.7	6.7
7	6.00	47.00	47.00	-	-	-	-	-	1688	4630.4	101.9	2297.3	347.2	618.3	1259.6	6.0
8	54.00	13.00	33.00	-	-	-	-	-	1597	4523.4	93.6	1646.1	118.9	1162.0	1495.2	7.6
9	14.00	53.00	33.00	-	-	-	-	-	1709	4713.3	105.5	2314.2	359.4	653.0	1274.6	6.6
10	54.00	33.00	13.00	-	-	-	-	-	1661	4696.5	102.0	1861.1	204.9	1066.5	1453.8	8.1
11	14.00	33.00	53.00	-	-	-	-	-	1644	4538.4	97.1	2099.4	273.7	747.5	1314.7	6.0
12	15.00	5.00	-	10.00	45.00	25.00	-	-	1760	4924.6	119.4	1818.2	248.2	1248.9	1458.9	36.0
13	70.00	5.00	5.00	7.00	-	2.00	6.00	5.00	1704	4717.5	104.6	1664.5	153.4	1268.2	1516.2	10.5
14	61.05	4.36	4.36	6.11	-	1.74	5.23	4.36	1704	4761.5	100.9	1797.2	175.2	1148.5	1511.2	28.2
15	52.11	3.72	3.72	5.21	-	1.49	4.47	3.72	1704	4805.0	97.3	1929.8	197.0	1028.8	1506.2	45.9
16	43.16	3.08	3.08	4.32	-	1.23	3.70	3.08	1704	4848.7	93.6	2062.4	218.8	909.1	1501.2	63.6
17	34.22	2.44	2.44	3.42	-	0.98	2.93	2.44	1704	4892.4	89.9	2195.1	240.6	789.4	1496.2	81.3
СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ									1680	4739.8	100.4	1983.6	237.7	945.2	1416.8	20.1

ТКО – твёрдые коммунальные отходы; ОГПМ – отходы полимерных материалов; АП – автомобильные покрышки; ОД – отходы деревообработки; ИСВ – ил сточных вод; МО – медицинские отходы; СВ – сточные воды; ТНО – тяжёлые нефтяные остатки; АБМ – алга-биомасса.

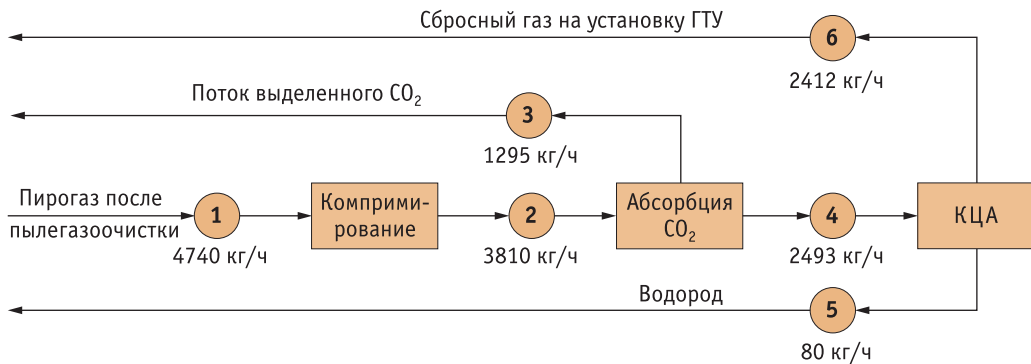


Рис. 3.
Принципиальная технологическая схема основных стадий и газовых потоков газоразделения и выделения водорода из продуктов плазменной переработки отходов.

3) циркуляция раствора МДЭА с использованием теплообменного, холодильного и насосного оборудования.

Степень извлечения CO_2 составляет не менее 90% (обычно 91–94%). Выделенный CO_2 в количестве 1295 кг/ч (поток 3, рис. 3) и содержащий в качестве примесей (кг/ч): H_2 – 0.01; CO – 0.20; CH_4 – 0.04; H_2O – 7.31, используется в качестве плазмообразующего газа на стадии плазменного пиролиза – этого количества CO_2 недостаточно для использования в качестве плазмообразующего газа (см. таблицу), дополнительное количество CO_2 поступает со стадии абсорбционного выделения CO_2 из газообразных продуктов ГТУ (на рис. 3 не показано).

После стадии абсорбционного выделения CO_2 поток (4) в количестве 2493 кг/ч и содержащий (кг/ч): H_2 – 100.4; CO – 1982.4; CH_4 – 273.7; H_2O – 7.3; CO_2 – 128.0, проходит сероочистку (на рис. 3 не показано). Сероочистку проводят при температуре 30–40 °С, давлении 2.2 МПа, в трёх адсорберах, загруженных цеолитом NaX (один адсорбер – на стадии очистки, второй – на стадии охлаждения, третий – на стадии регенерации).

После сероочистки поток (4) направляют на стадию КЦА (короткоцикловая

адсорбция), где происходит очистка водородсодержащего газа от примесей (CO , CO_2 , CH_4 и H_2O) при температуре 30–40 °С и давлении 2.1 МПа. Очистка происходит в четырёх адсорберах, замкнутых в периодические циклы адсорбции – десорбции. Каждый из адсорберов имеет три последовательных слоя адсорбента:

- первый слой (нижний) – корунд для удаления основной массы воды;
- второй слой (средний) содержит активированный уголь для удаления CO_2 и CH_4 ;
- третий слой (верхний) содержит цеолиты для удаления CO и N_2 .

КЦА обеспечивает получение водорода с чистотой 99.9999%. Обычно степень извлечения H_2 составляет 7–85%⁹. После КЦА получают водород (поток 5) в количестве 80 кг/ч и поток (6) сбросного газа в количестве 2412 кг/ч и содержащий (кг/ч): H_2 – 20.1; CO – 1983.4; CH_4 – 273.7; H_2O – 7.3; CO_2 – 128.0, который направляют на установку ГТУ и используют для частичной замены природного газа.

Предлагаемая технология при производительности Комплекса по отходам 25 000 т/год позволяет (с использованием доступных и отработанных методов) выделять из пирогаза водород в количестве ~80 кг/ч, увеличивая прибыль Комплекса на 400–500 млн руб./год.

⁹ Мельгунов М.С. Короткоцикловая безнагревная адсорбция.