

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

СВЕТИЛЬНЫЙ ГАЗ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ

А. К. СЛАВЯНСКИЙ

Профессор

А. И. КАТАЕВ

(Ленинградская лесотехническая академия)

Во многих населенных пунктах СССР, расположенных в лесных районах и не имеющих других видов местного топлива, кроме дров, ощущается потребность в разработке способа получения бытового газа из древесины. Кроме того, и лесная промышленность также заинтересована в получении газа из древесных отходов для использования в дизельных электростанциях и в газобаллонных лесотранспортных машинах.

Для бытовых целей требуется газ с теплотворной способностью не ниже 3500 кал/м^3 и хорошо очищенный от смолы, кислот и других примесей.

В процессе пиролиза древесины при температуре 800°C получается газ с теплотворной способностью около 4000 кал/м^3 и с достаточно большим выходом.

Во второй половине XIX века древесина широко использовалась в качестве сырья на газовых заводах для получения светильного газа для бытовых и осветительных целей. До настоящего времени сохранилось название «светильный газ» в отличие от газа сухой перегонки дерева, получающегося при 400°C в небольшом выходе и с низкой теплотворной способностью.

Древесина как сырье для получения светильного газа скоро уступила место более дешевому каменному углю. Малая рентабельность газового производства из дров определялась еще и тем, что газ являлся почти единственным товарным продуктом.

Рентабельность выработки светильного газа из древесины может быть увеличена при одновременном получении ценных жидких лесохимикатов. Но одновременно трудно получить светильный газ и достаточно полный выход лесохимикатов, так как химикаты при пиролизе выделяются при сравнительно низкой температуре ($270\text{--}350^\circ$), а для получения светильного газа требуется температура 800° , когда химикаты уже разлагаются.

Метод предварительного пиролиза древесины в среде жидкостного теплоносителя (керосин, дизельное топливо) значительно облегчает возможность электрохимического использования древесины с получением

светильного газа. В процессе предварительного пиролиза получается большая часть кислот и легкокипящих спиртовых продуктов и в остатке сухая бурая древесина с выходом 80% от исходной абсолютно сухой древесины. Таким образом, предпиролиз заменяет обязательную сушку древесины, предназначенной для выработки светильного газа.

В такой двухстадийной схеме пиролиза оставался неизученным вопрос коксования бурой древесины — качественно нового сырья для получения светильного газа.

В настоящей работе приводятся некоторые исследования этого процесса. В задачу исследования входили изучение эффективности бурой древесины как сырья для получения светильного газа и разработка оптимального температурного режима, который позволил бы получать газ хорошего качества и в достаточном количестве ценные жидкие продукты (главным образом смолы) при минимальных потерях их от крекинга.

Чтобы установить характерную зависимость выхода продуктов пиролиза древесины от температуры процесса, опыты проводились в условиях, при которых влияние других побочных факторов сведено к минимуму. С этой целью древесину сушили, мелко измельчали и затем подвергали пиролизу в тонком слое.

Известно, что чем меньше влажность переугливаемой древесины, тем легче обеспечить равномерный температурный режим и тем меньше потери образующейся смолы от крекинга. С уменьшением размера кусков древесины или толщины загрузки температурные условия разложения ее становятся более однородными, что ведет к сохранению количества и качества продуктов, образующихся в различных слоях загрузки. Уменьшается также влияние раскаленного угля на протекающие реакции.

Термическое разложение древесины во всех опытах проводилось при постоянной температуре реакционного пространства, то есть начальная и конечная температуры процесса были одинаковы.

Опытам подвергалась бурая древесина, полученная при предпиролизе березовых дров в среде высококипящего керосина на ползаводской установке. В соответствии с этим выход бурой древесины и других продуктов предпиролиза принимался, исходя из средних опытных данных, полученных на этой установке. Влажность древесины, подвергаемой пиролизу, определялась путем отгонки с толуолом. Из жидких продуктов пиролиза древесины определялись только основные: уксусная кислота — прямым титрованием жижки 0,1 N раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина, и смолы — растворимая и осадочная — методом определения фактических смол в нефтепродуктах.

Образующийся при проведении опытов газ мы собирали полностью и анализировали в пятисосудном газоанализаторе. Чтобы получить сравнимые данные, объем газа приводили к стандартным условиям ($T = 273^\circ$ и $P = 760$ мм рт. ст.).

Теплотворная способность 100 м³ газа определялась расчетным путем по формулам:

$$T_{\text{выш.}} = 3045 \text{ CO} + 9550 \text{ CH}_4 + 3058 \text{ H}_2 + 15438 \text{ C}_2\text{H}_4,$$

$$T_{\text{низш.}} = 3045 \text{ CO} + 8570 \text{ CH}_4 + 2582 \text{ H}_2 + 14435 \text{ C}_2\text{H}_4,$$

где CO, CH₄, H₂ и C₂H₄ — содержание этих компонентов в смеси газов в объемных процентах. Удельный вес газа рассчитывался, исходя из состава.

Пиролиз проводился в фарфоровой трубке длиной 100 см и диаметром 2 см, разделенной на две части: реакционную (нагреваемую) и загрузочную (ненагреваемую).

Из загрузочной (холодной) части трубки древесина поршнем подавалась в реакционную зону только после того, как в ней устанавливалась заданная температура.

Древесина переугливалась в виде мелких цилиндриков диаметром $14 \div 15$ мм и длиной $17 \div 18$ мм, которые располагались в один ряд. Влажность древесины равнялась 6—8%. В табл. 1 приводятся выходы продуктов пиролиза древесины в зависимости от температуры и связанной с ней скорости процесса в пересчете на исходную (свежую) древесину с учетом жидких продуктов (кислота, смола, вода), получаемых при предпиролизе.

Таблица 1

№ опытов	Температура процесса в °С	Время переугливания в мин.	Средний выход продуктов в % от абсолютно сухой свежей древесины				
			смола	кислота	реакционная вода	уголь	газ
1—3	400	12	24,2	8,9	25,5	27,9	11,0
4—6	500	10	25,9	8,7	24,0	25,6	13,4
7—9	600	7	28,8	8,6	21,8	21,1	16,7
10—12	700	6	25,9	8,6	20,4	19,0	22,3
13—14	800	4,5	24,9	8,3	19,1	16,5	28,0
15—17	900	3,0	11,5	7,5	21,0	20,6	36,1

Выход смолы с повышением температуры сначала увеличивается, достигая максимума при 600° , после чего немного снижается при повышении температуры до 800° и резко падает после 800° . С ростом температуры до 800° выход уксусной кислоты постепенно снижается, после 800° он падает более резко.

Выход угля и реакционной воды с увеличением температуры сильно снижается, а выход газа резко возрастает.

Для одновременного получения наиболее полного выхода жидких лесохимикатов и газа температура 800° является оптимальной. До этой температуры выход газа увеличивается в основном за счет меньшего образования угля и реакционной воды.

Дальнейшее повышение температуры ведет к увеличению выхода газа, главным образом за счет крекинга смолы. Крекинг обуславливает и некоторое повышение выхода угля и реакционной воды при 900° .

Из табл. 2 видно, что при повышении температуры процесса до 800 — 900° увеличивается содержание в газе наиболее ценных углеводородных компонентов, определяющих высокую теплотворную способность газа.

С повышением температуры переугливания древесины резко уменьшается содержание в газе балластного компонента — углекислоты (с 48,2% при 400° до 17,2% при 800° и 13,2% при 900°) и увеличивается процентное содержание горючих компонентов: окиси углерода и водорода. Этими изменениями обусловлено увеличение калорийности газа при повышении температуры переугливания с 2439 кал/м³ при 400° до 4223 кал/м³ при 800° .

В соответствии с увеличением количества образующегося газа и его калорийности растет удельное содержание в нем тепловой энергии. Так, если при 400° удельное содержание тепловой энергии в газе составляет 3,9% от исходной древесины, то при 800° — 23%, то есть почти в шесть раз больше.

Для более правильной оценки бурой древесины как сырья для получения светильного газа параллельно были проведены в таких же усло-

Таблица 2

Показатели	Состав газа из бурой древесины в зависимости от температуры пиролиза в опытах					
	1—3	4—6	7—9	10—12	13—14	15—17
Температура процесса в °С	400	500	600	700	800	900
Время разложения в мин.	12	10	7	6	4,5	3
Среднее количество газа в м ³ на 100 кг абсолютно сухой древесины	7,5	9,3	13,4	19,4	25,5	36,6
То же в кг на 100 кг абсолютно сухой древесины	11,0	13,4	16,7	22,6	27,9	36,1
Средний состав газа в % по объему:						
CO ₂	48,2	44,7	30,6	20,0	17,2	13,2
CO	35,0	37,0	41,8	46,1	45,9	42,6
C ₂ H ₄	1,7	1,6	2,9	5,2	6,5	6,6
CH ₄	10,5	10,5	13,3	13,3	13,8	13,2
H ₂	3,7	6,1	11,3	15,3	16,6	24,2
Теплотворная способность в кал/м ³ :						
Q _в	2439	2563	3362	3944	4223	4307
Q _н	2297	2408	3144	3671	3930	3399
Теплотворная способность исходной древесины в кал/кг	183	239	450	766	1080	1553
В % от теплотворной способности исходной древесины	3,9	5,1	9,6	13,3	23,0	33,5

виях опыты одностадийного пиролиза свежей березовой древесины при высокой температуре (без предпиролиза).

В табл. 3 производится выход продуктов при переугливание свежей древесины в зависимости от температуры процесса.

Таблица 3

№ опытов	Температура процесса	Время переугливания в мин.	Выход продуктов в % от абсолютно сухой древесины				
			смола	кислота	реакционная вода	уголь	газ
1—2	400	12	23,2	9,0	28,3	25,7	13,4
3—4	500	10	25,6	8,2	26,4	22,7	16,1
5—6	600	7	29,3	7,2	21,7	19,2	22,2
7—8	700	6	25,5	7,0	19,5	17,4	28,4
9—10	800	4,5	21,7	5,4	18,5	16,1	37,6
11	900	3	9,4	3,2	21,0	20,8	43,2

При переугливание свежей древесины зависимость выхода продуктов от температуры процесса в основном остается такой же, как и в опытах по переугливание бурой древесины. Выход смолы с повышением темпе-

ратуры сначала увеличивается, достигает максимума при 600° и затем падает. Выход кислоты с повышением температуры уменьшается.

При пиролизе свежей древесины в условиях низких температур 400—500° выход кислоты достигает 9% от абсолютно сухой древесины. Такой высокий выход свидетельствует об очень быстром выносе продуктов пиролиза из реакционной зоны, благодаря чему крекинг ценных продуктов сводится к минимуму. С повышением температуры (до 800°) выход газа сильно возрастает, а выход угля и реакционной воды значительно снижается.

Сравнение абсолютных цифр выхода продуктов при двухстадийном (табл. 1) и одностадийном (табл. 3) процессах показывает, что при низких температурах переугливания (400—500°) результаты получаются примерно одинаковые, а при высоких температурах они значительно различаются. Двухстадийный процесс пиролиза древесины благодаря предварительному извлечению при низких температурах большей части ценных жидких продуктов позволяет получать их по сравнению с одностадийным процессом при 800° больше чем в полтора раза и при 900° — почти в два с половиной раза.

Таблица 4

Показатели	Состав газа из свежей древесины в зависимости от температуры пиролиза в опытах					
	1—2	3—4	5—6	7—8	9—10	11
Температура процесса	400	500	600	700	800	900
Время разложения в мин.	12	10	7	6	4,5	3
Среднее количество газа в м ³ на 100 кг абсолютно сухой древесины	9,1	10,1	17,7	24,1	32,2	41,9
То же в кг на 100 кг абсолютно сухой древесины	14,2	16,1	22,2	27,9	36,6	43,2
Средний состав газа в % по объему:						
CO ₂	54,4	51,9	35,8	25,0	21,8	17,1
CO	31,0	33,1	37,6	42,6	43,0	40,5
C ₂ H ₄	1,6	1,7	2,6	5,4	6,3	6,1
CH ₄	9,2	9,4	11,0	11,5	10,9	11,2
H ₂	2,8	3,4	13,0	15,2	17,8	24,0
Теплотворная способность в кал. м ³						
Q _v	2139	2265	3033	3593	3880	3973
Q _n	2017	2139	2789	3365	3626	3690
Теплотворная способность исходной древесины в кал./кг	194	228	514	868	1248	1665
В % от теплотворной способности исходной древесины	4,1	4,9	10,8	18,3	26,6	35,4

Весовой выход газа из свежей древесины (табл. 4) при высоких температурах коксования на 8—9% больше, чем из бурой. Это объясняется тем, что бурая древесина составляет 80% сухой исходной свежей древесины. Разница в объемных выходах газа из свежей и бурой древесины не так значительна и составляет 4—5 м³ на каждые 100 кг абсолютно сухой древесины.

Тепловой коэффициент выхода газа из свежей и бурой древесины почти одинаков. Более высокий выход газа из свежей древесины компенсируется более высокой калорийностью газа из бурой древесины. Разница в содержании тепловой энергии в газе из бурой и свежей древесины составляет всего 2—3%. При высоких температурах коксования теплотворная способность газа из бурой древесины на 8—10% больше, чем газа из свежей древесины. Обуславливается это меньшим содержанием в газе из бурой древесины балластной части (углекислоты) и повышенным содержанием горючих компонентов.

ВЫВОДЫ

1. Двухстадийный пиролиз древесины дает выход кислоты и смолы больше и газ более калорийный, чем одностадийный пиролиз.
2. Двухстадийная схема пиролиза древесины (предпиролиз и высокотемпературное коксование) позволяет одновременно получать светильный газ и ценные жидкие продукты. При выходе газа в количестве 28% от веса абсолютно сухой березовой древесины и его калорийности 4200 кал/м³ получается в лабораторных условиях 25% смолы и 8% уксусной кислоты.
3. Для одновременного получения светильного газа и наиболее полного выхода смолы и кислоты оптимальной является температура 800° С.

Поступила в редакцию
12 октября 1957 г.