

ОСОБЕННОСТИ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ ПИРОЛИЗУЮЩЕГОСЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Е. А. Салганский, В. М. Кислов, С. В. Глазов, А. Ф. Жолудев,
Г. Б. Манелис

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, sea@icp.ac.ru

Проведено сопоставление основных характеристик фильтрационного горения смесей твердого инертного материала с двумя различными видами горючего: древесиной или древесным углем. Сделана оценка влияния стадии пиролиза топлива на процесс.

Ключевые слова: фильтрационное горение, твердое топливо, сверхadiaбатический разогрев, пиролиз.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительное внимание уделяется вопросам энергетического использования твердых топлив, в частности углей, сланцев, торфа, древесины и др. Одним из перспективных методов получения энергии из твердого топлива является газификация в режиме фильтрационного горения со сверхadiaбатическим разогревом (величина сверхadiaбатического разогрева может на порядок превышать aдиабатическую температуру горения исходной смеси). Данный метод позволяет с минимальными затратами и экологически чисто преобразовать энергию твердого топлива в энергию горючего газа, который затем можно сжигать в стандартных устройствах с получением тепловой и электрической энергии [1].

В настоящее время разработан ряд математических моделей, описывающих фильтрационное горение твердого топлива [2, 3]. Из-за сложности математического описания процесса фильтрационного горения практически все теоретические модели рассматривают лишь стадию сгорания углерода. Однако при горении большинства натуральных твердых топлив имеет место стадия пиролиза, которая в зависимости от условий может приводить к образованию различного количества твердых, жидких и газообразных продуктов, что, в свою очередь, влияет на другие стадии процесса.

Цель настоящей работы — сравнение характеристик фильтрационного горения смесей

твердого инертного материала с двумя различными видами горючего: древесиной (в значительной степени пиролизующееся горючее) или древесным углем (коксовый остаток пиролиза древесины). Разбавление горючего инертным материалом моделировало минеральную часть топлива. В общем случае при газификации различных некондиционных топлив и отходов содержание минеральной части в топливе может быть высоким. Сопоставление результатов исследования позволит оценить влияние пиролиза на процесс фильтрационного горения твердого топлива. Учитывая наличие в нашей стране огромных ресурсов биомассы и ее отходов [4], полученные результаты также могут быть полезны для определения оптимальных условий термической переработки различного вида биомассы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах исследовали фильтрационное горение смеси березовой древесины или березового древесного угля (ГОСТ 7657-84) с крошкой шамотного кирпича ШЛ-1.3. Плотность березовой древесины составляла 700 кг/м^3 , древесного угля — 380 кг/м^3 , шамотного кирпича — 1300 кг/м^3 . Средняя пористость засыпки равнялась 0.45. Массовая доля древесного угля в смеси с шамотной крошкой варьировалась в диапазоне $5 \div 100 \%$, доля древесины в смеси с шамотом — $10 \div 100 \%$. Размер частиц шамотной крошки и начальный размер частиц горючего составлял $3 \div 7 \text{ мм}$, влажность горючего — примерно 5 %. В качестве окислителя использовался воздух. Удельный расход воздуха

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00623а) и программы № 3 фундаментальных исследований Президиума РАН «Химические аспекты энергетики».

во всех экспериментах был постоянным и составлял $680 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$, что близко соответствует расходу окислителя в промышленных газификаторах.

Эксперименты проводили в кварцевом реакторе (рис. 1) диаметром 46 мм. Для уменьшения теплопотерь рабочую поверхность реактора экранировали теплоотражающим экраном из алюминиевой фольги. В экспериментах с древесным углем верхний торец реактора оставался открытым. Образующиеся при горении газообразные продукты свободно покидали реактор. В экспериментах с древесиной к верхнему торцу присоединяли систему сбора смол, описание которой приведено ниже.

Перед началом эксперимента в нижнюю часть реактора помещали крошку шамотного кирпича, на которую насыпали воспламеняющий состав (1.5 г древесных опилок и 2 г угля АГ-3). Исследуемую смесь горючего с инертным материалом засыпали поверх воспламеняющего состава. Процесс инициировали с помощью электроспираль, намотанной по наружной поверхности в той части реактора, в которую загружена шамотная крошка. После нагрева шамотной крошки до температуры $400 \div 500 \text{ }^\circ\text{C}$ в нижнюю часть реактора начинали по-

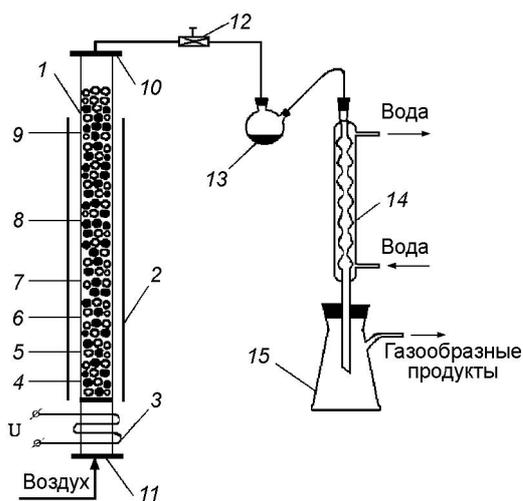


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки:

1 — реактор, 2 — теплоотражающий экран, 3 — электроспираль для воспламенения, 4–9 — термометры, 10 и 11 — верхний и нижний фланцы реактора соответственно, 12 — регулируемое отверстие, 13 — колба для сбора смолы, 14 — водяной холодильник, 15 — колба для сбора жидких продуктов

дачу воздуха, что приводило к зажиганию воспламеняющего состава, а затем горючих компонентов исследуемой смеси и к формированию волны фильтрационного горения, распространяющейся снизу вверх. По мере выгорания горючего материала исходная смесь проседала. Иногда при высоком содержании горючего происходило неравномерное проседание исходной смеси, что приводило к образованию полости внутри реактора и, как следствие, к снижению температуры горения [5].

В ходе эксперимента регистрировали профили температуры и проводили отбор проб газообразных продуктов. Температурные измерения выполняли с помощью платинородий-платиновых термопар, спаи которых располагались у внутренней стенки реактора. Состав газообразных продуктов определяли с помощью масс-спектрометра МХ-1302, позволяющего анализировать соединения, находящиеся при нормальных условиях в газообразном состоянии.

Для сбора древесных смол верхний торец реактора был закрыт фланцем с трубкой, по которой образующийся газ поступал в систему сбора смол. Основная часть жидких продуктов (пиролизные смолы, некоторое количество прочих органических продуктов и воды) конденсировалась, проходя с большой скоростью через узкое регулируемое отверстие, и собиралась в двугорлой колбе. Далее газ попадал в водяной холодильник, где происходила конденсация остальной части пиролизных смол, частично конденсировались вода и прочие органические соединения (главным образом, уксусная кислота). Жидкие продукты, сконденсировавшиеся в водяном холодильнике, стекали в двугорлую колбу. Выходящий из колбы газ практически не содержал смолы, но в нем присутствовали пары воды и, возможно, органические вещества с низкой температурой кипения.

После эксперимента из реактора выгружали твердые продукты сгорания, представляющие собой крошку практически не изменившегося инертного материала и небольшое количество золы. Собранную древесную смолу и воду, с растворенными в ней органическими веществами взвешивали, затем после сушки над осушителем в эксикаторе и повторного взвешивания анализировали методом сжигания в кислороде. Полученные результаты использовали для составления материального баланса процесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Результаты экспериментов показали, что для серии параллельных опытов разброс значений измеряемых характеристик процесса не превышает 5 %.

Как видно из рис. 2, массовая скорость горения древесины примерно в 6 раз выше, чем древесного угля. Различие в характере зависимости можно объяснить тем, что древесина до того, как попадает в зону горения, подвергается пиролизу, в результате которого образуется большое количество пиролизных смол и газов. Эти продукты пиролиза выносятся газовым потоком и не попадают в зону горения. Количество коксового остатка, поступающего в зону горения, по литературным данным составляет 15 ÷ 30 % от массы древесины [6]. Соотношение массовых скоростей горения смесей с древесным углем и древесиной позволяет оценить количество образующегося из древесины коксового остатка, поступающего в зону горения. Такая оценка показывает, что с ростом содержания древесины в смеси доля коксового остатка снижается и соответственно увеличивается суммарный выход пиролизных смол и газов. Причиной этого является более полный пиролиз древесины при медленном нагреве [7].

С увеличением содержания угля в смеси до ≈30 % температура горения резко возрастает, а далее мало зависит от доли горючего (рис. 3). При горении древесины максимальная

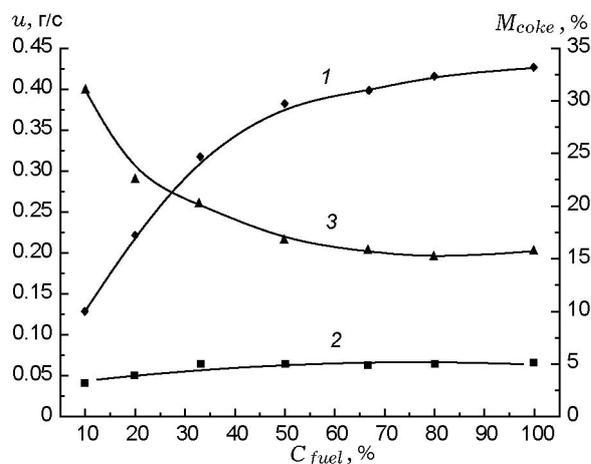


Рис. 2. Зависимость массовой скорости (u) газификации древесины (1), древесного угля (2) и выхода (M_{coke}) древесного кокса (3), попадающего в зону химических реакций, от содержания горючего в смеси (C_{fuel})

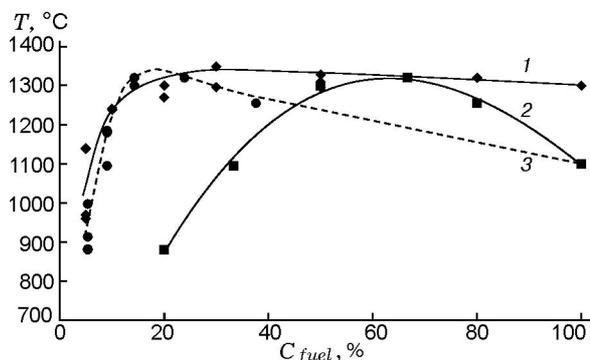


Рис. 3. Максимальная температура в волне горения при различной доле горючего в смеси:

1 — древесный уголь, 2 — древесина, 3 — древесина в пересчете на коксовый остаток

температура в волне горения несколько ниже, чем при горении древесного угля, а сама зависимость от доли горючего имеет характерный колоколообразный вид с максимумом при содержании древесины примерно 60 %.

Если представить зависимость температуры горения смеси инертного материала с древесиной от содержания коксового остатка, попадающего в зону горения (штриховая линия на рис. 3), то она практически совпадет с зависимостью температуры горения смеси древесного угля с инертным материалом. Совпадение этих зависимостей говорит о том, что температура горения зависит не от содержания исходного горючего в смеси, а от содержания коксового остатка, попадающего в зону горения. Снижение максимальной температуры в волне горения при большом количестве древесины можно объяснить значительным увеличением теплопотерь в связи с зависанием топлива при горении в реакторе малого размера. При горении составов с древесиной при малом количестве инертного материала практически в каждом эксперименте происходило зависание топлива, пропитанного пиролизными смолами.

Состав газообразных продуктов горения смесей с древесным углем зависел от содержания горючего в полном соответствии с изменением температуры (рис. 4). При увеличении температуры в продукт-газе возрастало количество монооксида углерода и снижалось содержание CO_2 . Увеличение содержания горючего приводит не только к возрастанию температуры в волне горения, но и к расширению высокотемпературной зоны в исходном

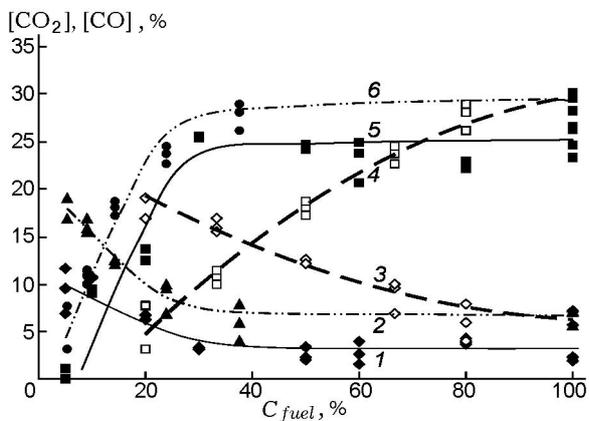


Рис. 4. Зависимость состава сухих газообразных продуктов от доли горючего в смеси:

объемное содержание CO_2 в продукт-газе: 1 — при газификации древесного угля, 2 — древесины в пересчете на коксовый остаток, 3 — древесины; содержание CO в продукт-газе: 4 — при газификации древесины, 5 — древесного угля, 6 — древесины в пересчете на коксовый остаток

топливе, что способствует приближению состава продуктов горения к термодинамически равновесному. Для температуры выше 1000°C это соответствует большому количеству CO и минимальному содержанию CO_2 . Помимо оксидов углерода в состав продукт-газа входят азот, остающийся от воздуха, используемого для проведения процесса, и небольшое количество водорода.

Состав газообразных продуктов горения смесей с древесиной отличается несколько большим содержанием CO , CO_2 , H_2 и появлением заметного количества метана. Это изменение обусловлено добавлением газов пиролиза к продуктам сгорания древесины. При этом теплота сгорания продукт-газа, получаемого из древесины, составляет приблизительно 5 МДж/м^3 , что заметно выше, чем теплота сгорания газа из древесного угля (до 4 МДж/м^3). Зависимости состава газообразных продуктов горения древесины от содержания образующегося коксового остатка также совпадают с таковыми, полученными при горении древесного угля (см. рис. 4).

Так как используемая нами в эксперименте методика сбора смол отличается от стандартной [8], при определении массы смол возможны методические погрешности. Для оценки качества работы системы сбора смол и выявления возможных потерь составляли материальный баланс процесса.

При расчете материального баланса предполагалось, что в реактор поступает воздушно-сухая древесина и воздух, а продуктами газификации являются газ, вода и смолы. Исходными данными для расчета являлись известные состав и влажность древесины, массовая скорость газификации, состав и расход окислителя и образующихся газообразных продуктов. Предполагалось, что количество воды, образующейся при пиролизе абсолютно сухой древесины, составляет 25 % [6, 7]. Методика расчета баланса подробно описана в работе [9]. Как видно из рис. 5, результаты расчета количества продуктов хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Выход продуктов (M_{pr}) фильтрационного горения древесины заметно зависит от содержания древесины в смеси (C_{wood}) (см. рис. 5). Это обусловлено изменением температурного режима в переднем фронте волны горения, где идет термическое разложение древесины. Основными факторами, влияющими на термическое разложение топлива, являются скорость нагрева, конечная температура в зоне и время пиролиза. Известно, что независимо от прочих условий режима увеличение температуры пиролиза всегда способствует более полному разложению древесины [6, 7]. При одинаковой конечной температуре быстрый нагрев способствует большему выходу смол и меньшему выходу древесного угля. При малом содержании древесины ее нагрев идет быстро, а температура относительно невелика, поэтому основная масса древесины превращается в слабообуг-

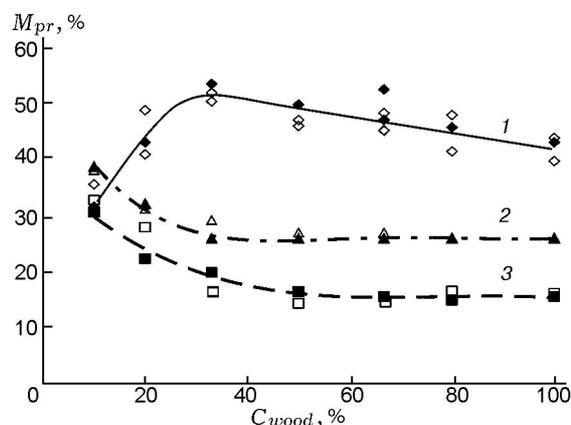


Рис. 5. Выход продуктов, образующихся при фильтрационном горении древесины:

1 — смола, 2 — вода, 3 — древесный кокс (темные точки эксперимент, светлые — расчет)

ленный древесный кокс с относительно высоким содержанием кислорода и водорода. Попадая в зону горения, он преимущественно превращается в CO_2 и воду. Количество образующихся при этом смол невелико. По мере увеличения содержания древесины в смеси температура во фронте горения растет, а скорость нагрева снижается, поэтому пиролиз древесины проходит более глубоко и выход кокса снижается. Содержание водорода и кислорода в коксе при этом также снижается, вследствие чего уменьшается количество образующейся при его сгорании воды. Выход смол по мере увеличения содержания древесины проходит через максимум примерно при 30 % древесины. При дальнейшем увеличении содержания древесины древесный кокс представляет собой практически чистый углерод и его количество не меняется. Образование воды в этой области параметров также остается постоянным. При этом более медленный нагрев ведет к большему образованию газов пиролиза и меньшему выходу смол.

С уменьшением содержания древесины в исходной смеси от 100 до 10 % (что влияло на температурные условия в волне горения) влажность смолы увеличивалась с 4.4 до 10 % (по массе). Элементный состав влажных смол: $\text{C} = 62.0 \div 64.5 \%$, $\text{H} = 7.0 \div 7.2 \%$, $\text{O} = 28.3 \div 31.1 \%$; сухих смол: $\text{C} = 67.0 \div 68.0 \%$, $\text{H} = 7.5 \div 8.0 \%$, $\text{O} = 24.0 \div 25.5 \%$. Низшая теплота сгорания влажной смолы, вычисленная по элементному составу, равнялась примерно 22.5 МДж/кг, а сухой смолы — 28 МДж/кг. Содержание воды в исходном водно-эмульсионном растворе (кислой воде) составляло 60 ÷ 75 %, а его элементный состав (по массе) был примерно следующий: $\text{C} = 16 \div 17 \%$, $\text{H} = 9 \div 9.5 \%$, $\text{O} = 73.5 \div 75 \%$. Элементный состав высушенного остатка: $\text{C} = 46.0 \div 47.0 \%$, $\text{H} = 6.0 \div 6.5 \%$, $\text{O} = 46.5 \div 48.0 \%$.

Полученные результаты позволяют оценить энергетическую эффективность переработки древесины при различных режимах фильтрационного горения. На рис. 6 представлены отношения η нижней теплоты сгорания продуктов газификации (газа и смолы) к теплоте сгорания исходной древесины. С увеличением содержания древесины энергетическая ценность газообразных продуктов увеличивается и достигает максимального значения 28 % от теплоты сгорания древесины при газификации без инертного материала. Энергетическая

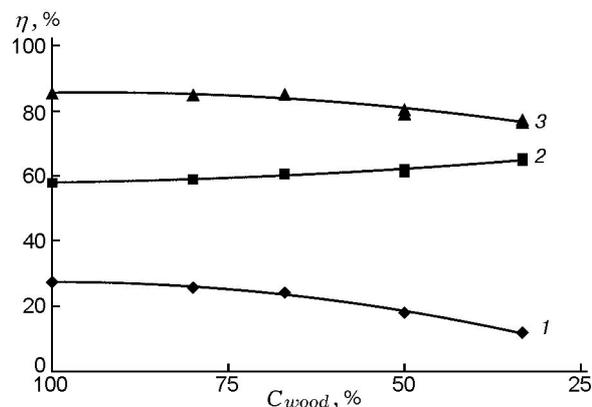


Рис. 6. Зависимость энергетической ценности продуктов газификации смесей древесины с твердым инертным материалом при фильтрационном горении от содержания древесины в исходной смеси:

1 — газ, 2 — смола, 3 — общая энергетическая ценность продуктов газификации

ценность жидких смол практически не зависит от содержания древесины и равняется примерно 60 % от энергетической ценности исходной древесины. Общее энергосодержание продуктов газификации также практически не зависит от доли древесины и составляет 80 ÷ 85 % теплоты сгорания древесины.

ВЫВОДЫ

- При воздушной газификации смесей древесного угля с твердым негорючим материалом в фильтрационном режиме состав газа, температура и массовая скорость горения в широком диапазоне содержания угля менялись мало.

- Влияние стадии пиролиза на фильтрационное горение твердого топлива заключается в изменении отношения горючее/инертный материал в зоне горения. Данные, полученные для составов с древесиной с учетом образующегося из нее коксового остатка, хорошо согласуются с результатами, полученными для составов с древесным углем.

- За счет пиролизных газов при горении составов с древесиной теплота сгорания продукт-газа на 20 ÷ 25 % выше теплоты сгорания газа, образующегося при горении составов с древесным углем.

- При горении составов с древесиной выход смол, присутствующих в продукт-газе в виде аэрозоля, в расчете на 1 кг воздушно-сухой древесины составлял 300 ÷ 550 г. Наи-

большой выход смол наблюдался при газификации смесей с содержанием древесины примерно 30 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манелис Г. Б., Полианчик Е. В., Фурсов В. П. Энерготехнология сжигания на основе явления сверхadiaбатических разогревов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2000. — № 4. — С. 537–545.
2. Aldushin A. P., Rumanov I. E., Matkowsky B. J. Maximal energy accumulation in a superadiabatic filtration combustion wave // Combust. Flame. — 1999. — V. 118. — P. 76–90.
3. Салганский Е. А., Полианчик Е. В., Манелис Г. Б. Моделирование горения углерода в фильтрационном режиме // Хим. физика. — 2006. — Т. 25, № 10. — С. 83–91.
4. Энергетика России: проблемы и перспективы: тр. науч. сессии РАН (общ. собрание РАН 19–21 декабря 2005 г.) / под ред. В. Е. Фортова, Ю. Г. Леонова. — М.: Наука, 2006.
5. Салганская М. В., Глазов С. В., Салганский Е. А., Кислов В. М., Жолудев А. Ф., Манелис Г. Б. Фильтрационное горение влажного топлива // Хим. физика. — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 27–32.
6. Козлов В. Н., Нимвицкий А. А. Технология пирогенетической переработки древесины. — М.; Л.: Гослесбумиздат, 1954.
7. Лямин В. А. Газификация древесины. — М.: Лесн. пром-сть, 1967.
8. Сумароков В. П., Гордон Л. В. Химико-технический контроль лесохимических производств. — М.; Л.: Гослесбумиздат, 1956.
9. Кислов В. М. Газификация древесины и ее компонентов в фильтрационном режиме: дис. ... канд. физ.-мат. наук / ИПХФ РАН. — Черноголовка, 2008.

Поступила в редакцию 25/IX 2009 г.