УДК 621.039.542.3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ КОНВЕРСИИ ВЫСОКОРЕАКЦИОННЫХ ТОПЛИВ

Рыжков А.Ф., Силин В.Е., Попов А.В., Усова Г.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия

Работы проводятся при финансовой поддержке РФФИ (грант «РФФИ-Урал» №10-08-96054)

АННОТАЦИЯ

Изучена конверсия индивидуальных биотопливных частиц (древесина, финиковая косточка, гранулы древесной и торофяной пыли) и их множества в плотном слое в условиях воздушного, парового и углекислотного процессов. Определены минимально необходимые температурные условия получения состава генераторного газа, максимально приближенного к условиям равновесия.

ВВЕДЕНИЕ

Дефицит топлива и постоянный рост цен на все его виды вызывает необходимость проведения исследований по поиску альтернативных видов топлива, к каковым относятся местные топлива региона – древесная биомасса, торф, бурые угли.

Как правило, свойства этих материалов (зольность, влажность, прочность, низкая теплота сгорания) усложняют их эффективное и экологичное. Одним из вариантов энергетического использования местных топлив является гази-фикация в слоевых реакторах, а одной из приемлемых по экономическим показателям форм использования.

В сравнении с антрацитом и каменным углем низкосортные топлива являются более реакционноспособными и не требуют высокой температуры для воспламенения. Для разработки современных топочных и газогенераторных устройств на высокореакционном топливе необходимо знание кинетики его горения и газификации в режимах с относительно невысокой температурой (менее 1000ºС), поскольку зачастую поддержание высоких температур в топке на таком топливе затруднено.

Высокая реакционная способность позволяет специально для низкосортного топлива в настоящее время разрабатывать экологически нейтральные и энергоэффективные способы низкотемпературного сжигания и газификации в плотном и кипящем слое.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДУШНОЙ КОНВЕРСИИ БИОТОПЛИВНОЙ ЧАСТИЦЫ

В экспериментах использовался ряд топливных частиц одинакового эквивалентного диаметра ~ 10 мм. Малозольные высокореакционные биотоплива: древесина (520 кг/м^3), финиковая косточка (1150), продукт их переработки – древесный уголь (380) и композитные гранулы из древесной шлифпыли (980), так же влажные зольные гранулы из торфяной пыли (870). Методика эксперимента изложена в [1].

Исходные термограммы центра топливных частиц, снятые после помещения частицы в муфель без обдува представлены на рис.1.

Бурное выделение и горение летучих блокирует доступ кислорода к коксозольному остатку (КЗО) древесной частицы, как это неоднократно описано в литературе, и его разогрев происходит менее интенсивно, чем в случае древесного угля. После выгорания основной массы летучих КЗО разогревается с интенсивностью, близкой к интенсивности саморазогрева древесного угля, но до большей температуры и в дальнейшем сгорает в 1.5-2.0 раза быстрее. Источниками прогрева в случае древесины служат тепловые потоки от муфельной печи, экзотермических реакций пиролиза и горения летучих.

В силу иной теплоемкости и под воздействием эндотермических эффектов, косточка прогревается медленней «модельного» инертного тела. Летучие интенсивно выделяются в форме кипящих жидких смоляных фракций в порах КЗО и на поверхности. Перекрытие части реакционной поверхности смоляными фракциями приводит к значительному запаздыванию начала окислительного саморазогрева косточки относительно саморазогрева древесины и древесного угля. К моменту исчезновения на поверхности жидкой фазы, частица открывается для доступа воздуха и начинается воспламенение и саморазогрев КЗО. Скорость подъема температуры косточки почти в 10 раз меньше, чем у древесного угля и древесины, что обусловлено, по-видимому, неполнотой протекания пиролиза.

© Рыжков А.Ф., Силин В.Е., Попов А.В., Усова Г.И.

В высокотемпературном диапазоне специфика прогрева и воспламенения низкосортных топлив нивелируется. «Запаздывание» прогрева косточки относительно частицы древесного угля уменьшается практически до нуля, а перегревы к концу саморазогрева и скорости горения КЗО на основном участке сближаются.

Разогрев влажных гранул из древесной шлифпыли и торфяной пыли происходит с запаздыванием из-за затянувшегося процесса сушки (особенно у древесной гранулы) [2]. Затем происходит интенсивный разогрев гранул за счет горения летучих. Вслед за выходом летучих происходит быстрое прогорание КЗО гранулы из древесной шлифпыли. Прогорание КЗО гранулы из торфяной пыли длится дольше, чем для гранулы из шлифпыли, и температура при это не изменяется.

Были проведены расчеты скоростей горения коксового остатка гранул. Определялись скорости горения коксового остатка в виде потока массы с единицы поверхности в единицу времени по соотношению $j = \Delta M/(\Delta t \cdot S)$, где ΔM – масса коксового остатка, выгорающая за время $\Delta\tau$; S – геометрическая поверхность частицы по начальному размеру.

Наиболее очевиден переход из кинетического режима в диффузионный для древесного угля, поскольку его горение не осложнено выходом значительного количества летучих веществ и практически сводится к выгоранию коксового остатка. Кривая скорости горения имеет «излом» в области температуры $t_ч$ = 600ºС: крутой участок соответствует кинетическому режиму, а пологий – диффузионному (рис.2).

Во всем исследованном температурном интервале интенсивность выгорания гранул из торфяной пыли и древесной шлифпыли существенно (в 2-3 раза) ниже, чем интенсивность выгорания древесной частицы. Наиболее быстро горят финиковые косточки, которые характеризуются наиболее микропористой структурой коксового остатка. Наименее быстро горят композиты, обладающие преимущественно крупнопористой структурой. Скорость сгорания древесного угля занимает промежуточное положение. Для завершения конверсии исследованных топлив достаточными являются температуры 600-1000ºС в зависимости от скорости дутья.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДУШНОЙ КОНВЕРСИИ СЛОЯ БИОТОПЛИВА

На рис.3 представлены результаты эксперимента по газификации на воздушном дутье в различных установках древесины, финиковых косточек и древесного угля и расчетные кривые балансового (1-3) и термодинамически равновесного (4-6) содержания СО в воздушном генераторном газе. Кривая 5 рассчитана с учетом изменения состав древесного угля при повышении температуры – его углефикации (табл.1).

Таблица 1. Состав древесного угля при различных температурах прокалки [3]

Температура прокалки, ºС	C	H	O + N
300	73,2	4,2	22,0
432	81,6	2	15,3
1100	90,8	1,6	6,4
1775	96,5	0,6	0,95

В температурном диапазоне 600-800ºС реакция $C + CO_2 = 2\ CO$ протекает не до конца. Кривые 4 и 5 при этих температурах ниже линий 1 и 2 на величину «а», определяемую термодинамическими ограничениями, которые исчезают лишь при температуре более 900ºС.

По мере уменьшения степени углефикации топлива (увеличение отношения топливного кислорода к углероду O / C) от чистого углерода (O / C = 0) к биомассам (O / C ~ 0.6) возрастает расчетное содержание СО, образующегося из топлива без участия кислорода дутья. Поэтому концентрация СО в генераторном газе из древесины и косточки выше концентрации СО из древесного угля на 7%, а чистого углерода – на 10%.

Экспериментальные данные, полученные в лабораторном реакторе и на опытных газогенераторах, располагаются ниже расчетных кривых на величину «b», определяемую для изотермического реактора кинетическими ограничениями (недостаточное время пребывания газа в реакционном активном слое раскаленного угля). В аллоавтотермических режимах: газификация древесного угля в лабораторном реакторе с охранным нагревом от муфельной печи (600ºС) и в газогенераторе мощностью по топливу 15 кВт с подогревом дутья до 300ºС от внешнего источника (электрический нагреватель) – удалось достаточно близко «подойти» к стехиометрической концентрации СО для древесного угля (линия 2), практически достигнув стехиометрической концентрации для чистого углерода (линия 3). Небаланс в 2-3% сухих газов обусловлен наличием в газе CO_2.

Газификация кусковой древесины с влажностью 35% в газогенераторе мощностью по топливу 200 кВт с рекуперацией теплоты путем нагрева подаваемого воздуха генераторным газом до 350-360ºС и газификация финиковой косточки в реакторе 15 кВт с подогревом воздуха указанным выше способом позволила достичь концентрации СО в 83% от предельного значения (37% из 43,7%). При этом замеренная температура в зоне горения в газификаторе 200 кВт превышала 1450ºС, а замеренная температура в зоне газификации у решетки (отложена по оси абсцисс) достигала 950ºС.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОВОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ СЛОЯ БИОТОПЛИВА

При подаче газифицирующего агента (H_2O, CO_2) от внешнего источника его температура не превышает 450-550ºС, что является причиной дополнительной неизотермичности в рабочем пространстве реактора. Последствия негативного влияния парового захолаживания на режимные характеристики работы крупных реакторов Лурги описаны в [4]. Эффекты, вызываемые неизотермичностью рабочего пространства, усугубляются пространственно-временной неоднородностью структурных характристик дисперсной топливной среды.

Рассмотрим работу лабораторного слоевого реактора, состоящего из реторты из нержавеющей стали внутренним диаметром 45 мм, высотой 650 мм, размещенной в цилиндрической муфельной печи ($N_{эл}$ = 2.5 кВт, T_{max} = 1250ºС), нагнетателя воздуха (Q_{max} = 6 м^3/ч, H_{max} = 0.6 м), электрического нагревателя, парогенератора, ротаметра, газосчетчика, комплекта термопар, баллона с углекислым газом и системы опроса термопар и регистрации температур.

Установка действует по обращенному процессу в режиме периодического заполнения частицами топлива. В качестве топлива использовались частицы древесного (березового) угля по ГОСТ 7657-84 марки «А» с начальным размером $d_ч$, порядка 3 мм. Предварительный разогрев слоя – до 1100ºС. Дутье – водяной пар или углекислый газ с температурой T_f=600-660ºС, подаваемое через фурму в пространство реторты над слоем. Благодаря малости диаметра реактора разверка температур между стенкой и центром продуваемого инертной средой слоя угля составляла по замерам 20-40ºС.

На рис.4 представлены результаты замеров температур и состава газа в ходе протекания процесса паровой газификации древесного угля.

Работа реактора протекала в одном из трех теплогидродинамических режимов: I – фильтрационный высокотемпературный, II – переходный, III – канальный среднетемпературный режим.

Фильтрационный режим устанавливается при полной загрузке углем. В этом случае высота слоя (начальная, L_0=500 мм) значительно больше величины термического разгонного участка L_e^T, на котором недогрев фильтрующегося через слой пара (T_w-T_f) уменьшается в exp раз. В таком высокотемпературном режиме реактор работает практически в изотермических условиях. Несовпадение между температурой муфеля и температурой продуктов газификации на величину Δtx ~ 50ºС обусловлено эндотермическим характером процесса.

В практически пустой реторте (L~L_e^T) устанавливается вязкостный канальный режим течения со сравнительно медленным набором температуры (L_e^T ~L_0/2).

При частичном опорожнении в реакторе складывается переходный режим с характерным двухуровневым температурным профилем. Выявленная неизотермичность оказывает определяющее влияние на химизм процесса.

В первом – высокотемпературном режиме (при температуре в реакторе 1000-1100ºС) процесс протекает по уравнению

$$C+H_2O=CO+H_2 \quad (T>1000ºC) \qquad (1)$$

и достигает термодинамического равновесия при CO~H_2~0,5, H_2O≈0; для древесного угля это составляет CO=43,7%, H_2=56,3% при высоте слоя L≈400 мм.

В третьем – канальном (более низкотемпературном) режиме процесс управляется соотношением

$$C+2\,H_2O=CO_2+2\,H_2 \quad (T<800ºC). \qquad (2)$$

Изначально, при T<750оС он протекает при значительном содержании водяного пара в продуктах газификации и выходе сухих газов в характерном соотношении CO_2~33%, H_2~65%). Соотношение (2) является итоговым для двух последовательных реакций. Первичная реакция – высокотемпературной паровой газификации (1) углеродистых остатков, покрывающих (по визуальным наблюдениям) внутренние стенки реторты (канала) и имеющие температуру (по данным замеров), близкую к температуре стенки T_w. Вторичная реакция – взаимодействия продуктов газификации (CO) с транзитным потоком водяного пара

$$CO+H_2O \leftrightarrow CO_2+H_2. \qquad (3)$$

Слабоэкзотермический эффект реакции (3) частично компенсирует (на ~30%) эндотермический эффект первой реакции.

В промежуточном режиме на начальном («пустом») участке трубы протекает суммарный процесс (2) и в относительно плотный слой входит смесь, состоящая (в случае достижения низкотемпературного равновесия) из H_2O=87% CO=0,6%, H_2=8,4%, CO_2=3,8%. Сравнительно малые присадки водорода и углекислоты не оказывают заметного воздействия на итоговый состав газа (рис.5). Поэтому до тех пор, пока в плотном слое поддерживается высокая температура, состав управляется соотношением (1).

Толщина «запирающего» высокотемпературного слоя для обеспечения полной конверсии пара составляет более 130 калибров частиц, что по оценкам соответствует порозности ε=0,7. Примечательно, что близость фактического состава газа к равновесному в низкотемпературном диапазоне обусловлена не скоростью реакций, а слабой зависимостью константы равновесия реакции (3) от температуры.

Следует отметить важность поддержания в зоне паровой газификации высоких (более 1000ºС) температур, поскольку в противном случае состав сухих газов резко изменяется от H_2 / CO ~ 1 при CO_2 ~ 0 до H_2 / CO_2 ~ 2 при CO ~ 0. Количество газов существенно (в 7-10 раз) уменьшается, что делает работу газоиспользующего оборудования невозможной.

При углекислотной газификации на всем протяжении опыта, при любом заполнении реторты идет практически по фильтрационному и переходному механизмам.

На рисунке 6 представлена зависимость состава газа от высоты слоя при углекислотной конверсии древесного угля с температурой 950-1100ºС и дутья 600-650ºС для серии из 5 экспериментов. Полученные данные хорошо аппроксимируются расчетными экспоненциальными кривыми. Характерная зависимость их от скорости продувки свидетельствует о проведении процесса в кинетической области реагирования. Практически полное разложение углекислоты достигается в слое толщиной более 400 мм при высокой температуре и низкой скорости дутья.

При развитии процесса в переходном режиме, формирующемся при малых высотах (менее 200 мм) слоя на состав газа помимо недостаточности времени пребывания в реакционной зоне негативно сказывается и температурная депрессия, вызванная захолаживающим эффектом со стороны втекающего в слой газа. В связи с этим экспериментальные точки на рис.6. В этой зоне тяготеют к нижней расчетной кривой.

Работа восстановительной зоны в трехзонном гарификаторе. Газификация низкосортного топлива (типа бурый уголь, торф, биомасса) при воздушном дутье всегда протекает по пароуглекислотному механизму. Источник водяных паров: продукты подсушки, пиролиза, горения. Поэтому в зоне восстановительных реакций углерод кокса, имеющий на выходе из окислительной зоны температуру, близкую к максимальной, сталкивается одновременно с двумя реагентами – CO_2 и H_2O, с которыми взаимодействует по реакциям, протекающим с различными скоростями, относительно быстрой паровой и более медленной – углекислотной [6]. При продуве через раскаленный кокс смеси CO_2 и H_2O следует говорить скорее не о параллельном, а о смешаном (параллельно-последовательном протекании реакций). Более быстрая реакция разложения водяного пара протекает основном в первой (по ходу газов) части восстановительной зоны, температура в которой близка к максимальной, что стимулирует скорость и полноту процесса. При умеренной концентрации водяных паров, свойственной реакторам с сухой топливоподачей, разложение водяного пара может завершиться полностью в высокотемпературной части восстановительной зоны (>1000ºС).

Концентрация углекислоты в зоне высоких температур будет изменяться медленнее; неразложенная часть углекислоты будет выноситься в низкотемпературную область восстановительной зоны и покидать реактор. В итоге продукты реакции паровой конверсии могут достигать равновесного состава, задаваемого при высоких температурах правой частью уравнения (1), а реакция углекислотной газификации так и не приблизится к состоянию равновесия.

Для преодоления захолаживания слоя газифицирующими агентами их целесообразно подготавливать непосредственно в реакторе, например, в виде высокотемпературных (до 1000ºС) продуктов полного сгорания или пиролиза топлива, эндотермический эффект от их реагирования с углеродом покрывать за счет вдувания в зону восстановления дополнительного потока воздуха.

Подтверждением сказанного может служить результат трехзонной воздушной газификации древесных пеллет [7]. Состав генераторного газа: H_2 = 27%, CO = 38-39,7%, CH_4 = 0,1-0,3%, CO_2 = 2-4%, H_2O < 0,1%, N_2 – по разнице. Содержание водорода в газе приблизилось к равновесному, а часть углерода покинула реактор в виде углекислоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчетов указывают на то, что равновесный состав газа, максимально близкий к стехиометрическому, может достигаться в реакторах с температурой на выходе из зоны газификации не ниже 900ºС. Такие условия реализуются в слоевых (плотного слоя) или поточных установках со значительной неизотермичностью по слою.

В условиях эксперимента удалось приблизиться к равновесному составу газа при выходной температуре из реактора на 83% для биотоплив (в автотермическом режиме) и на 91% для древесного угля (в аллотермическом режиме). Невозможность достижения равновесия в условиях эксперимента обусловлена кинетическим торможением реакций.

Результаты сопоставления расчетных кривых и экспериментальных данных указывают на допустимость использования в инженерных целях термодинамических расчетов для определения состава газа в области температур выше 900ºС. При меньших температурах требуется учёт длительности пребывания газа в активной зоне и температуры газа на выходе из зоны.

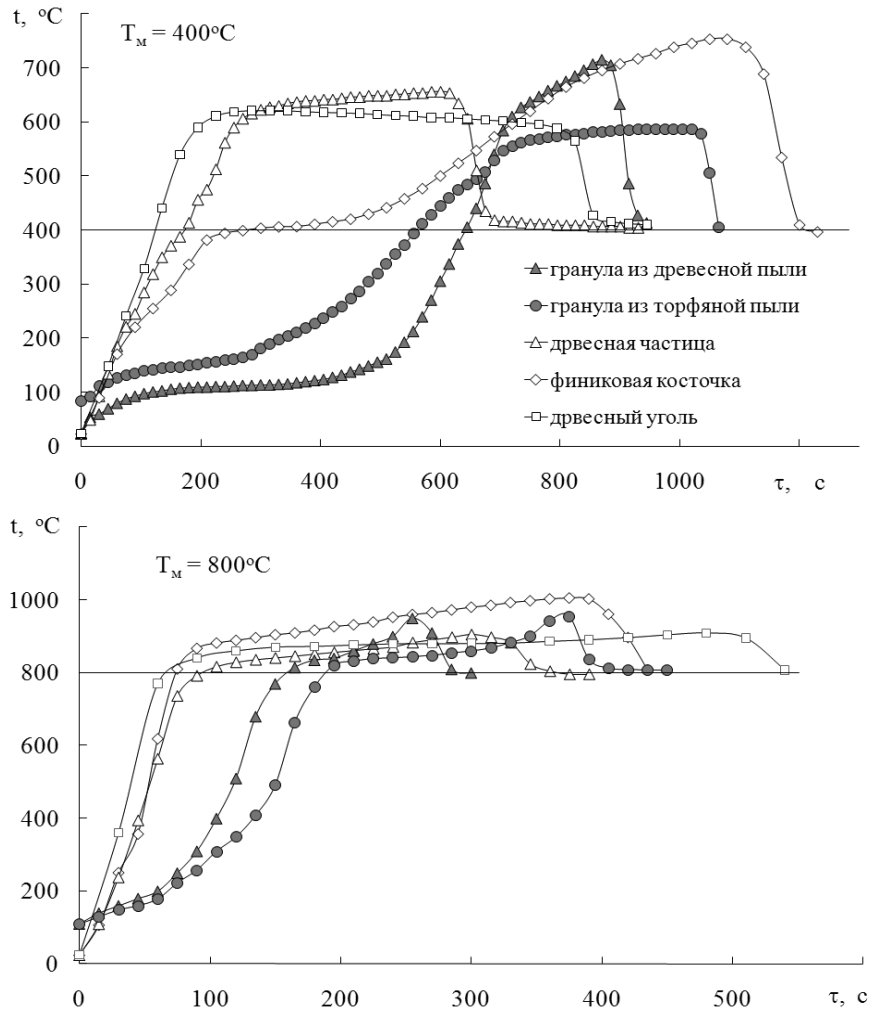

Рис.1 Термограммы при температуре в печи $T_м$ = 400ºC и $T_м$ = 800ºC

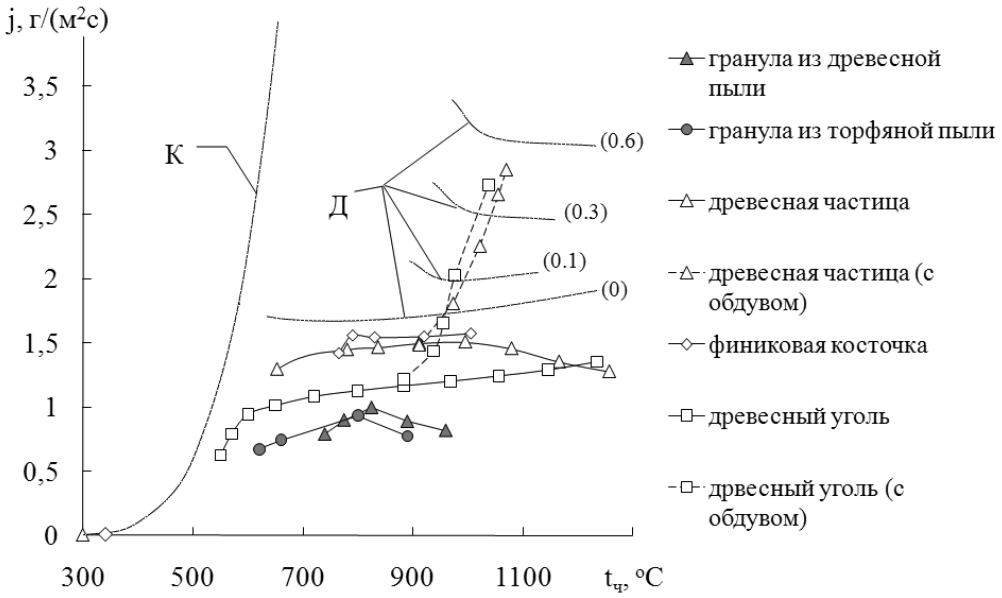

Рис.2 Скорости горения КЗО в зависимости от температуры частицы; К – кривая кинетического режима, Д – кривая диффузионного режима, цифры в скобках – скорость дутья.

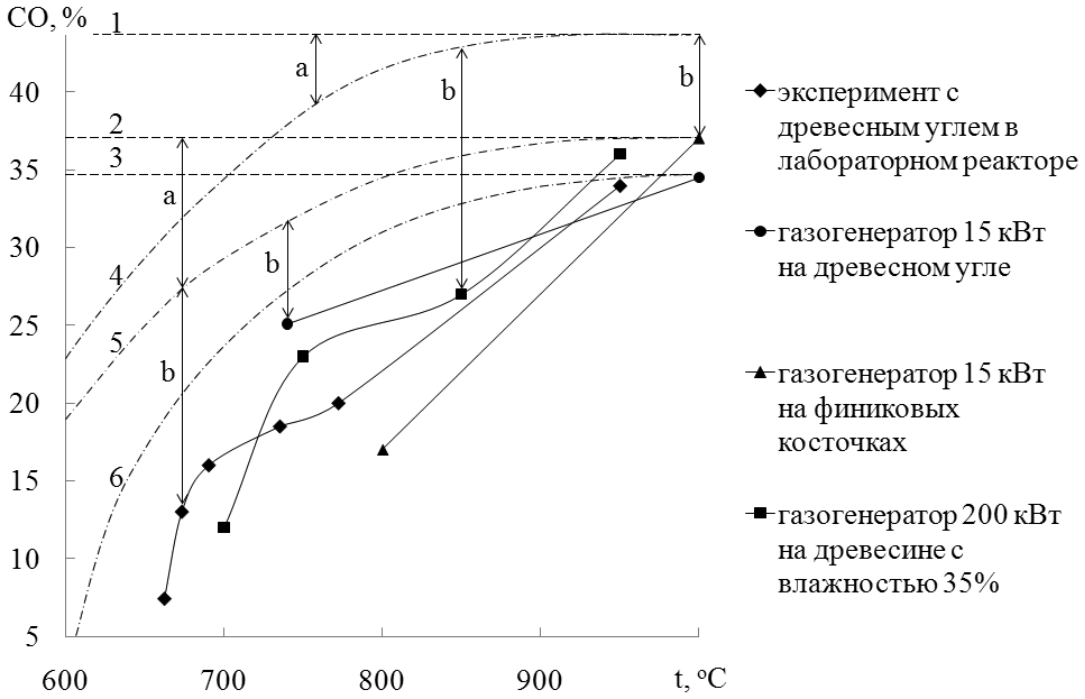

Рис.3 Концентрация CO в газе воздушной газификации; обозначения: 1 – стехиометрическое содержание CO = 43,7% в газе конверсии сухой древесины, 2 – то же для древесного угля (37,1%), 3 – то же для чистого углерода (34,5%), 4 - равновесное содержание CO воздушной газификации сухой древесины, 5 – то же для древесного угля, 6 – то же для чистого углерода; интервалы: a – отклонение равновесного состава газа от стехиометрического за счет лимитирующего влияния термодинамики реакции, b – отклонение экспериментального состава газа от равновесного за счет лимитирующего влияния кинетики реакции.

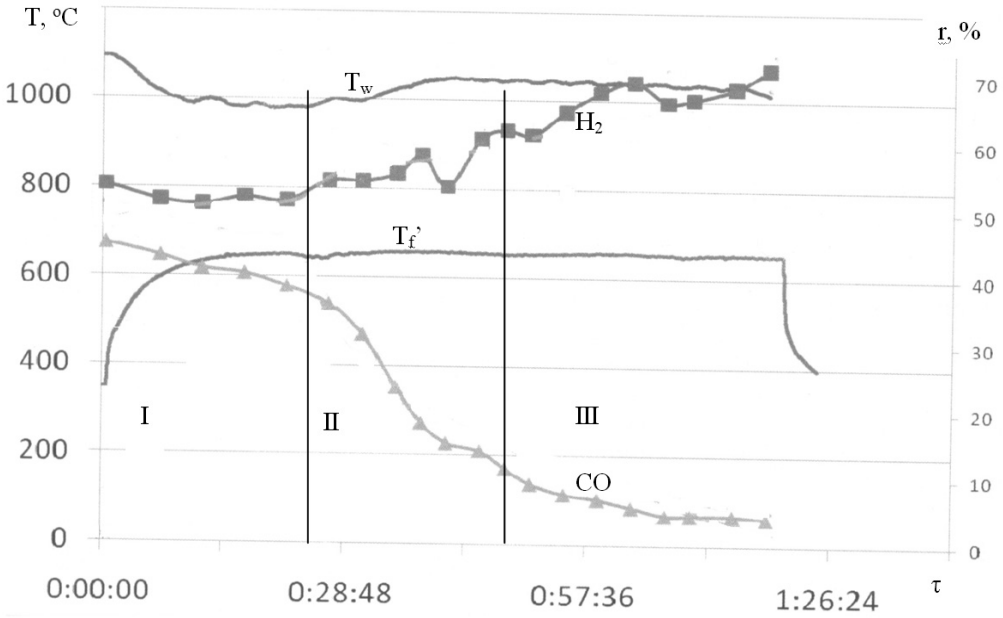

Рис.4 Результаты замеров температур и состава газа в ходе протекания процесса паровой газификации древесного угля

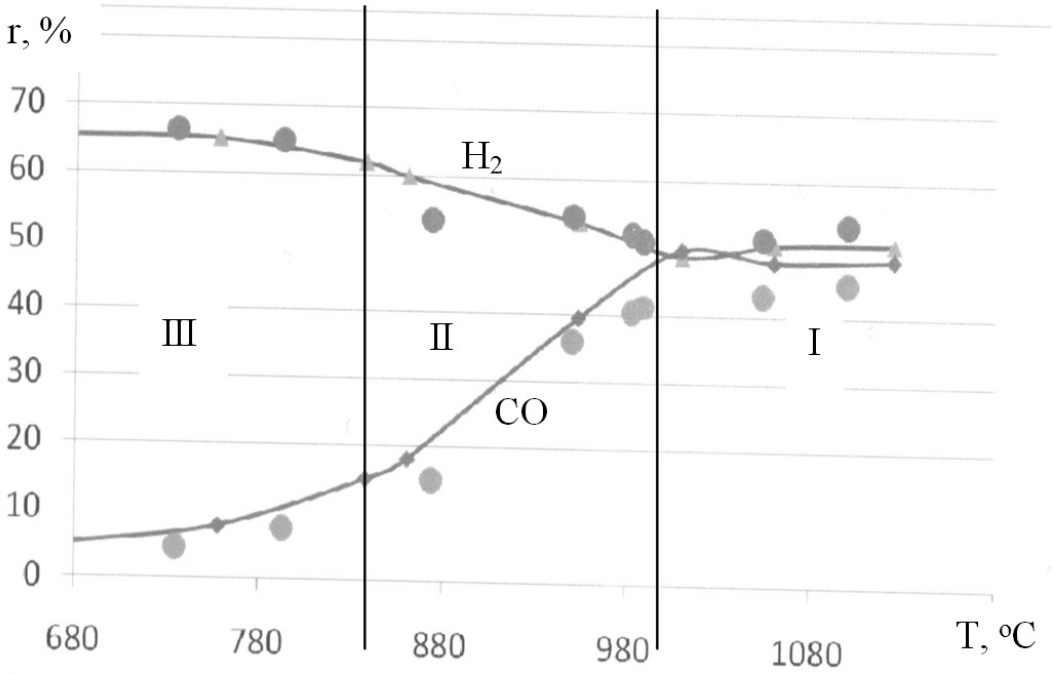

Рис.5 Зависимость состава сухого газа паровой газификации от температуры: линии – опытные данные по [5], точки – результат обработки данных экспериментов

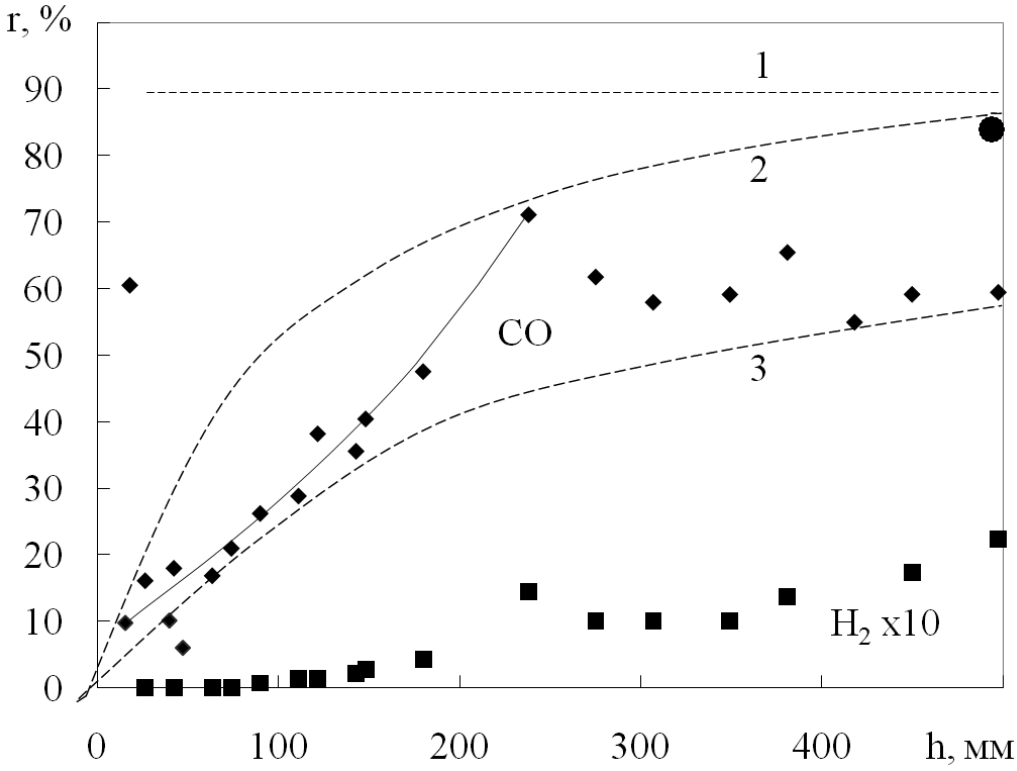

Рис.6 Зависимость состава газа от высоты слоя при углекислотной конверсии древесного угля: 1 – стехиометрическое содержание CO в газе из древесного угля, 2 – расчетная кривая для w = 0,1 м/с, T = 1100ºC, 3 – то же для случая w = 0,2 м/с, T = 950ºC

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыжков А.Ф., Силин В.Е., Богатова Т.Ф., Надир С.М.Ш. Особенности воспламенения и горения биотоплив // Инженерно-физический журнал. 2011. Т. 84. №4. С. 820-829.
2. Рыжков А.Ф., Силин В.Е., Богатова Т.Ф., Надир С.М.Ш. Сравнение горения натуральных и высоковлажных композитных топлив // Инновационная энергетика 2010: материалы второй научно-практической конференции с международным участием. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2010. С. 81-84.
3. Гинзбург Д.Б. Газогенераторные установки. Ч.2. 1937. М.-Л.: Государственное издательство легкой промышленности. 603 с.
4. Газогенераторные технологии в энергетике. Монография / А.В. Зайцев, А.Ф. Рыжков, В.Е. Силин, Р.Ш. Загрутдинов, А.В. Попов, Т.Ф. Богатова. Под ред. Рыжкова А.Ф. – Екатеринбург. 2010 г. 611 с.
5. Лавров Н. В. Физико – химические основы горения и газификации топлива. М., «Металлургиздат», 1957 год, 288 с.
6. Хитрин Л.И. Физика горения и взрыва. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 350 с.
7. Попов А.В., Рыжков А.Ф. Управляемый процесс газификации биомассы // Промышленная энергетика, 2008. №1. С. 27-31.