ВЛИЯНИЕ СМОЛООБРАЗОВАНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА ВОЗДУШНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ БИОМАССЫ В ПЛОТНОМ СЛОЕ

И.Г. ДОНСКОЙ

Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН, г. Иркутск

В работе рассмотрена упрощенная модель смолообразования при газификации биомассы. Согласно этой модели, фиксированная часть летучих веществ выходит из топлива в виде смолистых продуктов. Проанализировано влияние выхода смолы на эффективность преобразования теплоты сгорания биомассы в теплоту сгорания горючих газов. Показано, что смолообразование является ключевым фактором, определяющим химический КПД процесса.

Ключевые слова: газификация, биомасса, смола, математическое моделирование.

Введение

Газификация биомассы имеет широкие перспективы в качестве основной технологии для создания генерирующих установок малой мощности. Получение горючего газа из отходов лесозаготовок и сельского хозяйства позволит решить ряд локальных проблем тепло- и электроснабжения. Важной особенностью является принципиальная возобновляемость биомассы как энергетического ресурса [1].

Предложен ряд технологических решений по организации процесса газификации. Это, в первую очередь, газификация в плотном и кипящем слое [2]. Предлагаются также процессы, в которых используются смеси биомассы с углем [3]. Для повышения эффективности и надежности процесса используют термоподготовку биотоплив, брикетирование, пеллетирование [4-7]. Естественно, что при существующем многообразии видов биомассы невозможно предложить универсальный процесс для ее переработки. В настоящей работе рассматривается процесс газификации древесины в плотном слое с обращенным дутьем.

На настоящий момент у слоевых технологий газификации биомассы больше недостатков, чем преимуществ по сравнению с широко распространенными технологиями, основанными на сжигании ископаемых топлив. Среди недостатков нужно выделить следующие: недостаточная эффективность процесса: получение генераторного газа происходит с низким КПД; полученный газ требует глубокой очистки от частиц сажи и смолы; при эксплуатации возникают проблемы неравномерного осаждения слоя из-за спекания и растрескивания частиц топлива. Большая часть биомассы (в отличие от углей) в процессе нагрева превращается в летучие и смолистые соединения, поэтому стадия горения твердого остатка играет, в данном случае, существенно меньшую роль, чем стадия пиролитического разложения. Одной из главных проблем при получении горючего газа из биомассы является образование смолы, которая, помимо загрязнения газоходов, уносит значительную часть теплотворной способности топлива [8, 9]. Существует ряд решений, направленных на устранение этих недостатков (например, [10-15]), однако, как уже указывалось, для каждого вида биомассы требуется отдельное рассмотрение.

Анализ причин снижения эффективности исследуемого процесса требует знаний о его физико-химической природе, построения его математической модели. Такие модели могут строиться как статистические (на основе обобщения экспериментальных

© И.Г. Донской Проблемы энергетики, 2015, № 5-6 данных [16]), однако наибольший интерес представляют модели, которые позволят учесть основные физические закономерности процессов в слое.

Процесс термохимической конверсии частиц биомассы является многостадийным. При этом традиционно используемая «интегральная» классификация этих стадий (сушка, пиролиз, конверсия огарка) совершенно не отражает всего комплекса последовательно-параллельных химических реакций и фазовых переходов, протекающих в условиях сложного тепломассопереноса. Однако на настоящий момент, когда многие элементарные стадии (особенно для химической составляющей) не идентифицированы, такая грубая градация становится необходимой. Тем не менее, с развитием детальных представлений о механизме этих процессов (и, не в последнюю очередь, с развитием вычислительной техники) становится возможным построение математических моделей, которые учитывают все большее количество химических реакций и промежуточных продуктов [17, 18]. Стоит отметить, что в большинстве случаев создание таких моделей не соответствует целям расчетов: излишняя детализация может привести к трудностям анализа результатов моделирования. Кроме того, может быть значительным влияние погрешностей, которые неизбежны при оценке кинетических параметров отдельных стадий. Таким образом, по-прежнему остаются востребованными упрощенные методы расчета процессов газификации. Это тем более относится к расчету газогенераторных установок в составе энергетических систем, где излишняя детализация модели процесса может слабо сказываться на характеристиках системы в целом.

В настоящей работе предложен простой способ учета смолообразования в модели слоевой газификации биомассы. Этот способ применен вместе с рядом упрощающих допущений, однако не зависит от большинства из них и потому может быть использован и в других моделях. Обсуждаются особенности процесса газификации биомассы при высоком и низком уровнях смоловыделения, а также влияние процесса смоловыделения на термический режим процесса.

Модель смолообразования

Как уже указывалось выше, образование смолистых продуктов при получении генераторного газа имеет скорее негативные последствия (это не относится к процессам получения жидких топлив при быстром пиролизе – в этом случае смолистые вещества являются целевым продуктом [19]). В связи с этим оценка выхода смол является важной составляющей расчета газогенератора, поскольку позволяет выбирать нужное оборудование для очистки газа (фильтры, конверторы смол и т.д. [20]) и параметры этого оборудования.

Существующие математические модели, как правило, описывают смолу как механическую смесь химических элементов. При этом состав и свойства смолы остаются постоянными в течение всего процесса, что не соответствует действительности. Таким образом, упрощенная модель отражает (с высокой долей приближенности) только материальный баланс смолообразования. О трудностях применения детальных моделей образования смолистых веществ уже упоминалось: нехватка знаний о реальном механизме превращений макромолекул топлива заставляет исследователей использовать гипотетические промежуточные вещества, введение которых не всегда обосновано. Возможно построить модель, в которой состав и свойства смолы будут задаваться в зависимости от текущих условий (например, от степени конверсии топлива), однако это не является целью настоящей работы и может быть сделано в будущем.

Состав и свойства смолы зависят от многих факторов, однако для упрощения считаем их постоянным в ходе процесса. Проще всего задать состав смолы в виде условного вещества, например, крезола (который достаточно близко отражает © Проблемы энергетики, 2015, № 5-6

элементный состав смолы газификации древесины [21]). Такое приближение при своей грубости может дать качественную информацию о поведении процесса. Такую задачу здесь и следует поставить.

В процессе нагрева при температурах выше 200-300°С органическая масса древесины начинает разлагаться с образованием газообразных, жидких и твердых продуктов. Таким образом, в первом приближении можно выделить три фазы в рассматриваемой физико-химической системе. Скорость термического разложения определяется температурой, степенью превращения топлива и размерами частицы. В первом приближении считаем, что скорость выделения летучих пропорциональна их содержанию в топливе:

$$\frac{dm_f}{d\tau} = -k_{pyr}m_V. \tag{1}$$

Здесь m_f – масса топлива, кг; m_V – часть массы топлива, которая может перейти в летучие ($m_V = m_f - m_c$, где m_c – масса твердого остатка), кг; k_{pyr} – эффективная константа скорости процесса пиролиза, 1/с. Естественно, что константа скорости пиролиза – величина эмпирическая. Обычно она представляется в виде функции от температуры и имеет аррениусовский вид, хотя в ряде случаев требуется корректировка с учетом давления, состава системы, размеров частиц и т.д. [22].

Газификация твердого остатка протекает согласно обычному уравнению диффузионной кинетики:

$$\frac{dm_c}{d\tau} = -KS \sum_{i=1}^{3} k_i C_i.$$
⁽²⁾

Здесь *S* – внешняя поверхность частицы топлива, м²; индекс *i* относится к набору газообразных реагентов {O₂ CO₂ H₂O}; k_i – эффективная константа скорости гетерогенной реакции *i*-го окислителя с углеродным остатком, м/с; C_i – концентрация *i*-го окислителя в газовой фазе, кг/м³; коэффициент *K* учитывает внутрипористое реагирование, которое может протекать при низких температурах [23].

Эффективные константы скорости могут быть определены в результате экспериментальных измерений. Наиболее широко с этой целью используются методы термогравиметрического анализа [24]. Константы для настоящей работы были получены на приборе *Netzsch STA*-449.

Для того, чтобы избавиться от необходимости строить для математической модели детальные кинетические схемы с участием смолистых веществ, предлагается следующая упрощенная схема: при пиролизе топлива продукты делятся на газообразные и жидкие (смола) в постоянном отношении. В математической модели это условие записывается следующим образом:

$$\Delta m_T = -\alpha \Delta m_f^{pyr}.$$
(3)

Здесь Δm_T – приращение массы смолистых продуктов, кг; Δm_f^{pyr} – убыль массы топлива при пиролизе, кг; α – постоянный коэффициент, $0 < \alpha < 1$.

Обычно в моделях смолообразования учитывается также разложение смол, которое протекает при высоких температурах в зоне горения [25]. В настоящей модели разложение смол не учитывается: предполагается, что коэффициент α учитывает все возможные изменения количества смолы в зоне горения, а в зоне восстановления температура становится недостаточно высокой для процессов крекинга. Возможно, однако, осаждение смолы на частицах топлива. Это обстоятельство можно учесть © Проблемы энергетики, 2015, № 5-6

путем изменения порозности по высоте слоя (т.е. возможное спекание слоя). В настоящей модели предполагается, что диспергированные капли смолы и их содержание достаточно малы, чтобы можно было одновременно пренебречь их осаждением по сравнению с конвективным переносом (либо считать, что это осаждение также учтено в коэффициенте α) и работой поверхностного натяжения по сравнению с тепловыми эффектами реакций.

При пиролизе в газовую фазу переходят химические элементы топлива в некоторых молекулярных формах. Зная зависимость элементного состава от степени конверсии топлива (которая также может быть получена методами термического анализа [24]), можно рассчитать количество этих элементов. Вполне возможна ситуация, когда из выделившихся элементов заданное количество смолы образоваться не может по условиям материального баланса и стехиометрии. Изменение элементного состава топлива дает при этом более жесткое ограничение на количество образующей смолы. Тогда условие (3) ослабляется:

$$\Delta m_T \le -\alpha \Delta m_f^{pyr}.\tag{4}$$

Проверка соответствия условиям материального баланса и стехиометрии проводится довольно просто: необходимо найти лимитирующий химический элемент, который находится в недостатке по отношению к остальным. Такой элемент находится методом простого перебора (смола состоит из 3-5 макроэлементов, поэтому процедура не занимает много времени), после чего количество смолы корректируется.

Величина коэффициента α не может быть определена другими путями кроме прямого измерения в эксперименте. Естественно, что его величина зависит от ряда трудноразделимых факторов. Поэтому в проведенных расчетах коэффициент α варьируется.

Соотношение между коэффициентом α и удельным выходом смолы на рабочую массу P^r (%) может быть записано следующим образом:

$$P^{r} = \alpha V^{r} = \alpha V^{daf} \left[1 - \frac{W^{r}}{100} - A^{d} \left(1 - \frac{W^{r}}{100} \right) \right] / 100 \right].$$

Исходные данные и результаты расчетов

Для расчетов слоевого процесса газификации биомассы с предложенной субмоделью смолообразования использовали разработанную ранее математическую модель слоевой газификации твердых топлив [26]. Это одномерная модель, в которой рассматриваются изменения параметров газа и топлива по высоте слоя. Давление в реакторе считаем постоянным (т.е. пренебрегаем потерями давления по высоте слоя) и равным атмосферному. Рассматривается участок слоя в 10 см, прилегающий к фурменному поясу. Дутьем является воздух комнатной температуры. Модельным соединением смолы служит крезол, брутто-формула C₇H₈O.

Элементный состав биомассы (древесина) на сухую беззольную массу: 49,5% С; 6,3% Н; 44,2% О; (содержанием азота и серы в топливе пренебрегаем); выход летучих на сухую беззольную массу 85%; зольность на сухую массу 1%; влажность на рабочую массу 10%. Коэффициент избытка окислителя равен 0,3. Размер частиц топлива 1 см. Удельный расход топлива по сечению 600 кг/м²/ч.

Результаты расчетов для $\alpha = 0,1$ ($P^r = 7,6\%$) показаны на рис. 1 и 2. Из этих рисунков видно, что стадия интенсивного горения (кислородная зона) заканчивается уже после первого слоя частиц. После прохождения газом 3-4 размеров частиц активные химические реакции практически заканчиваются.



Рис. 1. Профили концентраций по высоте слоя при газификации древесины



Рис. 2. Распределение температур газа и топлива по высоте слоя

Для того, чтобы исследовать вопрос о влиянии смоловыделения на эффективность газификации биомассы, были проведены расчеты с варьированием коэффициента а. Результаты расчетов показаны на рис. 3. В качестве критерия эффективности процесса газификации принят химический КПД (КПД_{хим}, cold gas efficiency) – отношение теплоты сгорания горючего газа к теплоте сгорания исходного топлива.

Для сравнения с расчетом были выбраны экспериментальные данные по паровоздушной газификации биомассы [21]. Эти эксперименты проводились при разных условиях, однако могут быть сведены на подобной зависимости (поскольку в данном случае рассматривается влияние образования смолы в относительных координатах).

© Проблемы энергетики, 2015, № 5-6



Рис. 3. Зависимость КПДхим и степени конверсии топлива от выхода смолы. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет

Нужно отметить, что экспериментальные данные получены для существенно отличных условий (расход топлива менялся в 10 раз; расход пара – от 0 до 1,6 кг/кг топлива; подвод теплоты (в виде нагретого дутья) – от 0.8 до 12.7 МДж/кг топлива [21]). Тем не менее, расчетная кривая для воздушной газификации с постоянным расходом топлива достаточно хорошо воспроизводит наблюдаемую зависимость химического КПД от выхода смолы. На наш взгляд, объяснение этому может быть следующим: поскольку древесина является топливом с высоким выходом летучих, большая часть химической энергии генераторного газа обусловлена теплотой сгорания газообразных продуктов стадии пиролиза. Соответственно, химический КПД процесса газификации определяется, в основном, распределением теплоты между физической и химической энергией газа [27]. Выход смолы определяет «неконвертируемую» часть этой энергии, физическую теплоту (поскольку при охлаждении и очистке газа эта теплота теряется), и поэтому в большей мере влияет на химический КПД процесса, чем компоненты. образом, благоприятнее условия остальные Таким чем для смолообразования (например, при высокой степени аллотермичности), тем ниже химический КПД процесса.

Модель образования смолы становится поэтому центральным элементом математических моделей газификации биомассы, и ее адекватность определяет предиктивные возможности таких моделей применительно к реальным процессам [25, 28].

Представленная модель позволяет оценить влияние выхода смолы на энергетические характеристики процесса независимо от причин, которые вызывают смолообразование в эксперименте. Естественно, что целью дальнейших исследований должно стать выявление кинетики образования и разложения смолистых продуктов в условиях слоевых газогенераторов. Необходимо построить модель, которая предскажет выход смолы в различных условиях протекания процесса, позволит оценивать химический КПД газификации, оптимизировать эти условия и исследовать вопросы подавления смолообразования при газификации биомассы в условиях плотного слоя. Известен ряд исследований подобного рода [25, 28, 29], однако общего обоснованного подхода на настоящий момент не предложено. Разработка такого подхода может существенно упростить решение многих вопросов расчета газогенераторов, работающих на биомассе.

Выводы

© Проблемы энергетики, 2015, № 5-6

В работе приведена упрощенная модель смолообразования, которая использована для расчета эффективности процесса газификации древесины в плотном слое. В этой модели принимается фиксированный выход смолы, который может быть задан из эмпирических данных. Проведенные расчеты показывают, что эффективность процесса газификации биомассы (доля теплоты сгорания твердого топлива, которая переходит в теплоту сгорания генераторного газа) во многом определяется выходом смолы. Полученные расчеты сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-08-00281).

Summary

The paper is devoted to reduced biomass gasification tar formation model. According to this model, fixed volatiles part escapes fuel in the form of tars. Tar content influence on the cold gas efficiency is analyzed. It is shown that tar formation in is key process that determines gasification process efficiency.

Key words: gasification, biomass, tar, mathematical modelling.

Литература

1. Газогенераторные технологии в энергетике / Под ред. А.Ф. Рыжкова. Екатеринбург: Сократ, 2010. 610 с.

2. McKendry P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies // Bioresource technology. 2002. V. 83. P. 55-63.

3. Hongrapipat J., Saw W.L., Pang S. Co-gasification of blended lignite and wood pellets in a dual fluidized bed steam gasifier: The influence of lignite to fuel ratio on NH_3 and H_2S concentrations in the producer gas // Fuel. 2015. V. 139. P. 494-501.

4. Косов В.В. Экспериментальные исследования процессов комплексной переработки биомассы в синтез-газ и углеродные материалы. Автореф. дисс. ... к.т.н. (05.14.01). М: ОИВТ РАН, 2012. 24 с.

5. Torrefaction and densification of different species of softwood residues / J.H. Peng, X.T. Bi, S. Sokhansanj, C.J. Lim // Fuel. - 2013. V. 111. P. 411-421.

6. Effect of compression pressure on lignocellulosic biomass pellet to improve fuel properties: Higher heating value / S. Poddar, M. Kamruzzaman, S.M.A. Sujan, M. Hossain, M.S. Jamal, M.A. Gafur, M. Khanam // Fuel. 2014. V. 131. P. 43-48.

7. Torrefaction of oil palm kernel shell in the presence of oxygen and carbon dioxode / Y. Uemura, S. Saadon, N. Osman, N. Mansor, K. Tanoue // Fuel. 2015. V. 144. P. 171-179.

8. Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production / L. Wang, C.L. Weller, D.D. Jones, M.A. Hanna // Biomass and Bioenergy. 2008. V. 32. P. 573-581.

9. Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers / J.A. Ruiz, M.C. Juarez, M.P. Morales, P. Munoz, M.A. Mendivil // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. V. 18. P. 174-183.

10. Попов А.В., Рыжков А.Ф. Управляемый процесс газификации биомассы // Промышленная энергетика. 2008. № 1. С. 27-31.

11. Han J., Kim H. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2008. V. 12. P. 397-416.

12. Pyrolysis of Pinus pinaster in a two-staged gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar / W.F. Fassinou, L. Van de Steene, S. Toure, G. Volle, P. Girard // Fuel Processing Technology. 2009. V. 90. P. 75-90.

13. Tar reduction in pyrolysis vapours from biomass over a hot char bed / P. Gilbert, C. Ryu, V. Sharifi, J. Swithenbank // Bioresource Technology. 2009. V. 100. P. 6045-6051.

14. Improving the performance of fluidized bed biomass/waste gasifiers for distributed electricity: A new three-staged gasification system / A. Gomez-Barea, B. Leckner, A.V. Perales, S. Nilsson, D.F. Cano // Applied Thermal Engineering. 2013. V. 50. P. 1453-1462.

© Проблемы энергетики, 2015, № 5-6

15. Behaviour of tars on the filter in high temperature filtration of biomass-based gasification gas / S. Tuomi, E. Kurkela, P. Simell, M. Reinikainen // Fuel. 2015. V. 139. P. 220-231.

16. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products / D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho, A. Gomez-Barea // Progress in Energy and Combustion Science. 2011. V. 37. P. 611-630.

17. Chemical kinetics of biomass pyrolysis / E. Ranzi, A. Cuoci, T. Faravelli, A. Frassoldati, G. Migliavacca, S. Pierucci, S. Sommariva // Energy & Fuels. 2008. V. 22. P. 4292-4300.

18. Palma C.F. Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review // Applied Energy. 2013. V. 111. P. 129-141.

19. Yaman S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks // Energy conversion and management. 2004. V. 45. P. 651-671.

20. Cummer K.R., Brown R.C. Ancillary equipment for biomass gasification // Biomass and Bioenergy. 2002. V. 23. P. 113-128.

21. Кейко А.В., Свищев Д.А., Козлов А.Н. Газификация твердого топлива: уровень и направления развития технологий. Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2007. 66 с.

22. Di Blasi C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis // Progress in energy and combustion science. 2008. V. 34. P. 47-90.

23. Хитрин Л.Н. Об основных характеристиках процесса горения углерода // Известия АН СССР. Отделение технических наук. 1953. № 4. С. 543-561.

24. Thermal analysis in numerical thermodynamic modeling of solid fuel conversion / A. Kozlov, D. Svishchev, I. Donskoy, A.V. Keiko // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2012. V. 109. No. 3. P. 1311-1317.

25. Di Blasi C. Modeling wood gasification in a countercurrent fixed-bed reactor // American Institute of Chemical Engineers Journal. 2004. V. 50. No. 9. P. 2306-2319.

26. Расчет режимов слоевой газификации угля с помощью термодинамической модели с макрокинетическими ограничениями / И.Г. Донской, А.В. Кейко, А.Н. Козлов, Д.А. Свищев, В.А. Шаманский // Теплоэнергетика. 2013. № 12. С. 56-61.

27. Каширский В.Г., Печенегов Ю.Я. О трансформации теплоты внешнего источника при пиролизе твердого топлива // Известия вузов. Энергетика. 1985. № 6. С. 91-92.

28. Mandl C., Obernberger I., Biedermann F. Modelling of an updraft fixed-bed gasifier operated with softwood pellets // Fuel. 2010. V. 89. P. 3795-3806.

29. Girgis E., Hallett W.L.H. Wood combustion in an overfeed packed bed, including detailed measurements within the bed // Energy & Fuels. 2010. V. 24. P. 1584-1591.

Поступила в редакцию

04 марта 2015 г.

Донской Игорь Геннадьевич – канд. техн. наук, н.с. лаборатории термодинамики ИСЭМ СО РАН. Тел: 8(914)880-95-37. E-mail: donskoy.chem@mail.ru.