

Р. Г. Сафин, Н. Ф. Тимербаев, А. Р. Хисамеева,
Д. А. Ахметова

ГАЗИФИКАЦИЯ ВЛАЖНЫХ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

Ключевые слова: древесные отходы, газификация, синтез-газ, моделирование, сушка.

Представлен краткий анализ современных возможностей использования биотоплива. Рассмотрены перспективы применения отходов деревообработки. Предложены новые разработки газогенераторов, удовлетворяющие настоящие потребности в области газификации, а также ресурсосбережения. Приведены результаты экспериментальных исследований процесса газификации.

Keywords: wood waste, gasification, synthesis gas, modeling, drying.

A brief analysis of the current possibilities of using biofuels are present. The perspectives of application of wood waste. Proposed new development of gas generators that meet real needs in the field of gasification, as well as resource conservation. The experimental results of the gasification process.

Россия имеет огромные возможности для интенсивного развития практически всех современных направлений использования биомассы в энергетике [1]. А отходы биомассы как источник энергии выступают в качестве «моста в будущее», обеспечивая плавный переход от топливной энергетики к другим, принципиально новым, видам энергии.

Тем не менее, до сих пор востребован и сам генераторный газ и актуально его применение в качестве промежуточного звена, например, в химической промышленности. С целью его получения можно использовать для сжигания любые древесные отходы. От того, в каком виде будет использоваться биотопливо, зависит эффективность его горения и стоимость энергии, которая вырабатывается с его помощью.

Одним из известных и достаточно эффективных способов получения газа из биомассы является процесс газификации. Газификация - это высокотемпературный термохимический процесс взаимодействия органической массы с газифицирующим агентом, в результате которого образуется смесь различных газов (генераторный газ). Знание факторов, влияющих на процесс газификации, и управление их параметрами позволяют оптимизировать процесс выхода синтез-газа с максимальным содержанием горючих компонентов [2].

Проблема эффективной термической переработки отходов лесозаготовки и деревообработки в энергетический газ заключается в острой необходимости разработки оптимальной техники и технологии газификации древесины.

Из многих существующих технологических схем энергохимического использования древесины в нашей стране распространение получили две:

- схема частичной газификации (термолиз) древесины в топках-генераторах системы ЦКТИ В. В. Померанцева [3];

- схема полной газификации в газогенераторных установках.

Первая схема применялась на крупных лесопромышленных предприятиях, имеющих собственную энергетическую базу в виде электростанции мощностью 1500 кВт или

сравнительно большой теплоснабжающей котельной. Преимущество ее состояло в большом энергетическом потенциале и возможности попутного снабжения населения бытовым газом.

Вторая схема при определенных условиях эффективна для небольших лесопромышленных предприятий, основной целью которых является производство химических продуктов, а генераторный газ при этом может использоваться как топливо в небольших котлах или двигателях внутреннего сгорания.

В области газификации Россия имеет определенные реальные успехи в создании современного оборудования для газификации твердой биомассы (например, древесины).

Наиболее надежный метод для исследования газификации твердого топлива и решения различных задач при проведении данного процесса – теоретический метод расчета, основанный на составлении и решении дифференциальных уравнений тепло- и массопереноса.

При газификации можно выделить следующие основные стадии: прогрев, сушку, пиролиз, сгорание продуктов пиролиза и стадию восстановительных процессов образования генераторного газа. Представленная ниже математическая модель описывает эти стадии и учитывает взаимосвязь между ними.

Процесс сушки высоковлажных древесных отходов можно описать дифференциальным уравнением тепломассопереноса, которое для одномерной симметричной пластины можно записать в виде:

$$\frac{T_M}{\tau} = \alpha_T \left(\frac{2T_M}{x^2} \right) + \frac{r}{c_M} \cdot \frac{U_M}{\tau}, \quad (1)$$

$$\frac{U_M}{\tau} = \frac{k_p}{\rho_0} \cdot \left(-\frac{2P_M}{x^2} \right). \quad (2)$$

где k_p - коэффициент молярного переноса материала; c - теплоёмкость материала; α_T - коэффициент температуропроводности.

При нахождении частиц древесины в одинаковых условиях и идеальном перемешивании компонентов пара, находящегося над поверхностью

влажного материала, дифференциальное уравнение изменения парциального давления пара можно описать соотношением:

$$\frac{dP_{\text{п}}}{dt} = \frac{FRT}{Q_{\text{св}} \cdot \mu_{\text{п}}} \cdot j - P_{\text{п}} \cdot \left(\frac{Q_{\text{сн}}}{Q_{\text{св}}} - \frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dt} \right). \quad (3)$$

Изменение температуры пара можно выразить в виде следующего дифференциального уравнения:

$$\frac{dT_{\text{п}}}{dt} = \left(\frac{\alpha FRP_{\text{п}}(T_{\text{мп}} - T)}{\mu_{\text{п}}^2 P_{\text{п}} Q_{\text{св}}} - \frac{Q_{\text{ж}}}{Q_{\text{св}}} + \frac{FRTj}{Q_{\text{св}} \mu_{\text{п}}} \right) \cdot T_{\text{п}}. \quad (4)$$

Совместное решение уравнений переноса в паровой фазе (3) и (4) и во влажном материале (1) и (2) и граничных условиях

$$\alpha (T_{\text{мп}} - T) = \lambda \left. \frac{dT_{\text{м}}}{dx} \right|_{x=x_{\text{H}}}, \quad (5)$$

$$\alpha (T_{\text{мп}} - T) = \lambda \left. \frac{dT_{\text{м}}}{dx} \right|_{x=x_{\text{В}}}. \quad (6)$$

полностью описывает процесс сушки древесных частиц.

Частица, достигнув 200 °С, начинает термически разлагаться (начало процесса пиролиза), что сопровождается образованием парогазовой смеси и убылью массы.

Для определения изменения температуры материала по слоям, становится необходимым определить изменение влажности материала в данных слоях. Считаем, что изменение влажности слоя материала определяется изменением влажности частицы входящей в данный слой. В результате для описания изменения влажности частицы при высокотемпературном подводе тепла введена система дифференциальных уравнений тепло- и массопроводности:

$$\frac{U_{\text{ч}}}{T} = \frac{k_{\text{р}}}{\rho_0} \cdot \left(\frac{2P_{\text{ч}}}{l^2} \right), \quad (7)$$

$$\rho_{\text{ч}} \cdot c_{\text{ч}} \cdot \frac{T_{\text{ч}}}{T} = \frac{T_{\text{ч}}}{\ell} \cdot \lambda_{\text{ч}} \cdot \frac{T_{\text{ч}}}{\ell} + \rho_{\text{ч}} \cdot r \cdot \varepsilon \cdot \frac{U_{\text{ч}}}{T}, \quad (8)$$

где λ – теплопроводность частицы.

Для решения вышеуказанных дифференциальных уравнений сформулированы начальные условия, записанные в виде

$$\begin{aligned} U_{\text{м}}(0, \ell) &= U_{\text{м.нач}}, \\ T_{\text{м}}(0, \ell) &= T_{\text{м.нач}}, \\ P_{\text{м}}(0, \ell) &= P_{\text{атм}}, \end{aligned} \quad (9)$$

и граничные условия в виде

$$\begin{aligned} T_{\text{м}}|_{\ell=L} &= T_{\text{сл}}, \\ P_{\text{м}}|_{\ell=L} &= P_{\text{атм}}. \end{aligned} \quad (10)$$

При достижении частицей абсолютно сухого состояния уравнение (7) исключается из расчета, а изменение температуры частицы рассчитывается только по уравнению (8).

Процесс пиролиза древесины можно рассматривать как совокупность процессов термического разложения ее основных компонентов: гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина.

Изменение массы в единице объема исходной древесины для каждого из указанных компонентов, запишется в следующем виде [4] для гемицеллюлозы:

$$\frac{m_{\text{гц}}}{T} = -k_{\text{гц}} m_{\text{гц}}, \quad (11)$$

$$\frac{m_{\text{то}}}{T} = \gamma_{\text{гц}} k_{\text{гц}} m_{\text{гц}} - k_{\text{то}} m_{\text{то}}, \quad (12)$$

$$\text{для целлюлозы: } \frac{m_{\text{ц}}}{T} = -k_{\text{ц}} m_{\text{ц}}, \quad (13)$$

$$\text{для лигнина: } \frac{m_{\text{л}}}{T} = -k_{\text{л}} m_{\text{л}}, \quad (14)$$

где γ – доля компонента; m – удельная масса вещества, кг/м³; k – константы скорости химических реакций.

Изменение удельной массы образующегося угля определяется по уравнению

$$\frac{m_{\text{у}}}{T} = \gamma_{\text{то}} k_{\text{то}} m_{\text{то}} + \gamma_{\text{ц}} (-k_{\text{ц}} m_{\text{ц}}) + \gamma_{\text{л}} (-k_{\text{л}} m_{\text{л}}). \quad (15)$$

Изменение массы газовой фазы в единице объема древесной частицы представлена как сумма массовых потоков за счет конвекции и реакций пиролиза

$$\begin{aligned} \frac{(\varepsilon \eta)}{T} = & - \frac{(w_{\text{пр}} \eta)}{\ell} + (1 - \gamma_{\text{гц}}) k_{\text{гц}} m_{\text{гц}} + (1 - \gamma_{\text{то}}) k_{\text{то}} m_{\text{то}} + \\ & + (1 - \gamma_{\text{ц}}) k_{\text{ц}} m_{\text{ц}} + (1 - \gamma_{\text{л}}) k_{\text{л}} m_{\text{л}}. \end{aligned} \quad (16)$$

Давление газа определяется из уравнения состояния идеальных газов

$$P_{\text{г}} = \frac{\rho_{\text{г}} R T_{\text{г}}}{M_{\text{г}}}, \quad (17)$$

где $M_{\text{г}}$ и R – молекулярный вес, г/моль, и универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К), соответственно.

Химические процессы образования угля и газов сопровождаются выделением или поглощением тепла, что оказывает значительное влияние на изменение температуры частицы и слоя в целом.

Предполагаем, что при пиролизе температура частицы будет равна температуре образующихся газов, а в локальном объеме между компонентами газовой и твердой фазы установлено термодинамическое равновесие. Тогда температура частицы будет определяться температурой газового потока, а уравнение сохранения энергии запишется в виде:

$$\begin{aligned} (c_{\text{гц}} m_{\text{гц}} + c_{\text{ц}} m_{\text{ц}} + c_{\text{л}} m_{\text{л}} + c_{\text{у}} m_{\text{у}} + c_{\text{пр}} m_{\text{пр}}) \frac{T}{T} = \\ = \frac{T}{\ell} \left(\lambda_{\text{ч}} \frac{T}{\ell} \right) - m_{\text{пр}} c_{\text{пр}} w_{\text{пр}} \frac{T}{\ell} + q_{\text{хр}}, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} q_{\text{хр}} = & q_{\text{гц}} (-k_{\text{гц}} m_{\text{гц}} + \gamma_{\text{гц}} k_{\text{гц}} m_{\text{гц}} - \\ & k_{\text{то}} m_{\text{то}}) + q_{\text{ц}} (-k_{\text{ц}} m_{\text{ц}}) + q_{\text{л}} (-k_{\text{л}} m_{\text{л}}), \end{aligned} \quad (19)$$

где λ_c – коэффициент теплопроводности частицы, кВт/(м·К); q – удельная теплота химической реакции, кДж/кг.

Начальные условия для решения уравнений (11-16) и (18) запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned} m_{гц} &= m_{гц0}; & m_{пв} &= 0; \\ m_{ц} &= m_{ц0}; & m_y &= 0; \\ m_{л} &= m_{л0}; & m_{пг} &= 0; \\ T &= T_0, \end{aligned}$$

а граничные условия для уравнения (18) запишутся аналогично (10).

По окончании расчета зоны пиролиза определяется время протекания процесса. Зная скорость продвижения материала, рассчитывается высота зоны пиролиза ($h_c = \tau \cdot w_m$).

При моделировании химических превращений, протекающих при пиролизе древесных отходов, необходимо провести экспериментальные исследования по определению зависимостей состава пиролизного газа, выхода угля и содержания в нем углерода от температуры процесса пиролиза.

Согласно данной математической модели и принятых в ней допущений в зоне горения протекают только гомогенные реакции взаимодействия продуктов пиролиза CO , H_2 и CH_4 с окислителем (воздухом) [5].

В процессе расчета определяются теоретически необходимый расход воздуха G_B (20), температура горения смеси газов T_r (23) и выход продуктов горения V_r (21).

$$G_B = L_0 G_{пг}, \quad (20)$$

где $G_{пг}$ – расход пиролизного газа, м³/с.

Объем продуктов сгорания определяется как сумма объемов отдельных компонентов:

$$V_r = V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{O_2} + V_{N_2}, \quad (21)$$

где V_{CO_2} и V_{H_2O} определяются из соответствующих реакций образования данных веществ, а остальные по выражениям

$$\begin{aligned} V_{O_2} &= 0,21 \cdot L_0, \\ V_{N_2} &= 0,79 \cdot L_0 + N_2. \end{aligned}$$

Теплотворность горючей смеси (Дж/м³) определяется по эмпирической формуле [6]:

$$q_r = 25,8 \cdot H_2 + 30,2 \cdot CO + 85,6 \cdot CH_4. \quad (22)$$

Температура смеси газов в зоне горения вычисляется по формуле:

$$T_r = \frac{q_r}{c_r}. \quad (23)$$

Высота зоны горения определяется по формуле $h_{зг} = 0,4d_2$, где d_2 – диаметр реактора.

При рассмотрении зоны восстановления диффузионные потоки тепла и массы пренебрежимо малы по сравнению с конвективным переносом тепла и массы [6], поэтому, пренебрегая влиянием диффузии и теплопроводности, стадию восстановления можно описать [7]:

- уравнением материального баланса для газового потока:

$$w_{cz} \cdot \frac{C_i}{y} = -k_i C_i, \quad (24)$$

и уравнением материального баланса для угля:

$$w_y \cdot \frac{m_y}{y} = -m_y \cdot \sum_{m=1}^z k_i. \quad (25)$$

Уравнение сохранения энергии для угля запишется в виде:

$$\begin{aligned} \rho_y c_y w_y \frac{T_y}{y} = \\ = \alpha_{cr} (T_y - T_{cr}) f - \sum_{i=1}^z q_i k_i (C_{i0} - C_i), \end{aligned} \quad (26)$$

а для газового потока:

$$\begin{aligned} \rho_{cr} c_{cr} w_{cr} \frac{T_{cr}}{y} = -\alpha_{cr} (T_y - T_{cr}) f + \\ + \sum_{i=1}^z q_i k_i (C_{i0} - C_i). \end{aligned} \quad (27)$$

Для решения системы уравнений (24-27) приняты следующие граничные условия:

по температуре:

$$T_y|_{y=0} = T_r|_{y=0},$$

по массе:

$$C_i|_{y=0} = C_{i0},$$

$$m_y|_{y=0} = m_{y0}.$$

Скорость газового потока в восстановительной зоне определяется по закону Дарси:

$$w_{cr} = w_y - \frac{K}{\mu_{cr}} \left(\frac{dP}{dy} + g\rho_{cr} \right). \quad (28)$$

Подтверждение данных математического моделирования происходит рядом экспериментальных исследований, которые проводились на пилотной установке. Прототипом данной установки является запатентованный газогенератор для газификации влажного топлива [8]. Результаты представлены в виде графических зависимостей [6].

Установлено, что при увеличении влажности древесных отходов максимальная температура в зоне горения снижается. Это приводит к снижению скорости химических реакций и качества генераторного газа, а именно, увеличивается количество образующихся углекислого газа и водяного пара, уменьшается содержание CO и H_2 (рис.1).

Также, с увеличением влажности древесных отходов уменьшается и теплотворная способность генераторного газа (рис.2).

Поэтому на оптимальный режим работы газогенератора влияет правильный выбор параметров газификации, таких как расход окислителя в зоне горения и высота зоны восстановления.

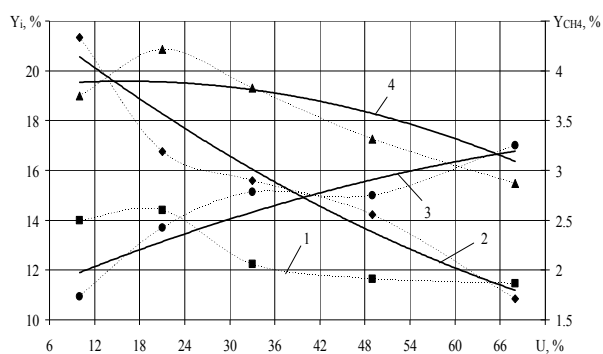


Рис. 1 - Зависимость состава генераторного газа от влажности отходов: 1 – CH_4 ; 2 – CO ; 3 – CO_2 ; 4 – H_2

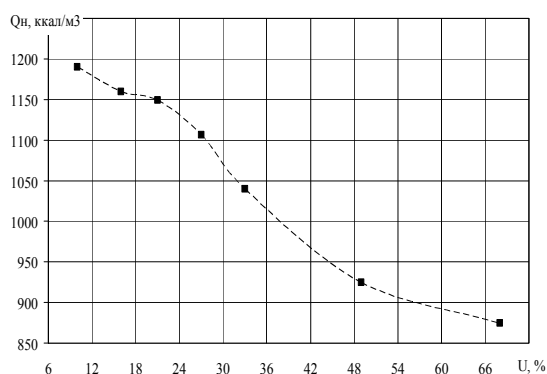


Рис. 2 - Зависимость теплоты сгорания генераторного газа от влажности газифицируемых отходов

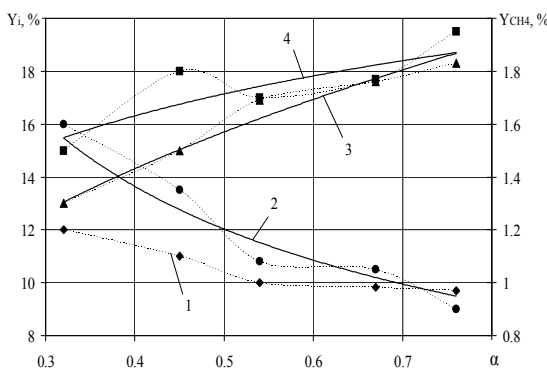


Рис. 3 - Зависимость состава генераторного газа от расхода окислителя в зоне горения газификатора: 1 – CH_4 ; 2 – CO_2 ; 3 – CO ; 4 – H_2

Как показывают опытные данные (рис. 3), интенсивность процесса газификации также влияет на состав и теплотворную способность генераторного газа. Так, интенсификация процесса путем увеличения расхода окислителя приводит к росту образования горючих компонентов CO и H_2 и уменьшению количества невосстановившегося CO_2 , что объясняется смещением константы равновесия эндотермических реакций восстановления CO_2 и разложения воды в сторону увеличения содержания в генераторном газе CO и H_2 , связанного, как отмечалось, с увеличением температуры и скорости химических реакций в зонах горения и восстановления.

В результате теплотворная способность генераторного газа также повышается (рис. 4). Кроме того, повышение температуры в зонах горения и восстановления ведет к практически полному разложению образующихся смол, что улучшает качество генераторного газа, однако при этом возрастает количество уносимой пыли и гидравлическое сопротивление газогенератора.

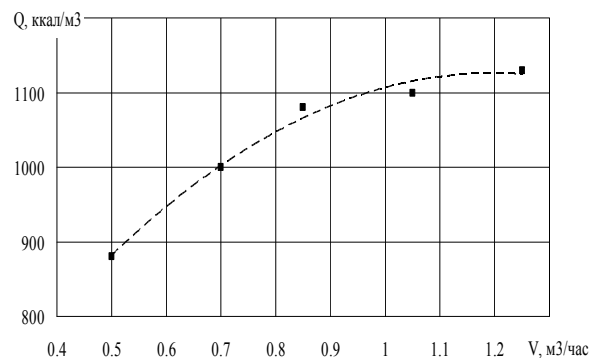


Рис. 4 - Зависимость теплоты сгорания генераторного газа от расхода окислителя в зоне горения газификатора

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований были определены оптимальные параметры процесса газификации, значительно влияющие на химический состав и теплотворную способность получаемого генераторного газа.

В зависимости от свойств топлива и назначения газа газификация производится в различных по схеме и устройству газогенераторах [5, 9]. При использовании в качестве сырья отходов деревообработки влажностью более 40 % рекомендуется газогенератор [8], состоящий из бункера с узлом загрузки, дополнительными нагревательными элементами и с определенным способом подачи воздуха. Узел загрузки изготовлен таким образом, чтобы сырье могло подаваться непрерывно, причем полностью исключено попадание воздуха в газификатор. Предварительная сушка отходов деревообработки происходит в образовавшемся межкольецевом пространстве при кондуктивном подводе тепла. На завершающей стадии производства, на стадии восстановления для повышения калорийности конечного продукта предусмотрен ввод увлажненного окислителя.

Данная работа выполнена в рамках реализации федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013" по теме: "Создание технологии и опытной установки комплексной переработки отходов лесной промышленности с получением теплоизоляционного материала", при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Литература

1. Сафин, Р.Г. Перспективы развития лесопромышленного комплекса Республики Татарстан на базе научных разработок кафедр лесотехнического профиля КНИТУ / Р. Г. Сафин, Р. Р. Сафин // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2012. - № 3. – С. 22-27.
2. Тимербаев, Н.Ф. Современное состояние процесса пирогаенетической переработки органических веществ / Н. Ф. Тимербаев, Р. Г. Сафин, И. И. Хуснуллин // *Вестник Казанского государственного технологического ун-та*. -2011. -№3. –С.169
3. Гордон, Л.В. Технология и оборудование лесохимических производств / Л. В. Гордон, С. О. Скворцов, В. И. Лисов. – М.: Лесная промышленность, 1988.
4. Varhegyi, G. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugar cane bagasses // *Energy & Fuels*. -1989. -№3(3), p.329-335.
5. Сафин, Р. Р. Установка для переработки отходов древесных производств / Р. Р. Сафин, А. Е. Воронин, Е. Ю. Разумов // *Вопросы современной науки и практики Университет имени В. И. Вернадского*. – 2009. - № 5. – С. 82-86.
6. Тимербаев, Н.Ф. Комплексная энерготехнологическая переработка древесных отходов с применением прямоточной газификации: монография / Н.Ф. Тимербаев. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2011. – 248 с.
7. Тимербаев, Н.Ф. Моделирование процесса прямоточной газификации древесных отходов / Н.Ф. Тимербаев, Р.Г. Сафин, А.Р. Хисамеева, А.Р. Садртдинов // *Вестник Казанского государственного технологического ун-та*. -2011. -№7. –С.75
8. Пат. 2453768 Российская Федерация, МПК F 23 G 5/027 Газогенератор для газификации влажного топлива / Р.Р.Сафин, Д.Ф. Зиятдинова, Р.Г. Сафин, Е.Ю. Разумов, Н.Ф. Тимербаев, А.Е. Воронин, А.Р. Садртдинов, А.Р. Хисамеева (РФ); заявитель Общество с ограниченной ответственностью “Научно-технический центр Альтернативная энергетика” (ООО “НТЦ АЭ”); № 2010154606/06; заявл. 30.12.2010; опубл. 20.06.12.
9. Пат. 2346023 Российская Федерация, МПК C 10 B 53/02, F 23 G 5/027. Установка для пиролиза древесины / Грачев А. Н., Исхаков Т. Д., Сафин Р. Г., Валеев И. А.; заявитель и патентообладатель НТЦ РПО. – № 2007118459/15; заявл. 17.05.07; опубл. 10.02.09, Бюл. № 4.

© Р. Г. Сафин - д-р техн. наук, проф., зав. каф. переработки древесных материалов КНИТУ, safin_rg@kstu.ru;
 Н. Ф. Тимербаев – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, tnail@rambler.ru; А. Р. Хисамеева – асп. той же кафедры, albinakhisameeva@mail.ru; Д. А. Ахметова – канд. техн. наук, доц. той же кафедры.