

Кремнева Е.В. – ассистент, НМетАУ

Губинский М.В. – д-р. техн. наук, проф., НМетАУ

Шевченко Г.Л. – канд. техн. наук, доц., НМетАУ

Адаменко Д.С. – канд. техн. наук, доц., НМетАУ

Шишко Ю.В. – канд. техн. наук, доц., НМетАУ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ БИОМАССЫ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

С использованием математической модели проведены расчетные исследования кинетики термического разложения биомассы в плотном слое. Результаты расчетов сравниваются с имеющимися экспериментальными данными.

Введение

В данной работе представлены результаты экспериментальных и расчетно-теоретических исследований кинетики термического разложения биомассы в плотном слое при окислительном пиролизе. Способ окислительного пиролиза на сегодняшний день является одним из наиболее энергоэффективных вариантов утилизации биомассы, который достаточно легко реализуется на практике. Современное положение в энергообеспечении приводит к необходимости освоения новых видов биомассы применительно к существующей технологии окислительного пиролиза. Тип используемой биомассы оказывает существенное влияние на ход и основные показатели процесса. В связи с этим необходима разработка универсального подхода к исследованию процесса окислительного пиролиза, пригодного для анализа экспериментальных данных и получения необходимой информации о влиянии различных технологических факторов на выход и характеристики продуктов переработки. Разработка такого универсального подхода возможна путем математического моделирования.

Постановка задачи

Анализ литературных источников показал, что на настоящий момент как зарубежные, так и отечественные издания содержат информацию как об экспериментальных, так и о теоретических результатах исследования термического разложения биомассы.

Большинство зарубежных авторов, например [1 – 3], приводят результаты исследований по экспериментальному определению кинетических характеристик процесса пиролиза, а именно кинетических констант реакций. Полученные значения используются при математическом моделировании процесса пиролиза биомассы.

Печатные работы отечественных авторов и стран СНГ [4 – 6] большей частью содержат результаты экспериментальных исследований процесса пиролиза в аппаратах лабораторного и промышленного типа и характеризуют конкретные технологии и агрегаты. Данные этих исследований невозможно использовать при математическом моделировании процесса пиролиза в других технологиях.

Результаты известных теоретических исследований кинетики термического разложения биомассы сводятся к определению количества продуктов термического разложения биомассы: углеродный остаток, конденсируемые и неконденсируемые летучие продукты (смолы, пиролизный газ) в зависимости от температуры и времени процесса [6]. Отличительной особенностью приведенных методик является различие в описании суммарной кинетики процесса термического разложения. В зависимости от необходимой точности получаемых результатов, расчеты выполняются по одно-, двух- или трехкомпонентной схеме.

В то же время большинство авторов указывает на то, что при реальном процессе термического разложения топлива количество реакций не может ограничиваться трехкомпонентной схемой расчета. Точность расчета может быть повышена за счет применения многокомпонентной схемы расчета.

Кроме того, на точность определения выхода основных компонентов в процессе термического разложения значительно влияет учет вторичных реакций пиролиза. Особенно актуальным это является при описании процесса термического разложения смол, учет времени пребывания которых в зоне реакции позволяет значительно повысить точность и качество выполняемого расчета.

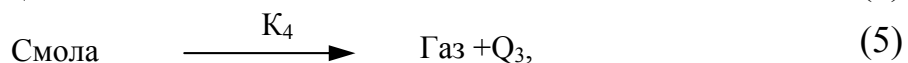
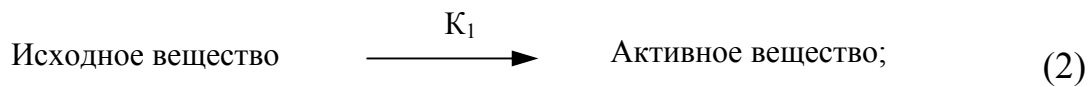
Эти рекомендации использованы в работе [7], где предложено рассматривать любой вид биомассы как топливо, состоящее из универсальных компонентов: лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы. Такой подход позволяет применить многокомпонентную схему расчета и описать реальный процесс пиролиза биомассы с необходимой точностью.

Общепринятым является описание процесса кинетики термического разложения в соответствии с законом Аррениуса:

$$K = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}, \quad (1)$$

где K – константа скорости реакции; k_0 – предэкспоненциальный множитель (определяемый экспериментальным путем, 1/с; E – энергия активации, Дж/кмоль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль · К); T – температура биомассы, К.

Процесс термического разложения представлен, как сумма отдельных реакций разложения основных элементов биомассы (лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы), каждый из которых описывается уравнениями:



где $K_1 \dots K_4$ – константы скорости реакций разложения основных элементов биомассы; X – массовый коэффициент образования кокса; Q_1, Q_2, Q_3 – тепловые эффекты реакций разложения основных элементов биомассы, Дж/кг.

При выполнении расчетов, сложность вызывает определение кинетических констант реакций, входящих в уравнения (2 – 5). Неоднозначность при определении этих констант, в первую очередь, связана с видом применяемого топлива, и конкретными условиями проведения эксперимента: температурой и скоростью нагрева топлива. Наиболее универсальными, по мнению большинства авторов, являются данные о величине кинетических констант, обобщенные Миллером [7].

Таким образом, результаты анализа существующих математических моделей процесса кинетики термического разложения биомассы показали, что их непосредственное применение для описания процесса окислительного пиролиза требует данных о температурном режиме процесса и времени пребывания биомассы и продуктов разложения в агрегате. Эти данные могут быть получены из экспериментальных исследований.

В задачу данной работы входило описание путем математического моделирования кинетики термического разложения биомассы в плотном слое с применением многокомпонентной схемы расчета, а также с учетом вторичных реакций разложения продуктов пиролиза, и анализ результатов математического моделирования с использованием экспериментальных данных.

Математическое моделирование кинетики термического разложения биомассы в плотном слое

Математическому моделированию предшествовали лабораторные и полупромышленные экспериментальные исследования процесса пиролиза биомассы в плотном слое [8].

Исследования процесса пиролиза в плотном слое проводились на опытной установке мощностью 200 кВт по исходной биомассе. Установка представляла собой вертикальный аппарат шахтного типа с внутренним диаметром корпуса 0,55 м и высотой 1 м. При выполнении исследований загрузка исходного топлива осуществлялась периодически. Розжиг слоя топлива осуществлялся сверху, а подача воздуха – снизу. Фронт горения, первоначально расположенный на поверхности слоя, смещался навстречу потоку воздуха, а за фронтом горения оставался твердый коксовый остаток. При движении фронта горения слой топлива последовательно проходит стадии нагрева, сушки и пиролиза. Выделившиеся газообразные вещества по химическому составу содержат CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 , CO , O_2 , смолы и другие органические соединения, которые реагируют с кислородом воздуха, обеспечивая температуру во фронте горения $550 \div 800$ °С. Эта температура определяется процессами горения и теплообмена между биомассой и газами, которые, в свою очередь, зависят от интенсивности поступления холодного воздуха и удаления продуктов сгорания из фронта горения.

Температура во фронте горения определяется приходом теплоты от экзотермических реакций разложения биомассы, теплоты от частичного горения продуктов пиролиза и теплопотерями с уходящими продуктами сгорания. Совместно с процессом выгорания, при прохождении смолы через слой раскаленного коксового остатка, идет процесс разложения смолы в газ.

Интенсивность вторичных реакций разложения смолы зависит от времени пребывания смолы в слое раскаленного кокса, которое определяется высотой слоя кокса и скоростью фильтрации газов через слой. Высота слоя кокса увеличивается по мере продвижения фронта горения вниз, при этом наблюдается его усадка по сравнению с исходным слоем биомассы, вызванная уменьшением его объема за счет выхода летучих продуктов.

В результате полупромышленных испытаний определены основные показатели процесса пиролиза скорлупы грецкого ореха для трех скоростей фильтрации воздуха, подаваемого в слой (табл. 1).

Таблица 1

Результаты экспериментальных исследований процесса
пиролиза биомассы в плотном слое

Показатель	Режимы		
	№ 1	№ 2	№ 3
Расход топлива, кг	44		
Расход воздуха, м ³ /(м ² ч)	23,0	35,7	49,1
Скорость фильтрации, м/с	0,091	0,115	0,175
Средняя скорость обратной тепловой волны (ОТВ), см/ч	11,4	15,2	18,2
Средняя температура во фронте, °С	585	670	741
Скорость оседания слоя топлива, см/ч	6,52	9,67	12,4

Скорость фильтрации газа определялась на основании рекомендаций, приведенных в [9]:

$$\omega_{\Gamma} = \frac{V_{\Gamma}}{f \cdot \varepsilon}, \quad (6)$$

где V_{Γ} – выход газа, м³/с; f – площадь поперечного сечения аппарата, м²; ε – порозность слоя (для скорлупы грецкого ореха определялась экспериментальным путем и составила 0,56).

Скорость оседания слоя определялась по экспериментальным данным:

$$\omega_{сл} = \frac{h'_{сл} - h''_{сл}}{\tau}, \quad (7)$$

где $h'_{сл}$, $h''_{сл}$ – высота слоя, соответственно, в начальный и конечный моменты времени, см; τ – продолжительность процесса пиролиза, ч.

Полученные результаты положены в основу при математическом моделировании: химический состав биомассы, расход воздуха, подаваемого в слой биомассы, скорость обратной тепловой волны, скорость фильтрации газов, распределение температур по высоте слоя в определенные моменты времени, скорость оседания слоя.

Результатами математического моделирования являются зависимости изменения выхода пиролизного газа, смолы и коксового остатка по мере движения фронта горения по высоте слоя биомассы.

Расчет выполняется последовательно по высоте слоя для каждого из компонентов биомассы, при этом в качестве исходного вещества в уравнении (2) выступают целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. Время пребывания смолы в слое раскаленного кокса учитывается в уравнении (5).

Все реакции моделируются в соответствии с уравнением (1), при этом значение кинетических констант реакций k_0 и E в этом уравнении

приняты в соответствии с [7]. Массовый коэффициент образования кокса (X) в уравнении (4), а также тепловые эффекты реакций Q_1 , Q_2 и Q_3 в уравнениях (3 – 5) приняты в соответствии с рекомендациями [7].

Для расчета образования продуктов реакций модель содержит систему балансовых уравнений, позволяющих определить массу реагирующих веществ.

В соответствии с уравнениями (2 – 5) вещества, которые участвуют в реакциях, были объединены в пять основных групп: исходное вещество (индекс V), активное вещество (индекс A), смола (индекс T), коксовый остаток (индекс C) и газ (индекс G):

$$\begin{cases} m_V'' = m_V' - dm_V \\ m_A'' = m_A' + dm_V - dm_T - dm_{(G2+C)} \\ m_T'' = m_T' + dm_T - dm_{G1} \\ m_{(G2+C)}'' = m_{(G2+C)}' + dm_{(G2+C)} \\ m_{G2}'' = m_{G2}' + (1 - X) \cdot m_{(G2+C)}'' \\ m_C'' = m_C' + X \cdot m_{(G2+C)}'' \\ m_{G1}'' = m_{G1}' + dm_{G1} + m_{G2}'' \end{cases}, \quad (8)$$

где m' и m'' – масса веществ, соответственно, в начальный и конечный момент времени.

В качестве начальных условий при математическом моделировании приняты:

– масса всех веществ, кроме (m_V'), в начальный момент времени принимается, равной нулю ($m_i' = 0$);

– высота слоя составляет $H_{сл} = 0,45$ м.

Расчетная схема термического разложения биомассы по высоте слоя приведена на рис. 1.

В соответствии с принятой расчетной схемой выход основных компонентов процесса пиролиза определяется послойно. Расчетные интервалы соответствуют узловым точкам. Длина и количество расчетных участков по высоте слоя биомассы определяются путем численных экспериментов, исходя из условия повышения точности математической модели. Оптимальное количество расчетных участков составило 9, при шаге по высоте слоя 0,05 м.

При расчете выхода смолы по высоте слоя учитывались следующие параметры процесса пиролиза: скорость оседания слоя топлива; время пребывания смолы в слое раскаленного кокса.

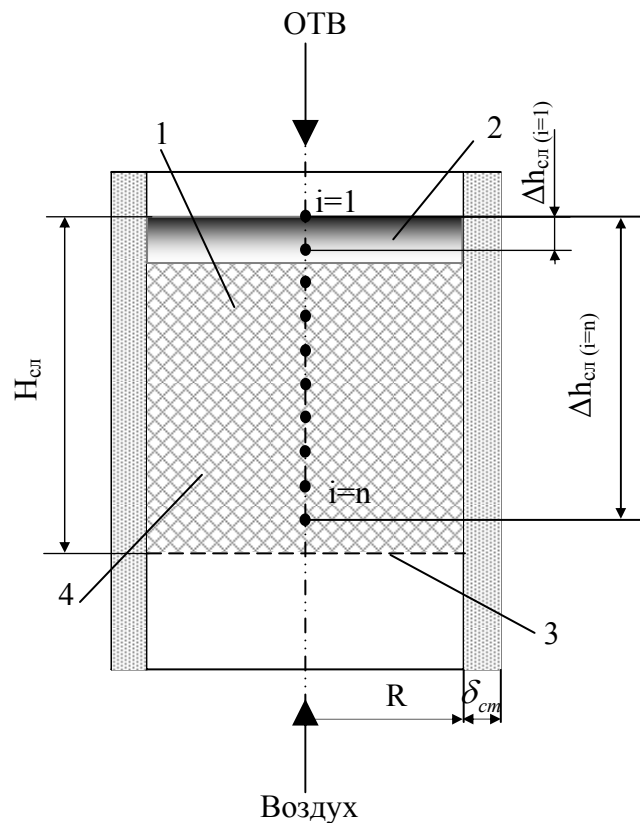


Рис. 1. Расчетная схема термического разложения биомассы по высоте слоя

1 – слой биомассы; 2 – зона розжига слоя биомассы; 3 – воздухораспределительная решетка; 4 – тепловая изоляция камеры пиролиза; $h_{сл}$ – высота слоя биомассы; R – радиус камеры пиролиза; $\Delta h_{сл}$ – расчетный шаг по высоте слоя биомассы; i – индекс узловых точек по высоте слоя биомассы; n – количество узловых точек по высоте слоя биомассы

Время пребывания смолы в слое кокса определялось из выражения:

$$\tau_{см} = \frac{h_{ki}}{\omega_{Г}} \cdot K, \quad (9)$$

где h_{ki} – высота слоя кокса на i -том расчетном участке, м; K – коэффициент, учитывающий криволинейность системы каналов слоя, в расчетах принимался, равным 1,5.

Количество выгоревших во фронте горения летучих определялось исходя из теплового баланса фронта горения на основании экспериментальных данных о его температуре:

$$Q_{n\text{ см}}^p \cdot M_{\text{см}} + Q_{\text{пир}} = W \cdot [c_B \cdot 100 + r + c_{\text{п}} \cdot (t_{\text{пир}} - 100)] + \sum_{i=1}^n G_{\text{Г}i} \cdot c_{\text{Г}i} \cdot t_{\text{пир}} + \\ + G_{\text{см}i} \cdot c_{\text{см}i} \cdot t_{\text{пир}} + G_{\text{К}i} \cdot c_{\text{К}i} \cdot t_{\text{пир}} + Q_{\text{пот}} \quad (10)$$

где $Q_{n\text{ см}}^p$ – теплота сгорания смолы, рассчитываемая из материального баланса процесса пиролиза, кДж/кг; $M_{\text{см}}$ – количество выгоревшей в процессе пиролиза смолы, кг; $Q_{\text{пир}}$ – тепловой эффект реакций пиролиза, кДж; W – содержание влаги, кг; c_B и $c_{\text{п}}$ – соответственно, теплоемкости воды и водяного пара, кДж/(кг · К); r – скрытая теплота парообразования, кДж/(кг · К); $t_{\text{пир}}$ – температура процесса пиролиза, °С; $G_{\text{Г}}$, $G_{\text{см}}$, $G_{\text{К}}$ – соответственно, выход пиролизного газа, смолы и кокса, кг; $c_{\text{Г}}$, $c_{\text{см}}$, $c_{\text{К}}$ – соответственно, теплоемкости пиролизного газа, смолы и кокса, кДж/(кг · К); $Q_{\text{пот}}$ – потери тепла в окружающую среду, кДж.

Предполагалось, что основное количество теплоты при горении летучих связано с горением паров смолы. Тепловой эффект реакции пиролиза рассчитывался в зависимости от количества образовавшихся продуктов пиролиза.

Анализ результатов математического моделирования

Для анализа результатов математического моделирования было выполнено их сравнение с результатами полупромышленных испытаний.

Результаты сравнения материального и теплового балансов процесса пиролиза скорлупы грецкого ореха представлены в таблице 2. Балансы составлены для расхода исходной биомассы 44 кг.

Таблица 2

Адаптация результатов математического моделирования

Показатели		Режимы		
		№ 1	№ 2	№ 3
Экспериментальные	Выход газа, кг	51,8	58,0	64,0
	Выход смолы, кг	4,6	3,9	3,4
	Выход кокса, кг	14,8	13,7	12,9
Расчетные	Выход газа, кг	50,3	57,1	64,4
	Выход смолы, кг	5,0	4,0	3,6
	Выход кокса, кг	15,9	14,5	12,3

Приходная часть баланса определялась в соответствии с данными о химическом составе биомассы [7]. Состав смолы рассчитывался по результатам массового баланса по остаточному принципу.

В результате расчетов тепловых балансов (10) для трех исследованных режимов определено количество выгоревшей смолы, которое составило: для режима № 1 – 3,2 кг, режима № 2 – 3,5 кг, режима № 3 – 3,6 кг.

На рис. 2 представлена динамика выхода смолы по высоте слоя,

полученная в результате математического моделирования. Количество образовавшейся в процессе пиролиза смолы уменьшается на каждом расчетном участке, что вызвано увеличением времени пребывания смолы в слое раскаленного кокса. Стабилизация выхода смолы наблюдается на высоте слоя 0,3 м.

Масса выделившейся смолы вначале процесса составила для режима № 1 – 1,85 кг, для режима № 2 – 2,0 кг, режима № 3 – 2,4 кг. Увеличение массы смолы связано с ростом скорости изменения температуры нагрева слоя с 1,21 °С/с до 3,0 °С/с, при увеличении расхода воздуха, подаваемого в слой, с 5,3 м³/ч до 11,3 м³/ч.

В результате математического моделирования также установлено, что количество образовавшегося коксового остатка остается постоянным на каждом расчетном участке и определяется температурным уровнем процесса пиролиза.

Выход газа по высоте слоя в процессе пиролиза увеличивается эквивалентно доле разложившейся смолы. Соответственно, стабилизация выхода газа наблюдается на высоте слоя 0,3 м.

На рис. 3 показано изменение теплоты сгорания пиролизного газа по высоте слоя с учетом содержащейся в газе смолы. Теплота сгорания пиролизного газа колеблется в диапазоне 5,3 – 10,9 МДж/кг для

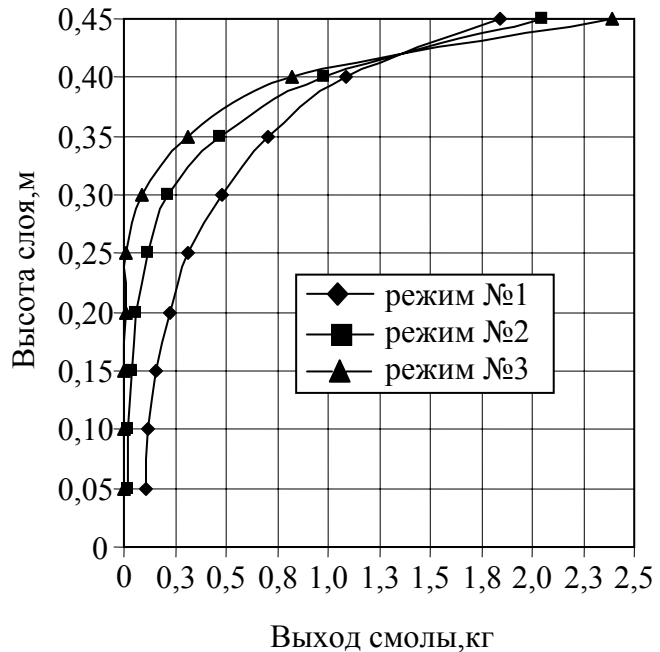


Рис. 2. Динамика выхода смолы по высоте слоя

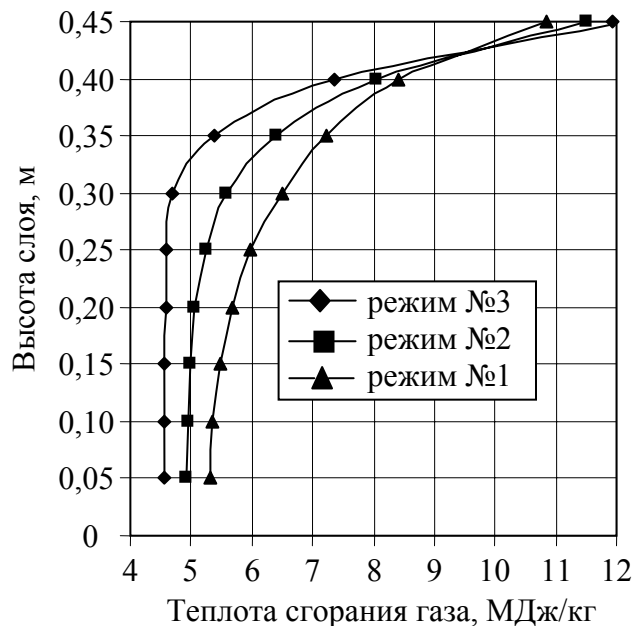


Рис. 3. Изменение теплоты сгорания пиролизного газа по высоте слоя

режима № 1, 4,9 – 11,5 МДж/кг для режима № 2 и 4,6 – 12,0 МДж/кг для режима № 3.

Таким образом, из анализа полученных результатов моделирования следует, что стабильное качество продуктов пиролиза наблюдается при реализации процесса на высоте 0,15 м от границы начала процесса, что необходимо учитывать при периодической схеме работы пиролизеров.

В целом сравнение результатов математического моделирования с результатами экспериментальных исследований показало, что математическая модель адекватно описывает процесс пиролиза биомассы, при этом относительная погрешность расчета выхода смолы, газа и кокса процесса не превышает 10 %.

Выводы

1. Анализ существующих математических моделей процесса кинетики термического разложения биомассы показал, что их непосредственное применение возможно при использовании экспериментальных данных с учетом процессов оседания слоя в процессе пиролиза.

2. Разработана и адаптирована математическая модель кинетики термического разложения биомассы в плотном слое с применением многокомпонентной схемы расчета, а также с учетом времени пребывания смол в зоне реакции. Математическая модель адекватно описывает процесс пиролиза биомассы, при этом относительная погрешность расчета выхода смолы, газа и кокса процесса не превышает 10 %.

3. Определена динамика выхода смолы, газа и кокса по высоте слоя. Установлено, что стабилизация выхода смолы и газа наблюдается на высоте слоя 0,15 м от границы начала процесса, при этом теплота сгорания пиролизного газа составляет 4,9 – 5,3 МДж/кг.

Перечень ссылок

1. Sinha S., Jhalani A., Ravi M.R., Ray A. Modelling of Pyrolysis in Wood: Combustion Science and Technology 7: 232-249.

2. Lathouwers D., Bellan J. Modeling of dense gas-solid reactive mixtures applied to biomass pyrolysis in a fluidized bed: Jet propulsion laboratory California Institute of Technology Pasadena, 2000.- 63 p.

3. Alexander L. Brown, David C. Dayton, John W. Daily Biomass pyrolysis chemistry and global kinetics at high heating rates: Submitted for publication in Energy&Fuels. 2001. 15 (5), pp 1286 – 1294.

4. Козлов В.Н. Пиролиз древесины. – М.: Издательство АН СССР, 1952. – 279 с.

5. Глущенко И.М. Химическая технология горючих ископаемых. – К.: Вища школа, Головное изд-во, 1985. – 447 с.
6. Основы практической теории горения: Уч. пособие для ВУЗов / Под ред. В.В. Померанцева. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с.
7. Miller, R. S. and Bellan, J., 1997. A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics. *Combust. Sci. and Tech.* 126, 97 – 137.
8. Губинский М.В., Кремнева Е.В., Шишко Ю.В., Шевченко Г.Л., Усенко А.Ю. Исследование процесса термоокислительного пиролиза биомассы в плотном слое // *Металлургическая теплотехника. Сборник научных трудов национальной металлургической академии Украины.* – Днепропетровск: Пороги, 2007. – С. 283 – 291.
9. Аэров М.Э., Тодес О.М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. – Л.: Химия, 1968. – 510 с.

Рукопись поступила 01.07.2009 г.