

УДК 547.721, 544.47

ПАРОВАЯ БЕСКИСЛОРОДНАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ БИОМАССЫ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ¹

Якутин С.К., студент гр.ТЭб-172, IV курс
Научный руководитель: Шевырёв С.А. к.т.н., доцент
«Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева»
г. Кемерово

Одним из перспективных способов использования биомассы является ее термохимическая конверсия (газификация).

Газификация позволяет получить синтез-газ и в частности H_2 и CO , из мало используемых на данный момент материалов (отходы: пищевых производств, с/х деятельности).

Газы H_2 и CO могут использоваться для синтеза химических веществ. При этом необходимо получить определенное соотношение $H_2:CO = 2,2-3,3$ в наибольшем количестве с единицы массы исходного материала. Сделать это можно при паровой бескислородной газификации. При данном газифицирующем агенте возможно получить достаточно высокие концентрации H_2 и CO в сравнении с другими технологиями газификации.

Целью данной работы является выявление зависимости соотношения $H_2:CO$ от температуры перегретого водяного пара. Задачей работы является проведение экспериментальных исследований паровой бескислородной газификации биомассы в кипящем слое.

Экспериментальные исследования паровой бескислородной газификации проведены с использованием биомассы, представленной в виде древесных пеллет (рис.1). Технический анализ биомассы выполнен согласно [2-4] и представлен в таблице 1.

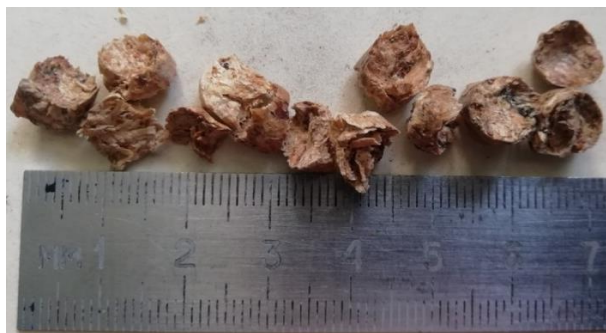


Рис.1 Биомасса, размер частиц от 5 до 7 мм.

Таблица 1. Характеристики биомассы

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-79-00012).

Топливо	A^a , %	W^a , %	V^a , %
Биомасса	1,7	7,63	82,61

Экспериментальные исследования проведены на экспериментальном стенде (рисунок 2). Порядок проведения экспериментов был следующий.

Пар поступает из парогенератора 1 в пароперегреватель, где смешивается с высокотемпературным паром, полученным при горении стехиометрической кислородно-водородной смеси.

Далее перегретый водяной пар поступает в газогенератор 2, в котором создаётся псевдоожиженный слой и проходит процесс газификации с образованием парогазовой смеси. Далее парогазовая смесь поступает в холодильник 3, где, охлаждается и происходит отделение неконденсируемых газов (синтез-газа). После холодильника синтез-газ поступает через гидрозатвор и фильтр грубой очистки одновременно в перистальтический насос 5 и в барабанный счётчик 4.

Перистальтический насос подает синтез-газ через фильтр тонкой очистки в поточный газоанализатор 6.



Рис. 2 Схема экспериментальной установки

- 1 – парогенератор; 2 – газогенератор; 3 – холодильник;
 4 – барабанный счётчик WS-1; 5 – перистальтический насос; 6 – газоанализатор;
 7 – генератор кислородно-водородной смеси

В поточном газоанализаторе происходит измерение концентрации компонентов синтез-газа в пределах: CO до 50%, H₂ до 100%, CO₂ до 100%, CH₄ до 20%, O₂ до 21%, с погрешностью измерения не более 5%.

На рисунке 2 показан характерный вид процесса образования компонентов синтез-газа от времени при температуре перегретого водяного пара на входе в газогенератор 970°C.

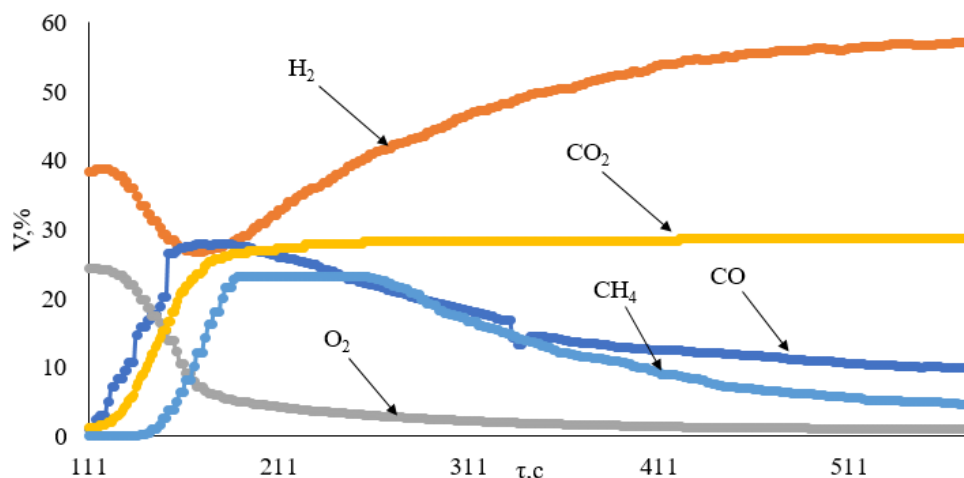


Рис. 2 Зависимость процентного содержания компонентов синтез-газа V от времени τ при температуре пара 970°C

Процесс газификации делится на стационарный (незначительные изменения концентраций за относительно длительный период времени) и нестационарный (постоянное изменение концентраций за короткий промежуток времени). При работе с биомассой было выявлено, что переход из нестационарного процесса в стационарный происходит за 7 ± 1 мин при различных температурах.

На рисунке 2 наблюдаем изменение концентрации H_2 во времени с 27% до 57% через 359 с для стационарного процесса. Концентрация CO возрастает до 28% за время около 60 с, а затем падает в течении 375 с до 10% и практически не изменяется до окончания эксперимента. После начала эксперимента уровень O_2 резко снизился до 5% за 80 с, затем продолжил снижаться, уже плавнее, пока не достиг значения примерно 1,2% за 237 с, данная концентрация сохранялась до конца эксперимента. Концентрация CO_2 возросла с 1,2% до 28% за 144 с после заброса топлива в газогенератор. Концентрация CH_4 быстро возрастает до 23,2% за 79 с, затем опустился до 5% за 356 с.

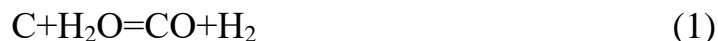
Проведены экспериментальные исследования по установлению влияния температуры перегретого водяного пара, поступающего в газогенератор, на характеристики синтез-газа. Результаты экспериментальных исследований показаны в таблице 2 для стационарного процесса и времени протекания эксперимента примерно 500 с.

Таблица 2. Зависимость состава синтез-газа от температуры.

T, °C	V, %					Общее кол-во газа, л
	H ₂	CO	O ₂	CO ₂	CH ₄	
765°C	55,5	11,5	1,7	28,3	8,9	3,14

830°C	58,7	9,2	1,2	27	4,8	3,73
970°C	57	10	1,2	28,7	4,8	3,90

Основные химические реакции, протекающие в процессе паровой бескислородной газификации:



Паровая конверсия углерода (реакция 1), является одной из основных реакций, протекающих в газогенераторе, углерод в топливе реагирует с паром образуя CO и H₂. Метан, который выделяется в процессе паровой газификации вступает в реакцию с паром так же образуя CO и H₂.



При паровой газификации возможно протекание реакции Будуара (4). Данная реакция протекает в газогенераторе менее активно чем (1-3) и представляет собой реакцию между образовавшимся CO₂ и углеродом коксового остатка. Роль данной реакции в получении CO незначительна по сравнению с реакциями (1-3) ввиду высокой энергии активации.



На рисунке 2 можно отметить, например, рост концентрации H₂, который, видимо, определяется в основном (1) и (2) реакциями. Быстрый рост концентрации CO обусловлен реакциями (1-3), а его постепенное снижение связано с снижением концентрации CH₄ и уменьшением углерода в топливе.

Состав синтез-газа при паровой газификации биомассы можно сравнить, например, с исследованиями по газификации биомассы в работе [4], в которой проведены экспериментальные исследования по газификации различных твёрдых топлив паровоздушной смесью.

В работе [4] в качестве исследуемого образца использовались хвойные опилки, в качестве газифицирующей среды была использована паровоздушная смесь, температура в газогенераторе достигала 1020°C. Полученный в работе [4] газ имел следующий состав: CO – 11,2%; CO₂ – 34,6%; H₂ – 36,8%; CH₄ – 6,7% N₂ – 9,4% NH₄ – 0,01%. Сравнение составов синтез-газа паровой и паровоздушной газификаций показало: при паровой бескислородной газификации получена концентрация H₂ на 20,2% больше, CO₂ на 6,3% меньше, концентрация CH₄ примерно одинакова, как и концентрация CO.

При паровой бескислородной газификации в полученном составе синтез-газа отсутствует балластный газ N₂ и его соединения.

Соотношение полученного газа к массе засыпки, при паровоздушной газификации: на 1 г биомассы приходится 1,2 л синтез газа, в свою очередь при паровой газификации: на 1 г приходится 0,428л синтез газа.

Выводы.

В ходе работы установлены зависимости концентрации компонентов синтез-газа от температуры и соотношение H₂:CO. Оно изменяется от 4,78 до

6,3. Данные соотношения подходят для синтеза Фишера-Тропша с предварительным отделением избытка водорода, которое можно осуществить по методу PSA (pressure swing adsorption). Избыточный водород может быть использован, например, в качестве топлива.

Список литературы

1. ГОСТ Р 52911-2013. Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги. – Взамен ГОСТ Р 52911-2008; введ. 2015.01.01. – М.: Стандартинформ, 2014. – 14 с.

2. ГОСТ Р 55660-2013. Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ. – Введ. 2015.01.01. – М.: Стандартинформ, 2014. – 16 с.

3. ГОСТ Р 55661-2013. Топливо твердое минеральное. Определение зольности. – Введ. 2015.01.01. – М.: Стандартинформ, 2014. – 12 с.

4. Паровая газификация низкосортных твердых топлив тверской области / В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман, Ю.Ю. Косивцов, Н.В. Лакина, Э.М. Сульман // Химия и химическая технология. – Тверь, 2016. – Вып. 3. – С. 69-73.