

УДК 662.63

ВОЗДУШНАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

© 2023 г. В. М. Кислов^{1*}, М. В. Цветков¹, А. Ю. Зайченко¹, Д. Н. Подлесный¹,
М. В. Салганская¹, Ю. Ю. Цветкова¹, Е. А. Салганский¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук,
Черноголовка, Россия

*E-mail: vmkislov@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.03.2023;
после доработки 16.03.2023;
принята в печать 20.03.2023

Экспериментально исследована воздушная газификация древесины при повышенном давлении в режиме фильтрационного горения. Показано, что повышение давления в реакторе (до 3 атм) при газификации древесины приводит к увеличению производительности экспериментальной установки в 1.6 раза, снижению количества образующих смол в 1.5 раза и изменению концентраций выходящих газов. Проведены термодинамические расчеты влияния давления на стадию пиролиза древесины. С повышением давления от 1 до 9 атм происходит снижение объемных концентраций водорода и монооксида углерода, а объемные концентрации водяного пара и диоксида углерода повышаются. Однако уже при температуре пиролиза 1300 К повышение давления практически не оказывает влияния на состав газообразных продуктов.

Ключевые слова: газификация, пиролиз, фильтрационное горение, древесина, повышенное давление, термодинамика.

DOI: 10.31857/S0207401X2308006X, **EDN:** IGDKWL

1. ВВЕДЕНИЕ

Глобальная зависимость от запасов ископаемых топлив, а также связанные с ними экологические аспекты активизируют исследования в области альтернативных и возобновляемых источников энергии. Многообещающим способом получения энергии из альтернативных источников сырья является газификация в режиме фильтрационного горения [1, 2]. К существенным преимуществам таких технологий относится возможность использования некондиционных топлив и некоторых технологических отходов с целью получения энергии или горючего газа, богатого СО и Н₂ — компонентами синтез-газа [3, 4]. Хотя эта технология и является весьма перспективной с точки зрения производства энергии, существует ряд недостатков, когда речь идет о ее промышленном применении. Во-первых, это относительно низкая удельная производительность газификатора. В то время как газификаторы фильтрационного горения имеют удельную производительность, не превышающую 1.5 т/ч · м², у газификаторов Лурги [5] это значение составляет до 4.5 т/ч · м² [6], а у газификаторов, работающих по технологии кипящего

слоя, характерная производительность находится в диапазоне 6–10 т/ч · м² [7]. Другой недостаток газификации в фильтрационном режиме — достаточно высокое содержание пиролизных смол в продуктах, которое может достигать 500 г · м⁻³ [8], что в значительной мере ограничивает применимость такого газа в энергетических установках для выработки электроэнергии [9]. Решением этих проблем может быть реализация газификации в фильтрационном режиме при повышенном давлении, которая может заменить или удешевить дорогостоящие системы газоочистки от пиролизных смол.

Согласно литературным данным разных групп исследователей повышение давления влияет на выход смол [10] разнонаправлено. Майерхофер с соавт. [11] наблюдали, что при повышении давления в реакторе кипящего слоя увеличивается общее количество смол, в основном за счет нафталина, особенно при низких значениях соотношения пар/биомасса. В работе Вольфесбергера с коллегами [12] по газификации биомассы в кипящем слое показано, что количество смол уменьшается более чем в 2.5 раза при повышении дав-

ления с 1 до 5 атм. В работе Найта [13] при газификации древесины в кипящем слое наблюдали 20%-ное снижение количества смол при повышении давления с 0.8 до 2.14 МПа при температуре 824°C, что связывали с уменьшением водорастворимых соединений смолы и фенолов, а также с увеличением полиароматических соединений. Валин с соавт. [14] сообщили об отсутствии влияния давления на содержание конденсирующихся смол при паровой газификации древесных опилок, хотя состав газа изменялся в соответствии с принципом Ле Шателье.

Таким образом, повышение давления в реакторе обычно снижает содержание пиролизных смол в продукт-газе и приводит к значительному увеличению производительности главным образом за счет интенсификации и полноты химических превращений [15–17]. Также в ряде работ было показано [18, 19], что газификация твердых топлив при повышенном давлении приводит к снижению концентрации водорода и монооксида углерода, в то же время происходит рост концентрации метана в газообразных продуктах.

Газификация твердых топлив в режиме фильтрационного горения характеризуется интенсивными процессами внутреннего теплообмена, которые приводят к образованию зональной структуры [20, 21], в результате чего происходит пространственное разделение стадий пиролиза и окисления топлива по длине реактора [22]. В работе [23] представлены результаты расчетов по влиянию давления на температуру и равновесный состав газообразных продуктов при газификации углеродных топлив в режиме фильтрационного горения. Было показано, что повышение давления приводит к росту температуры горения и снижению содержания водорода и монооксида углерода в продуктах газификации, при этом происходит увеличение содержания метана. Однако в работе [23] не рассматривается отдельно стадия пиролиза, которая может значительно влиять на состав и выход газообразных продуктов.

Таким образом, настоящая работа направлена на теоретическое и экспериментальное изучение влияния повышенного давления на параметры газификации древесины в фильтрационном режиме.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования проводили на лабораторной установке шахтного типа периодического действия, схема которой представлена на рис. 1, а на рис. 2 — фотография этой установки. Основной частью установки является цилиндрический реактор с внутренним диаметром 100 мм и длиной 1000 мм, выполненный из карбида кремния, в котором происходила газификация сосновой древесины. Реактор помещен в металлический корпус 1, внутреннее пространство которого между наружным корпусом и реактором заполнено теплоизоляцией из пористого бетона 2 для снижения теплопотерь и предотвращения перегрева корпуса установки. Установка снабжена иницилирующим устройством, представляющей собой камеру, обогреваемую электронагревателем 3, объем которой заполнен керамическими кольцами Рашига 4 характерного размера: 10 × 10 мм. Подача воздуха из компрессора 5 для газификации осуществлялась через иницилирующее устройство и контролировалась с помощью расходомера 6. Вывод продуктов газификации осуществляется через газовый коллектор, расположенный в верхней части установки, где установлен манометр 7 для измерения и контроля давления в реакторе.

Перед началом эксперимента в газификатор загружали древесину, характерный размер частиц которой для одной серии экспериментов составлял 5–7 мм, а для другой — 20–27 мм. Влажность древесины составляла 7%. Масса загруженной в газификатор древесины — 1.5–2 кг. После загрузки реактора исследуемой древесиной осуществлялся монтаж газового коллектора и системы сбора пиролизных смол. Затем включали нагрев иницилирующего устройства, и после того как температура колец Рашига в нем достигала 800°C, подавали воздух для газификации. После подачи воздуха происходили воспламенение топлива и последующее распространение фронта горения внутри реактора; при этом электронагреватель иницилирующего устройства отключали. Продукты газификации, выходящие из газового коллектора, содержащие пиролизные смолы (в виде аэрозоля) и газообразные продукты, направлялись в систему сбора пиролизных смол. Последняя включает в себя механический сепаратор смол 8 (рис. 1), принцип работы которого основан на дросселировании аэрозоля через узкую щель, в результате чего происходит конденсация жидких продуктов из аэрозоля в колбе 9. Далее газообразные продукты поступали в водяной холодильник 10, где происходила конденсация остаточных пиролизных смол в колбе 11. Пиролизные смолы в основном конденсировались в колбе 9 после сепаратора смолы. Такая схема позволяла улавливать практически полностью жидкие продукты пиролиза. Газообразные продукты, прошедшие через систему сбора пиролизных смол, направлялись в горелочное

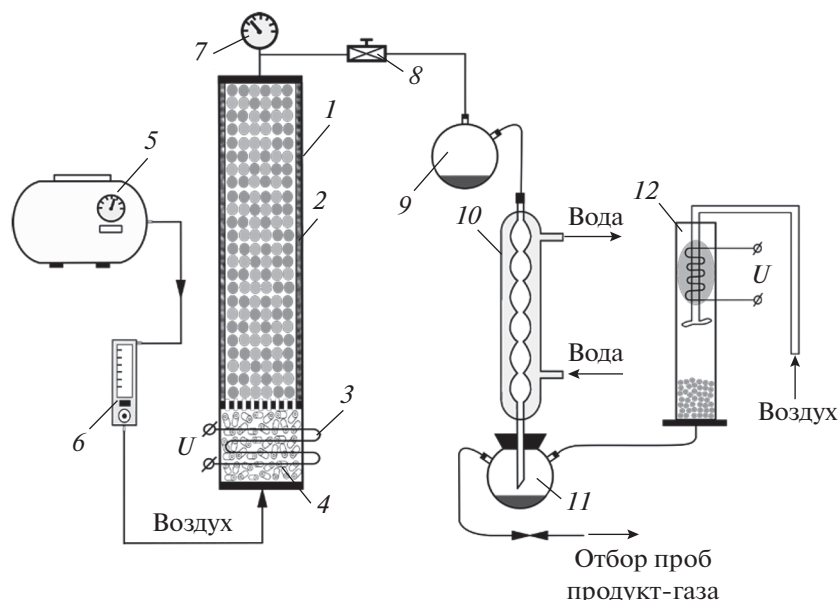


Рис. 1. Схема лабораторной установки (описание см. в тексте).

устройство 12, в котором происходило сжигание газообразных горючих компонентов.

3. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Термодинамические расчеты равновесного состава продуктов для исследования многокомпонентных химических систем проводят с помощью поиска минимальной свободной энергии Гиббса или же состояния системы, характеризующейся максимальной энтропией [24, 25]. Для оценки влияния стадии пиролиза древесины на состав продуктов газификации при повышенном давлении проводился термодинамический расчет. Расчет пиролиза древесной смолы проведен с помощью программного пакета TERRA [26] при различных температурах и давлениях. В расчетах использовали брутто-формулу древесной смолы $C_{1.48}H_{1.48}O_{0.58}$ [27], значения давления задавали равными 1, 3, 5, 7, 9 атм, характерные для пиролиза температуры составляли 900, 1100 и 1300 К. Для заданного состава смеси в результате расчетов получали равновесный состав продуктов при определенной температуре и давлении.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены результаты термодинамических расчетов влияния давления на состав газообразных продуктов пиролиза древесной смолы с помощью программного пакета TERRA. С ростом температуры от 900 до 1300 К повышаются объемные концентрации водорода и моно-

оксида углерода (рис. 3а), а объемные концентрации водяного пара и диоксида углерода (рис. 3б) снижаются при постоянном давлении. Следует отметить, что при пиролизе древесины образуется значительное количество коксового остатка. На рис. 3а, б не показано содержание кокса, так как он занимает объем на несколько порядков ниже, чем газообразные продукты, хотя кокс и присутствует в конечных продуктах.

При температуре 900 К влияние давления более выражено, чем при 1100 К. Повышение давления смещает равновесие в сторону окисления водорода и монооксида углерода, а также в сторону образования метана. Однако уже при температуре 1300 К повышение давления практически не оказывает влияния на состав газообразных продуктов, так как такой температуры уже достаточно для быстрого протекания реакций.

Ранее было показано, что для получения более высоких содержаний H_2 и CO рекомендуется не превышать рабочее давление, равное 4 атм [28], поэтому в нашей экспериментальной части исследования не изучена область с давлением выше 4 атм. Результаты экспериментов показали, что повышение давления в реакторе фильтрационного горения при газификации древесины приводит к увеличению производительности экспериментальной установки, снижению количества образующих смол в продукт-газе и, соответственно, увеличению объема газообразных продуктов, а также к снижению концентраций монооксида углерода и водорода (см. табл. 1).



Рис. 2. Фотография экспериментальной установки.

Для частиц древесины размером 5–7 мм увеличение давления приводит к резкому снижению концентраций H_2 и CO , в то время как концен-

трация CO_2 значительно возрастает. Это согласуется с данными, представленными в литературе [29, 30]. Однако ожидаемого повышения концентрации метана в продукт-газе не происходит. Это может быть связано с колебаниями состава продуктов при проведении процесса. Калорийность газообразных продуктов уменьшается примерно с 5 до 2 МДж/м³, а выход смолы снижается примерно с 50 до 30 мас. % (от массы древесины) с ростом давления от атмосферного до 2.8 атм. За счет снижения смолы повышается объем газообразных продуктов. Производительность реактора увеличивается примерно в 1.5 раза при увеличении давления до 2.8 атм. Аналогичные тенденции сохраняются и для более крупных частиц древесины.

При увеличении размера исследуемых частиц древесины в 4 раза при близких значениях давлений в реакторе улучшается качество газообразных продуктов (увеличиваются концентрации монооксида углерода и водорода), что связано с увеличением времени пребывания частиц в высокотемпературной зоне реактора. Прогрев более мелких частиц происходит быстрее, а выделение продуктов пиролиза у них — более интенсивное, чем у крупных, поэтому при газификации мелких частиц повышение давления оказывает более заметное влияние на состав образующихся (в первую очередь газообразных) продуктов. Выход смолы также снижается с увеличением размера частиц при близких значениях давлений. Таким образом, небольшое повышение давления (до 3 атм) при газификации древесины в фильтрационном режиме приводит к значительному уменьшению количества смол (примерно в 1.5 раз).

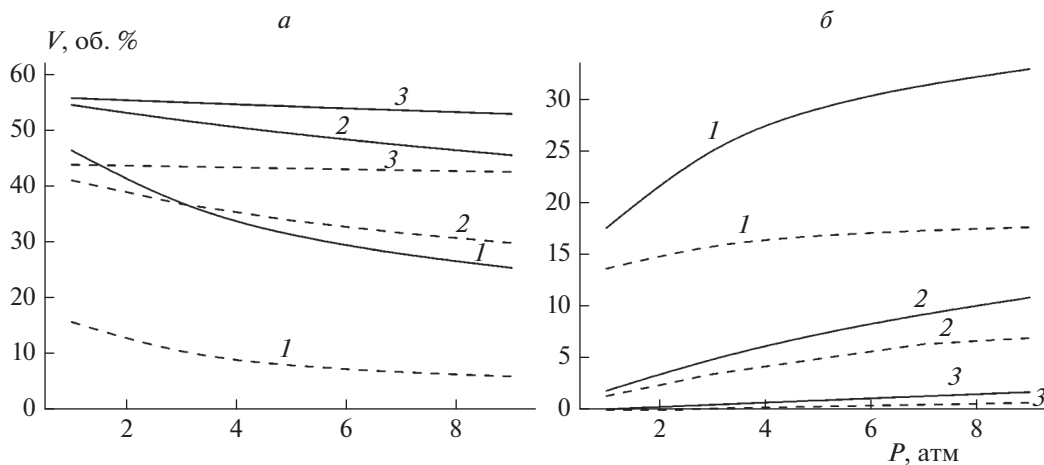


Рис. 3. Зависимости объемных концентраций продуктов конверсии (V) от давления (P) для древесной смолы с брутто-формулой $C_{11}H_{1.48}O_{0.58}$ при различной температуре: 1 — 900 К, 2 — 1100 К, 3 — 1300 К: сплошные линии — концентрации водорода (а) и водяного пара (б), штриховые — концентрации монооксида углерода (а) и диоксида углерода (б).

Таблица 1. Характеристики воздушной газификации древесины при различном давлении

Характеристика	Значение			
Размер частиц, мм	5–7		20–27	
Давление, атм	1	2.8	1	2.5
Средний состав газа, об. %				
CO ₂	7.16	18.53	5.66	13.42
Ar	0.66	0.87	0.67	0.79
N ₂	55.24	68.70	56.23	62.8
CO	28.18	8.13	30.08	16.24
C ₂ H ₄	0.22	0.07	0.18	0.09
CH ₄	2.08	1.70	1.72	2.25
H ₂	6.46	2.00	5.46	4.41
Q, МДж/м ³	5.1	1.9	5.1	3.4
Выход смолы, мас. %	48.9	31.4	34.5	25.4
Производительность, г/с	0.53	0.79	0.42	0.71

Рассчитанные закономерности изменения концентраций газообразных продуктов качественно согласуются с экспериментальными результатами, в которых происходят значительные изменения концентраций газов при изменении давления от 1 до 2.8 атм.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено изучение влияния повышенного давления на параметры газификации древесины в фильтрационном режиме. Результаты экспериментов показали, что повышение давления в реакторе фильтрационного горения при газификации древесины приводит к увеличению производительности экспериментальной установки, снижению количества образующих смол и, соответственно, увеличению объема газообразных продуктов, а также к снижению концентраций монооксида углерода и водорода.

Проведены термодинамические расчеты влияния давления на стадию пиролиза древесины. Повышение давления смещает равновесие в сторону окисления водорода и монооксида углерода, а также в сторону образования метана. При температуре 900 К влияние давления более выражено по сравнению с температурой 1100 К. Однако уже при температуре 1300 К повышение давления практически не оказывает влияния на состав газообразных продуктов.

Рассчитанные закономерности изменения концентраций газообразных продуктов качественно согласуются с экспериментальными результатами, которые показывают значительные измене-

ния концентраций газов при изменении давления.

Исследование выполнено в рамках госзадания (тема № АААА-А19-119022690098-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arena U.* // Waste Manag. 2012. V. 32. № 4. P. 625; <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.025>
2. *Toledo M., Arriagada A., Ripoll N., Salgansky E.A., Mujeeb M.A.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2023. V. 177. ID 113213; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113213>
3. *Герасимов Г.Я., Хасхачих В.В., Сычев Г.А. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 24; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22110048>
4. *Смирнов В.Н., Шубин Г.А., Арутюнов А.В. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 11. С. 52; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22110115>
5. *Van Dyk J.C., Keyser M.J., Coertzen M.* // Intern. J. Coal Geol. 2006. V. 65. № 3–4. P. 243; <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.05.007>
6. *Seed M.A., Williams A.R., Brown D.J., Hirschfelder H.* // Proc. Third Intern. Conf. on Clean Coal Technologies for our Future. Cagliari, Italy, 2007.
7. *Motta I.L., Miranda N.T., Filho R.M., Maciel M.R.W.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2018. V. 94. P. 998; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.042>
8. *Кислов В.М., Жолудев А.Ф., Кислов М.Б., Салганский Е.А.* // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 1. С. 61; <https://doi.org/10.1134/S0044461819010080>
9. *Asadullah M.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2014. V. 40. P. 118; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.132>
10. *Cortazar M., Santamaria L., Lopez G. et al.* // Energy Convers. Manag. 2023. V. 276. ID 116496; <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116496>

11. *Mayerhofer M., Mitsakis P., Meng X. et al.* // *Fuel*. 2012. V. 99. P. 204; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.022>
12. *Wolfesberger U., Aigner I., Hofbauer H.* // *Environ. Prog. Sustain. Energy* 2009. V. 28. № 3. P. 372; <https://doi.org/10.1002/ep.10387>
13. *Knight R.A.* // *Biomass Bioenerg.* 2000. V. 18. № 1. P. 67; [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(99\)00070-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00070-7)
14. *Valin S., Ravel S., Guillaudeau J., Thiery S.* // *Fuel Process. Technol.* 2010. V. 91. № 10. P. 1222; <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.001>
15. *Медведев С.П., Иванцов А.Н., Андержанов Э.К. и др.* // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. № 12. С. 56; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2212007X>
16. *Tereza A.M., Medvedev S.P., Smirnov V.N.* // *Acta Astronaut.* 2021. V. 181. P. 612; <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.09.048>
17. *Медведев С.П., Максимова О.Г., Черепанова Т.Т. и др.* // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. № 11. С. 73; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22110085>
18. *Situmorang Y.A., Zhao Z., Yoshida A., Abudula A., Guan G.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2020. V. 117. ID 109486; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109486>
19. *Janajreh I., Adeyemi I., Raza S.S., Ghenai C.* // *Ibid.* 2021. V. 138. ID 110505; <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110505>
20. *Ruiz G., Ripoll N., Fedorova N. et al.* // *Intern. J. Heat Mass. Transf.* 2019. V. 136. P. 383; <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.03.009>
21. *Салганский Е.А., Фурсов В.П., Глазов С.В., Салганская М.В., Манелис Г.Б.* // *Физика горения и взрыва*. 2003. Т. 39. № 1. С. 44.
22. *Манелис Г.Б., Глазов С.В., Лемперт Д.Б., Салганский Е.А.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. № 7. С. 1278.
23. *Глазов С.В., Полианчик Е.В.* // *Теорет. основы хим. технологии*. 2019. Т. 53. № 2. С. 152; <https://doi.org/10.1134/S0040357119020040>
24. *Tabrizi F.F., Mousavi S.A.H.S., Atashi H.* // *Energy Convers. Manag.* 2015. V. 103. P. 1065; <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.005>
25. *Цветков М.В., Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю. и др.* // *Хим. физика*. 2022. Т. 41. № 8. С. 93; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22080143>
26. *Трусев Б.Г.* // *Матер. XIV Междунар. конф. по химической термодинамике*. Спб: НИИХ СПбГУ, 2002. С. 483.
27. *Salgansky E.A., Kislov V.M., Glazov S.V., Salganskaya M.V.* // *J. Combustion*. 2016. ID 9637082; <https://doi.org/10.1155/2016/9637082>
28. *Kitzler H., Pfeifer C., Hofbauer H.* // *Fuel Process. Technol.* 2011. V. 92. № 5. P. 908; <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.12.009>
29. *Hoang A.T., Huang Z., Nižetić S. et al.* // *Intern. J. Hydrog. Energy*. 2022. V. 47. № 7. P. 4394; <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.091>
30. *Habibollahzade A., Ahmadi P., Rosen M.A.* // *J. Clean. Prod.* 2021. V. 284. ID 124718; <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124718>