

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Свищев Денис Алексеевич

Термодинамический анализ и исследование механизма слоевой
обращенной газификации биомассы

Специальность 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук
Кейко Александр Владимирович

Иркутск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Постановка задачи исследования. Обзор технологий газификации и подходов к их термодинамическому моделированию	13
1.1. Краткая характеристика основных технологий газификации биомассы	13
1.2. Барьеры коммерциализации технологий газификации	24
1.3. Влияние свойств топлива и режимных параметров на процесс газификации ..	27
1.4. Термодинамическое моделирование процессов газификации	41
1.5. Проблемы термодинамической оптимизации параметров газификации	43
1.6. Метод термодинамического анализа режимов газификации на множестве расчетных	46
2. Физическое и численное исследование обращенной газификации топлива	49
2.1. Методики и подходы экспериментальных работ и обработки результатов	51
2.2. Материальный и энергетический балансы процесса газификации.....	55
2.3. Термодинамическое моделирование процесса газификации	63
3. Результаты и обсуждение.....	72
3.1 Газификация древесного угля.....	72
3.1.1. Валидация модели.....	75
3.1.2. Ограничения эффективности.....	78
3.2. Газификация древесной биомассы	84
3.2.1. Валидация модели.....	87
3.2.2. Ограничения эффективности.....	89
3.2.3. Гипотеза о механизме процесса	91
4. Исследование гипотезы о нестратифицированном механизме обращенной газификации.....	95

4.1. Методика исследования зоны сушки и пиролиза в слое топлива	97
4.2. Результаты экспериментальных исследований.....	99
5. Исследование конверсии индивидуальных частиц биомассы	105
5.1. Метод исследования конверсии одиночных частиц биомассы	107
5.2. Результаты исследования и их обсуждение	110
Заключение	118
Список литературы	121
Приложение. Справка о возможности использования результатов	142

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Биомасса является перспективным возобновляемым энергоносителем. Её преимущества по сравнению с традиционными видами топлива состоят в следующем: биомасса рассматривается как углеродно-нейтральное топливо, позволяющее снизить выбросы диоксида углерода; её использование может внести вклад в энергетическую безопасность стран, импортирующих энергоресурсы, уменьшить их зависимость от поставок ископаемого и ядерного топлива; увеличение энергетического использования биомассы является дополнительным фактором экономической поддержки сельскохозяйственных регионов [1]. Кроме того, биомасса перспективна для производства электроэнергии и моторного топлива в районах, удаленных от систем электроснабжения и транспорта [2 , 3]. Особенностью биомассы является низкая плотность ее распределения по территории, что ограничивает экономически эффективный радиус ее сбора и обуславливает интерес к энергетическим установкам небольшой единичной мощности [4].

Одним из перспективных способов переработки биомассы является газификация твердого топлива. Данная технология не является новой и за последние полтора века несколько периодов ее развития сменили друг друга [5]. С начала 2000-х годов вновь наблюдается увеличение интереса к газификации, обусловленное следующими факторами: задачами уменьшения выбросов углекислого газа и повышения экологичности энергетики в целом; значительным ростом стоимости углеводородного сырья; бурным развитием экономики и повышением энергопотребления в Китае и Индии [6].

Для газификации ископаемых углей возможно использование крупных поточных газогенераторов мощностью до 300-500 МВт [7]. При газификации биомассы используются реакторы средней и малой единичной мощности. Среди них перспективными являются реакторы с неподвижным слоем топлива, отличающиеся простотой конструкции.

Несмотря на существующий потенциал, технологии газификации пока не получили широкого промышленного внедрения [8], а основная доля вырабатываемой из биомассы энергии приходится на процесс прямого сжигания [9]. Данная ситуация обусловлена рядом технологических проблем, характерных для газогенераторных станций [10, 11]. Исследование технологической цепочки переработки биомассы показало, что основные сложности связаны со стадиями газификации и газоочистки [11].

Недостаточная стабильность режимов газификации приводит к возникновению перебоев в работе газогенераторных станций и обуславливает их низкую готовность. Стоимость технологий газификации возрастает из-за необходимости очистки газа от смолы и твердых частиц, требующейся для большинства типов газопотребляющего оборудования. Газогенераторные станции характеризуются сравнительно небольшим КПД преобразования химической энергии топлива в химическую энергию газа, полученного из него. Такой показатель часто не превышает уровень 70%.

Для повышения эффективности газификации требуется проведение дополнительных исследований. Наиболее рациональным и результативным путем подобного исследования является сочетание физического эксперимента с математическим моделированием. Данная работа посвящена вопросам повышения эффективности слоевой газификации биомассы в реакторе небольшой единичной мощности.

Степень разработанности темы исследования

Процесс газификации характеризуется значительным числом влияющих на него параметров. Среди них выделяются свойства и расход потоков топлива и газифицирующего агента, геометрические параметры реактора, наличие и активность катализаторов конверсии и др [12]. Такие параметры определяют выход газообразных, жидких и твердых продуктов конверсии, температурное распределение в реакционном пространстве, интенсивность и стабильность процесса и пр.

В зависимости от области использования генераторного газа применяются различные критерии оптимизации процесса газификации. Для энергетических целей, направленных на выработку механической или электрической энергии, важен химический КПД процесса. Для производства топливного водорода и получения жидких

и газообразных синтетических топлив необходимо оптимизировать выход и соотношение таких компонентов как водород и монооксид углерода. Суммарный выход этих компонентов можно использовать в качестве критерия оптимизации безотносительно дальнейшего пути использования газа [13]. При таком подходе предусматривается промежуточное преобразование газа в реакторе водяного сдвига («шифт»-реакторе).

При анализе процессов газификации традиционно рассматривается влияние одного-двух режимных параметров при постоянных остальных [14, 15]. Такой подход позволяет произвести оптимизацию процесса только для узкой области параметров. Несмотря на этот недостаток, подход успешно применяется при оптимизации коммерческих станций с двойным кипящим слоем [16]. В данном процессе конверсии присутствуют положительные обратные связи, обуславливающие зависимость ряда режимных параметров друг от друга. Такие связи значительно затрудняют изучение и оптимизацию процесса.

Для многопараметрической оптимизации технологических процессов традиционно использование современных методов математической статистики - методов планирования эксперимента и метода поверхности отклика [17]. Оптимизационные исследования включают несколько этапов, таких как составление подходящего плана экспериментов, их постановку, подходящий статистический анализ полученных данных, а также проверку адекватности выдвинутых статистических моделей. Имеется опыт применения метода поверхности отклика и при оптимизации процессов газификации [18-21].

Преимуществом статистических методов является относительно небольшое количество экспериментов, требующихся для наполнения статистической модели данными. Например, для оптимизации четырех режимных параметров Ж. Фермосо поставил 22 статистически подготовленных эксперимента [18].

Для получения статистической информации используются результаты как физического, так и численного моделирования. Последний подход позволяет значительно снизить стоимость единичного эксперимента, что особенно актуально при исследовании крупных промышленных газогенераторов.

Применение статистического метода Ж. Тагучи позволяет в большей степени снизить количество необходимых экспериментов по сравнению с методом поверхности отклика. На основе данного метода возможно провести ранжирование режимных параметров по их степени воздействия на параметры отклика [22]. Метод Тагучи также позволяет отыскивать наиболее стабильные режимы газификации, в которых колебания выхода и состава генераторного газа оказываются минимальными [13].

Использование статистических методов ограничивается их недостатками. В ряде случаев оптимизируемые параметры могут рассматриваться независимыми друг от друга лишь для отдельно взятого газогенератора. На них могут оказывать воздействие факторы, связанные с конструкцией оптимизируемой установки, ее мощностью и характерными особенностями. Применимость результатов подобной оптимизации к другому устройству может оказаться ограниченной. Кроме того, корректное использование результатов оптимизации возможно только внутри исследованных диапазонов режимных параметров [23].

Термодинамическое моделирование позволяет находить оптимальные условия газификации для широкого диапазона параметров модели. Общность данного подхода дает возможность применять его к реакторам различного типа и мощности. Недостатком подхода является нахождение оптимального начального состава потоков, поступающих в газогенератор и температуры. Данные модельные параметры сложно воспроизвести в реакторе газификации, поскольку они часто являются производными параметрами процесса. В работе предложен термодинамический подход, позволяющий преодолеть данный недостаток и осуществить термодинамический анализ экспериментальных режимов на множестве расчетных.

Цели и задачи исследования

Объектом исследования выступают процессы и режимы газификации твердого топлива в энергетических установках. Предметом исследования являются показатели эффективности процесса конверсии и в частности химический КПД процесса. Цель работы состоит в оценке предельных значений химического КПД, а также поиске физико-химических ограничений, препятствующих их достижению. Исследование не сводится к нахождению оптимальных режимов работы какого-либо отдельного

газогенератора, а направлено на установление общих принципов протекания термохимического процесса и ограничений при его оптимизации.

В диссертационном исследовании решались следующие целевые задачи:

- а. Разработка метода термодинамического анализа режимных параметров газогенераторного процесса.
- б. Создание лабораторного стенда с реактором обращенного типа и постановка ряда экспериментов на нем.
- в. Анализ экспериментальных режимов и валидация термодинамического метода с использованием полученных опытных данных.

В экспериментах на лабораторном стенде был найден ряд режимов, свойства которых недостаточно полно объясняются с позиций существующей теории горения и газификации топлива. Анализ опытных данных позволил выдвинуть гипотезу о неклассическом (нестратифицированном) механизме слоевой конверсии древесного топлива. В диссертационном исследовании проверяются основные положения выдвинутой гипотезы.

Научная новизна

В работе предложен метод термодинамического анализа экспериментальных режимов на множестве расчетных. Данный метод позволяет обобщенно рассматривать влияние различных факторов на процесс конверсии. К таким факторам относятся режимные параметры, геометрические и конструкционные особенности реактора и др.

Работа вносит вклад в теоретические основы процесса газификации твердого топлива. Раскрыты новые закономерности протекания термохимического процесса, обусловленные законами равновесной термодинамики. Обобщены и систематизированы физико-химические ограничения, препятствующие оптимизации процесса газификации.

В исследовании выдвинута и обоснована гипотеза о неклассическом механизме слоевой конверсии древесного топлива в реакторе обращенного типа. Проведена экспериментальная проверка основных положений данной гипотезы. Определены границы, обуславливающие протекание процесса конверсии топлива согласно классическому и неклассическому механизмам.

Теоретическая и практическая значимость работы

Предложенный в работе подход термодинамического анализа может применяться не только в исследовании газификации, но и к любым химическим процессам, термодинамическое описание которых затруднено в силу различий в составе независимых (исходных) параметров модели и опытных режимов. Данный подход ценен не только для анализа физических экспериментов, но и применим при исследовании режимов полученных численно на детальных кинетических моделях. В рамках подхода возможно оценить термодинамическое совершенство того или иного экспериментального режима, произвести сопоставление друг с другом режимов работы как отдельно взятого реактора, так и нескольких реакторов, отличающихся по мощности и типу процесса.

Исследование механизма слоевой газификации имеет важное теоретическое значение. Сведения о механизме конверсии являются базовыми и существенными для его математического моделирования, анализа, объяснения экспериментальных закономерностей и пр. Режимы нестратифицированной слоевой газификации привлекательны с практической точки зрения. Для них характерна компактная реакционная зона, высокий химический КПД, низкий выход смолы и стабильность состава газа при изменении мощности реактора. Представления о различных механизмах конверсии могут стать основой прикладных НИОКР, направленных на создание нового высокоэффективного энергетического оборудования.

Прикладное значение имеет экспериментальная методика, используемая для исследования конверсии одиночных частиц, а также методика составления полного материального и энергетического баланса процесса.

Часть результатов диссертации получена в рамках работ по гранту РФФИ «Решение проблемы применения бедных промышленных и синтез-газов для выработки электроэнергии в комбинированном цикле» (2014–2016 гг., соглашение от 26.06.2014 г. № 14-19-00524).

Научное исследование соответствует приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации (п. 8 «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика»), а также перечню критических технологий Российской Федерации (п. 27 «Технологии энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе») [24].

Методология и методы исследования

Термодинамическое моделирование широко используется для оценки оптимальных условий протекания процесса газификации. К таким условиям относятся начальный состав реакционной системы и тепло, обмениваемое ей с окружающей средой (или температура). Эти условия сложно напрямую воспроизвести в реакционной камере газогенератора, поскольку они зачастую зависят от параметров процесса. Задачей предложенного в работе подхода является поиск взаимосвязей между независимыми параметрами опытного режима и термодинамической модели.

Физический эксперимент проводился на лабораторном стенде, включающем обращенный реактор мощностью 8 кВт (по топливу). В опытах применялось два вида топлива – древесина и древесный уголь. От режима к режиму изменялись параметры, оказывающие значительное влияние на коэффициент расхода воздуха (α) и количество тепла, обмениваемое реактором с окружающей средой – расход воздуха, его температура и толщина теплоизоляции на стенке реактора.

Равновесный состав продуктов газификации оценивался с помощью нестехиометрической термодинамической модели. Валидация такой модели производилась по данным физического эксперимента.

Проверка гипотезы о нестратифицированном механизме слоевой газификации проводилась экспериментально. Для решения данной задачи был сконструирован и изготовлен лабораторный стенд из прозрачного кварцевого стекла, а также созданы настольный стенд и методика для испытания конверсии одиночной частицы.

Положения, выносимые на защиту

На защиту выносятся следующие положения и результаты:

1. Термодинамический метод анализа режимов газификации на множестве расчетных.
2. Результаты экспериментальных исследований по обращенной газификации твердых топлив.
3. Закономерности протекания процесса газификации твердого топлива, обобщенные в форме физико-химических ограничений ее эффективности.

4. Гипотеза о неклассическом механизме протекания слоевой обращенной газификации древесной биомассы, а также экспериментальная проверка основных положений выдвинутой гипотезы.

Достоверность результатов работы

Обоснованность и непротиворечивость научных положений исследования обеспечивается теоретической и методологической основой, которую составляют труды зарубежных и отечественных ученых. Достоверность результатов физического эксперимента обуславливается применением современного контрольно-измерительного и аналитического оборудования. Результаты термодинамического моделирования прошли валидацию с использованием полученных в исследовании экспериментальных данных. Полученные в работе данные и закономерности сопоставлялись со сведениями из открытых литературных источников.

Апробация результатов

Представление и обсуждение результатов диссертационного исследования проходило на следующих мероприятиях: 10-й Международной конференции по прикладной энергетике («ICAE», Китай, 2018); 2-й Международной конференции и выставке по биоэнергетике («IBSCE», Китай, 2017); 9-ом Международном семинаре по структуре пламени (Новосибирск, 2017); нескольких Международных конференциях по энергетическим технологиям для устойчивого развития («SET», 2012, 2013, 2015); 4-ом Международном симпозиуме по газификации и ее приложениям («iSGA-4», Австрия, 2014); Всероссийских конференциях с международным участием «Горение твердого топлива» (Новосибирск, 2012, 2018).

Личный вклад автора

Общее направление экспериментальных и теоретических работ задавалось д.т.н. А.В. Кейко. Совместно с сотрудниками лаборатории Термодинамики ИСЭМ СО РАН автор участвовал в проектировании и изготовлении трех опытных стендов, осуществлении пуско-наладочных работ. Автор являлся ответственным исполнителем экспериментальных исследований и руководил проведением опытных запусков. Им лично осуществлен анализ твердых, жидких и газообразных проб, составлен полный

материальный и энергетический баланс экспериментальных режимов, проведены анализ и систематизация опытных данных.

Автором предложен подход для термодинамического анализа режимов газификации на множестве расчетных, выдвинута и испытана гипотеза относительно механизма слоевой конверсии топлива и предложены методы ее исследования. Им создано программное обеспечение для выполнения рутинных термодинамических расчетов и осуществлены сами расчеты.

Автор признателен коллективу кафедры «Тепловые электрические станции» УрФУ и лично д.т.н. А.Ф. Рыжкову, к.т.н. Т.Ф. Богатовой и к.т.н. Г.И. Никитиной за ценные замечания и рекомендации относительно работы, доброту и всестороннюю поддержку.

Автор выражает благодарность д.т.н. А.В. Кейко, к.х.н. В.А. Шаманскому, к.т.н. А.Н. Козлову, к.т.н. И.Г. Донскому и к.х.н. М.В. Пензику за обсуждение материалов работы и ценные рекомендации, признателен за помощь в создании экспериментального оборудования и проведении экспериментов на нем.

Публикации по теме работы

По теме диссертационного исследования опубликовано 27 работ, 8 из которых напечатаны в изданиях перечня ВАК, 15 проиндексированы международными системами цитирования WoS и Scopus, 6 работ издано в трудах российских и международных конференций. В список работ также вошли 3 главы монографий и 1 препринт.

Структура работы

Работа изложена на 142 страницах, содержит 5 глав, 28 рисунков и 15 таблиц. При подготовке работы использовано 240 литературных источников.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ. ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЙ ГАЗИФИКАЦИИ И ПОДХОДОВ К ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ

1.1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ГАЗИФИКАЦИИ БИОМАССЫ

Введение

Газификация – это процесс термохимической конверсии топлива под действием газообразных окислителей, сверхкритической воды или твердых окислителей [5]. В отличие от других процессов термохимической конверсии, таких как горение, пиролиз, ликвификация, карбонизация и торрефикация, целевым продуктом газификации является газ энергетического или технологического назначения. Основными компонентами сырого газа являются: водяной пар (H_2O), водород (H_2), монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO_2), метан (CH_4), а также азот (N_2) и аргон (Ar) при использовании воздуха или его смесей в качестве газифицирующего агента. Наличие в биомассе соединений азота, серы или хлора приводит к образованию таких веществ, как аммиак (NH_3), сероводород (H_2S), хлороводород (HCl) и др. [25, 26]. В незначительных количествах в составе газа могут содержаться неизрасходованный кислород газифицирующего агента (O_2) и C_2 -углеводороды [27]. Смола и коксовый остаток являются побочными и нежелательными продуктами газификации.

Классификация процессов и реакторов газификации может быть проведена в соответствии с различными признаками. Среди таких признаков следует отметить следующие:

1. Подвижность топливного слоя. Выделяются процессы с плотным, пузырьковым и циркулирующим кипящим слоем, а также протекающие в условиях потока [28]. Данный классификационный признак используется наиболее часто.
2. Агрегатное состояние газифицирующего агента. Самым распространенным агентом выступает газообразное дутье. Предложены методы газификации с использованием расплава окислителя и воды в сверхкритическом состоянии, твердого окислителя [29-31].

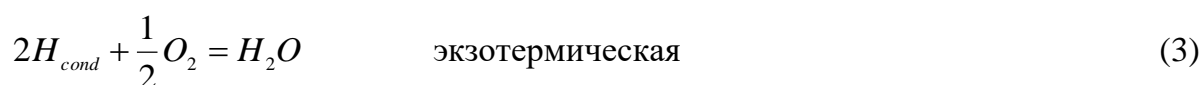
3. Химический состав газообразного газифицирующего агента, в качестве которого применяются воздух, технический кислород, пар, углекислый газ и их смеси.
4. Источник тепла, которое необходимо для нагрева реакционной среды и протекания химических реакций с эндотермическим тепловым эффектом. Если единственным источником тепла выступают окислительные реакции, протекающие при газификации топлива, такой процесс относят к автотермическим. В аллотермических процессах необходимая теплота подводится извне через стенку реактора [32], при участии теплоносителя [33], или с нагретым в плазмотроне дутьем [34, 35]. В ряде процессов применяется нагретое кислородосодержащее дутье. В данном случае присутствует как внешний источник тепла, так и внутренний источник, которым являются экзотермические реакции окисления. Подобные процессы можно отнести смешанному алло-автотермическому типу.
5. Количество стадий и зон процесса. Традиционно используются реакторы с одним реакционным объемом и одной областью подачи дутья. Для обеспечения высокой степени разложения смол и конверсии угольного остатка может применяться зональный подвод дутья и пространственное разнесение отдельных стадий процесса, протекающих в одном или нескольких реакторах [36].
6. Наличие или отсутствие в процессе катализаторов конверсии угольного остатка и смолы, а также поглотителей газов (углекислого газа, сероводорода и пр.).
7. Тип используемого топлива. В качестве топлива может применяться не только биомасса, но и ее смеси с углем, пластиком, лигнином и пр.
8. Тип золоудаления – сухой или жидкий.
9. Теплота сгорания получаемого генераторного газа. В соответствии с данным критерием условно выделяется три группы газов. Газы с низкой теплотой сгорания (4-7 МДж/м³) в основном предназначены для отопительных целей, газы средней теплотой сгорания (7-19 МДж/м³) применяются в качестве силовых и химического сырья, газы с высокой теплотой сгорания (31-36 МДж/м³) рассматриваются как заменители природного газа [37].
10. Тип топливоподачи – сухой или в виде водной суспензии.
11. Давление в реакторе – атмосферное или повышенное.

12. Временные условия работы реактора – периодический или непрерывный процесс. Периодический процесс был широко распространен в прошлом веке при производстве так называемого «водяного газа», получаемого продувкой пара через раскаленный слой кокса [38]. В современных установках используется в основном непрерывный процесс газификации.
13. Стратегия генерации. Существуют и разрабатываются установки, в которых комбинируется в различных соотношениях выработка тепла, электроэнергии, синтетического жидкого топлива и газа, активированного угля, водорода и химических продуктов [39, 40].

Прямая газификация с неподвижным слоем

Прямая газификация была одним из первых методов получения газа из твердого топлива, ее схема представлена на рисунке 1, а. Направление движения слоя топлива противоположно движению дутья и образующейся в процессе парогазовой смеси. Дутье подается в слой через колосниковую решетку, которая поддерживает горячий слой, а также способствует равномерному распределению дутья по сечению реактора. Через отверстия в колоснике осуществляется удаление золы из слоя.

Непосредственно на колосниковой решетке проходит процесс горения коксозольного остатка, сопровождающийся реакциями:



Горение углеродного остатка протекает с образованием оксидов углерода по уравнениям (1) и (2). Монооксид углерода образуется в зоне окисления в значительном количестве, его концентрация к концу данной зоны может достигать 10-15 % об. [41] Угольный остаток содержит небольшое количество водорода, составляющее 0,2-0,6%

масс [42]. Вероятно процесс окисления топливного водорода носит как гетерогенный, так и гомогенный характер и протекает в соответствии с уравнениями (3) и (4). Реакции (1)–(5) обладают значительным экзотермическим эффектом, и температура в зоне окисления может достигать 1500-1700°C [41]. Интенсивная высокотемпературная конверсия углеродного остатка обуславливает низкий уровень механического недожога топлива в прямом процессе.

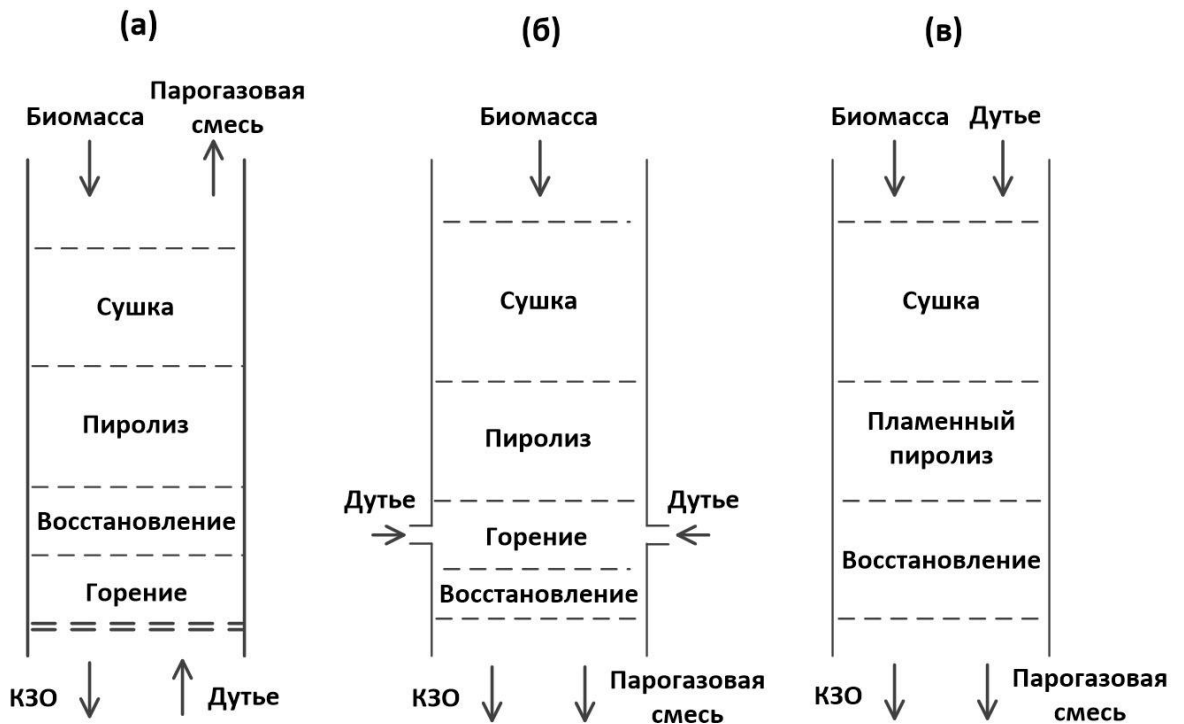
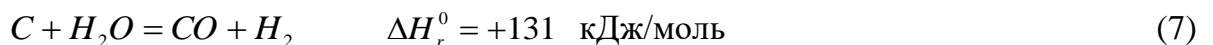


Рисунок 1 – Схема потоков и относительное расположение реакционных зон слоевых процессов: (а) – прямого, (б) – обратного с периферическим дуем, (в) – обратного типа «open top»

Выше зоны окисления расположена восстановительная зона, в которой протекают следующие реакции:



Углекислый газ и водяной пар восстанавливаются на угольном остатке. Данные процессы обладают эндотермическим эффектом, что приводит к значительному снижению температуры слоя в зоне восстановления. Эти процессы протекают за счет тепла продуктов сгорания и излучения, поступающих из зоны окисления. Процесс образования метана по реакциям (9) и (10) протекает с заметной скоростью только при повышенном давлении в реакторе [37].

После зоны восстановления горячие газы поступают в зону пиролиза топлива, в которой оно разлагается с образованием газа, смолы и угольного остатка. Данная зона имеет большое значение при газификации древесины, содержащей до 87% масс. летучих веществ [43]. В зоне пиролиза газ обогащается метаном и C_2 -углеводородами.

Над зоной пиролиза располагается зона сушки топлива, в которой из рабочего топлива удаляется влага. Протяженная зона сушки позволяет использовать в прямом процессе биомассу влажностью до 60%. Температура покидающей реактор парогазовой смеси составляет 130-150°C. Данный факт отличает прямой процесс от других процессов газификации и обуславливает высокий общий КПД, составляющий 90-95% (см. табл. 1).

Недостатками прямого процесса является значительный выход смолы, неравномерность усадки топлива и образование сводов, технические сложности при переработке набухающего от водяных паров топлива, например древесных пеллет. Кроме того данный процесс газификации характеризуется высокой теплопотерей со стороны колосниковой решетки, особенно при отсутствии на ней зольной подушки. Нормальная работа колосника также может нарушаться процессами шлакования, протекающими при высокой температуре слоя.

Обращенная слоевая газификация

Обращенный процесс газификации характеризуется спутным движением газов и топливного слоя. Обычно такой слой проседает под действием силы тяжести, заполняя образовавшиеся при срабатывании топливной массы полости. Усадка слоя и движение газов происходит по направлению сверху-вниз (рис. 1).

Многообразие обращенных процессов объясняется множеством вариантов и комбинаций подачи дутья в слой, которая может быть организована через [44]:

- свободное надслоевое пространство (процесс «open-top» или «open core»);
- ряд периферических фурм;
- центральную подводящую дутье трубу, погруженную в слой со стороны колосника или надслоевого пространства.

Выбор способа подачи дутья в обращенном процессе зависит от мощности реактора, а также крупности частиц топлива и порозности слоя.

Таблица 1

Основные технические характеристики газогенераторов различного типа [26, 45-48]

Тип реактора	Обращенный с горловиной	Обращенный без горловины	Прямой	Кипящий слой
Топливо: размер, мм влажность ¹ , % зольность ¹ , %	20-100 12(35) 0,5(6)	1-5 7-15(15) 1-2(20)	5-100 43(60) 1,4(25)	0-20 <15 <25
Максимальная тепловая мощность, МВт _т	1,4	1,1	22	100
Химический ² КПД, %	65-75	35-50	40-60	-
Общий ³ КПД, %	85-90	70-80	90-95	-
Содержание смол в неочищенном газе, г/м ³	0,015-0,500	2-15	30-150	<5
Теплота сгорания газа, Q _н , МДж/м ³	4,5-5,0	5,5-6,0	5,0-6,0	5,1
Чувствительность к изменению подачи топлива	высокая	низкая	низкая	низкая
Примечания к таблице				
1) В скобках указано максимально возможное значение;				
2) Химическая энергия сухого газа, отнесенная к химической энергии исходного топлива;				
3) Полезная энергия влажного газа (теплота и химическая энергия), отнесенная к химической энергии исходного топлива.				

Периферическая подача дутья применяется в газогенераторах небольшой мощности, перерабатывающих древесную щепу. В цилиндрическую реакционную камеру таких газогенераторов часто устанавливается горловина – сужение шахты, используемое для направления горячих газов с периферии к центру. Такой технический прием способствует более глубокому разложению смол.

Мощность обращенных газогенераторов с периферическим дутьем и горловиной ограничена уровнем 550 кВт(т) [49]. Дальнейшее увеличение мощности реактора

приводит к возрастанию выхода смолы и нарушению нормальной усадки слоя из-за неравномерного распределения дутья по сечению шахты. Индийскими исследователями предложена конструкция реактора с прямоугольной шахтой и горловиной, позволяющая преодолеть ограничение по мощности установки и увеличить ее до 1,4 МВт(т) без снижения качества газа и стабильности процесса конверсии топлива [50].

Обращенный процесс с периферическим дутьем сходен с процессом прямого типа по структуре реакционных зон [51]. В месте подачи дутья формируется зона окисления, ниже которой располагается зона восстановления (рис. 1, б). Высокая температура, развиваемая при горении топлива, обуславливает тепловой поток к расположенным выше слоям топлива. Над кислородной зоной формируются зоны пиролиза и сушки топлива. Продукты пиролиза подвергаются интенсивному разложению и окислению при их прохождении через зоны горения и восстановления, в которых достигается высокая температура и концентрация свободных радикалов.

Для конверсии биомассы с низкой насыпной плотностью, например рисовой шелухи или соломы, целесообразно использовать обращенный реактор с надслоевой подачей дутья [52]. В подобном реакторе обеспечивается равномерное распределение газифицирующего агента по сечению шахты, что облегчает его масштабирование. В реакторе не требуется установка специальной горловины, препятствующей нормальной усадке топлива. Недостатком газогенераторов с надслоевой подачей дутья является миграция реакционного фронта вдоль шахты при изменении параметров процесса. Для стабилизации положения реакционного ядра может использоваться кислородное дутье, увеличивающее температуру газификации и скорость движения фронта реакции, который поднимается непосредственно к надслоевому пространству и в дальнейшем больше не перемещается [53]. Стабилизация процесса также возможна с помощью дополнительной периферической подачи дутья, напротив которой и формируется ядро реакции.

Процесс газификации в реакторе «open top» изучался в конце прошлого века исследовательскими группами США и Великобритании [54, 55]. Ими был уточнен механизм конверсии и обнаружено, что стадии пиролиза и горения газообразных продуктов пиролиза протекают в одной и той же части слоя, названной зоной пламенного пиролиза.

Основным преимуществом обращенных процессов является малый выход смолы (табл. 1), позволяющий значительно упростить очистку генераторного газа и снизить количество требующих переработку отходов станции. Глубокое разложение смол в процессе также позволяет повысить химический КПД газификации. Недостатками обращенных процессов является сравнительно низкая степень конверсии углерода топлива, составляющая 93-96% [45], а также ограничения по влажности перерабатываемого топлива.

Газификация в кипящем слое

Процессы с кипящим слоем нашли широкое применение в технологии газификации топлива. Кроме топливной массы и золы в слое часто присутствует твердый материал, который может быть инертным или обладать каталитической или поглотительной активностью в процессе газификации. Такой материал способствует созданию кипящего слоя, расширяет диапазон допустимого расхода дутья, а также выполняет функции твердого теплоносителя. Наличие твердого материала и интенсивное перемешивание слоя обуславливает большую температурную однородность кипящего слоя в сравнении с процессами, протекающими в плотном слое. Развиваемая при газификации температура кипящего слоя не превышает уровень 800-900°C.

Использование в слое твердого материала открывает возможности для создания установок, реализующих аллотермический процесс паровой газификации биомассы [56]. В таких установках совместно функционирует два реактора, первый из которых предназначен для протекания процесса газификации за счет тепла твердого материала. Во втором реакторе происходит нагрев теплоносителя в процессе горения полученного при газификации угольного остатка или дополнительного топлива. Оба реактора связаны между собой потоками остывшего и нагретого твердого материала.

Технология газификации в кипящем слое характеризуется возможностью масштабирования размеров реактора, с увеличением мощности единичной установки до 100 МВт(т). Данная технология позволяет перерабатывать биомассу с зольностью до 25% .

К недостаткам газогенераторов кипящего слоя можно отнести недостаточно высокую степень конверсии углерода топлива, составляющую 70-90% для установок

пузырькового слоя и 80-90% для реакторов с циркулирующим слоем [45, 47]. Данный недостаток возможно компенсировать сочетанием процесса газификации с прямым сжиганием угольного остатка или производством сорбентов и металлургического кокса. Низкий уровень температур в реакторе обуславливает сравнительно высокий выход смолы в процессе, достигающий 5 г/м^3 (газа). Процессам кипящего слоя также характерен высокий уровень уноса золы и угольной мелочи с газом. Для улавливания твердых частиц требуется горячая газоочистка. Во избежание отложения смолы на поверхности оборудования температура такого процесса поддерживается выше 500°C [57].

Многозонная газификация

Перспективным процессом конверсии биомассы является многозонная газификация, позволяющая достигать глубокое разложение смолы непосредственно в термохимическом реакторе. Существует ряд технологий, реализующих единую схему многозонного процесса [58, 59]. На его первой стадии организуется пиролиз топлива с получением полукокса и пиролизных газов. Эти газы направляются на вторую стадию процесса, где смешиваются с окислителем (воздух, кислород, пар и их смеси). На второй стадии протекает процесс неполного окисления горючих газов и смолы. На третьей стадии процесса этими продуктами горения газифицируется полукокс, полученный на стадии пиролиза топлива.

Один из первых многозонных газогенераторов разработал и запатентовал Антуан де Лакотте в 40-х годах прошлого века [60]. В верхней части слоевого реактора протекал окислительный пиролиз, газообразные продукты которого отбирались из надслоевого пространства и направлялись во внешнюю камеру сгорания. Продукты окисления засмоленного газа возвращались в среднюю часть слоя топлива. Одна треть этих продуктов уходила на рециркуляцию в зону пиролиза, а две трети на газификацию полукокса. Получаемый генераторный газ отличался высокой чистотой. Потреблявший его дизельный двигатель внутреннего сгорания эксплуатировался без капитального ремонта на протяжении тридцати лет [61].

Аналогичную де Лакотте конструкцию реактора предложил и запатентовал в 2008 году греческий исследователь Элефсиниотис [62]. Он установил в шахте газогенератора подвод воздуха к зоне окислительного пиролиза. Подобное усовершенствование

позволяет контролировать количество рециркулируемого из камеры сгорания газа [63]. Недостатком газогенераторов де Лакотте и Элефсиниотис является низкий химический КПД газификации, обусловленный высокими теплотерями с охлаждением внешней камеры сгорания. Имеется опыт размещения данной камеры внутри слоя топлива [64]. При этом идущая от камеры теплота воспринимается процессом пиролиза, а не рассеивается в окружающую среду.

Интересная конструкция многозонного газогенератора предложена в Датском техническом университете (ДТУ) [65, 66]. Она отличается тем, что стадия пиролиза вынесена в отдельный шнековой реактор, тракт которого соединен с надслоевым пространством обращенного слоевого газогенератора. В данном пространстве происходит частичное окисление пиролизных газов в воздушном дутье. Продукты сгорания поступают в слой полукокса на третьей стадии процесса. Отличительной чертой данного многозонного процесса является активное использование тепла генераторного газа и выхлопа двигателя внутреннего сгорания для нагрева воздушного дутья и топлива в шнековом пиролизере. Химический КПД такого алло-автотермического процесса достигает 93%, тогда как в автотермических условиях оно не превышает 75-80% [67]. Вращение шнека обеспечивает непрерывную механическую шуровку топлива, препятствующую его спеканию. Кроме того содержание смолы в сыром газе находится на уровне 15 мг/м^3 , такой газ можно использовать после его кондиционирования без дополнительной очистки. В ДТУ создана пилотная установка «Викинг» (Viking) мощностью 20 кВт(эл). Ее масштабированный вариант мощностью 200 кВт(э) был реализован датской энергетической компанией Вейс (Weiss) [68]. В газогенераторе Викинг возможно перерабатывать топливо с рабочей влажностью до 30%. Дополнительный шнековый реактор станции Вейс, предназначенный для сушки топлива, позволяет конвертировать высоковлажную биомассу – до 60%.

Удачная конструкция газогенератора ДТУ «Викинг» подтолкнула ряд коллективов к разработке и созданию аналогов данной установки. Группа Томаса Коха (компания ТК Energy) упростила конструкцию многозонного газогенератора, отказавшись от обогрева шнекового реактора и сложной системы рекуперации тепла [69]. К пиролизеру подводится воздушное дутье, которое обеспечивает частичное

сгорание топлива и работу данного реактора в автотермическом режиме. Пилотная установка мощностью 2,3 МВт(т) установлена в г. Гьюль (Gjøl, Дания).

Близкая по конструкции к газогенератору «Викинг» пилотная установка изготовлена коллективом института Киндао (Qingdao, Китай) [70, 71]. В качестве топлива применяется пеллетизированная биомасса, мощность устройства составляет 800 кВт(т). В университете Джао Тонг (Шанхай, Китай) разрабатывается многозонная установка мощностью 430 кВт(т) для переработки рисовой соломы [72]. В пиролизере этой установки вместо шнековой машины используется поршневой толкатель топлива. В университете Де Кокоди (Франция) исследуется работа шнекового пиролизера, входящего в состав многозонного газогенератора [73].

Установка ДГУ и ее аналоги обладают общим недостатком. Высокая степень срабатывания биомассы достигается только для крупнокускового топлива (щепы), приготовленного из твердых пород древесины. Такое топливо перемещается по шнековому реактору с минимальным разрушением частиц, их дроблением и истиранием. Кроме того слой полукокса на третьей стадии эффективно и стабильно газифицируется, не наблюдается его критического уплотнения вследствие накопления угольной мелочи и золы. Переработка же полифракционного или пеллетизированного топлива характеризуется его значительным механическим недожогом. Например, степень конверсии топливного углерода в газогенераторе университета Джао Тонг составляет 75-80%. Массовая доля теряемого угольного остатка установки ТК Energy достигает 3-10%. Столь значительный недожог топлива приводит к снижению химического КПД газификации и требует проведения мероприятий по его дальнейшей переработке и утилизации.

1.2. БАРЬЕРЫ КОММЕРЦИАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЙ ГАЗИФИКАЦИИ

Широкое распространение технологий газификации биомассы сдерживается рядом факторов технологического характера. Данные факторы обуславливают низкую конкурентоспособность установок газификации по сравнению с установками прямого сжигания. Можно выделить несколько типов технологических проблем, свойственных процессам газификации.

Первый тип технологических проблем связан с нестабильностью термохимического процесса, проявляющейся в значительном колебании его параметров во времени, например состава и расхода газа, температуры, свойств слоя и пр. В зависимости от типа реактора могут возникать те или иные сложности его функционирования.

Для слоевых газогенераторов критическими оказываются процессы усадки топлива и распределения газифицирующего агента по сечению реактора. На равномерность этих процессов оказывают влияние множество факторов, наибольшее значение из которых имеет спекаемость топлива. Она обусловлена присутствием в топливе легкоплавких веществ, приводящих к сращиванию нагретых частиц друг с другом, например пластика в композитных топливах [74]. Спекание топлива приводит к неравномерной усадке слоя, образованию в нем сводов и прогаров.

Для обращенных газогенераторов характерно увеличение гидравлического сопротивления реактора при продолжительной работе [75, 76]. Оно возникает из-за уплотнения слоя, вследствие накапливания в нем мелких частиц золы и угля. Механическое удаление уплотненной части слоя вызывает перемещение реакционного слоя топлива, нарушающее выход газообразных и жидких продуктов. Применение высокозольного или пеллетированного топлива усугубляет данную проблему [77]. При газификации пеллет образуется угольный остаток с низкой механической прочностью, что приводит к повышению недожога топлива.

Основной проблемой реакторов кипящего слоя является агломерация частиц инертного материала слоя и золы [78]. Агломерация может приводить к дефлюидизации слоя, закупорке фурм и выходных отверстий реактора [79]. Для предотвращения агломерации необходимо поддерживать в реакторе относительно низкий уровень

температур, что приводит к уменьшению степени конверсии топлива, увеличению выхода смолы и снижению эффективности газификации [80]. Минеральная часть биомассы содержит компоненты, которые способны образовывать трудноудаляемые отложения в газовом тракте установки [81, 82].

Второй тип технологических проблем связан с образованием смолы в процессе конверсии. Повышенный выход последней приводит к возникновению трудноудаляемых отложений на внутренних поверхностях оборудования, поломке клапанов и вентилях, перекрытию (закупорке) газоходов [83]. Жесткие требования к содержанию смолы и твердых частиц в газе предъявляются газопотребляющим оборудованием станции. В случае применения двигателя внутреннего сгорания содержание смолы в газе не должно превышать 100 мг/м^3 , а твердых частиц – 50 мг/м^3 ; для газовых турбин требования жестче – до 5 мг/м^3 смолы и до 20 мг/м^3 твердых частиц [84]. Очистка газа до требуемых условий является дорогостоящим и сложным процессом [10].

Можно выделить третий тип технологических проблем, обуславливающих недостаточно высокую эффективность существующих установок. Данная величина отражает долю химической энергии топлива, переходящую в химическую энергию газа. Физическая теплота газа при этом не учитывается. Подавляющее большинство промышленных установок, работающих на биомассе, характеризуется сравнительно низкой эффективностью конверсии, находящейся на уровне 50-70% (Табл. 2). Примечательно, что данный уровень характерен для установок разной мощности, имеющих разные схемы и условия организации процесса, перерабатывающих топливо различного происхождения и состава. Вместе с тем имеются экспериментальные исследования, показывающие возможность увеличения эффективности газификации. В автотермическом процессе, протекающем без внешнего подвода тепла, была достигнута эффективность 77% [85]. При наличии подвода тепла, в аллотермическом процессе, возможно получение более высоких значений эффективности, достигающих 124% [86]. Эта величина свидетельствует о том, что энергия газа превышает энергию топлива, из которого газ был получен. Дополнительная энергия поступает в процесс в виде тепла и преобразуется в химическую энергию газа. Сравнительно невысокая эффективность работы демонстрационных и пилотных установок связана с неоптимальными условиями

функционирования реакторов, а в некоторых случаях – неоптимальным выбором схемы газификации того или иного вида топлива.

Стоит отметить, что приведенная классификация технологических проблем является достаточно условной и все три группы оказываются тесно связанными друг с другом. Так, недостаточная стабильность работы реактора может приводить к увеличению выхода смолы и угольного остатка, и этим повлечь закономерное снижение эффективности газификации.

Решение технологических проблем позволит увеличить коммерческую привлекательность и конкурентоспособность газификации. Совершенствование имеющихся и разработка новых методов газификации являются актуальными направлениями современных научно-технических исследований [87, 88].

Таблица 2

Характеристики работы промышленных газогенераторных установок на биомассе

Мощн. МВт(т)	Уровень	Тип реактора	Тип дутья	Вид биомассы	W^r , %	A^d , %	КПД _{хим} , %	Степень конверсии углерода, %	Ист.
26,5	Действующая	Шахтная печь	Обогащ. воздух	ТБО	44,0	16,3	49,2	95,3	[89]
18,9	Действующая	Шахтная печь	Обогащ. воздух	ТБО	42,8	32,3	54,6	91,7	[89]
2,0	Пилотная	Пузырьковый кипящий слой	Воздух/пар	Остаток сточных вод	3-8	39,5	70	n/a	[90]
1,2	Пилотная	Двухзонный обращенный	Воздух	Древесная щепа	12,3	0,6	53	74	[91]
1,1	Демонстрац.	Прямой слоевой	Воздух Воздух/пар	ТБО	30,0	11,7	32-58 ¹	n/a	[92]
0,5	Демонстрац.	Пузырьковый кипящий слой	Воздух	Остаток сточных вод	3-8	57	66	n/a	[90]
0,4	Пилотная	Поточный (циклон)	Воздух	Рисовая шелуха, кора, древесина	< 15	0,6-19,3	43-52	70-95	[93]
0,3	Пилотная	Поточный	Обогащ. воздух	Древесная пыль	3,0	0,9	58	89	[94]
0,25	Пилотная	Обращенный слоевой	Воздух	Древесные опилки и пеллеты	9,5	2,1	68	n/a	[77]
0,06-0,08	Пилотная	Пузырьковый кипящий слой	Воздух	Пеллеты	6,3	0,7	55-60	89-95	[95]
0,04-0,07	Пилотная	Пузырьковый кипящий слой	Воздух	Отходы оливкового производства	8,7	14,2	53-60	70-94	[95]

Прим.: 1) В расчетах учитывалось подведенное в процесс тепло.

1.3. ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ТОПЛИВА И РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС ГАЗИФИКАЦИИ

Введение

Показатели процесса газификации, такие как КПД преобразования химической энергии топлива в энергию газа, напряжение сечения реактора по топливу, состав и теплота сгорания газа, количество уходящих с газом примесей смолистых веществ и уноса, зависят от свойств твердого топлива, а также от типа процесса и схемы его конверсии. Среди влияющих на процесс свойств топлива следует выделить следующие основные [96]:

1. Влагосодержание рабочего топлива;
2. Размер и форма частиц составляющих топливную массу;
3. Содержание золы и температура ее плавления;
4. Содержание летучих компонентов;
5. Теплота сгорания.

На основе технического и элементного анализа образцов древесной биомассы установлено, что основные изменения свойств топлива связаны с такими характеристиками как влажность и зольность [97, 98]. Вариации элементного состава биомассы незначительны и теплота сгорания сухой беззольной древесины изменяется от образца к образцу менее чем на 5%. Это согласуется с данными других исследователей. Согласно приведенным С.В. Лу сведениям, высшая теплота сгорания древесины как мягких, так и твердых пород изменяется незначительно и составляет в среднем 19,8 МДж/кг на сухую беззольную массу [9].

Следует отметить, что помимо свойств топлива, показатели процесса газификации также в значительной степени определяются условиями термической переработки, а именно [99]:

1. Типом реактора, входящего в состав газогенератора, геометрическими размерами реактора и техническими решениями, примененными при его создании.
2. Параметрами дутья, такими как химический состав и температура дутья.

3. Термическим режимом и давлением создаваемым дутьем внутри реакционной камеры.
4. Интенсивностью подачи дутья и его относительным расходом.

Влияние крупности топлива

Вследствие многообразия форм и размеров частиц биомассы, используемой в технологиях газификации, под термином «крупность» топлива часто следует понимать не гранулометрический состав, а более грубое приближение – средний размер частиц топлива. Для каждой схемы переработки биомассы имеются ограничения по крупности топлива. Однако существующие способы подготовки топлива отчасти нивелируют такую зависимость. Например, использование древесных опилок в слоевых реакторах затруднено вследствие повышения гидравлического сопротивления слоя топлива и повышенного уноса твердых частиц. Технологии гранулирования и брикетирования топлива позволяют значительно уменьшить недостатки использования такого топлива [100, 101]. Вместе с тем часто требуется уменьшение размеров частиц биомассы, например для использования в установках кипящего слоя. Для этого применяют рубительные машины – чипперы [102]. Стоит отметить, что крупность топлива должна учитываться при выборе размеров слоевых реакторов. Эффекты, связанные с различием порозности топливного слоя в пристеночном пространстве и центре реакционной камеры, порождают проблему равномерности распределения дутья по сечению реактора. Х.И. Колодцевым указывается, что при соотношении диаметров камеры и частицы, большем двадцати, порозность слоя практически не зависит от размеров установки [103].

В университете Мельбурна проводились работы по оптимизации работы обращенного газогенератора с горловиной, используемого на Шри-Ланке предприятием по производству чая [104]. По результатам экспериментов, направленных на изучение влияния управляющих параметров и конструктивных особенностей установки на ее эксплуатационные качества, была построена полуэмпирическая имитационная модель. Модель позволила выделить из общей совокупности управляющих параметров наибольшее влияние свойств топлива, таких как влажность и средний размер частиц. В качестве топлива применялась чипсы каучукового дерева различного диаметра и влажности. На рис. 2 представлена зависимость КПД процесса газификации,

рассчитанного на холодный газ, от высоты активной зоны для древесного топлива с различным диаметром частиц (L) – 1, 3, 5 см. Из графика видно, что при увеличении размеров чипсов от 1 см до 5 см максимально достижимый по высоте слоя топлива КПД уменьшается с 57% до 55%. Стоит также отметить, что при использовании частиц топлива большего размера требуется большая высота активной зоны, на протяжении которой эффективность конверсии достигает своего максимума. Таким образом, реакторы обращенного типа с малой высотой активной зоны требуют использования топлива меньших размеров.

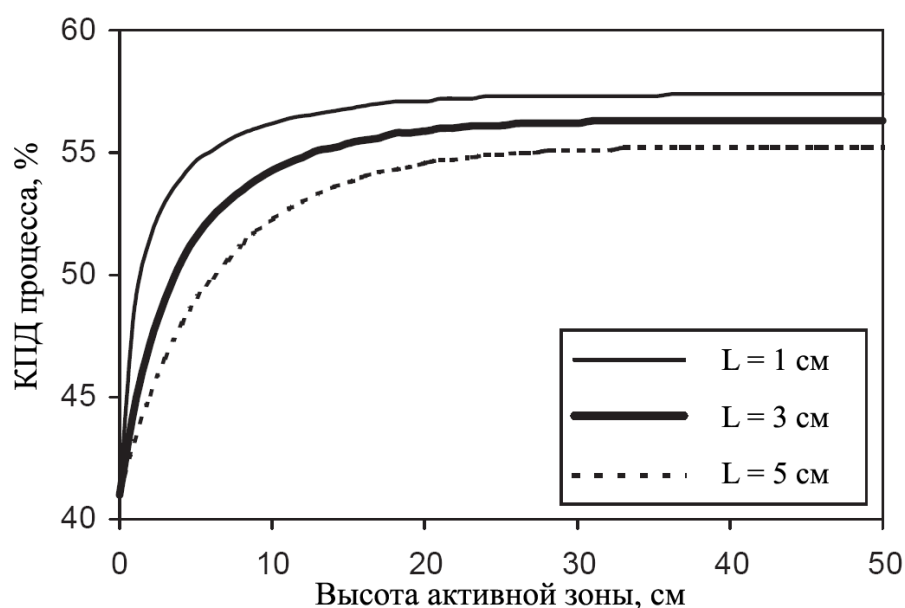


Рисунок 2 – Зависимость КПД от высоты активной зоны для топлива различной крупности

Подобное влияние размеров частиц топлива на процесс в обращенном реакторе с горловиной и центральной подачей воздушного дутья отмечает также И.И. Борисов [105]. При увеличении крупности древесного топлива – от кусков размером 15x15x60 мм до 25x25x80 мм – наблюдалось увеличение содержания водорода и монооксида в газе.

В реакторах кипящего слоя, характеризующихся высокими значениями химического недожога топлива вследствие уноса, уменьшение размеров частиц топлива требует применения циркуляции слоя и введения инертных добавок к топливу [106]. Исследуя влияние управляющих параметров на выход водорода при паровоздушной газификации древесной биомассы в установке кипящего слоя с внешним нагревом,

П.М. Лви установил сильную зависимость выхода газа из единицы массы топлива от крупности топлива [107]. При уменьшении размеров частиц от 0,6-0,9 мм до 0,2-0,3 мм, выход газа увеличился с 1,5 до 2,6 м³/кг(т), при одновременном уменьшении среднего времени пребывания частиц топлива в реакторе с 2,4 до 1,9 сек. Автор объясняет данную зависимость влиянием крупности топлива на скорость его прогрева и на диффузионно-кинетические ограничения процесса выхода летучих веществ. Об увеличении скорости выхода летучих при уменьшении размера частиц топлива также свидетельствуют результаты термогравиметрического анализа битуминозных углей и численного моделирования процесса пиролиза биомассы [108, 109].

Крупность топлива оказывает влияние на выход смол в процессе газификации биомассы. Газифицируя древесину в реакторе циркулирующего кипящего слоя, А. Дрифт отмечает двукратное увеличение содержания смол в отходящих газах при переходе от топлива крупностью 10x10 мм к древесным опилкам с максимальным размером частиц 2 мм [110]. Автор находит причину такого влияния в том, что мелкие частицы топлива, увлекаемые газовым потоком, концентрируются в верхней части реакционной камеры, недалеко от точки выхода газа из реактора. При этом выделяющиеся из топлива смолистые продукты, проходя лишь через верхнюю часть слоя, не претерпевают значительного разложения.

Форма частиц также оказывает влияние на процесс термической переработки топлива. Так, согласно результатам численного моделирования, при температуре 600°C, для древесного топлива влажностью 25% наблюдается уменьшение времени пиролиза с 9,6 до 3,7 сек., при переходе от частиц размером 6x6 см к частицам 68x6 см [111].

Помимо влияния на стадию выхода летучих, крупность топлива также сказывается на скорости газификации угольного остатка. Так, И. Барии проводя эксперименты по газификации биомассы различного типа в обращенном газогенераторе с горловиной, указывает, что массовая скорость расхода скорлупы миндаля несколько превышает скорость расхода дуба при одинаковых условиях ведения процесса [112]. Поскольку газификация угольного остатка является лимитирующей стадией конверсии топлива, то с учетом морфологии скорлупы, полученный из нее уголь обладает большей поверхностью реагирования нежели уголь полученный из древесины дуба.

А. Мойланен, изучая методом термогравиметрии паровую газификацию березового угля при температурах порядка 800°C, установил увеличение скорости конверсии угля при уменьшении размеров частиц [113]. Данное влияние можно объяснить тем, что по мере уменьшения крупности, увеличивается поверхность реакции угля с газообразным окислителем.

Стоит отметить, что скорость прогрева частиц топлива, напрямую зависящая от их размера, также оказывает влияние на реакционную способность угольного остатка. Экспериментальные исследования Фушими Ч. показали, что с увеличением скорости нагрева лигнина повышается реакционная способность угольного остатка при паровой газификации [114]. Это связано с тем, что интенсификация процесса выхода летучих способствует порообразованию в твердом топливе, и при газификации угольного остатка также увеличивается поверхность реагирования.

Резюмируя вышесказанное, можно сделать следующие выводы касательно влияния крупности топлива на процессы газификации древесной биомассы. Уменьшение крупности топлива в слоевых реакторах обращенного типа позволяет как увеличить скорость реакций пиролиза, так и скорость реагирования угольного остатка. С учетом того, что стадия выхода летучих является экзотермической, увеличивается тепловыделение в кислородной зоне. Можно предположить, что температура в восстановительной зоне также возрастает, что положительно сказывается на процессах восстановления пара и углекислого газа. Скорость выгорания угольного остатка при использовании малых частиц топлива выше, чем при использовании больших, в силу уменьшения влияния диффузионных ограничений.

В реакторах кипящего слоя играют роль те же самые факторы, что и в обращенных слоевых, с той разницей, что крупность топлива в большей степени сказывается на процессах теплообмена частиц с окружающей средой на стадии выхода летучих. Причем увеличение скорости выхода летучих веществ способствует процессам порообразованию угольного остатка, что в итоге увеличивает реакционную поверхность твердого тела с газообразными веществами.

Влияние влажности топлива

Влажность топлива является одной из важнейших характеристик, определяющих показатели газогенераторного процесса. Следует выделять два фактора влияния

влажности топлива на процесс: с одной стороны вода выступает в качестве химического реагента в газофазных и гетерофазных реакциях. С другой стороны, непрореагировавшая влага выступает в качестве теплоносителя, уходя в виде перегретого пара из зоны реакций. В обращенном газогенераторном процессе практически вся влага, образующаяся при сушке топлива, поступает в активную зону. С учетом высоких значений теплоемкости пара и того факта что не вся влага восстанавливается в зоне прохождения реакций, значительное количества тепла процесса отводится вместе с отходящими газами. При использовании воздушного дутья КПД рекуперации теплоты потоков дутья и газа значительно снижается. В связи с этим в обращенных газогенераторах используется преимущественно подогрев топливного бункера отходящими газами, а не дутья.

Помимо влияния крупности топлива, в университете Мельбурна также изучалось влияние влажности топлива на газогенераторный процесс [104]. На рис. 3 представлена зависимость КПД процесса от высоты активной зоны для топлива различной влажности – 0%, 15% и 30%. Влажность равная нулю также включена, поскольку на рисунке представлены результаты полуэмпирической численной модели.

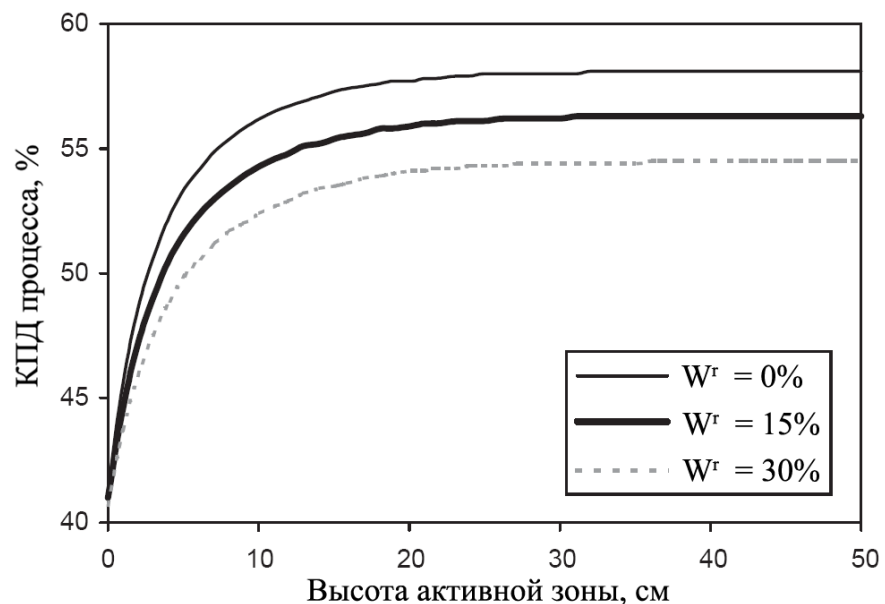


Рисунок 3 – Зависимость КПД от высоты активной зоны для топлива различной влажности

Влияние влажности топлива аналогично влиянию размеров частиц на КПД по высоте слоя топлива, однако сказывается еще в большей степени. Максимальный КПД который

может быть достигнут на топливе влажностью 15% составляет 56% при высоте активной зоны 30 см. В то же время, при использовании топлива влажностью 30%, максимально достижимый КПД составляет 54% при активной зоне 36 см. Хотя уменьшение КПД при увеличении влажности составляет всего 2%, в реальном процессе увеличение высоты активной зоны будет означать также увеличение теплотерь через стенку реактора, что в совокупности скажется в более значительной степени на КПД процесса.

При экспериментальном исследовании газификации древесной биомассы влажностью порядка 30%, на реакторе обращенного типа с горловиной, теплота сгорания газа составила 3200-3800 кДж/м³ при КПД 45-52% [115]. Эти данные были получены посредством варьирования скорости подачи дутья, что указывает на возможность форсирования процесса, даже при использовании влажного топлива. Применение вторичного дутья позволяет газифицировать биомассу влажностью более 30%. Так, Х.С. Мукунда с соавторами показали возможность газификации древесной биомассы влажностью 37%, используя двухзонный реактор обращенного типа с горловиной, и подачей воздушного дутья посредством фурменного пояса, а также через надслоевое пространство реактора [116]. Авторы также отмечают снижение теплоты сгорания газа при увеличении влажности используемого топлива. Так, низшая теплота сгорания газа составляет 5,0 МДж/м³ при влажности топлива 10%, 3,7 МДж/м³ при влажности 25%, и 3,4 МДж/м³ при влажности 37% соответственно [116]. О снижении теплоты сгорания генераторного газа в обращенном процессе с увеличением влажности топлива также свидетельствуют более ранние исследования [117]. Применение влажного топлива в обращенных газогенераторах с горловиной помимо снижения теплоты сгорания газа, приводит также к уменьшению стабильности процесса во времени, связанной с неоднородностью сушки топлива, находящегося в топливном бункере [118, 119]. Предварительная сушка влажного топлива теплом процесса и отходящих газов несколько увеличивает КПД процесса, но лишь при условии использования химической энергии вышедших из топлива при сушке летучих компонентов [120].

Необходимо отметить, что влажность, равно как и другие свойства древесной биомассы, в значительной мере влияет на процессы воспламенения топлива и скорость

прохождения фронта реакции по высоте слоя топлива [121]. А. Кхальфи, исследуя образцы воздушносухой и высушенной при 80°C древесины, установил, что время, необходимое для воспламенения образцов большей влажности, на 30-100% больше времени воспламенения высушенных образцов [122].

Влияние интенсивности подачи дутья

Аналогично линейной скорости холодного газа, проходящего через сечение реактора, интенсивность подачи дутья можно охарактеризовать линейной скоростью холодного дутья, причем при наличии сужений реакционной камеры (наличие горловины в обращенном реакторе) скорость принимается с учетом сечения в самом узком месте. Скорость дутья можно изменять варьированием количества подаваемого в реактор дутья, либо, что технически сложнее, варьированием диаметра реакционной камеры или горловины. Обширные исследования по экспериментальному изучению влияния интенсивности дутья на газификацию твердого топлива проводились в 40-50х годах прошлого века [103,123]. Данные исследования заложили основы диффузионно-кинетической теории горения твердого топлива.

В исследованиях, проводимых в Энергетическом исследовательском институте АН Чандонга (Китай) по оптимизации обращенного газогенератора, значения скорости дутья изменялись посредством варьирования диаметра горловины [124].

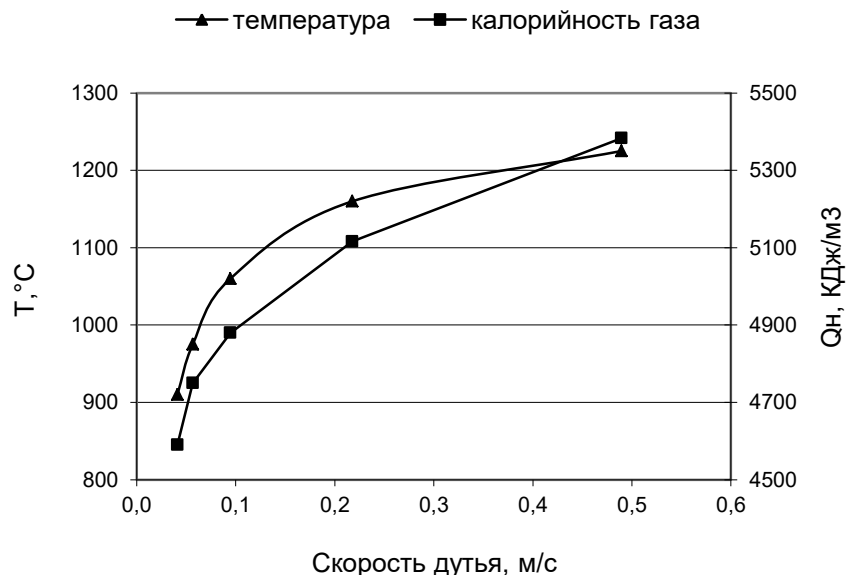


Рисунок 4 – Зависимость температуры в зоне горения обращенного реактора и теплоты сгорания газа от скорости дутья (по данным Д.И. Гуо [124])

На рис. 4 представлена зависимость температуры в зоне горения и теплоты сгорания газа от скорости дутья. По мере увеличения скорости дутья наблюдается повышение температуры на уровне фурменного пояса и теплоты сгорания газа. С учетом того, что количество подаваемого в реактор дутья было постоянным, данное явление можно объяснить увеличением интенсивности выгорания продуктов пиролиза, приходящих из слоев топлива, расположенных выше уровня фурм. Уменьшение диаметра горловины препятствует проскоку дутья в пристеночном пространстве, где порозность топлива выше, по сравнению с топливом находящимся в центре реакционной камеры. При этом дутье, лучше проникает к центру реактора, обеспечивая высокую интенсивность выгорания летучих компонентов топлива и повышение температуры в кислородной зоне. Также возрастает вынос тепла в восстановительную зону реактора, что благоприятно сказывается на теплоте сгорания синтез-газа. Следует отметить что уменьшение диаметра горловины неблагоприятно сказывается на равномерности усадки слоя топлива, увеличивая вероятность зависания в области горловины [125].

Интересно, что форсирование обращенного процесса, не только повышает теплоту сгорания газа, но и влияет на выход горючих компонентов газа, таких как водород и монооксид углерода. Так, при увеличении интенсивности подачи в реактор воздушного дутья, отмечается некоторое уменьшение или постоянство содержания водорода и увеличение доли окиси углерода [126, 127, 128].

Например М. Догру газифицируя скорлупу фундука в обращенном газогенераторе с горловиной, при увеличении скорости воздушного дутья от 0,05 до 0,16 м/с, отмечает снижение содержания в газе водорода с одновременным повышением содержания окиси углерода [126].

Данный эффект можно объяснить термодинамическими особенностями протекания эндотермической газофазной реакции «сдвига» $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$. При увеличении интенсивности подачи дутья, происходит возрастание температуры в реакторе, что обуславливает смещение равновесия в данной реакции в сторону образования продуктов. Возрастанию выхода водорода также препятствуют особенности протекания гетерофазных реакций выгорания угольного остатка: $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$. Д. Г. Робертс изучая кинетику реагирования кокса,

полученного из различных битуминозных углей, наблюдал эффект ингибирования реакции кокса с водяным паром в присутствии диоксида углерода [129]. Автор отмечает что молекулы углекислого газа блокируют активные центры твердой поверхности, тем самым лимитируя более быструю реакцию водяного пара.

Стоит отметить, что увеличение интенсивности подачи дутья также способствует более полному разложению смол в обращенных газогенераторах с горловиной [130], что объясняется повышением температуры в активной зоне реактора. Однако существует некоторый оптимальный диапазон скоростей дутья, ниже которого температура в реакторе недостаточно высока, и выше которого наблюдается проскок продуктов пиролиза в пристеночном пространстве.

Скорость дутья также оказывает влияние на состав отходящих газов в реакторах прямого процесса. В работе К.Д. Бласи по воздушной газификации древесины бука в противоточном реакторе показано, что при увеличении скорости дутья с 0,03 до 0,07 м/с наблюдается возрастание содержания монооксида углерода с 25 до 30%, с одновременным уменьшением содержания диоксида углерода [131]. В то же время концентрация водорода остается на уровне 7-8% и метана на уровне 2%. Подобное влияние скорости дутья объясняется особенностями процессов проходящих в противоточном реакторе. В нижней части реактора воздушное дутье вступает во взаимодействие со слоем древесного угля и увеличение скорости дутья приводит к повышению температуры в слое угля, что благоприятно сказывается на процессах восстановления диоксида углерода. Одновременно увеличивается вынос тепла из зоны газификации в зону пиролиза. Малые вариации содержания водорода и метана в отходящих газах объясняются малой температурной зависимостью состава газообразных продуктов пиролиза древесной биомассы [131].

Существуют различные режимы псевдооживления слоя – пузырьковый, турбулентного и быстрого оживления, пневматический транспорт [132]. Скорость дутья определяет стабильность и границы существования данных режимов. Эта особенность обуславливает узость диапазонов изменения скоростей дутья в реакторах с подвижным слоем топлива. Например, в газогенераторах кипящего слоя без циркуляции, интенсивность дутья можно варьировать только в пределах от 85% до 100% от проектного значения. Связано это не только с условиями создания кипящего слоя, но и с

изменениями состава генераторного газа при увеличении скорости дутья. Так, Ш. Джиянг, проводя эксперименты по воздушной газификации рисовой шелухи в реакторе кипящего слоя без циркуляции, отмечает уменьшение объемного содержания монооксида углерода в газе с 14% до 2%, при увеличении скорости дутья с 0,5 до 0,9 м/с [133]. Такое изменение количественного состава газа связано как с увеличением уноса угольной мелочи из реактора с отходящими газами, так и с уменьшением времени взаимодействия компонентов дутья с топливом при увеличении скорости дутья.

Влияние химического состава и температуры дутья

Под химическим составом дутья следует понимать как компонентный состав дутья, так и относительное содержание отдельных компонентов в смеси. Относительно технологий газификации твердого топлива имеется опыт применения следующих веществ и смесей в качестве дутьевых агентов: воздуха, обогащенного кислородом воздуха, пара, паровоздушной смеси, кислорода, парокислородной смеси, продуктов сгорания.

Кроме чистых окислителей, также применяется смесь воздуха с генераторным газом в схемах, использующих рециркуляцию газа, и смесь кислорода с природным газом. Стоит отметить, что присадка природного газа к кислородному дутью, имеет целью получение смеси водорода и монооксида углерода с определенным соотношением компонентов, что оказывается особо ценным при использовании газа в качестве сырья для химической промышленности [134]. Однако в энергетических целях данный процесс газификации является нерентабельным. Схемы газификации биомассы с рециркуляцией газа позволяют сжигать часть получаемого газа внутри реактора, повышая при этом температуру в реакционной камере, увеличивая теплоту сгорания газа и КПД процесса [135].

Обогащение дутья кислородом, часто требует применения воздухоразделительных установок, что приводит к значительному удорожанию получаемого газа. Наличие высоких температур, достигаемых в процессе кислородной газификации, требует применения дорогостоящих конструкционных материалов при создании реактора.

Наибольшее распространение в качестве дутьевого агента в процессах газификации получил воздух, являясь бесплатным, доступным и не требующим особых

методов предварительной подготовки сырья. Основным недостатком применения воздуха является высокое содержание балластного азота в результирующем газе. Теплота сгорания воздушного газа обычно не превышает 6 МДж/м³ [47].

Применение паровоздушного дутья выгодно отличается от случая применения чистого воздуха, снижением содержания балластного азота в получаемом газе, при достаточной степени конверсии пара. В газогенераторах, разработанных в 1930-1950-х гг., паровоздушная смесь в качестве газифицирующего агента применялась в основном в процессах переработки высокоуглеродистых топлив, с целью увеличения теплоты сгорания газа, а также для предотвращения шлакования золы [136]. При газификации биомассы, выделяющей в процессе разложения значительное количество пиролизической влаги и содержащей высокий процент гигроскопической влаги, присадка пара к воздушному дутью практически не использовалась [118].

Состав паровоздушной смеси удобно характеризовать отношением воздух/пар [137,138]:

$$r = \frac{x_{OA}}{x_{OA} + x_{OS}}, \quad (11)$$

где x_{OS} и x_{OA} – количество кислорода, поступающее в дутье с паром и воздухом соответственно, моль. При расчете величины x_{OA} учитывается, что в состав молекулы O₂ входит два атома кислорода. Отношение воздух/пар (r) позволяет равнозначно учитывать окислительную способность кислорода пара и кислорода воздуха.

При использовании паровоздушного дутья, зачастую требуется подвод энергии в реактор извне, посредством подогрева дутья или стенок реактора. П. М. Лви, при паровоздушной газификации древесной биомассы в реакторе кипящего слоя без рециркуляции, для поддержания температуры реакционной камеры в пределах 700 – 900 °С, использовал нагрев стенок реактора [139]. На рис. 5 представлена зависимость нижней теплоты сгорания газа и степени разложения пара от отношения воздух/пар в дутье. Наибольшая теплота сгорания газа составляет 9150 кДж/м³ и достигается при отношении воздух/пар в дутье равном 0,22. При этом степень разложения влаги, поступающей в процесс вместе с топливом и дутьем, достигает величины 64%. Дальнейшее увеличение доли пара в дутье приводит к падению теплоты сгорания газа, за счет увеличения содержания диоксида углерода и водорода в газе и уменьшения

содержания монооксида углерода. Данное явление объясняется протеканием газофазной реакции конверсии водяного пара: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$. При уменьшении отношения воздух/пар в дутье с 0,22 до 0,09 также уменьшается степень разложения влаги с 64% до 17%. Хотя в исследовании отношение воздух/пар варьировалось в сравнительно узком диапазоне значений, можно сделать вывод о том, что существует оптимальное значение доли пара в дутье, позволяющее получить газ с оптимальной теплотой сгорания.

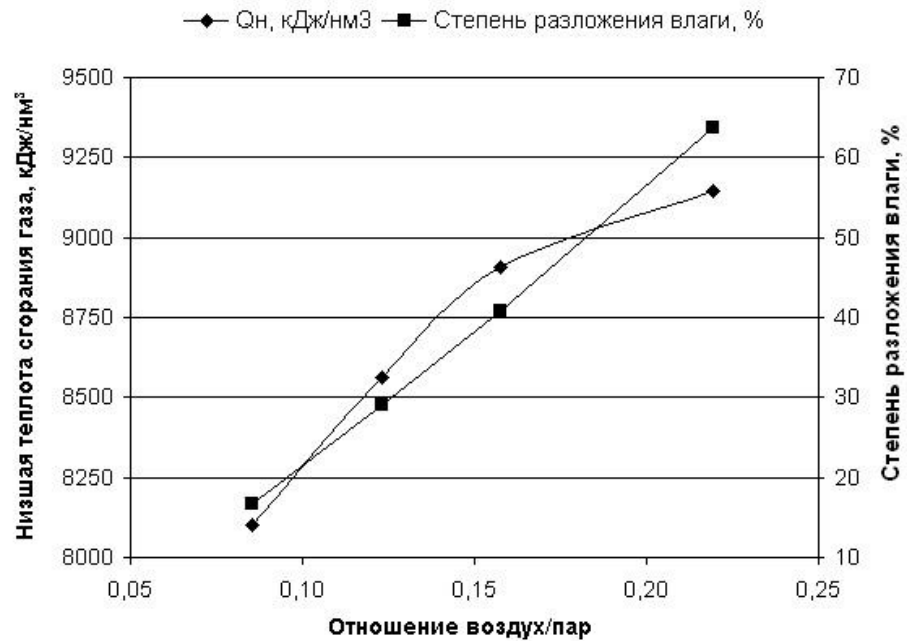


Рисунок 5 – Зависимость теплоты сгорания газа и степени разложения пара от отношения воздух/пар. Температура в реакторе 800°C (по данным П. М. Лви [139])

Х. Ли с соавторами использовали подогрев дутья для подвода дополнительной энергии в процесс паровоздушной газификации древесной биомассы в реакторе циркулирующего кипящего слоя [140]. Проведенные авторами исследования показали, что при постоянном коэффициенте расхода окислителя (0,7), переход с воздушного дутья на паровоздушное (с отношением воздух/пар 0,56), позволяет увеличить высшую теплоту сгорания газа с 1,7 до 3,3 МДж/м³.

Интересно отметить, что увеличение интенсивности подачи воздуха при постоянном значении расхода пара, способствует более полному разложению влаги в процессе газификации вследствие повышения температуры в реакторе. При этом происходит увеличение как эффективности газификации, так и теплоты сгорания газа. Й. Ванг в экспериментальных исследованиях паровоздушной газификации древесной

биомассы в реакторе прямого процесса изменял отношение воздух/пар в пределах 0,41 – 0,53 варьированием расхода воздуха [141]. При этом наблюдалось возрастание содержания горючих компонентов в газе – водорода от 8% до 14%, монооксида углерода с 12% до 14%. Температура в слое топлива, расположенном непосредственно над колосниковой решеткой, возросла с 940 до 1100°C.

Применение паровоздушного дутья может быть одним из возможных методов увеличения эффективности и стабильности прямого процесса газификации. Такое дутье способствует снижению температуры в зоне окисления, чем предотвращаются процессы шлакования и обеспечивается равномерное удаление золы из слоя. Добавка пара к дутью также увеличивает химический КПД стадии газификации древесного угля.

Паровоздушное дутье может быть актуальным при газификации биомассы в кипящем слое. Изменяя отношение воздуха с паром возможно контролировать температуру реакционной среды и предотвращать нежелательную агломерацию частиц золы и инертного материала.

1.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГАЗИФИКАЦИИ

Распространенным подходом при исследовании процесса газификации и оценки степени его совершенства является термодинамический [142, 143]. В основе подхода лежит равновесное приближение, обуславливающее в моделях такие допущения, как:

1. Как правило, рассматривается стационарный процесс, протекающий в реакторе идеального перемешивания. Термодинамические модели являются нульмерными, не учитывающими возможные конфигурации газогенератора, такие как плотный слой, кипящий слой и пневматический транспорт [144].
2. Предполагается достижение химической системой равновесного состояния. По сравнению с экспериментальными данными, в равновесии недооценивается выход компонентов смолы, C_2 -углеводородов и метана [145]. Также переоценивается степень конверсии коксового остатка, представляемого в расчетах графитом [146]. Расчетное соотношение H_2/CO в газе превышает экспериментальное.
3. Минеральная часть топлива представляется механической смесью оксидов металлов и оксида кремния [147]. Химические превращения этих компонентов либо не учитываются [147], либо ограничиваются чистыми конденсированными веществами – карбонатами, силикатами, алюмосиликатами и пр. [148, 149]. Подобное приближение связано с недостаточной точностью термодинамических данных для фаз и компонентов золы, наличием жидкой и стеклообразной фазы и др. [150].

Для учета неравновесного состава продуктов реакции, наблюдаемого экспериментально, в модели вводятся материальные ограничения на образование или срабатывание того или иного вещества. Ограничения обусловлены недостаточным временем пребывания веществ в реакционной зоне и имеют кинетический характер. Они формируются на основе экспериментальных данных, полученных на газогенераторных установках. Ограничения могут быть включены посредством применения квазиравновесной температуры, которая ниже температуры процесса и лучше

воспроизводит выход кокса и метана [151 , 152]. В стехиометрические модели ограничения вводятся посредством корректирования констант равновесия реакций водяного газа и образования метана. Константы равновесия умножаются на коэффициенты, зависящие от температуры процесса, содержания кислорода или коэффициента расхода дутья [153, 154]. Неравновесное содержание веществ может учитываться непосредственно в материальном балансе. В этом случае часть вещества стехиометрическим путем исключается из начального состава системы, направляется через «байпас» и смешивается с равновесными продуктами реакции [155]. Для описания превращений веществ, проходящих через «байпас», могут использоваться дополнительные модели [156].

Термодинамические модели позволяют находить оптимальные условия работы отдельного реактора или схемы установки в целом. Оптимизируются такие параметры как энергетическая и эксергетическая эффективность, выход водорода и диоксида углерода, теплота сгорания получаемого газа и его выход с определенным соотношением H_2/CO [157-161]. Результатом моделирования является оптимальный набор независимых расчетных параметров, включающий начальный состав системы и реакционную температуру. Для определения оптимальных параметров модели, часто используются графические подходы, в том числе основанные на тройных диаграммах [162]. Кроме того, нашел применение метод поверхности отклика, позволяющий оптимизировать несколько параметров модели одновременно [163].

В равновесном состоянии среди продуктов реакции может присутствовать термодинамически стабильный твердый углерод. Его количество зависит от начального состава системы и температуры. Условия, когда достигается полное срабатывание твердого углерода, называются границей твердого углерода («solid carbon boundary») [164] или углеродной граничной точкой («carbon boundary point») [165], а соответствующая температура реагирования – углеродной граничной температурой («carbon boundary temperature») [166]. В данных условиях достигается предельная энергетическая и эксергетическая эффективность процесса [164, 165]. При углекислотной газификации углеродная граничная точка также соответствует максимальной конверсии газифицирующего агента [167]. Для определения углеродной граничной точки разработаны специальные модели [168, 169].

1.5. ПРОБЛЕМЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ ПАРАМЕТРОВ ГАЗИФИКАЦИИ

Выше было показано, что эффективность большинства реализованных промышленных установок сравнительно невысока и составляет 50-70%. Термодинамические расчеты свидетельствуют о принципиальной возможности совершенствования процесса газификации. Расчетная эффективность автотермического процесса достигает при оптимальных условиях 80-85% [162, 170, 171]. При этом потенциал увеличения эффективности составляет 10-35 процентных пунктов. Реализовать данный потенциал возможно при использовании результатов термодинамического моделирования для оптимизации работы газогенератора. Для этого необходимо экспериментально воспроизвести оптимальные параметры модели, то есть начальный состав реакционной системы и температуру. Однако подобному воспроизведению препятствует ряд факторов. На рис. 6 приведены независимые параметры процесса и термодинамической модели. Их сопоставление выявляет следующие трудности при воспроизведении результатов моделирования:

1. Число экспериментальных параметров превышает число расчетных. Такие параметры как крупность частиц топлива, геометрические размеры реактора, порозность слоя и др., не могут быть учтены в термодинамической модели непосредственно.
2. В рамках термодинамической модели не учитывается интенсивность потоков веществ, поступающих в реактор или покидающих его.
3. Некоторые исходные параметры модели являются производными параметрами в эксперименте, например температура и, в ряде случаев, соотношение газифицирующий агент/топливо.

Рассмотрим подробнее последние два пункта.

На практике отношение газифицирующего агента к топливу поддерживается контролем поступающих в реактор материальных потоков. Расход газообразных веществ регулируется с помощью оборудования, нагнетающего их в реактор или отсасывающего генераторный газ из реактора. Для регулировки и измерения расхода

топлива создан ряд специализированных механических устройств [172, 173]. Вместе с тем остается вопрос о выборе интенсивности подачи топлива и дутья в реактор, поскольку термодинамические модели не позволяют ее оценивать. Скорость подачи веществ должна соответствовать скоростям их превращения в процессе. Излишне интенсивная подача будет снижать степень конверсии топлива и повышать выход коксового остатка, а наличие кислорода в составе газифицирующего агента, будет приводить к избыточному окислению горючих компонентов газа. Недостаточная интенсивность подачи топлива и дутья в реактор будет приводить к уменьшению геометрических размеров плотного слоя топлива или увеличению порозности кипящего слоя.

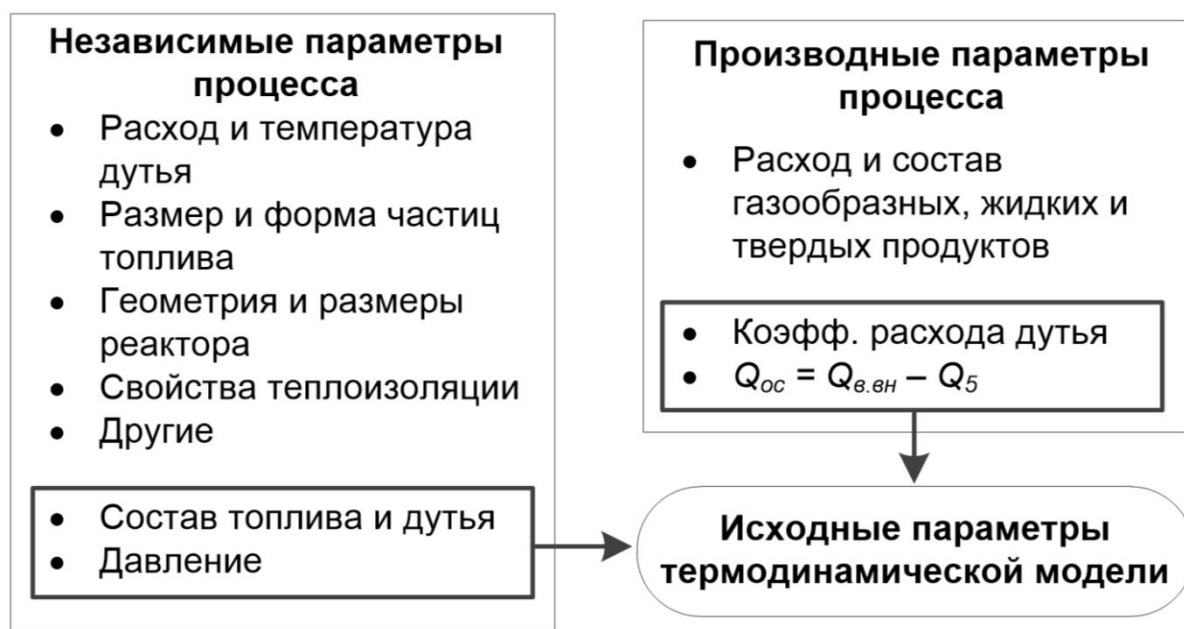


Рисунок 6 – Сопоставление исходных параметров процесса и термодинамической модели

Существуют простые по конструкции слоевые реакторы, расход топлива в которых не является независимым и регулируемым параметром и обуславливается собственными потребностями процесса газификации [45]. Это обстоятельство может затруднять экспериментальное воспроизведение оптимального отношения газифицирующего агента к топливу, которое оценивается термодинамически (рис. 6).

Температура является независимым и исходным параметром термодинамической модели. В то же время для протекающего в реакторе процесса она оказывается производной. В той или иной степени температура определяется всеми параметрами

процесса, что вызывает наибольшие сложности при ее воспроизведении. Кроме того объем реактора характеризуется температурной неоднородностью, которая может достигать 700-800°C между разными участками слоя [174, 175].

В моделях, оптимизирующих термодинамический потенциал реакционной системы, допустимо вместо принципа минимизации свободной энергии системы применять максимизацию ее энтропии [176, 177]. В данном случае вместо температуры используется такой исходный параметр, как обмениваемое реактором с тепловым резервуаром (окружающей средой) тепло. В эксперименте этому параметру соответствует разница между теплотерями реактора с охлаждением и внешним подводом тепла. Подобный подход позволят учесть температурную неоднородность реактора и обеспечить лучшую сопоставимость расчетных и экспериментальных данных.

Можно выделить два пути решения проблем, связанных с применением термодинамического моделирования для оптимизации процессов газификации. Первый путь является традиционным и его можно охарактеризовать как «движение от модели к эксперименту». Данный подход заключается в совершенствовании термодинамических моделей, вовлечении в расчет неучтенных параметров процесса. Это направление развивают А. Гомез-Бареа и Бо Лекнер в работе [178].

Второй путь можно охарактеризовать как «движение от эксперимента к модели». Он заключается в нахождении взаимосвязей между параметрами процесса и модели. Основным инструментом такого исследования являются экспериментальные работы, в рамках которых оценивается влияние отдельных параметров процесса на начальный состав системы и тепло, обмениваемое между ней и окружающей средой. Эксперименты направлены на выявление факторов способствующих или ограничивающих достижение оптимальных условий газификации, которые были получены при термодинамическом моделировании. Данный путь исследования носит полуэмпирический характер.

1.6. МЕТОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РЕЖИМОВ ГАЗИФИКАЦИИ НА МНОЖЕСТВЕ РАСЧЕТНЫХ

Схема предлагаемого в работе подхода включает экспериментальную и расчетную части (рис. 7). Для проведения расчетов на термодинамической модели требуется задание ее исходных параметров. Такие параметры как давление в реакторе, химический состав топлива и дутья берутся на основе экспериментальных данных, а именно из группы независимых параметров процесса. Для получения этих данных не требуется проведение физических экспериментов.

Коэффициент расхода окислителя (α) и температура процесса (или тепло, обмениваемое процессом с окружающей средой) варьируются в широком интервале значений. Данные интервалы выбираются произвольно, но заведомо должны включать в себя возможные экспериментальные значения. Такой прием позволяет разорвать связь между независимыми параметрами модели и производными переменными процесса. Подобная связь препятствует экспериментальному воспроизведению оптимальных модельных режимов, рис. 6. На рисунке 7 такая связь отсутствует.

Расчетная часть генерирует множество модельных режимов, полученных на термодинамической модели, прошедшей валидацию. Среди расчетных режимов можно выделить область оптимальных, в которых достигается максимальный химический КПД процесса.

Экспериментальная часть представлена одним или несколькими экспериментальными режимами. Для каждого режима составляется полный материальный и энергетический балансы, и определяются такие величины, как коэффициент расхода дутья и тепло, обмениваемое реактором с окружающей средой. Данные величины являются исходными для термодинамической модели и позволяют произвести сопоставление опытных и модельных результатов.

Ключевым звеном предлагаемого в работе подхода является анализ экспериментальных режимов относительно множества расчетных (рис. 7). Он позволяет исследовать возможности и пути достижения в эксперименте оптимальных с точки зрения термодинамики условий. Изменение какого-либо независимого параметра

процесса приводит к изменению положения опытного режима на области расчетных режимов. Таким образом, можно отслеживать близость экспериментальных режимов к термодинамически оптимальным. В разделе 2 подробно рассматриваются обе части схемы предлагаемого метода термодинамической оптимизации газогенераторного процесса, а примеры анализа приводятся в разделе 3.

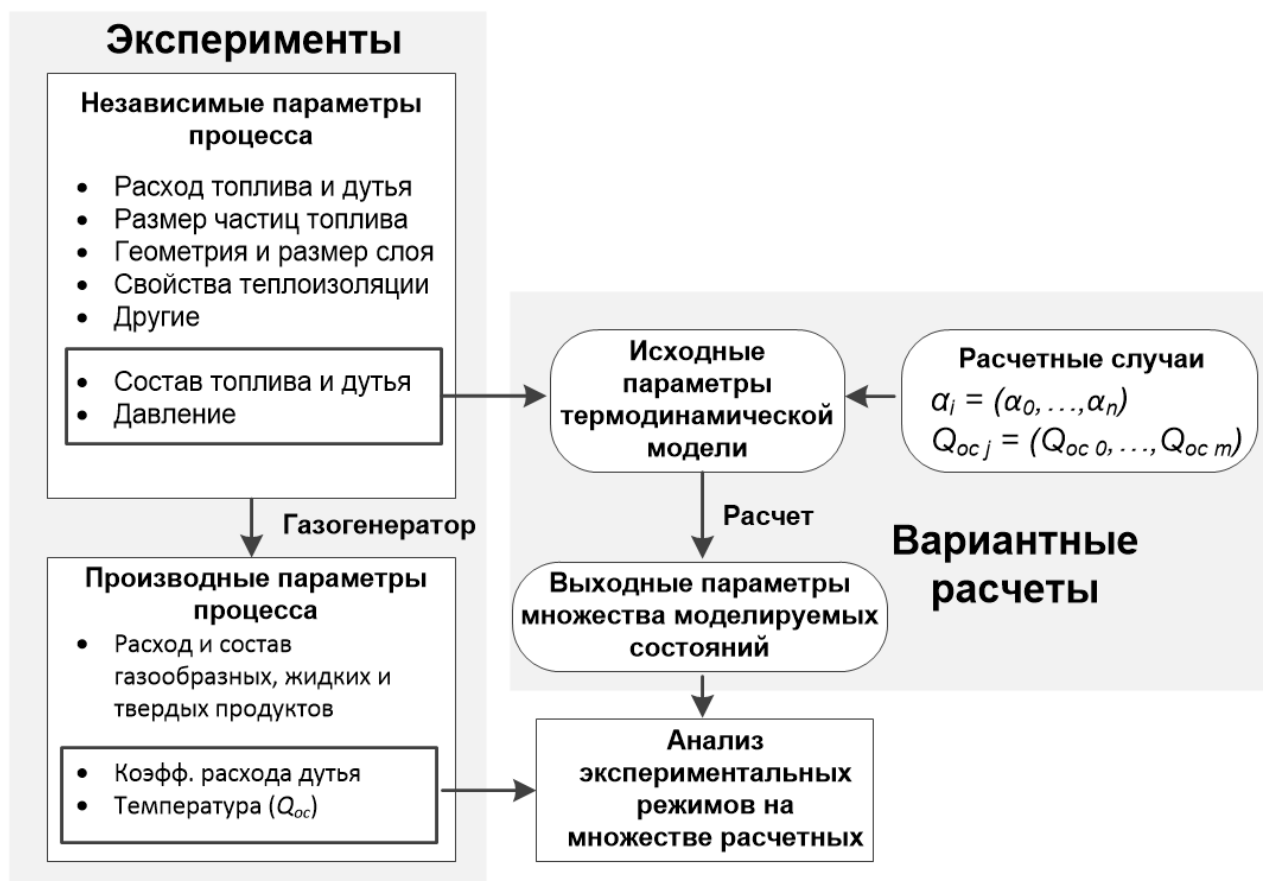


Рисунок 7 – Общая схема термодинамического анализа режимов газификации на множестве расчетных

Для оптимизации процесса конверсии можно применять традиционные методы поиска экстремума в математической модели или методы планирования численных и физических экспериментов. Предложенный в работе подход отличается от данных методов следующими особенностями:

- 1) Термодинамическое моделирование позволяет находить глобальный максимум эффективности процесса. Другие методы оптимизации могут приводить к отысканию локальных максимумов вследствие ошибок эксперимента либо макрокинетических ограничений.

- 2) При анализе процесса в соответствии с предложенным подходом заранее известны оптимальное значение эффективности и термодинамические условия, при которых такое значение достигается. При использовании методов планирования экспериментов для оптимизации газогенераторов заранее неизвестны ни максимальная эффективность, ни условия при которых она достигается.
- 3) Термодинамический подход является универсальным и применимым для реакторов различного типа и широкого диапазона параметров процесса. Использование математических моделей, построенных на основе уравнений химической кинетики, зачастую ограничено рамками одного процесса и даже аппарата (модели «ad hoc»).

2. ФИЗИЧЕСКОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗИФИКАЦИИ ТОПЛИВА

Целью экспериментальных работ являлось исследование возможностей достижения оптимальных с термодинамической точки зрения условий газификации. Экспериментальные работы имели следующий ряд особенностей:

1. Расход топлива в изучаемом процессе должен быть производным параметром и определяться собственными потребностями процесса газификации. Для этого был выбран слоевой процесс без принудительного удаления слоя из реактора.
2. Чтобы избежать погрешностей, связанных с недооценкой выхода смолы в термодинамических моделях, был выбран обращенный процесс газификации, позволяющий достигать глубокое разложение смолы. Для поэтапной валидации модели использовались режимы газификации древесного угля, характеризующегося меньшим выходом метана с летучими веществами. Выход метана, как и смолы, также недооценивается в термодинамических моделях.
3. Необходимо изучение параметров процесса, не учитываемых непосредственно в модели. В опытах изменялся один такой параметр, а именно расход газифицирующего агента.
4. Тепло, обмениваемое реактором с окружающей средой, должно изменяться в широком интервале значений. В опытах величина теплотеря реактора от наружного охлаждения зависела от толщины теплоизоляции, а подвод тепла извне достигался нагревом газифицирующего агента.

Эксперименты проводились на лабораторном стенде (рис. 8). Стенд включает обращенный реактор без горловины с внутренним диаметром 80 мм. Максимальная тепловая мощность реактора в проведенных экспериментах составила 8,5 кВт.

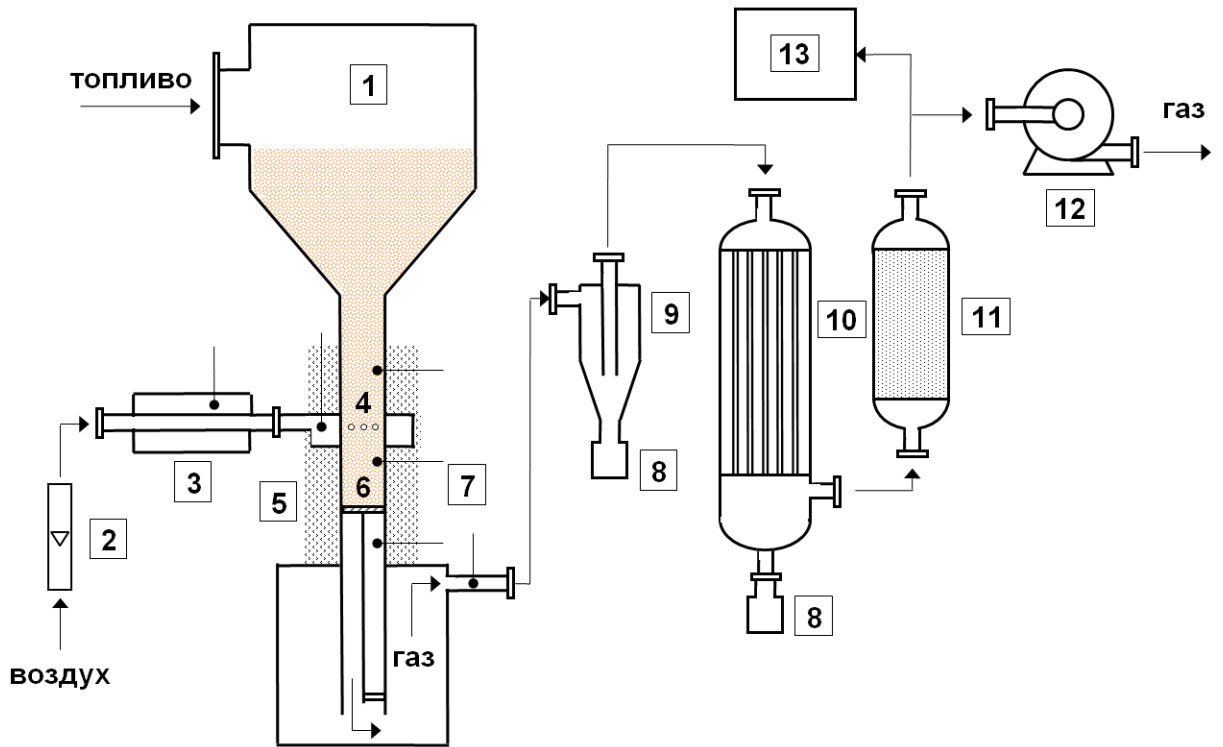


Рисунок 8 – Схема экспериментального стенда. Обозначения: 1 – топливный бункер, 2 – ротаметр, 3 – нагреватель дутья, 4 – фурмы, 5 – теплоизоляция, 6 – колосниковая решетка, 7 – термопары, 8 – приемники конденсата, 9 – циклон, 10 – теплообменник, 11 – тонкий фильтр, 12 – эксгаустер, 13 – хроматограф

Топливо поступает в реактор из бункера (1). Воздух подается в реактор через электрический нагреватель (3) и шесть фурм (4), размещенных равномерно по периметру реактора. Реактор имеет слой теплоизоляции (5). Слой топлива опирается на решетку (6), которая может быть установлена на той или иной высоте внутри реактора. Решетка позволяет задавать высоту слоя, изменяющуюся от минимальной (решетка напротив фурм) до 455 мм. Измерения температуры осуществляются с помощью термопар типа «К» (7), чьи спаи расположены вблизи внутренней поверхности реактора. Такое расположение термопар не препятствует усадке топлива. Твердые частицы отделяются от генераторного газа в циклоне (9). Циклон также позволяет собирать жидкие продукты. Газ из циклона охлаждается в теплообменнике (10) и проходит через тонкий фильтр (11). Прокачку газа через установку обеспечивает вентилятор (12). Он создает разрежение внутри установки порядка 2-6 кПа, тем самым исключая утечку генераторного газа в лабораторные помещения. Расход воздуха контролируется мощностью вентилятора и измеряется ротаметром (2).

2.1. МЕТОДИКИ И ПОДХОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ И ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав газа определялся методом газовой хроматографии. Хроматограф SRI 8610С, оснащенный последовательно соединенными колонками с силикагелем и цеолитом типа "13Х", позволяет определять все компоненты газа, включая C₂-углеводороды. С гелием в качестве газа-носителя экспрессность анализа составляет около 12,5 мин. Сумма абсолютных погрешностей измерения концентраций компонентов газа не превышает 1%.

Выход жидких продуктов газификации оценивали по массе образцов, отобранных из циклона и теплообменника. Содержание смолы в образцах определяли по весу остатка, полученного после сушки части усредненной пробы (10 мл) в сушильном шкафу при 70 °С в течение 40-50 мин. Аналогичный подход был использован ранее в работе Бхаттачарья и Дутта [179].

В экспериментах использовали осиновые чипсы, размером 9-11 мм, и колотый березовый уголь с размером частиц 8-12 мм. Перед загрузкой топлива в бункер его тщательно перемешивали, и его образец брали для анализа. Данные элементного и технического анализа топлив представлены в табл. 3. В таблице также приведены свойства осинового угля, полученного в одном из экспериментальных запусков. В отличие от древесины, уголь не хранился в герметично закрытой таре, и его влажность менялась от запуска к запуску.

В обращенных газогенераторах рекомендуется использовать биомассу, влажность которой не превышает 20% [125]. При наличии обогрева топливного бункера генераторным газом и в многозонных реакторах возможно применение топлива с влажностью до 30-45% [116, 180, 181]. Однако это приводит к значительному снижению теплоты сгорания газа и эффективности газификации. Для опытов по газификации биомассы брали достаточно сухое топливо, содержащее 7% влаги (табл. 3).

Таблица 3

Свойства топлива и коксового остатка

Значение, % масс.	Березовый уголь			Осиновая щепа	Осиновый уголь
	C1	C2	C3	B1-B3	B3
Идентификатор запуска					
Рабочая влажность	3,6	4,4	2,6	6,8	0,9
Элементный состав					
C^{daf}	82,5			49,3	86,6
H^{daf}	3,6			5,5	1,7
O^{daf}	13,9			45,2	11,7
Результаты технического анализа					
Выход летучих веществ, V^d	18,9			84,9	13,0
Нелетучий углерод, сух.	77,6			14,7	84,7
Зола, A^d	3,5			0,4	71,0-74,3
Температура воспламенения, °C	232			285	-

Таблица 4

Измерения в эксперименте

Измеряемая величина	Метод измерения	Погрешность
Расход воздуха	Поплавковый ротаметр	± 2,5%
Влажность воздуха	Гигрометр ВИТ-2	< 5%
Температура воздуха и генераторного газа	ТХА, усилители-АЦП МАХ31856	± 10°C
Химический состав газа	Газовые хроматографы SRI 8610С и Inficon Fusion	< 1%
Элементный состав топлива	ГОСТ 2408.4-98, выполнен лаб. структурных исследований ИрИХ СО РАН	< 0,5*%
Влажность, выход летучих, зольность	ГОСТ 27589-91, 55660-2013, 11022-95	< 0,5*%
Расход жидких продуктов	по весу пробы и времени сбора	н.д.

Примечание: * – воспроизводимость метода.

В табл. 3 также указана температура начала термического разложения образца топлива. Она измерялась на приборе термического анализа Netzsch 449C Jupiter. Образец топлива нагревали со скоростью 10 К/мин, в токе воздуха 30 мл/мин. За начало термического разложения принималась середина температурного диапазона, на протяжении которого проба теряла 1% от исходного веса.

Измеряемые во время опыта параметры и точность их определения обобщены в таблице 4.

Таблица 5

Параметры процесса в экспериментальных запусках

Топливо	Запуск	Параметры процесса		
		Расход воздуха, м ³ /ч	Температура воздуха, °С	Толщина слоя теплоизоляции, см
Березовый уголь	С1	0,8-2,5	20	0
	С2		20	10
	С3		270-450	10
Древесина	В1	0,8-2,8	20	0
	В2		20	10
	В3		330-370	10

С каждым видом топлива были проведены по три экспериментальных запуска с воздухом. В одном запуске регистрировалось несколько режимов, отличающихся расходом воздуха. Между собой запуски различались нагревом воздуха и толщиной теплоизоляции реактора (табл. 5). Общее количество экспериментальных режимов, полученных в шести запусках составило 27.

Коэффициент расхода воздуха (α) оценивался как отношение фактического расхода воздуха ($V_{возд.}$) к количеству воздуха, теоретически необходимого для полного сгорания исходного топлива ($V_{возд,гор}$):

$$\alpha = \frac{V_{возд}}{V_{возд,гор}} \quad (12)$$

Значение последней величины может быть найдено по уравнению [182]:

$$V_{\text{возд, гор}} = 0,0889(C^r + 0,375S^r) + 0,265H^r - 0,0333O^r, \text{ м}^3/\text{кг(т)} \quad (13)$$

Химический КПД процесса (η_x) рассчитывался как отношение низшей теплоты сгорания газа к низшей теплоте сгорания топлива из которого газ был получен [183]:

$$\eta_x = \frac{Q_{i,\text{газа}} V_{\text{газа}}}{Q_{i,\text{топл}}^r m_{\text{топл}}}, \% \quad (14)$$

Низшая теплота сгорания топлива оценивалась по эмпирическому уравнению А. Чаннивала (см. раздел 2.4).

2.2. МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАЛАНСЫ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ

Материальный и энергетический балансы процесса газификации, составляемые согласно законам сохранения вещества и энергии, служат для оценки погрешности определения экспериментальных и расчета производных величин, непосредственное измерение которых затруднено.

Для реакторов непрерывного действия измерения проводятся по выходу процесса конверсии на установившийся (стационарный) режим, когда регистрируемые величины, такие как состав образующегося газа и температура в реакторе, незначительно меняются с течением времени. Установлению стационарного режима могут предшествовать стадии прогрева и стабилизации температуры в реакторе, переходный процесс газификации топлива [186]. В проведенной серии экспериментов на древесном угле и древесине время установления режима после выставления заданного расхода дутья составляло 40 – 120 минут.

При изучении химических процессов ставятся задачи построения как общего массового баланса, составляемого для всего потока вещества, входящего в реактор и выходящего из него, так и балансов для каждого химического элемента. Для установившегося процесса уравнение элементного баланса может быть представлено в виде:

$$\sum_i m_i \chi_i^k = \sum_j m_j \chi_j^k + Z^k \quad (15)$$

где m_i и m_j – средний по времени массовый расход и выход отдельных потоков веществ соответственно, деление на потоки производится условно и зависит от формы нахождения элемента; χ_i^k и χ_j^k – средние значения массовой доли элемента k в соответствующем потоке; Z^k – абсолютная величина невязки баланса, принимающая положительное значение, когда общий выход элемента k недооценен относительно его общего расхода, и наоборот. Величина невязки Z^k зависит не только от погрешности отдельных измерений, но и от стабильности процесса конверсии в целом. Для описания неустойчивого процесса требуется высокая частота и продолжительность замеров.

В соответствии с уравнением (15), для составления элементных балансов процесса газификации твердого топлива, требуется найти средний химический состав и средний расход каждого из материальных потоков. Следующие входящие потоки должны быть учтены: топливо, включая влагу, органическую и минеральную части; дутье, представляющее собой газовую или парогазовую смесь, в которой может присутствовать смола в схемах газификации с рециркуляцией синтез-газа. Выходящие потоки представлены: сухим бессмольным газом; жидкими продуктами газификации – смесью воды и органических соединений; коксом и золой.

Данные, необходимые для составления материального баланса, не всегда оказываются полными вследствие трудностей, возникающих при измерении того или иного параметра. Имеются сложности с определением расхода газа, наличие смолы в котором приводит к искажению показаний и выходу из строя расходомеров. В случае применения дутья, содержащего газообразный азот, искомая величина расхода синтез-газа может быть найдена из баланса азота [184-186].

Допуская, что газообразный азот дутья химически инертен и принимает участие в процессе газификации лишь в роли теплоносителя, а единственным азотсодержащим продуктом термохимического превращения топлива является N_2 , уравнение баланса можно записать в виде:

$$V_d Y_d^N \frac{M^N}{\nu} + m_{рт} \chi_{рт}^N = V_{сг} Y_{сг}^N \frac{M^N}{\nu} + Z^N \quad (16)$$

где V_d и $V_{сг}$ – расход дутья и сухого газа ($m^3/ч$); Y_d^N и $Y_{сг}^N$ – доля азота в дутье и сухом газе (% об.); M^N – молярная масса азота ($кг/кмоль$), ν – молярный объем идеального газа ($m^3/кмоль$); $m_{рт}$ и $\chi_{рт}^N$ – расход рабочего топлива ($кг/ч$) и содержание азота в нем (% масс.). При решении данного уравнения, невязка баланса Z^N приравнивается нулю.

Допустимо пренебречь расходом азота с топливом, если его доля относительно всего потока невелика и сопоставима с погрешностью определения расхода азота с дутьем [187]. Так, доля азота, поступающая с топливом, составляет 0,64 и 0,16% для воздушной газификации древесины, горючая часть которой содержит 0,6% азота по массе, при коэффициенте расхода воздуха 0,2 и 0,8 соответственно. В случае, если долей

топливного азота пренебречь не удастся, возможно определение расхода воздуха по балансу аргона.

В зависимости от состава измеряемых величин, баланс по азоту может использоваться для уточнения содержания азота в газе или дутье, а также для расчета расхода дутья [188].

При работе газогенератора со стационарным слоем расход топлива не регулируется непосредственно и является производной величиной, зависящей от расхода дутья, термического режима, свойств топлива и других параметров. Измерение расхода заключается в определении времени, которое необходимо для прохождения массы топлива через сечение реактора. Подобное измерение может быть проведено по объемной усадке навески топлива за определенный промежуток времени, или организовано с помощью дозирующего устройства топливоподачи, служащего для непрерывного контроля высоты слоя. Альтернативно, расход топлива может быть найден из баланса по углероду [189]:

$$m_{\text{рт}} \chi_{\text{рт}}^C = V_{\text{сг}} Y_{\text{сг}}^C \frac{M^C}{\nu} + m_{\text{к}} \chi_{\text{к}}^C + m_{\text{ж}} \chi_{\text{ж}}^C + Z^C \quad (17)$$

где $m_{\text{к}}$ и $m_{\text{ж}}$ – расход кокса и жидких продуктов (кг/ч), $\chi_{\text{к}}^C$ и $\chi_{\text{ж}}^C$ содержание углерода в коксе и жидких продуктах (% масс.). Описание остальных величин аналогично пояснениям, данным к уравнению (16).

Минеральная часть топлива принималась в качестве инертного вещества. Баланс минеральной части топлива можно выразить уравнением:

$$m_{\text{т}} A_{\text{т}}^r = m_{\text{к}} A_{\text{к}}^d \quad (18)$$

Из уравнения (18) расход кокса определялся по выражению:

$$m_{\text{к}} = \frac{m_{\text{т}} A_{\text{т}}^r}{A_{\text{к}}^d} \quad (19)$$

Зольность сухого коксозольного остатка как в опытах на древесном угле, так и в опытах на древесине составляла 71-74%. Выход кокса был пренебрежимо мал и составлял от веса рабочего топлива 0,12-0,13% для опытов на древесном угле и 0,12-0,14% для

опытов на древесине. Малый выход коксового остатка и органических соединений в составе жидких продуктов конверсии позволяют пренебречь соответствующими слагаемыми уравнения баланса по углероду (17).

Баланс по водороду или кислороду может использоваться для расчета содержания пара в сыром синтез-газе, когда методика отбора и анализа жидких проб не позволяет корректно учесть долю воды в продуктах. Примером такого подхода могут служить работы по изучению газификации биомассы в реакторе циркулирующего кипящего слоя [140, 190].

Для расчета выхода газа и расхода топлива в экспериментальных режимах, воспроизведенных на лабораторном стенде, использовали баланс азота и углерода соответственно. Оценку погрешности общего баланса производили по суммарной невязке балансов водорода и кислорода.

В экспериментах на прозрачном кварцевом реакторе (смотрите главу 4) расход топлива определялся не только по балансу углерода, но и по скорости движения топливного слоя. Ширина доверительного интервала для относительных расхождений расхода топлива, определяемого различными методами, составила около 5%. Столь невысокая погрешность объясняется небольшими погрешностями определения состава газа, расхода воздуха и состава топлива (смотрите таблицу 4).

Невязка материального баланса определяется не только точностью отдельных измерений, но и непостоянством расхода и состава потоков во времени. Не всегда возможно организовать непосредственное определение произвольного параметра потока, или обеспечить точность измерения, достаточную для сведения баланса с величиной невязки, не превышающей 5%. Так, практически трудно реализуемо измерение среднего состава топлива, поступающего в определенный промежуток времени, в активную зону слоевого реактора. В частности, элементный состав древесного угля, используемого для проведения серии экспериментов, непостоянен и изменяется от частицы к частице. Данные о составе трех проб угля приведены в таблице 6. Вариабельность состава топлива может быть объяснена неодинаковыми по температуре и продолжительности условиями пиролиза исходной массы древесины.

Элементный состав органической части березового угля

Номер пробы	Содержание элемента, % daf		
	С	Н	О
1	74,39	3,59	22,02
2	75,89	4,10	20,01
3	79,56	3,47	16,97

Для уточнения состава топлива использовался метод нелинейной оптимизации общей величины невязки баланса на множестве линейных ограничений, имеющий в терминах математического программирования следующую запись:

найти

$$\min z(\chi_{\text{пр}}^C) = \sum_k (Z^k / M^k)^2 \quad (20)$$

при условиях

$$Z^k = \sum_i m_i \chi_i^k - \sum_j m_j \chi_j^k \quad (21)$$

$$\chi_{\text{пр}}^O = f(\chi_{\text{пр}}^C), \quad (22)$$

$$\chi_{\text{пр}}^H = f(\chi_{\text{пр}}^C), \quad (23)$$

$$\chi_{i,j}^k \geq 0, \quad (24)$$

где $z(\chi_{\text{пр}}^C)$ – общая величина невязки (моль/ч), нелинейно зависящая от содержания углерода в топливе. Зависимость между содержанием элементов в составе топлива, заданная уравнениями (22) и (23), построена на основе данных о составе березового угля, полученного продолжительным нагреванием древесины при различной температуре без доступа окислителя [191]. Благодаря линейности, с помощью уравнений (22) и (23) допустимо характеризовать не только состав отдельных частиц, полученных при близких условиях пиролиза, но и средний состав массы топлива, состоящей из разнородных частиц. Неравенство (24) задает условие неотрицательности значений содержания элементов. Задачу решали методом приведенного градиента,

реализованным в надстройке «Premium Solver» вычислительного комплекса MS Excel [192].

Энергетический баланс процесса газификации составляют на основе материального. Для его построения удобно использовать понятия и обозначения, принятые в нормативном методе теплового расчета котлоагрегатов [182]. Уравнение баланса может быть записано в виде:

$$Q_p + (Q_{в.вн} + Q_{ф}) = Q_{газа} + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5, \text{ кДж/кг(т)} \quad (25)$$

где $Q_{газа}$ является химической энергией генераторного газа, в которую переходит полезно используемое тепло; слагаемые Q_i соответствуют потерям тепла с уходящими газами (Q_2), химическим (Q_3) и механическим (Q_4) недожогом топлива и от наружного охлаждения (Q_5). Химический недожог в данном случае обеспечивается не наличием горючих компонентов в составе газа, а образующейся смолой. В уравнении (25) располагаемое тепло Q_p включает физическую и химическую энергию рабочего топлива, а слагаемые $Q_{в.вн}$ и $Q_{ф}$ соответствуют теплу, вносимому в реактор нагретым воздухом и паром соответственно.

Теплопотери с покидающими реактор материальными потоками могут быть оценены на основе данных об их энтальпии. Расчет теплопотерь от наружного охлаждения (Q_5) предложено производить на основе энергетического баланса, в котором они являются замыкающим слагаемым [193]. Недостаток данного способа расчета связан с трудностью оценки погрешности составления такого баланса, при полной его сходимости. Принятые методики нахождения теплопотерь в окружающую среду (Q_5), основанные на эмпирических зависимостях и предназначенные для теплотехнического расчета установок средней и большой мощности, дают высокую погрешность при оценке теплопотерь маломощного лабораторного стенда [194].

При описании совокупности термических процессов, протекающих в газогенераторе, важно разграничить энергетический баланс реактора и баланс процесса газификации как такового. Слой топлива достаточной протяженности можно условно разделить на две зоны – активную, в пределах которой проходит основная часть термохимических превращений, и инертную. Граница этих зон характеризуется завершением основных реакций газификации или уменьшением их скоростей настолько,

что дальнейшее протекание термохимического процесса незначительно влияет на состав и расход газового потока, фильтрующегося через слой. При составлении энергетического баланса процесса газификации необходимо учитывать температуру материальных потоков, покидающих активную зону, а при составлении баланса реактора – температуру потоков, покидающих инертную зону слоя.

Согласно оценкам Джаях и др. высота реакционной зоны составляет около 240 мм для обращенного реактора, питаемого древесной щепой размером 10 мм [104]. Для древесного угля характерна меньшая высота реакционной зоны, чем для древесины. Исследования Колодцева по воздушной газификации древесного угля, проведенные на обращенном реакторе с верхним поджигом, свидетельствуют о том, что реакции конверсии протекают в пределах первых трех частиц слоя [103]. В экспериментальных работах Халлетт с соавт. по конверсии древесного угля в реакторе прямого типа высота реакционной зоны приблизительно соответствовала пяти диаметрам частиц топлива [195]. В настоящем исследовании высота слоя топлива измерялась от плоскости фурм до колосниковой решетки и бралась избыточной. Она составляла 80 мм для березового угля и 300 мм для осиновых чипсов.

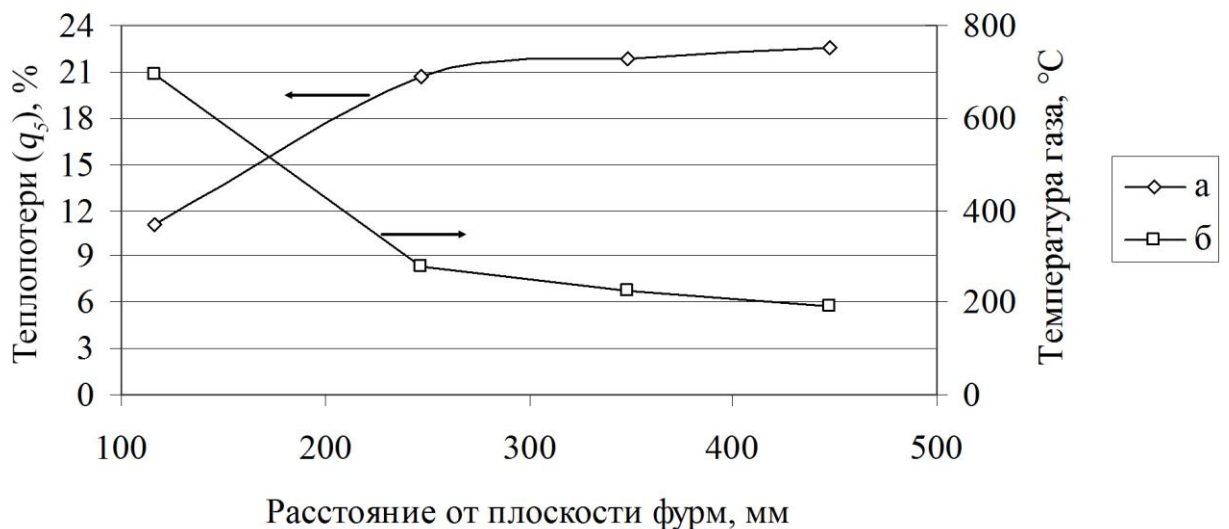


Рисунок 9 – Зависимость потерь тепла от наружного охлаждения (а) и температуры газа (б) от расстояния между термопарой и плоскостью фурм (опыт С2.3)

В рамках серии экспериментов, был поставлен режим С2.3, с воздушным дутьем и избыточной высотой слоя, равной 455 мм. На рисунке 9 представлены данные по этому режиму. Температура газа принималась по показаниям термопар, горячий спай которых

расположен в пристеночном пространстве реактора. Теплотери от наружного охлаждения реактора, вычисленные по уравнению энергетического баланса, зависят от положения точки, в которой проводится измерение температуры отходящих газов. По мере увеличения расстояния от плоскости фурм происходит двукратное возрастание данных теплотери, связанное с охлаждением слоя топлива и газа, фильтрующегося через него.

Для корректного построения энергетического баланса процесса газификации необходимо измерение температуры потоков веществ, выходящих из активной зоны. Определить протяженность этой зоны можно по установлению состава газа на определенном участке по длине реактора. Однако исследование динамики газообразования по высоте слоя является отдельной задачей, выходящей за рамки данной работы.

В экспериментах на древесном угле температура отходящих газов принималась по показаниям термопары, расположенной непосредственно в слое топлива, на расстоянии 52 мм ниже фурм. Показания этой же термопары брались и в экспериментах на древесине, для которой размеры реакционной зоны оказались сопоставимы с таковыми на угле.

2.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ

Описание равновесной модели

Термодинамическое моделирование в работе основывается на рассмотрении равновесия в химически реагирующей системе. При моделировании не используются материальные ограничения на выход неравновесных продуктов реакции. Равновесный состав химической системы рассчитывается на модели с постоянными температурой и давлением. В терминах математического программирования модель имеет вид [177]:

найти

$$\min G(x) = \sum_j G_j(x)x_j \quad (26)$$

при условиях

$$\sum_{j=1}^n a_{ij}x_j = b_i, \quad i = \overline{1, m} \quad (27)$$

$$x_j \geq 0, \quad \forall j = \overline{1, n} \quad (28)$$

где $G(x)$ и $G_j(x)$ – энергия Гиббса реакционной системы и ее j -го вещества; a_{ij} – число атомов элемента i в молекуле вещества j ; b_i – количество вещества элемента i в системе, m и n – число веществ и элементов соответственно. Правая часть выражения (26) представляет суммарную энергию Гиббса реагирующих веществ. Уравнение (27) задает условие материального баланса и в сочетании с неравенством (28) определяет область физических значений переменных x_j .

Математическая модель (26)-(28) может быть решена различными путями. Среди них можно выделить непосредственное нахождение оптимального значения термодинамической функции с использованием того или иного численного метода [196], а также подходы, сочетающие метод неопределенных множителей Лагранжа с численными методами [197-199].

Метод Лагранжа является классическим методом поиска условного минимума или максимума функции нескольких переменных. Уравнение материального баланса (27) можно переписать следующим образом:

$$\sum_{j=1}^n a_{ij}x_j - b_i = 0. \quad (29)$$

Правая и левая часть уравнения (29) умножаются на неопределенные множители Лагранжа λ_i :

$$\lambda_i \left(\sum_{j=1}^n a_{ij}x_j - b_i \right) = 0. \quad (30)$$

Обобщенное уравнение материального баланса по всем химическим элементам i может быть представлено в следующем виде:

$$\sum_i \lambda_i \left(\sum_{j=1}^n a_{ij}x_j - b_i \right) = 0 \quad (31)$$

Вспомогательная функция Лагранжа записывается из уравнения (26):

$$L = \sum_j G_j + \sum_i \lambda_i \left(\sum_{j=1}^n a_{ij}x_j - b_i \right) \quad (32)$$

Уравнение (32) содержит нулевые слагаемые и поэтому идентично уравнению (26). Минимум функции Лагранжа (и энергии Гиббса реакционной системы) будет наблюдаться при равенстве нулю ее частных производных $(\partial L / \partial x_j)_{T,P,x_i}$:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_i} + \sum_{j=1}^n \lambda_i a_{ij} = 0 \quad (33)$$

Частная производная энергии Гиббса является химическим потенциалом μ_j вещества j [200]:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_i} = \mu_j \quad (34)$$

С учетом уравнения (34) равновесное состояние реакционной системы может быть найдено решением следующей системы уравнений и неравенств [197]:

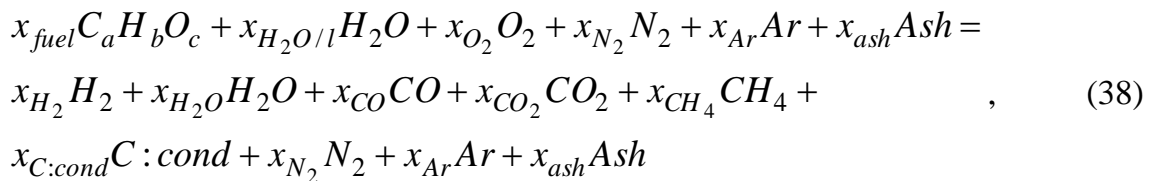
$$\text{если } \mu_j + \sum_{i=1}^n \lambda_i a_{ij} < 0, \text{ тогда } x_j = 0, \forall j = \overline{1, n} \quad (35)$$

$$\text{если } \mu_j + \sum_{i=1}^n \lambda_i a_{ij} = 0, \text{ тогда } x_j \geq 0, \forall j = \overline{1, n} \quad (36)$$

$$\sum_{j=1}^n a_{ij} x_j = b_i, \quad i = \overline{1, m} \quad (37)$$

Неравенство (35) используется для установления наличия или отсутствия в равновесии той или иной фазы, например термодинамически стабильного твердого углерода (*C:cond*).

Реакцию газификации топлива воздушным дутьем можно записать в следующем виде:



где x_{fuel} и $x_{H_2O/l}$ – количество вещества для условной молекулы горючей части топлива и воды, поступающей в процесс с топливной влагой соответственно. В химическом уравнении (38) газообразный азот, аргон, а также зола (*Ash*) принимаются в качестве инертных веществ, не участвующих в химических реакциях, но требующих теплоту для их нагрева. Зола моделируется как смесь чистых конденсированных веществ. Содержание компонентов золы задавалось по данным [150] и составило, % масс.: SiO₂ – 23,0, CaO – 44,5, K₂O – 7,7, Al₂O₃ – 5,3, MgO – 6,3, Fe₂O₃ – 3,6, K₂SO₄ – 6,3, Na₂O – 3,0 и TiO₂ – 0,3.

$$C: \quad x_{C:cond} + x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4} = b_C \quad (39)$$

$$H: \quad 2x_{H_2} + 2x_{H_2O} + 4x_{CH_4} = b_H \quad (40)$$

$$O: \quad x_{CO} + 2x_{CO_2} + x_{H_2O} = b_O \quad (41)$$

$$x_{C:cond} + x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4} + x_{H_2} + x_{H_2O} = x_{C:cond} + x_{gas} = \sum_j x_j \quad (42)$$

$$\frac{\Delta G_{CO}^0}{RT} + \ln \left(\frac{x_{CO}}{x_{gas}} \right) + \ln \frac{P}{P_0} + \frac{\lambda_C + \lambda_O}{RT} = 0 \quad (43)$$

$$\frac{\Delta G_{CO_2}^0}{RT} + \ln \left(\frac{x_{CO_2}}{x_{gas}} \right) + \ln \frac{P}{P_0} + \frac{\lambda_C + 2\lambda_O}{RT} = 0 \quad (44)$$

$$\frac{\Delta G_{CH_4}^0}{RT} + \ln \left(\frac{x_{CH_4}}{x_{gas}} \right) + \ln \frac{P}{P_0} + \frac{\lambda_C + 4\lambda_H}{RT} = 0 \quad (45)$$

$$\frac{\Delta G_{H_2}^0}{RT} \ln \left(\frac{x_{H_2}}{x_{gas}} \right) + \ln \frac{P}{P_0} + \frac{2\lambda_H}{RT} = 0 \quad (46)$$

$$\frac{\Delta G_{H_2O}^0}{RT} + \ln \left(\frac{x_{H_2O}}{x_{gas}} \right) + \ln \frac{P}{P_0} + \frac{2\lambda_H + \lambda_O}{RT} = 0 \quad (47)$$

$$\frac{\Delta G_{C:cond}^0}{RT} + \frac{\lambda_C}{RT} \leq 0 \quad (48)$$

$$Q_{oc} = Q_{в.вн} - Q_5 = \sum_j h_j(T) x_j - \sum_j h_j(T^{in}) x_j^{in} \quad (49)$$

Для нахождения равновесного состава продуктов газификации решается система уравнений (39)-(49), состоящая из уравнений баланса по элементам (39)-(41), частных производных функции Лагранжа по отдельным веществам (43)-(48) и уравнения энергетического баланса между реакционной системой и окружающей средой (49). Последнее уравнение позволяет перейти от решения задачи поиска равновесия при постоянных температуре и давлении, к поиску равновесия при постоянных энтальпии и давлении реакционной системы. В уравнении (49): $h_j(T)$ – полная энтальпия ее j -го вещества, индекс in обозначает начальное состояние системы, Q_{oc} – теплота, обмениваемая реактором с окружающей средой, Q_5 – теплотери от наружного охлаждения реактора, $Q_{в.вн}$ – тепло, вносимое в реактор нагретым воздухом. Относительное значение Q_{oc} может быть найдено из энергетического баланса того или иного экспериментального режима:

$$q_{oc} = \frac{Q_{oc}}{Q_p} 100 = \frac{Q_{в.вн} - Q_5}{Q_p} 100 = q_{в.вн} - q_5, \% \quad (50)$$

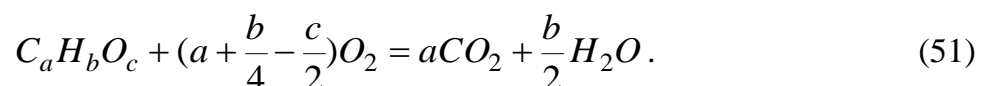
Для процесса в котором не производится нагрева дутьевого воздуха величина $Q_{в.вн}$ может быть принята равной нулю. Значение q_{oc} в данном случае отрицательно и соответствует тепловым потерям (q_5) в окружающую среду. В адиабатических условиях оно равно нулю. q_{oc} принимает положительные значения, когда подвод тепла к реактору извне превышает его теплопотери от наружного охлаждения.

Неизвестными величинами в системе уравнений (39)-(49) являются: количества химических веществ x_j (x_{H_2} , x_{H_2O} , x_{CO} , x_{CO_2} , x_{CH_4} , $x_{C:cond}$), множители Лагранжа для каждого химического элемента λ_i (λ_C , λ_H , λ_O), общее количество молей веществ в реакционной системе $\sum_j x_j$ и температура. Число неизвестных (11) равно числу уравнений в системе (39)-(49).

Термодинамические свойства индивидуальных веществ оценивались в настоящей работе по данным [201], атомные веса элементов принимались по данным IUPAC [202]. Метод расчета термодинамических свойств топлива и особенности представления в модели коксового остатка приведены в следующем разделе.

Термодинамические свойства топлива и продуктов конверсии

Данные стандартных термодинамических функций индивидуальных веществ широко распространены в различных стандартных справочных базах данных. Напротив, термодинамические свойства твердых топлив, как правило, рассчитываются из полуэмпирических зависимостей, которые часто оказываются неточными. В настоящем исследовании принимается допущение о том, что условная молекула органической части топлива имеет условную химическую формулу $C_a H_b O_c$. Тогда процессу полного сгорания топлива будет соответствовать химическое уравнение:



На основе уравнения (51) энтальпию образования условной молекулы топлива можно оценить по выражению:

$$\Delta_f H(298)_T = Q_s^{daf} + \Delta_f H(298)_{CO_2} + \frac{x}{2} \Delta_f H(298)_{H_2O, liq}, \quad (52)$$

где $\Delta_f H(298)$ – стандартная энтальпия образования соответствующего вещества, кДж/моль; Q_s^{daf} – высшая теплота сгорания топлива, кДж/моль. Высшая теплота сгорания сухого топлива вычисляется по уравнению, предложенному А. Чаннивала [203]:

$$Q_s^d = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211A \quad \text{МДж/кг(сух.)} \quad (53)$$

где C, H, S, O, N, A – содержание химических элементов и золы в топливе, % сух. Перевод теплоты сгорания с сухой на сухую беззольную массу осуществляется по уравнению:

$$Q_s^{daf} = Q_s^d \frac{100}{100 - A^d} \quad (54)$$

Входящие в правую часть уравнения (53) величины определяются методами элементного и технического анализа. Уравнение (53) является универсальным для топлив различного состава и учитывает тепловой эффект образования золы из минеральных компонентов топлива. Средняя абсолютная погрешность определения данным методом высшей теплоты сгорания относительно мала и составляет 1,45%.

Стандартная энтропия образования условной молекулы органической части топлива рассчитывается по методике, принятой для ископаемых углей [204]:

$$\Delta_f S(298)_T = a_1 + a_2 \exp\left[-a_3\left(\frac{H}{C+N}\right)\right] + a_4\left(\frac{O}{C+N}\right) + a_5\left(\frac{N}{C+N}\right) + a_6\left(\frac{S}{C+N}\right) \quad \text{Дж/моль/К} \quad (55)$$

где a_x – эмпирические коэффициенты ($a_1 = 37,1653$, $a_2 = -31,4767$, $a_3 = 0,564682$; $a_4 = 20,1145$; $a_5 = 54,3111$; $a_6 = 44,6712$) и C, H, O, N – коэффициенты, входящие в химическую формулу органической массы топлива. Энтропия органической части топлива вычисляется по уравнению:

$$S(T)_T = \Delta_f S(298)_T + \int_{298}^T \frac{c_p(T)}{T} dT \quad (56)$$

Изобарная теплоемкость топлива оценивалась как функция температуры и выхода летучих веществ по выражениям [205]:

$$T < 400^{\circ}\text{C}: \quad c_p = 0,83(1 + 0,08V^{daf}) \left[1 + 0,2 \frac{T}{100} - 0,0033 \left(\frac{T}{100} \right)^3 \right], \quad (57)$$

$$T > 400^{\circ}\text{C}: \quad c_p = c_p(400^{\circ}\text{C}) + 0,00473(T - 400)^{0,726}. \quad (58)$$

Теплоемкость имеет размерность кДж/кг/К, выход летучих веществ задается как массовая доля. Уравнения (57) и (58) используются для разных температурных диапазонов. Это связано с температурной устойчивостью топлива. Выражение (57) отражает свойства твердого топлива, а выражение (58) – продуктов пиролиза.

Таблица 7

Моделирование воздушной газификации древесной биомассы. Свойства коксового остатка представлены графитом (Случай 1) или осиновым углем согласно табл. 5 (Случай 2)

Начальные параметры модели	Случай 1	Случай 2
Коэффициент расхода воздуха (α), -	0,15	0,15
Теплота, обмениваемая реактором с окружающей средой (Q_{oc}), кДж/моль (топлива сух. безз.)	0	0
Температура биомассы и воздуха, $^{\circ}\text{C}$	25	25
Равновесный состав реакционной системы, моль/моль (топлива сух. безз.)		
Осиновая древесина ($\text{C}\text{H}_{1,49}\text{O}_{0,69}$)	0,00E+00	0,00E+00
Древесный уголь ($\text{C}\text{H}_{0,23}\text{O}_{0,10}$)	-	3,93E-34
С (графит)	0,327	-
CH_4	0,043	0,226
CO	0,356	0,508
CO_2	0,274	0,267
H_2	0,561	0,332
H_2O	0,198	0,061
N_2+Ar	0,580	0,580
Температура, $^{\circ}\text{C}$	637	588
S, кДж/моль (топлива сух. безз.)/К	0,467	0,464

Энтропия образования и теплоемкость топлива не оказывают влияния на результаты термодинамических расчетов. Их использование в равновесной модели (39)-(49) оправдано лишь с позиции полноты термодинамического описания. Это обусловлено отсутствием исходного топлива в равновесии (табл. 7).

Косовый остаток является одним из основных продуктов газификации. Используя методику (51)-(58) возможно заменить в модели графит на кокс. Подобное усовершенствование выглядит логичным, поскольку учитывает остаточные количества водорода и кислорода, содержащиеся в коксе. Однако термодинамическая стабильность кокса меньше, чем графита, и его равновесное количество оказывается крайне малым (табл. 7). Для лучшего воспроизведения экспериментальных данных, выход графита часто корректируется в большую сторону. Замена в модели графита на кокс усугубляет данную проблему и оказывается рациональной лишь при дополнительном использовании материальных ограничений на его срабатывание.

Верификация термодинамической модели

Верификация модели это процесс установления точности, с которой численное решение, полученное с помощью компьютерной программы, воспроизводит «концептуальную» модель, записанную в виде математических выражений. В отличие от валидации, процедура верификации не устанавливает адекватность представления моделью некоторого физического объекта или процесса. Верификация устанавливает взаимосвязь между математической постановкой задачи и ее численной реализацией, валидация же определяет взаимосвязь между численным решением и моделируемой реальностью [206].

Верификацию вычислений удобно проводить с помощью многократно протестированных примеров. Смит Д.М. и др. приводят данные моделирования паровоздушной газификации углерода, полученные с помощью закона действующих масс [198]. Стоит отметить, что данный тип моделей не учитывает коэффициент расхода воздуха (α) и позволяет находить равновесный состав системы, находящейся на углеродной границе. В расчете авторы варьируют температуру процесса при постоянном давлении, равном 20 бар (19,74 атм.). Чтобы воспроизвести данный процесс, решалась система уравнений (39)-(48) в которую не входило уравнение энергетического баланса.

В таблице 8 приведено сопоставление результатов, полученных Смитом с соавт. и на модели (39)-(48). Абсолютное расхождение в значениях мольных долей веществ составляет не более 0,001, что может быть обусловлено округлением как промежуточных, так и конечных результатов, представленных в работе [198].

Таблица 8

Равновесный состав сырого генераторного газа (мольная доля)

Вещество	Источник	Температура, К					
		1000	1100	1200	1300	1400	1500
H ₂	Смит и др.	0,138	0,169	0,188	0,197	0,201	0,203
	Модель (39)- (48)	0,137	0,169	0,187	0,197	0,201	0,203
CO	Смит и др.	0,112	0,226	0,327	0,378	0,398	0,405
	Модель (39)- (48)	0,112	0,225	0,326	0,377	0,397	0,404
H ₂ O	Смит и др.	0,121	0,068	0,032	0,014	0,006	0,003
	Модель (39)- (48)	0,122	0,069	0,033	0,014	0,006	0,003
CO ₂	Смит и др.	0,143	0,090	0,040	0,015	0,005	0,002
	Модель (39)- (48)	0,142	0,090	0,041	0,015	0,006	0,002
N ₂	Смит и др.	0,486	0,447	0,413	0,396	0,390	0,387
	Модель (39)- (48)	0,487	0,447	0,413	0,397	0,390	0,388

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 ГАЗИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ

В таблице 9 представлены данные материальных балансов и некоторые показатели, составленные для запусков на древесном угле. Как мы видим, во всех случаях в газе присутствует 0,1-0,8% об. непрореагировавшего кислорода воздуха, что характерно для обращенных реакторов [49]. Полного срабатывания кислорода не происходит, поскольку часть воздуха не фильтруется через слой топлива, а преодолевает реактор через пристеночное пространство, в котором порозность слоя меньше. Эта часть воздуха смешивается с горючим генераторным газом вне зоны реакции, где температура и концентрация радикалов недостаточно высоки для инициирования реакций окисления.

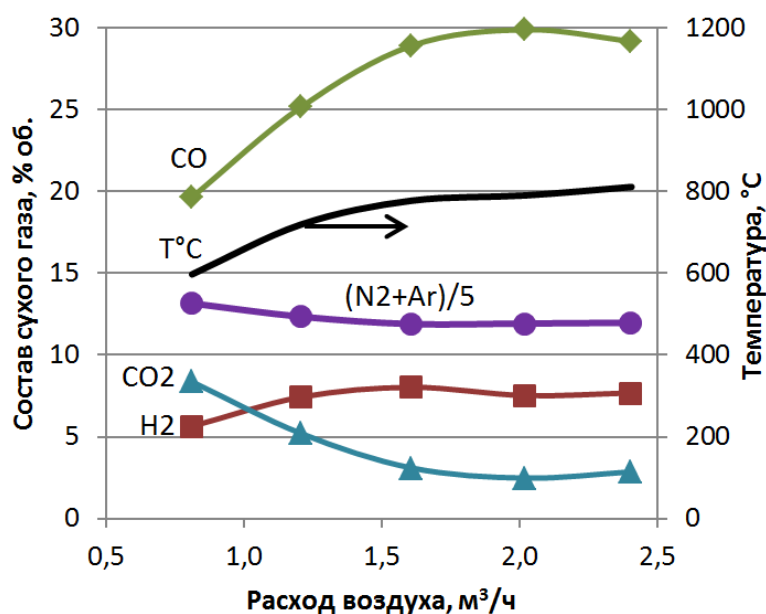


Рисунок 10 – Зависимость состава газа и температуры в конечной части слоя от расхода воздуха. Условия запуска: газификация древесного угля, реактор без теплоизоляции, Tвзд. – 20°С

Содержащиеся в березовом угле летучие вещества, выход которых составляет 19%, обуславливают концентрацию метана в газе на уровне 0,2-0,5% об. Высокая температура в слое топлива, в интенсивных режимах С3.2-С3.4 на нагретом воздушном

дутье достигающая 900-1000°C, способствует почти полному окислению метана. Его концентрация падает ниже предела обнаружения методом хроматографии. Смола не учитывается в балансах, поскольку ее выход с летучими веществами пренебрежимо мал.

Увеличение расхода воздуха, его нагрев, а также утепление реакционной камеры приводят к повышению содержания горючих компонентов в генераторном газе (рис. 10), увеличению теплоты сгорания газа, и эффективности процесса в целом. Эти закономерности хорошо согласуются с классическими исследованиями, проведенными в первой половине прошлого века [103, 207, 208].

Таблица 9

Сводные данные материальных балансов режимов газификации древесного угля

Запуск	Ед.	С1.1	С1.2	С1.3	С1.4	С1.5	С2.1	С2.2	С2.3	С2.4	С2.5	С3.1	С3.2	С3.3	С3.4
Толщина теплоизоляции	см	5	5	5	5	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Расход воздуха, влажн.	м ³ /ч	0,82	1,22	1,62	2,04	2,43	0,83	1,23	1,67	2,06	2,49	0,82	1,21	1,62	2,03
Температура воздуха	°С	23	23	23	23	23	19,9	19,9	20	20	20	270	355	415	450
Влага воздуха	% об.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,7	0,7	0,7	0,7
Расход топлива, раб.	кг/ч	0,20	0,34	0,49	0,62	0,73	0,20	0,36	0,52	0,66	0,82	0,24	0,37	0,50	0,64
α (коэф. расхода возд.)	-	0,567	0,491	0,449	0,446	0,454	0,577	0,473	0,445	0,431	0,416	0,468	0,436	0,434	0,427
Средний состав генераторного газа															
H ₂	%	5,5	7,3	7,9	7,4	7,6	5,2	7,1	7,5	8,8	9,8	7,3	8,5	8,6	10,4
O ₂	%	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4	0,8
N ₂ +Ar	%	63,8	60,8	58,5	58,7	58,9	63,8	58,9	57,6	57,0	55,6	58,6	57,5	57,1	55,4
CO	%	19,1	24,8	28,5	29,5	28,7	17,5	25,1	28,3	29,7	30,5	26,8	31,0	31,7	31,4
CH ₄	%	0,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,5	0,5	0,4	0,3	0,4	0,4	0,0	0,0	0,0
CO ₂	%	8,1	5,1	3,0	2,4	2,8	9,1	4,8	3,0	2,4	1,9	3,5	1,2	0,6	0,4
H ₂ O	%	3,0	1,6	1,6	1,6	1,6	3,7	3,5	3,1	1,6	1,6	3,1	1,6	1,6	1,6
Выход сырого газа	м ³ /ч	1,00	1,57	2,17	2,72	3,23	1,02	1,64	2,27	2,83	3,51	1,09	1,66	2,22	2,87
Температура газа	°С	598	720	778	791	812	640	746	817	867	873	733	894	974	1031
Выход углеродн. остатка	г/ч	2,5	4,2	6,2	7,8	9,2	2,5	4,5	6,4	8,2	10,3	3,0	4,8	6,4	8,2
Сходимость баланса	%	99,7	99,3	99,6	99,4	99,5	100,4	101,0	100,7	100,1	100,5	100,9	99,7	99,7	100,5
q _{ос}	%	-27,8	-16,3	-11,0	-10,9	-10,9	-28,3	-14,8	-10,5	-6,6	-4,0	-13,1	-5,5	-2,4	2,7
Химический КПД	%	56,1	66,1	71,0	71,1	70,3	54,0	67,0	70,5	73,6	76,3	69,3	74,2	75,6	79,1

3.1.1. ВАЛИДАЦИЯ МОДЕЛИ

В модели (39)-(49) требуются сведения о начальном составе реакционной системы и тепле, обмениваемом ей с окружающей средой. Для запусков на древесном угле они приведены в таблицах 3 и 9. На рис. 11 сопоставляется оцененный по модели состав сырого газа с измеренным в экспериментах.

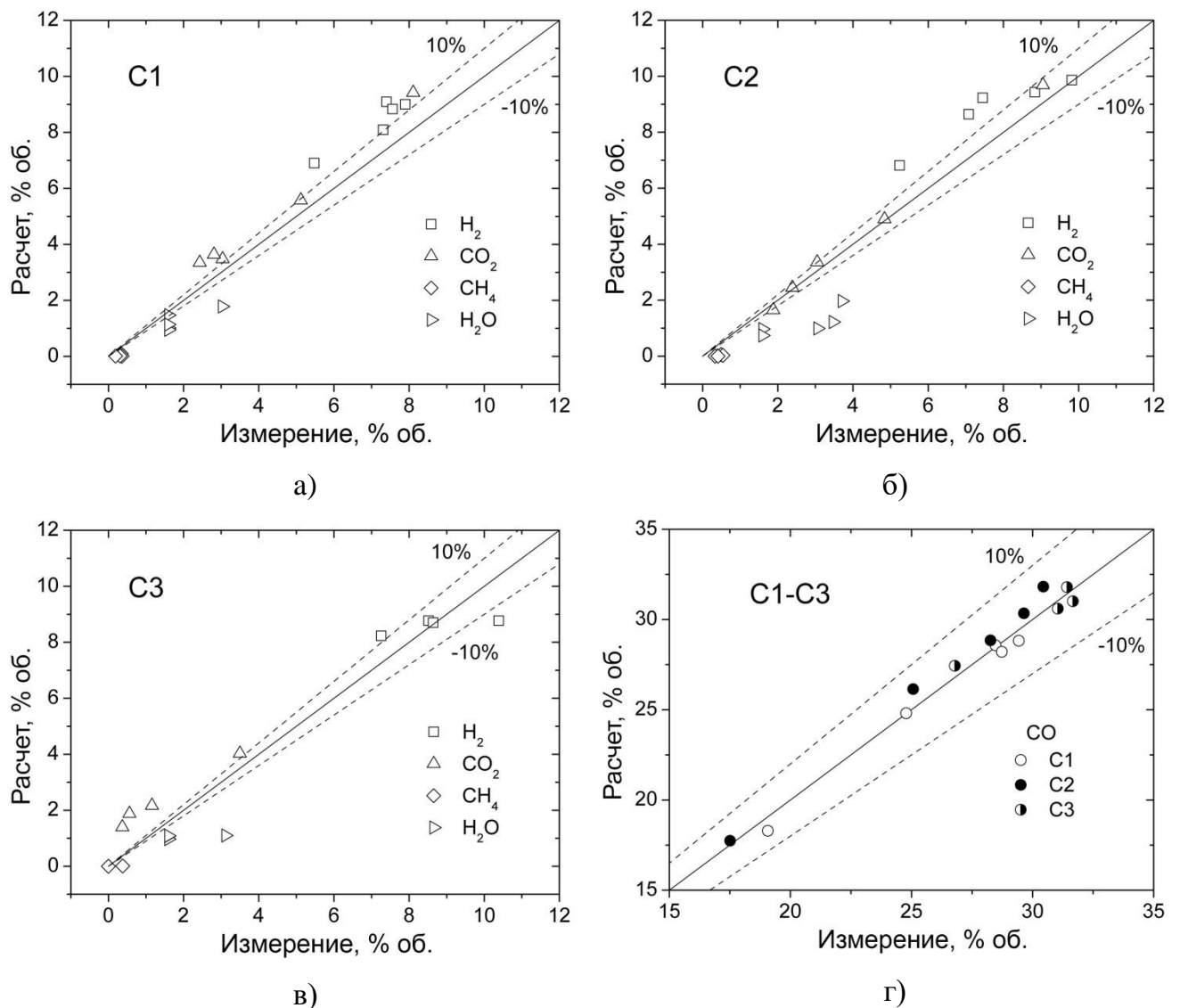


Рисунок 11 – Сопоставление расчетного и измеренного состава сырого газа
Эксперименты на березовом угле, запуски С1-С3

Продукты газификации березового угля покидают реактор установки в количествах, отличных от равновесных. Для большинства режимов равновесный выход

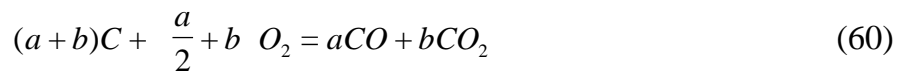
водорода и диоксида углерода выше и равновесный выход пара ниже измеряемого. Подобные отклонения между опытными и расчетными результатами отчасти объясняются тем, что не достигается равновесие по реакции сдвига:



В экспериментальных условиях превращение исходных веществ (CO и H₂O) в продукты реакции (CO₂ и H₂) оказывается кинетически ограниченным.

Согласно уравнению (59), следует ожидать более низкий равновесный выход монооксида углерода по сравнению с экспериментальным. Он должен расходоваться в реакции сдвига. Однако из рис. 11 нельзя сделать вывод о наличии подобного эффекта. Вероятно он нивелируется по причинам, указанным ниже.

Во-первых, модель предсказывает близкий к нулевому выход кислорода и коксового остатка, лишь для режима С1.1 выход графита составляет 0,1 моль/кг(Т). В экспериментах эти вещества не расходуются полностью (Табл. 9). Следовательно, равновесное содержание оксидов углерода, образующихся по уравнению (60), будет превышать экспериментальное.



Во-вторых, моделируемое содержание метана в сыром газе мало и не превышает 0,01-0,02 % об., а его концентрация в опытах достигает 0,4% об. Модель предсказывает более глубокое разложение метана. Поскольку графит в расчетах не образуется, такое разложение может протекать с образованием монооксида углерода и водорода по общей реакции:



где Ox – вещество, донор кислорода (O₂, H₂O, CO₂).

В экспериментах генераторный газ является основным продуктом конверсии топлива. Побочные продукты, такие как смола и угольный остаток, образуются в незначительных количествах. Этот факт объясняет хорошее совпадение значений эффективности, получаемых в опытах и на модели. Почти во всех режимах расхождения

между ними не превышают 2% (абс.) и лишь в режиме С3.4 расхождение составляет 4,0% (абс.).

Несмотря на имеющиеся различия между расчетными и экспериментальными результатами, возможно их качественное сопоставление. При этом допустимо не вводить в модель какие-либо ограничения на выход неравновесных продуктов реакции.

3.1.2. ОГРАНИЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ

При валидации модели изменялись четыре ее параметра, а именно – коэффициент расхода и влажность воздуха, обмениваемое с окружающей средой тепло (q_{oc}) и влажность топлива. Остальные параметры оставались постоянными. Количество переменных параметров модели можно сократить до двух, приняв влажность березового угля и воздуха неизменными, и равными средним по запускам значениям. При этих допущениях любой экспериментальный режим может быть охарактеризован коэффициентом расхода воздуха и величиной q_{oc} , что оказывается удобным при графическом представлении и анализе данных. В рамках исследования была поставлена серия вариантных расчетов, в которой с малым шагом варьировались эти два параметра.

В координатах коэффициент расхода воздуха – q_{oc} , на рис. 12 приведены некоторые результаты моделирования. Этот рисунок представляет собой область модельных режимов, которые потенциально могут быть реализованы на экспериментальном стенде. Пунктирная линия с нулевым выходом конденсированного углерода соответствует совокупности углеродных граничных точек. По аналогии назовем эту линию углеродной граничной линией. Для заданного значения передаваемого между реактором и окружающей средой тепла, предельная эффективность будет наблюдаться в точке, лежащей на этой линии. Правее углеродной граничной линии процесс смещается в сторону горения, левее – к пиролизу. В заштрихованной области моделируемая температура процесса не превышает температуру начала окисления топлива, приведенную в табл. 3. Вероятно, что процесс с параметрами из данной области, будет невозможно реализовать на практике.

На рис. 12 точками нанесены экспериментальные режимы, полученные на березовом угле. Примечательно, что точки занимают одну и ту же область на рисунке, рядом с углеродной граничной линией. Выше уровня q_{oc} равного -5%, отмечается практически параллельное относительно оси ординат расположение точек. Друг от друга экспериментальные режимы отличаются такими параметрами процесса, как свойства теплоизоляции реактора, расход и температура воздуха. Несмотря на различную природу, параметры процесса оказывают равнозначное влияние на его

относительные показатели. Например на рис. 12 прямоугольной рамкой отмечены режимы C1.3-C1.5 и C2.3, отличающиеся расходом воздуха и толщиной теплоизоляции. Тем не менее, составы газа и химический КПД для них оказываются близкими друг к другу (см. табл. 9). Из этого факта следует вывод о термодинамической равнозначности рассматриваемых параметров процесса.

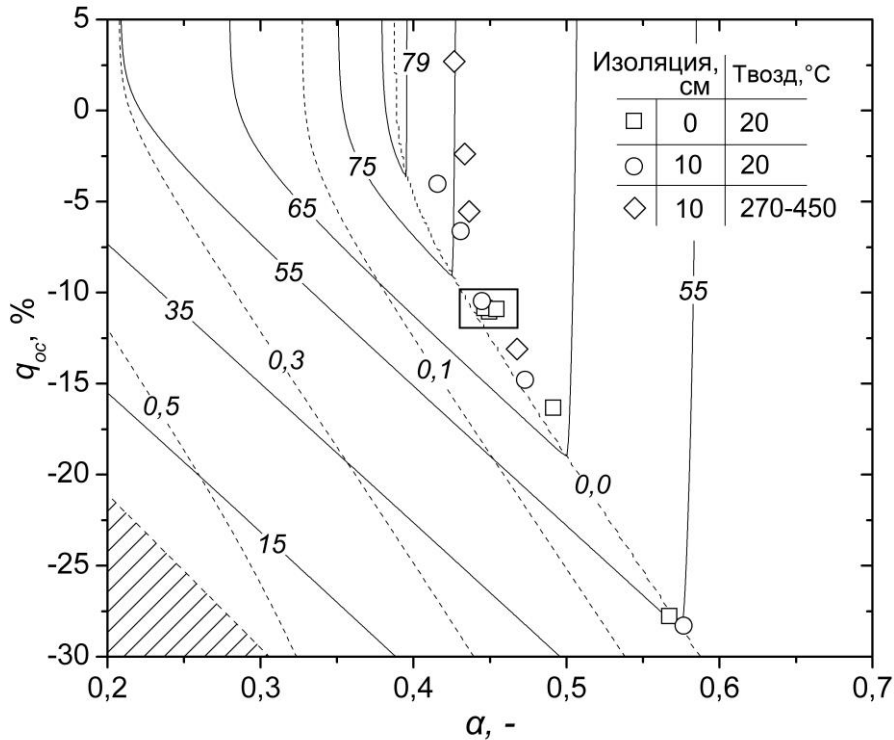


Рисунок 12 – Результаты вариантных расчетов газификации древесного угля. Сплошными изолиниями показана модельная эффективность (%), пунктирными – равновесный выход графита (кг/кг(т)), точками – экспериментальные режимы

Для каждого экспериментального режима значения коэффициента воздуха и q_{oc} таковы, что реакционная система оказывается вблизи граничной углеродной линии (рис. 12). При прохождении газа через слой топлива, его состав должен стремиться к равновесному. При равновесии между газовой и топливной фазой, система будет находиться на граничной углеродной линии. В экспериментах высота слоя топлива превышала высоту реакционной зоны, что и объясняет расположение экспериментальных режимов на рис. 12. Чтобы подробнее рассмотреть это явление, нами были дополнительно использованы экспериментальные данные Николса и др. [208]. В их работе исследовалось изменение состава газа по высоте слоя кокса.

Николс и др. проводили эксперименты на топке, конструкция которой соответствовала слоевому газогенератору прямого процесса. В нее подавался воздух с различной температурой и кокс. Слой топлива находился на колосниковой решетке, и его высота поддерживалась постоянной и равной 61 см. Перед измерениями топка прогревалась 2 часа. Через специальные отверстия, размещенные по высоте реактора, отбирались пробы газа и измерялась температура.

Результаты экспериментов для температуры воздуха 204°C приведены на рис. 13. По всей высоте слоя топлива наблюдается непрерывное изменение состава газа, ослабевающее к концу восстановительной зоны. Размеры совокупной реакционной зоны сопоставимы с размерами слоя топлива, поскольку в конченной части слоя реакции газификации практически завершаются.

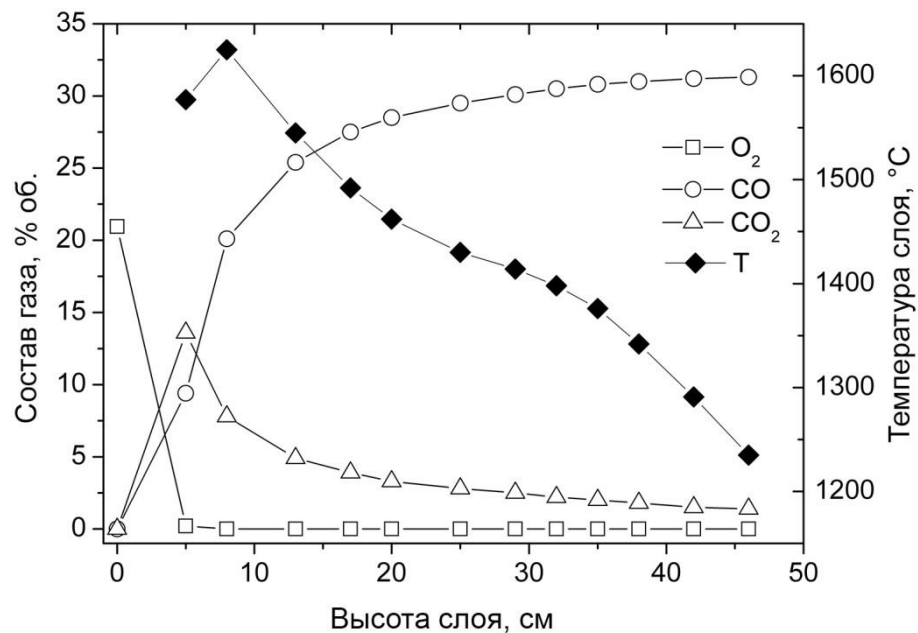


Рисунок 13 – Слойная газификация кокса воздухом с температурой 204°C [208]

В соответствии со схемой, приведенной на рис. 7, проведем термодинамический анализ процесса газообразования в слое кокса. Разделим весь слой по высоте сечениями и сопоставим каждому такому сечению газ определенного состава и температуры. К высоте слоя 5 см наблюдается практически полное срабатывание кислорода воздуха (рис. 13). Примем допущение о том, что начиная с этой высоты, состав газа в каждом сечении слоя является равновесным. Дискретное изменение состава газа от сечения к сечению примем, соответственно, за последовательность таких равновесий. Между сечениями изменяется коэффициент расхода воздуха и обмениваемая с окружающей

средой теплота той части слоя, которая находится между колосниковой решеткой и заданным сечением. Эти параметры были рассчитаны на основе данных Николса и др. для каждого сечения.

По аналогии с термодинамическим анализом газификации древесного угля, были проведены вариантыные расчеты процесса горения кокса. На рис. 14 представлены соответствующие результаты. Сплошные изолинии показывают равновесный выход твердого углерода. Точки обозначают экспериментально наблюдаемые состояния реакционной системы для каждого сечения слоя. Заштрихованной областью отмечены расчеты, в которых температура не превышала температуру начала окисления топлива, составляющую 430°C . При отсутствии образца кокса, последняя измерялась методом термического анализа для образца графита.

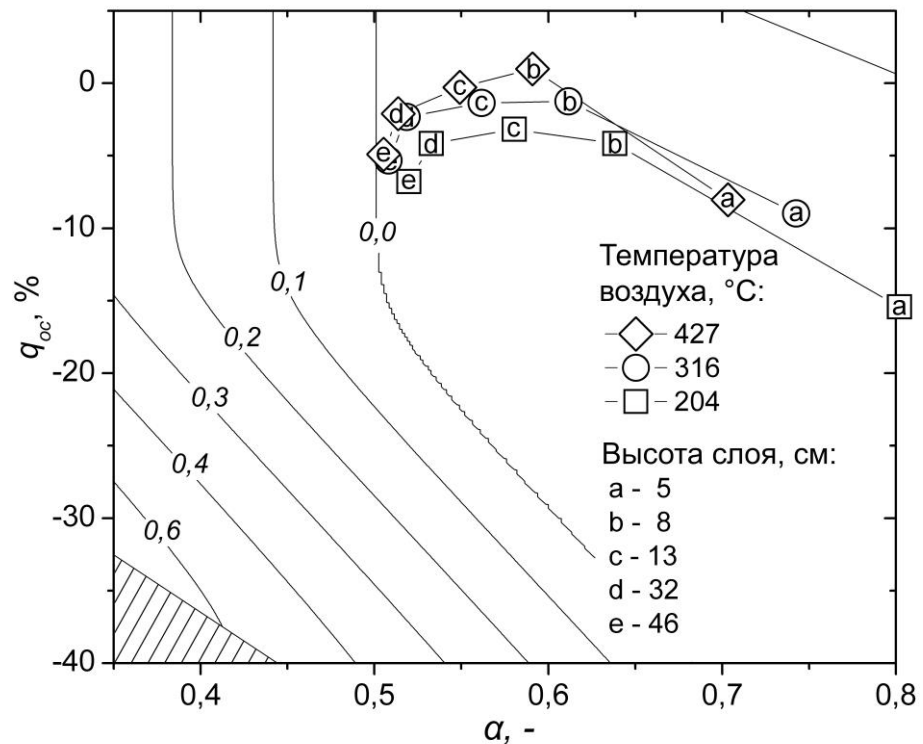


Рисунок 14 – Результаты моделирования слоевого горения кокса. Изолиниями показан равновесный выход графита (кг/кг(т)), точками – состояния реагирующей системы в экспериментах

По мере перехода от одного сечения к другому, реакционная система все ближе подходит к граничной углеродной линии, смещаясь из области горения в область газификации (рис. 14). Система стремится к достижению равновесия между газовой и твердой фазой. Точка «е» с квадратным маркером, изображенная на рис. 14,

соответствует конечной части реакционной зоны (рис. 13), в которой уменьшается скорость изменения состава газа и, соответственно, скорость гетерогенных реакций. Причиной подобного замедления является приближение системы к равновесному состоянию.

Термодинамический анализ опытов Николса и др. дает объяснение расположению на рис. 12 экспериментальных режимов, поставленных с березовым углем. При достаточной высоте слоя топлива, превышающей высоту реакционной зоны или сопоставимой с ней, реакционная система достигает область вблизи углеродной границы. Кроме того система стремится максимизировать эффективность процесса, достичь предельного превращения имеющегося у нее тепла в химическую энергию газа. Из этого вывода можно сформулировать первое ограничение эффективности газификации: для достижения углеродной граничной линии и предельной эффективности процесса необходимо обеспечить в реакторе достаточное время контакта газа с топливом.

Расход воздуха, его нагрев, а также теплоизоляция реактора, определяют термический режим и количество тепла, обмениваемое реакционной зоной с окружающей средой. Эти параметры термодинамически равнозначны друг другу. При изменении какого-либо параметра изменяется термический режим процесса и реакционная система смещается вдоль углеродной граничной линии (рис. 12).

Второе ограничение эффективности связано с термическим режимом процесса, определяющим положение реакционной системы вдоль углеродной граничной линии. Например для автотермической газификации возможно уменьшение теплотерь от наружного охлаждения (q_5) лишь до определенного уровня, составляющего 2-4%. Дальнейшее повышение эффективности газификации может быть достигнуто только за счет подвода тепла извне.

Для режимов с интенсивным подводом тепла извне также существует ограничение эффективности. Оно проявляется, когда добавочное количество тепла, подведенное в реактор, расходуется не на увеличение химической энергии газа, а на увеличение температуры реакционной среды. Подобное ограничение характерно для воздушной и кислородной газификации высокоуглеродистых топлив. Например, при газификации конденсированного углерода кислородом по реакции (60), эффективность

процесса будет определяться соотношением оксидов углерода. Эффективность предельного случая, когда газ состоит практически полностью из монооксида углерода, будет ограничена стехиометрически. Данное ограничение снимается при изменении химического состава газифицирующего агента, например при добавлении пара к кислородному дутью.

3.2. ГАЗИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ

В таблице 10 представлены материальные балансы для экспериментальных запусков, проведенных на древесной биомассе. В каждом из запусков тестировались режимы, отличающиеся друг от друга расходом воздуха. В отличие от закономерностей, наблюдаемых при конверсии древесного угля, эффективность газификации древесины практически не зависит от расхода воздуха. Не наблюдается существенных изменений состава газа (рис. 15), коэффициента расхода воздуха (α), и выхода жидких продуктов, несмотря на увеличение расхода воздуха в 3-3,5 раза. Это явление нетипично для обращенных газогенераторов. Опубликованные данные свидетельствуют либо о непрерывном росте содержания горючих компонентов в газе с увеличением расхода воздуха [130], либо о росте, сменяющимся спадом в области высоких значений расхода воздуха [126].

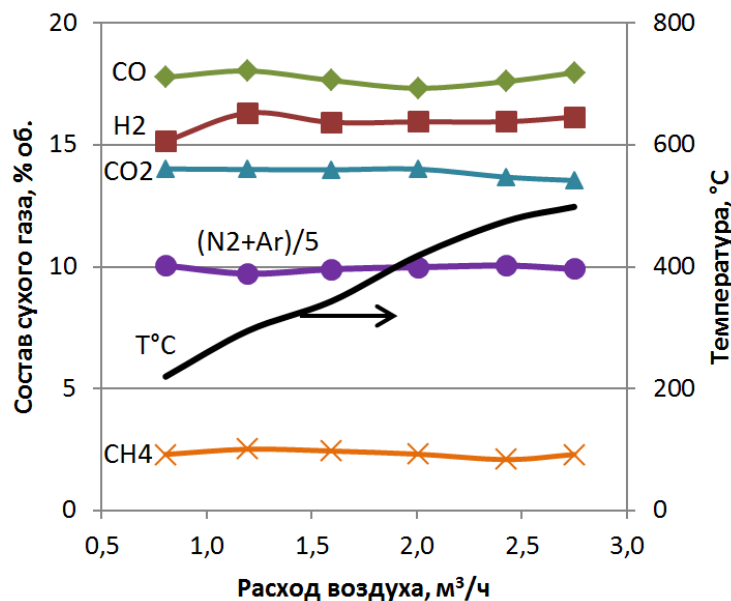


Рисунок 15 – Зависимость состава газа и температуры в конечной части слоя от расхода воздуха. Условия запуска: газификация древесины, реактор без теплоизоляции, $T_{\text{взд.}} = 20^{\circ}\text{C}$.

При изучении обращенного процесса Джаях и др. установили, что реакционная зона равна 240 мм [104]. В наших опытах она составляла 300 мм. Запуск В1 отличается отсутствием изоляции на стенках реактора. В режиме В1.1 температура газа, измеряемая на расстоянии 50 мм от фурм, составляет лишь 220°C (табл. 10).

Данные балансов по режимам газификации древесины

Запуск	Ед.	В1.1	В1.2	В1.3	В1.4	В1.5	В1.6	В2.3	В2.4	В2.5	В3.1	В3.2	В3.3	В3.4
Толщина теплоизоляции	см	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	10	10	10
Расход воздуха, влажн.	м ³ /ч	0,82	1,21	1,62	2,03	2,46	2,79	1,62	2,04	2,33	0,82	1,22	1,63	2,05
Температура воздуха	°С	24	25	25	24	24	23	24	24	24	331	361	370	369
Влага воздуха	% об.	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	0,9	0,9	1,0	0,6	0,7	0,7	0,6
Расход топлива, раб.	кг/ч	0,52	0,81	1,04	1,29	1,53	1,78	1,26	1,52	1,77	0,69	1,06	1,43	1,83
α (коэф. расхода возд.)	—	0,383	0,365	0,379	0,387	0,393	0,382	0,316	0,328	0,323	0,294	0,284	0,280	0,276
Средний состав генераторного газа														
H ₂	%	14,0	15,0	14,5	14,5	14,4	14,6	16,2	16,3	16,8	17,5	18,3	18,3	17,6
N ₂ + Ar	%	46,5	44,6	45,0	45,4	45,4	44,8	40,7	41,7	41,5	39,8	38,8	38,2	38,1
CO	%	16,4	16,5	16,0	15,7	15,9	16,2	19,8	19,9	20,0	23,1	23,8	23,0	23,6
CH ₄	%	2,1	2,3	2,2	2,1	1,9	2,1	2,8	2,5	2,6	2,6	2,8	2,9	3,1
CO ₂	%	13,0	12,8	12,7	12,7	12,4	12,2	10,8	10,7	10,8	9,7	9,2	9,7	9,1
C ₂ H ₄	%	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
C ₂ H ₆	%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
H ₂ O	%	7,6	8,3	9,2	9,2	9,6	9,7	9,3	8,6	8,0	6,9	6,8	7,4	8,0
Выход сырого газа	м ³ /ч	1,37	2,12	2,80	3,49	4,21	4,84	3,12	3,82	4,39	1,62	2,48	3,35	4,23
Температура газа	°С	220	295	344	418	475	499	654	677	682	598	670	688	718
Выход углеродн. остатка	г/ч	0,6	1,0	1,2	1,5	1,8	2,1	1,6	2,0	2,3	0,9	1,4	1,8	2,4
Выгод смолы с газом	г/м ³	0,20	0,12	0,13	0,11	0,14	0,14	0,46	0,45	0,39	0,23	0,24	0,31	0,31
Сходимость баланса	%	99,3	100,4	100,8	100,7	100,8	100,9	101,4	100,6	100,3	99,9	99,8	100,7	100,7
$q_{ос}$	%	21,4	17,0	16,7	15,0	13,8	11,9	1,8	2,0	1,2	1,9	-1,9	-2,1	-3,3
Химический КПД	%	73,8	76,6	75,5	75,2	74,9	76,3	83,4	82,6	83,5	85,6	87,9	87,7	88,2

Однако процесс характеризуется достаточно высокой эффективностью – 74%. Это обстоятельство позволяет предположить о том, что высота реакционной зоны значительно меньше высоты слоя топлива, равной 300 мм. Для того чтобы газ успел остыть до столь низкой температуры, реакции конверсии должны заканчиваться в слое высотой менее 50 мм. Данное предположение нашло подтверждение в запуске В4, в котором высота слоя топлива составляла всего 35 мм.

Характеристики некоторых экспериментальных режимов, испытанных в запусках В2 и В4, приведены в таблице 11. Состав генераторного газа оказывается сопоставим в опытах с разной высотой слоя. Кроме того, уменьшение высоты слоя топлива не приводит к повышению выхода смолы. Реакции газификации топлива и разложения большей части смолистых продуктов протекают и в основном завершаются в небольшой части слоя топлива, расположенной в прифурменном пространстве газогенератора.

Таблица 11

Данные запусков с различной высотой слоя древесного топлива

Запуск	Высота слоя, см.	Расход воздуха, м ³ /ч	Состав сухого газа, % об.						Выход смолы, г/м ³
			H ₂	N ₂ + Ar	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H _x	
В2.4	30,0	2,04	17,8	45,6	21,7	2,7	11,7	0,4	0,49
В4.1	3,5	1,19	14,6	52,6	21,3	1,1	10,2	0,2	0,34
В4.2	3,5	3,59	14,5	50,8	21,8	2,1	10,4	0,4	0,18

В экспериментах на древесном угле и древесине есть сопоставимые друг с другом режимы, например С2.3-С2.5 и В2.3-В2.5 соответственно. В них использовалось разное топливо, но одинаковая теплоизоляция реактора и близкие расходы воздуха без подогрева. Теплотери реакционной зоны в запуске на древесине оказываются на 3-9 процентных пункта меньше таковых на древесном угле. Данный факт также свидетельствует о малых размерах данной зоны в экспериментах на древесном топливе.

3.2.1. ВАЛИДАЦИЯ МОДЕЛИ

Исходные параметры модели, а именно влажность, температура и коэффициент расхода воздуха (α), а также состав топлива и тепло, обмениваемое реактором с окружающей средой принимались для каждого режима в соответствии с табл. 3 и 10. Равновесная модель, построенная для процесса газификации древесины, прошла валидацию по экспериментальным данным. На рис. 16 приведены результаты сопоставления равновесных и измеренных составов газа для запусков В2 и В3.

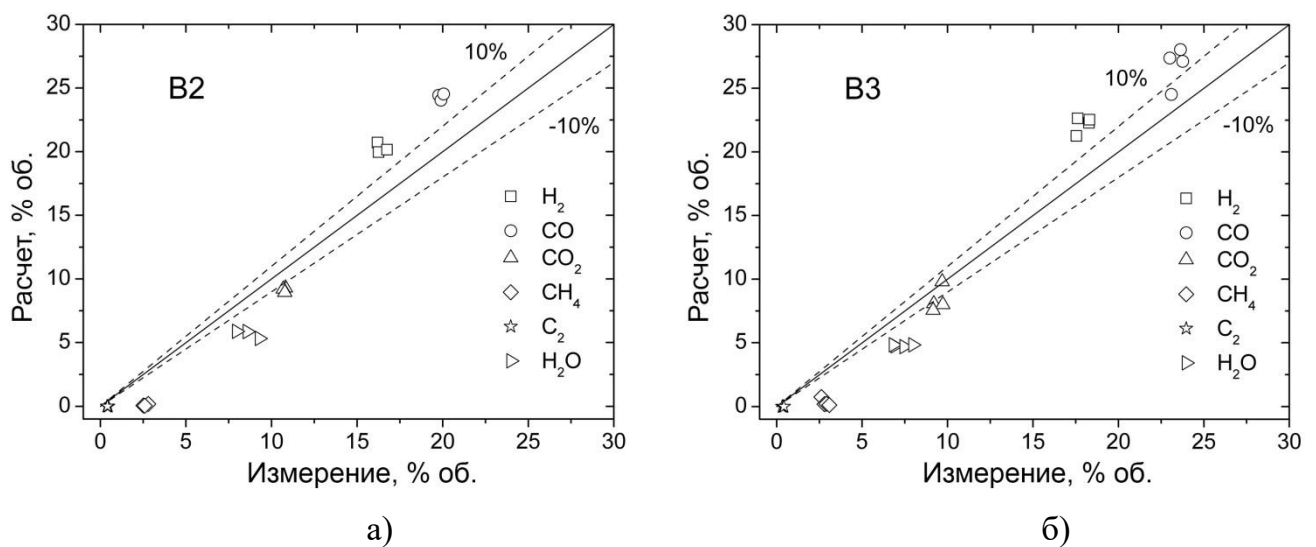


Рисунок 16 – Сопоставление моделируемого состава газа с измеренным.

Газификация осиновых чипсов: (а) запуск В2 и (б) запуск В3

Между моделируемыми и экспериментальными значениями наблюдаются систематические расхождения. Равновесный выход водорода и монооксида углерода выше, а равновесный выход диоксида углерода, пара и легких углеводородов ниже соответствующих измеренных значений (рис. 16). Эти отклонения качественно соответствуют результатам, полученным Кангасом с соавт [145].

Углеводороды практически отсутствуют в равновесии, а их выход в процессе составляет: метана - 2,5-3,1 % об., C_2 -углеводородов - 0,3-0,5 % об. Вещество углеводородов переходит в модели в водород и монооксид углерода в соответствии с реакцией (62):



Как и в выражении (61), Ox обозначает окислитель, выступающий донором кислорода (O_2 , H_2O , CO_2). По сравнению с моделью, в эксперименте часть окислителя остается непрореагировавшей, чем и объясняются более высокие измеряемые концентрации пара и диоксида углерода в газе.

Запуск В3 отличается от В2 нагревом воздуха до температуры 330-370°C (табл. 10). Можно предположить, что внешний подвод тепла должен увеличивать температуру в реакционной зоне и положительно сказываться на достижении равновесия в реакторе, а измеряемые концентрации веществ должны приближаться к моделируемым концентрациям. Это предположение не подтверждается. С одной стороны экспериментальные данные свидетельствуют о том, что температура отходящих из реакционной зоны газов увеличивается при нагреве воздуха лишь на 35-40°C (табл. 10). С другой стороны сопоставление рис. 16, а и б не показывает качественных изменений между расхождениями в составе газов, определяемых в эксперименте и модели.

Стоит отметить, что расчетные значения эффективности мало отличаются от экспериментальных. Среднее отличие между ними составляет 1 процентный пункт. Это позволяет не учитывать в модели (39)-(49) ограничения на выход неравновесных количеств веществ.

3.2.2. ОГРАНИЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Модельные режимы различались между собой прежде всего такими исходными параметрами, как коэффициент расхода воздуха (α) и тепло, обмениваемое реактором с окружающей средой. Влажность топлива и воздуха незначительно менялись от запуска к запуску. Это дает возможность провести анализ экспериментальных режимов на множестве расчетных графическим методом (рис. 17).

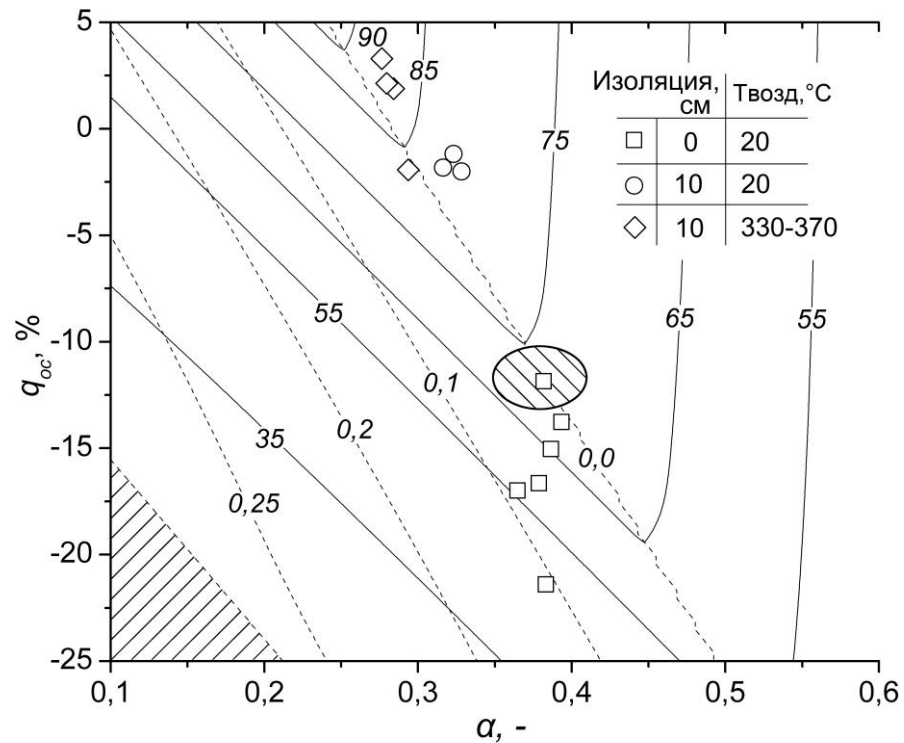


Рисунок 17 – Результаты моделирования газификации древесины. Сплошными изолиниями показана расчетная эффективность, пунктирными – равновесный выход графита (кг/кг(т)), точками – экспериментальные режимы

По аналогии с газификацией древесного угля, эксперименты на биомассе располагаются преимущественно вдоль углеродной граничной линии (рис. 17). Экспериментальные режимы запуска В1 (квадратные маркеры, рис. 17) не показывают описанный выше эффект. Они расположены не точно на углеродной границе, а на линии, идущей вдоль оси q_{oc} . Ожидаемое расположение точек запуска В1 показано на рисунке заштрихованной областью. В опыте В1 отсутствует теплоизоляция на стенках реактора. Это приводит к резкому охлаждению газов, выходящих из реакционной зоны

и переоценке теплотерь от наружного охлаждения, что и объясняет смещение точек на рисунке. На рис. 17 отмечена заштрихованная область, в которой процесс нереализуем, поскольку равновесная температура не превышает температуру начала разложения древесины.

Близость экспериментальных точек к граничной углеродной линии свидетельствует о близости реакционной системы к равновесию между газовой и твердой (топливной) фазой. Для режимов газификации древесного угля первое ограничение эффективности связано со временем реагирования топлива и газифицирующего агента (см. раздел 3.1.2). Для экспериментов на древесине данное ограничение оказывается менее значимо из-за высоких скоростей конверсии. Процесс протекает в узкой реакционной зоне слоя, ширина которой не превышает 35 мм.

Как и в случае конверсии древесного угля, термический режим газификации древесины определяет местоположение того или иного опытного режима вдоль углеродной граничной линии. В автотермических условиях эффективность газификации достигает 83,5% при уровне теплотерь 1-2%. Дальнейшее увеличение эффективности может быть достигнуто лишь при внешнем подводе тепла в процесс.

В определенных условиях пиролиз биомассы протекает со значительным эндотермическим эффектом [209]. Эту особенность можно использовать для подачи тепла в процесс. Подобный принцип реализован в многостадийном газогенераторе «Викинг» [65]. Его конструкция включает шнековый пиролизер, обогреваемый газом от двигателя и газогенератора. Температура в конечной части пиролизера составляет 600°C. Установка позволяет получать газ с низким содержанием смол, концентрацией водорода 30-34% об., монооксида углерода – 15-17 % об. и метана – 2-3% об.

Третье ограничение эффективности связано с возможностью ее увеличения при движении системы вдоль граничной углеродной линии. Оно оказывается значимо при воздушной газификации сухой древесины. Для случая конверсии абсолютно сухой осины, предельная температура процесса составляет 930°C. Выше этого значения, значительная часть подведенного тепла будет расходоваться на нагрев веществ в реакторе, а не на увеличение химической энергии газа.

3.2.3. ГИПОТЕЗА О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА

При газификации слоя высокоуглеродистого топлива, в нем формируются отдельные реакционные зоны [103, 195, 208]. В окислительной зоне расходуется кислород газифицирующего агента (рис. 13). Основным продуктом данного процесса является диоксид углерода. Из кислородной зоны газ поступает в зону восстановления, в которой диоксид углерода реагирует с топливом с образованием монооксида. Энтальпия процесса оказывается отрицательной в зоне окисления и положительной в зоне восстановления. Другими словами, выделение тепла происходит на одних частицах слоя, а его поглощение – на других. Осуществляется передача тепла от одной зоны к другой. Этот процесс сопровождается потерей части тепла (Q_5), которая уменьшается с увеличением расхода воздуха и интенсивности газификации.

Для объяснения процессов, протекающих при обращенной газификации топлив с высоким выходом летучих (биомасса, лигнит), также используется механизм со стратификацией зон реактора [210, 211]. В слое топлива выделяется четыре отдельных зоны: 1) сушки; 2) пиролиза; 3) частичного окисления; 4) газификации угольного остатка. В работе Т.Б. Рид, зоны пиролиза и окисления биомассы объединены зоной пламенного пиролиза [54]. После этой зоны, продукты окисления восстанавливаются в расположенном ниже слое угля.

Процесс в запусках В1-В4 отличают следующие особенности:

- 1) малый размер реакционной зоны;
- 2) малая чувствительность состава газа к расходу воздуха;
- 3) меньшие теплотери, в сравнении со случаем газификации угля;
- 4) низкий выход смолы в составе газа;
- 5) близость реакционной системы к состоянию равновесия между газовой и топливной фазой.

Чтобы объяснить эти явления, нами была выдвинута гипотеза о механизме термохимического превращения древесной биомассы. Данный механизм отличается от классических представлений о процессе горения. Реакционные зоны располагаются не в различных частях слоя топлива, а в пределах объема отдельных реагирующих частиц (рис. 18). Зона окисления угля формируется в поверхностном слое частицы. Глубже нее

располагается зона пиролиза биомассы, которая изнутри ограничена инертной сердцевиной. От поверхностных к внутренним слоям частицы передается поток тепла.

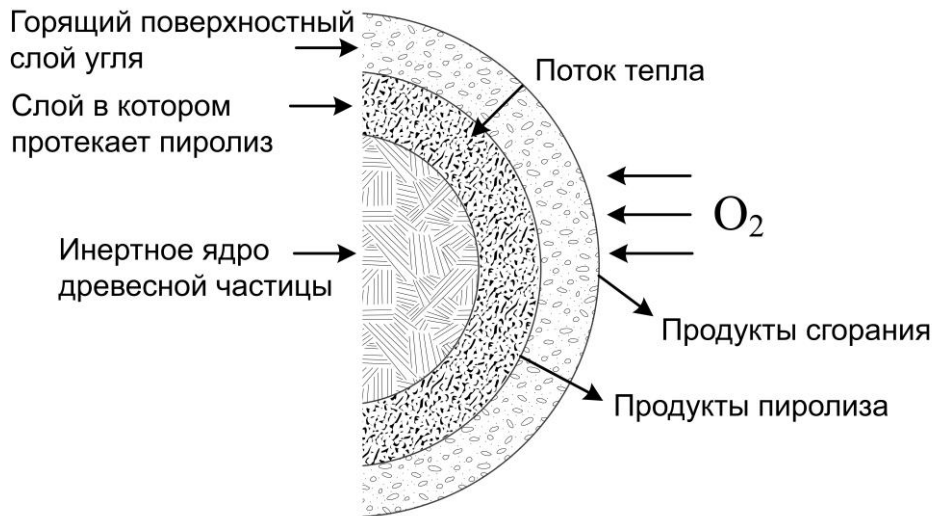
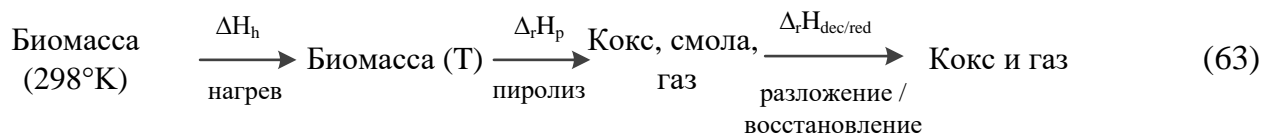


Рисунок 18 – Гипотетический механизм газификации древесной частицы

Последовательность стадий пиролитического разложения биомассы представлена в схеме (63). Свежие слои древесины нагреваются до температуры начала термического разложения. Затем протекает конверсия топлива с образованием угольного остатка, смолы и газа. Суммарно стадии нагрева и пиролиза сопровождается слабый эндотермический эффект. Энтальпия такого процесса составляет порядка 10,5 кДж/моль (биомассы) [212].



На заключительной стадии продукты пиролиза фильтруются через раскаленный поверхностный слой угля. В этом процессе происходит разложение смолы, и восстановление пара и углекислого газа. Данной стадии может сопутствовать значительный эндотермический эффект. На модели (39)-(49) были проведены термодинамические расчеты процесса пиролиза древесины. Разница энтальпий между равновесным и исходным состоянием, которому соответствует древесина с комнатной температурой, достигает 18 - 123 кДж/моль (биомассы) для диапазона температур 600-1200 °С. Этот тепловой эффект составляет от 29 до 50% от теплового эффекта процесса нагрева и восстановления углекислого газа на графите.

Теплота производится и потребляется процессами, проходящими на одних и тех же частицах топлива. Передача теплоты между различными реакционными зонами слоя не осуществляется, и процесс газификации становится малочувствительным к расходу воздуха. Разложение смолы в основном протекает в нагретом поверхностном слое древесного угля. Предложенный механизм газификации биомассы, также объясняет малую высоту реакционной зоны и сравнительно небольшие теплотери с наружным охлаждением реактора.

Справедливость выдвинутой гипотезы подтверждается эффектом автогазификации частиц биомассы, ранее отмеченной в ряде работ [213, 214]. Данный эффект состоит в газификации поверхностного слоя угля парогазовой смесью, которая выходит из подвергающихся сушке и пиролизу слоев, расположенных глубже угольного слоя. Выдвинутая гипотеза справедлива для достаточно крупных частиц, при горении которых возможно образование указанных реакционных слоев.

Выводы по главе

Термодинамический анализ экспериментальных режимов, поставленных на обращенном газогенераторе, выявил три ограничения эффективности. Первое ограничение связано с кинетикой взаимодействия газа и топлива и проявляется при недостаточном времени их реагирования (недостаточной высоте слоя топлива). При этом реакционная система стремится к достижению граничной углеродной линии и максимальной конверсии имеющейся тепловой энергии в химическую энергию газа. Дальнейшее увеличение эффективности газификации возможно при движении системы вдоль углеродной граничной линии. Такое движение определяется теплом, обмениваемым системой с окружающей средой. Второе ограничение эффективности свойственно автотермическим процессам, которым может не хватать собственного тепла. Третье ограничение эффективности возникает, когда подведенное в процесс извне тепло преимущественно расходуется на нагрев веществ и стенок реактора. Все три ограничения в той или иной степени свойственны процессам газификации как древесного угля, так и древесины.

Закономерности процесса газификации биомассы оказались нетипичными и отличными от литературных данных. На основе фактических сведений, была

сформулирована гипотеза о механизме газификации биомассы. По этому механизму, отдельные стадии процесса протекают не в различных зонах слоя топлива, а в пределах отдельных частиц. На поверхности частицы формируется слой угля, реагирующий с кислородом с выделением тепла. Оно поглощается процессами – акцепторами тепла. Такowymi являются пиролиз внутреннего слоя биомассы, процессы разложения смолы и восстановления продуктов пиролиза при их фильтрации через поверхностный слой угля. Данная гипотеза нуждается в дальнейшем развитии и проверке.

Результаты экспериментов будут полезны для валидации математических моделей. Для запусков приведены полные данные, достаточные для составления массового и энергетического балансов. Нетипичные режимы газификации биомассы привлекательны с практической точки зрения. Для них характерна компактная реакционная зона, высокая эффективность, низкий выход смолы и стабильность состава газа при изменении мощности реактора.

В работе предложен подход, позволяющий проводить термодинамический анализ экспериментальных режимов, изучать влияние параметров процесса и оптимизировать работу газогенератора. Данный подход может быть использован для исследования работы реакторов, различающихся конструкцией и мощностью, а также для их сопоставления друг с другом.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ГИПОТЕЗЫ О НЕСТРАТИФИЦИРОВАННОМ МЕХАНИЗМЕ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗИФИКАЦИИ

В данном разделе излагаются методы и результаты исследований, направленных на проверку и уточнение гипотезы о нестратифицированном механизме газификации. Под механизмом подразумевается совокупность связанных друг с другом стадий конверсии топлива, протекающих в слое при стационарном, установившемся процессе. В слое топлива можно выделить отдельные реакционные зоны, в которых преимущественно протекают те или иные термохимические превращения. Границы таких зон выражены нечетко и размыты. Сведения о механизме горения и газификации топлива являются базовыми и необходимыми для построения математических моделей процесса и анализа результатов численного и физического экспериментов.

В обращенных процессах газификации принято выделять отдельные реакционные зоны слоя, в соответствии с протекающими в них физическими и термохимическими процессами: сушки, пиролиза (пламенного пиролиза), горения и газификации угольного остатка (см. раздел 1.1). Такое представление о механизме конверсии топлива является классическим. Оно используется для объяснения закономерностей протекания газификации и в качестве основы при построении математических моделей.

Математическое моделирование широко используется для исследования обращенной газификации. Большая часть таких исследований согласуется с представлениями о стратификации реакционного слоя [215, 216, 217]. Существует опыт моделирования отдельных зон обращенного реактора, например зоны пиролиза [218], а также зон окисления и восстановления [219, 220]. Иногда при детальном кинетическом моделировании не удается воспроизвести отдельные реакционные зоны, а процесс газификации преимущественно протекает и завершается вблизи места подачи газифицирующего агента [221, 222]. Подобное расхождение фундаментальных представлений о процессе и результатов моделирования вероятно связано с недостаточностью сведений о механизме газификации топлива.

В прошлом разделе изложены данные двух серий экспериментов по газификации древесной биомассы и древесного угля. Опыты проводились на стенде, включающем

реактор обращенного типа с фурменным подводом воздуха. Слой топлива поддерживался колосником, свободно перемещающимся по высоте реакционной камеры. Данные опыты позволили сопоставить поведение реакционных систем на двух топливах при близких экспериментальных условиях. В экспериментах было установлено, что состав полученного из древесины газа оказался малочувствителен к расходу воздуха, в противоположность запускам на угле. В последнем случае по мере увеличения расхода дутья, увеличивалось содержание горючих компонентов в газе, уменьшался коэффициент расхода окислителя процесса.

В одном из наших опытов размеры слоя топлива были уменьшены до 35 мм с помощью колосника. Полученный при этом газ содержал сопоставимое с другими запусками, количество водорода (15,7% об.) и монооксида углерода (22 % об.). Кроме того содержание смолы в газе, полученном на слое в 35 мм, составило всего 200 мг/м³ газа. То есть разложение летучих продуктов происходит в непосредственной близости от частиц, из которых они выделились. Крекирование смолы, при фильтрации парогазовой смеси через слой топлива, является вторичным процессом. В сопоставимых условиях теплотери реакционной зоны составляли около 2% для ряда случаев на древесине и от 6 до 34% на древесном угле. Режимы на древесном топливе являются нетипичными для обращенного газогенераторного процесса, хотя и упоминались в некоторых источниках ранее [223, 224].

Полученные экспериментальные данные и результаты моделирования, не согласуются с классическими представлениями о стратифицированном характере процесса. В соответствии с этими сведениями в предыдущем разделе была выдвинута гипотеза о существовании нестратифицированного механизма газификации. Согласно гипотезе, в слое топлива отсутствуют отдельные реакционные зоны, а процесс конверсии преимущественно протекает и завершается вблизи места подачи в реактор газифицирующего агента.

4.1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЗОНЫ СУШКИ И ПИРОЛИЗА В СЛОЕ ТОПЛИВА

Режимы газификации были экспериментально исследованы на обращенном реакторе специальной конструкции. Особенностью данного реактора было наличие шести периферических фурм диаметром 2 мм. В опытах скорость прохождения воздуха через такие фурмы была высокой и составляла от 10 до 40 м/с.

Для исследования особенностей процесса нами был изготовлен реактор из кварца, позволяющий вести визуальные наблюдения за слоем. Подобный подход зарекомендовал себя в исследовании процесса «open top» [53, 55]. Для воспроизведения найденных режимов газификации, кварцевый реактор обладал теми же геометрическими параметрами, что и описанный в главе 3 настоящей работы стальной реактор.

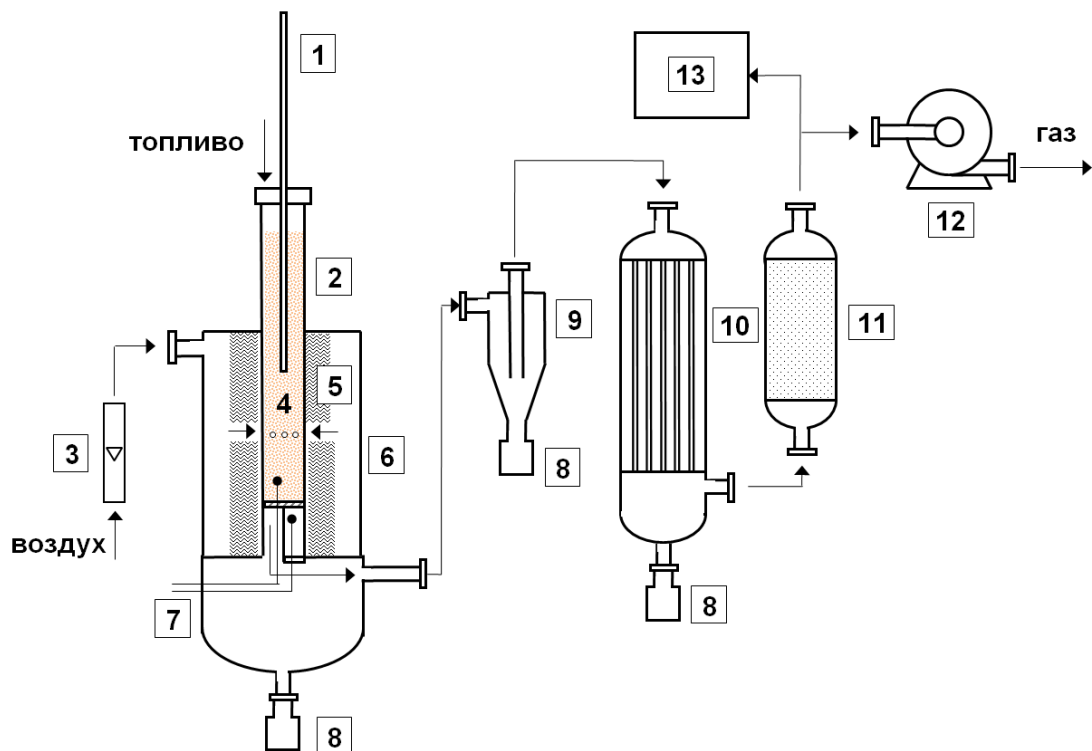


Рисунок 19 – Схема экспериментального стенда для исследования механизма газификации

В установке используются две кварцевых трубы (рис. 19). Во внутренней трубе (2) протекает процесс конверсии под действием воздуха, поступающего через фурмы

(4). На ее поверхность уложена теплоизоляция (5), в которой имеется вертикальная смотровая прорезь шириной 10 мм. Внешняя кварцевая труба (6) выступает в роли коллектора, распределяющего воздух по фурмам. Стальная трубка (1) используется для шурования топлива и подачи в реактор аргона для охлаждения слоя после эксперимента. Генераторный газ очищается в циклоне (9) и тонком фильтре (11). В теплообменнике (10) проходит его охлаждение. Жидкие продукты конверсии поступают в сборники (8). Для анализа газовых проб служит газовый хроматограф «Inficon Fusion» (13). Для откачки газа применяется эксгаустер (12).

Для измерения температуры в реакторе используется две термопары типа «К» (7). Одна из них располагается непосредственно в слое, а вторая - после колосниковой решетки. Во время эксперимента в слой помещалась специально подготовленная частица топлива, которая снабжалась двумя тонкими термопарами. Спай первой термопары располагался в центре частицы, а спай второй - на ее поверхности. Такой подход позволяет измерять температуру перемещающейся со слоем индивидуальной частицы, с минимальным нарушением структуры самого топливного слоя.

В качестве топлива использовалась березовая щепа с размером частиц 10-12 мм. Элементный состав органической массы топлива был следующим (%): С – 49,3; Н – 6,6; О – 44,1. Его зольность составляла 0,2% (сух.) и влажность - 4,9 % (раб.). На стенде было поставлено три режима с различным расходом воздуха - 0,9, 1,4 и 1,8 м³/ч. Данный диапазон параметров использовался нами в прошлых экспериментах, анализ которых позволил выдвинуть гипотезу о нестратифицированном механизме процесса.

В совокупности нами использовались три подхода в экспериментальном исследовании режимов газификации. Первым из них являлось визуальное наблюдение за газифицируемым слоем через смотровую прорезь в теплоизоляции. Вторым подходом было измерение температуры топливных частиц по мере их движения со слоем. Третьим подходом стало охлаждение горячего слоя аргоном с последующим извлечением частиц и оценкой степени их термического превращения.

4.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Визуальные наблюдения за слоем

Предполагаемое преимущество кварцевого реактора над стальным оказалось несущественным. Визуальным наблюдениям за слоем препятствовали отложения закоксованной смолы на внутренней поверхности камеры (рис. 20). Около смотровой прорези реактор теряет больше тепла в окружающую среду, чем в покрытых теплоизоляцией местах. Это приводит к уменьшению температуры в месте отложений, что препятствует их эффективному сгоранию. Тем не менее, плотность отложений снижалась по мере увеличения расхода воздуха и температуры реакционного слоя вместе с ним. При расходе воздуха $1,8 \text{ м}^3/\text{ч}$ необугленные частицы топлива были видны сквозь отложения смолы на расстоянии 2 см выше плоскости фурм. Вероятно, что протяженность зоны пиролиза в данном случае не превышала 2 см.

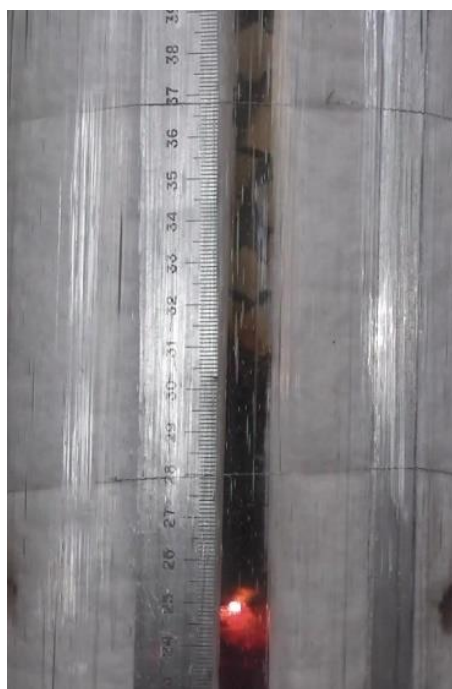


Рисунок 20 – Вид смотровой прорези в эксперименте, на высоте 25 см видно свечение одной из фурм

Измерение температуры одной из частиц слоя

В режимах с крайними значениями расхода воздуха ($0,9$ и $1,8 \text{ м}^3/\text{ч}$) проводились измерения температуры поверхности и центра одной из частиц. Такая частица

помещалась в слой и двигалась вместе с ним. Результаты данных измерений представлены на рис. 21. Вертикальными отрезками обозначены две температурные границы. Температуре 80°C соответствует начало интенсивной сушки топлива, а температура начала интенсивного термического разложения древесины находится на уровне 285°C.

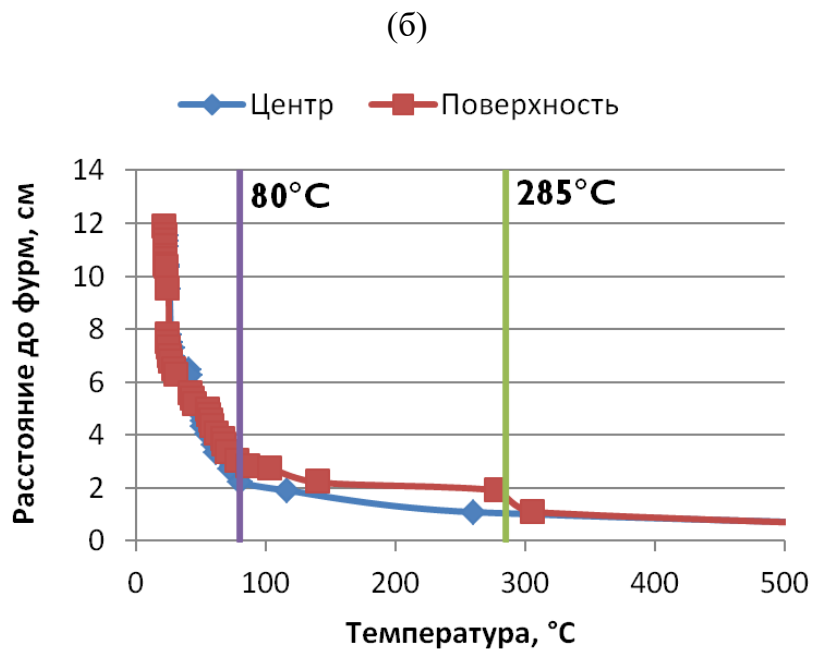
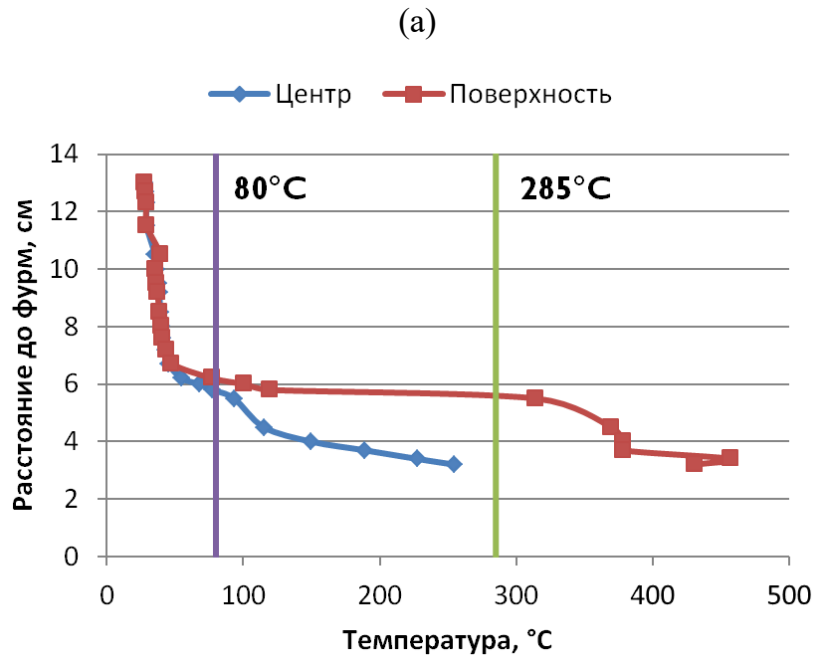


Рисунок 21 – Температура поверхности и центра индивидуальной частицы слоя.

Расход воздуха: (а) – 0,9 м³/ч, (б) - 1,8 м³/ч

В режиме с низким расходом воздуха ($0,9 \text{ м}^3/\text{ч}$) скорость движения слоя топлива составляет $0,8 \text{ см/мин}$. В данных условиях процесс пиролиза поверхности частиц начинается на расстоянии $5,5 \text{ см}$ от фурм. Данный режим характеризуется выраженной зоной пиролиза и сушки топлива.

При увеличении расхода воздуха в два раза – до $1,8 \text{ м}^3/\text{ч}$, скорость движения топлива также удваивается. В таком режиме пиролиз топлива начинается лишь на расстоянии $1,5 \text{ см}$ выше фурм. На столь небольшом расстоянии становится возможным поступление воздуха к поверхности частиц. Выраженная зона пиролиза при этом отсутствует и топливо без достаточной степени термopодготовки поступает в область фурм.

Формирование зоны пиролиза происходит под действием тепла, поступающего из зоны фурм. Увеличение интенсивности газификации приводит к увеличению температуры в фурменной области и увеличению теплового потока к верхним частям слоя. Одновременно с этим увеличивается и скорость движения слоя, что приводит к уменьшению времени пребывания топлива в зоне пиролиза и в конечном итоге к уменьшению размеров и исчезновению такой зоны.

Опыт по охлаждению реакционного слоя

Охлаждение слоя осуществлялось в режиме с расходом воздуха $1,8 \text{ м}^3/\text{ч}$. При этом использовалась подача аргона в надслоевое пространство реактора. Снижение температуры реакционного слоя с 1000 до 400°C заняло 4 минуты. Положение верхней кромки слоя контролировалось во время охлаждения и оставалось неизменным.

На рис. 22 представлены фотографии, полученные при извлечении слоя топлива по частям со стороны надслоевого пространства. На расстоянии $3,4 \text{ см}$ от фурм становятся видны частицы с обугленной поверхностью. На расстоянии $1,4 \text{ см}$ количество таких частиц увеличивается, однако наряду с этим присутствуют светлые куски топлива, не затронутые обугливанием. Анализ частей охлажденного слоя не противоречит выводу, сделанному в предыдущем разделе об отсутствии зоны пиролиза в режиме с расходом воздуха $1,8 \text{ м}^3/\text{ч}$.

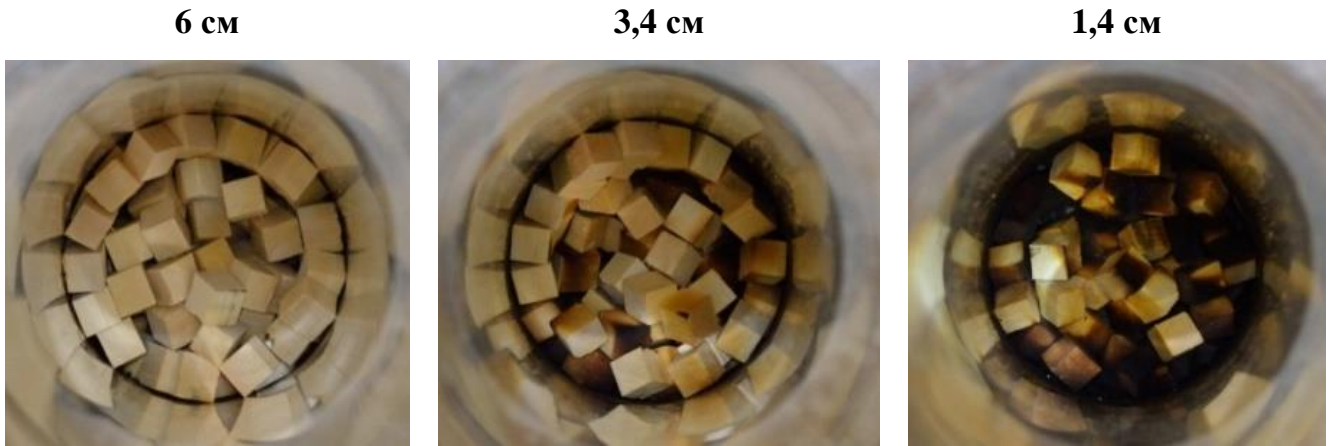


Рисунок 22 – Изображение верхней кромки слоя, при его извлечении. Расстояния указаны от кромки до плоскости фурм

Характеристики режимов газификации

В табл. 12 приведены характеристики экспериментов, проведенных на кварцевом реакторе. Режим «Кв1» отличается наличием зоны пиролиза. Относительные величины режимов «Кв2» и «Кв3» близки друг к другу. По сравнению с «Кв1» в этих режимах выше теплота сгорания газа, эффективность газификации и ниже теплотери реактора. В опыте «Кв3» зона пиролиза отсутствовала.

Стоит предположить, что подобное расхождение в свойствах режимов связано с наличием или отсутствием зоны пиролиза топлива. Наличие такой зоны приводит к увеличению высоты совокупной зоны реакции и возрастанию площади ее теплообмена с окружающей средой. Рост теплотерь влечет закономерное снижение теплоты сгорания газа и эффективности газификации.

Таблица 12

Некоторые параметры экспериментальных режимов

№	Зона пиролиза	Воздух м ³ /ч	Топливо, кг/ч	Состав сухого газа, % об.						Газ, м ³ /ч	Q_n , МДж/м ³	КПД хим., %	q_5 , %
				H ₂	N ₂ +Ar	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂				
Кв1	Да	0,9	0,7	13,1	49,2	17,7	3,7	15,4	1,0	1,4	5,5	62,2	22,8
Кв2	Н.д.	1,4	1,1	16,0	44,9	24,3	3,1	11,0	0,7	2,4	6,4	73,3	13,4
Кв3	Нет	1,8	1,5	17,3	45,6	23,7	2,5	10,3	0,5	3,1	6,1	70,3	15,5

Число режимов, испытанных на кварцевом реакторе, оказывается недостаточным для того чтобы проследить изменение состава газа в широком диапазоне расходов воздуха. Эксперименты на кварцевом реакторе могут быть дополнены экспериментами, поставленными нами ранее на осиновой щепе и стальном реакторе. Данные серии опытов отличались лишь сортом древесины и материалом стенок реактора, остальные параметры процесса были неизменными.

Для опытов на кварцевом реакторе установлена смена механизма конверсии, а для опытов на стальном реакторе имеется широкий диапазон изменения расхода воздуха. Поскольку условия конверсии топлива в этих двух сериях опытов были близки, можно предположить, что все режимы обладают общими свойствами и их можно разделить на две группы (рис. 23). Для первой группы режимов характерно наличие зоны пиролиза и зависимость параметров процесса от расхода воздуха. Во второй группе режимов такая зависимость утрачивается, и зона пиролиза в этой группе отсутствует. Переход режимов между группами происходит при скорости движения слоя 1-1,5 см/мин.

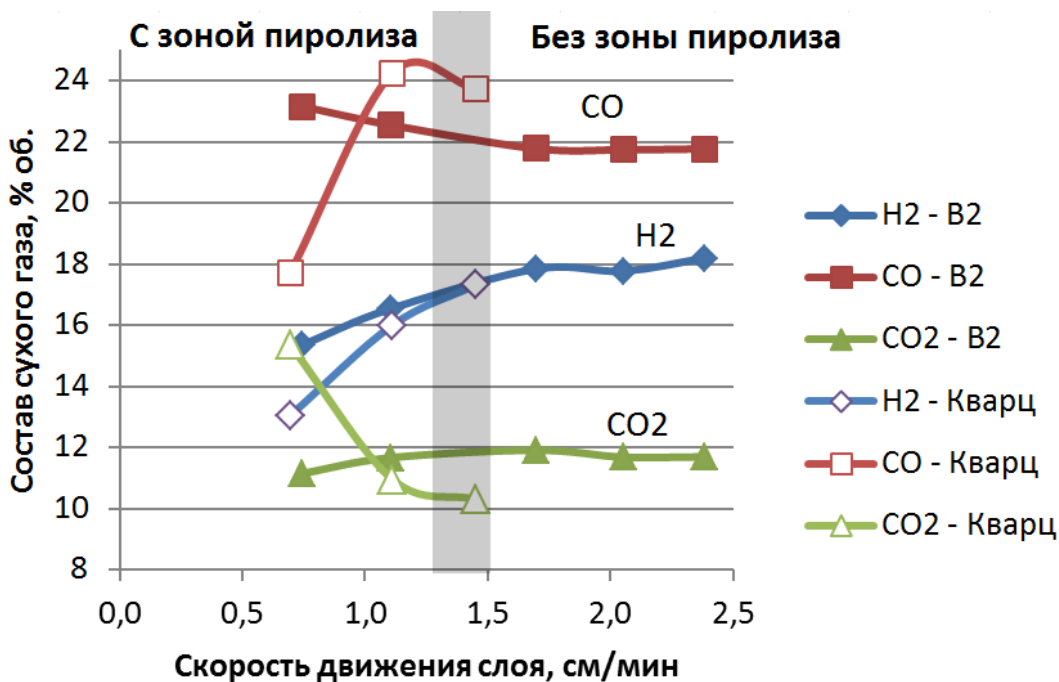


Рисунок 23 – Взаимосвязь между составом газа и скоростью движения слоя топлива. Эксперименты на кварцевом реакторе и березовой щепе («Кварц»), и стальном реакторе и осиновой щепе (B2)

Выводы по главе

Для визуального наблюдения за процессом газификации был создан экспериментальный стенд из прозрачного кварцевого стекла. Стенд также позволяет проводить измерение температуры поверхности и центра одной из частиц слоя, отслеживать ее перемещение вдоль реактора. При малой мощности реактора и медленном движении в нем топливной массы (до 1-1,5 см/мин), установлено формирование в слое отдельной зоны пиролиза. Например, при скорости топлива 0,7 см/мин процесс пиролиза начинается на расстоянии 5,5 см выше фурм. Увеличение мощности реактора приводит исчезновению данной зоны. Подобные изменения обусловлены интенсивностью теплообменных процессов между горячим ядром горения и поступающим в него рабочим топливом.

В испытанном диапазоне параметров процесса проявляется специфическое свойство нестратифицированного механизма газификации. Оно заключается в малой чувствительности состава генераторного газа к изменению расхода воздуха.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ БИОМАССЫ

Работы по исследованию горения одиночных частиц проводятся рядом коллективов из Италии, Швеции, Британии и других стран. Современный интерес к данным исследованиям обусловлен бурным развитием технологии кислородного сжигания с рециркуляцией топочных газов («Oxy-fuel combustion»), отличающейся высокой экологичностью и возможностью эффективного улавливания и захоронения углекислого газа. Проводятся исследования горения частиц коксового остатка и рабочего угля в кипящем слое [225-228], а также биомассы [229, 230, 231].

Разработан ряд специальных методов исследования, в которых условия конверсии частиц приближены к условиям, используемым в промышленности. Среди них можно выделить методы с падающими частицами [231, 232], методы исследования одиночных частиц на поверхности и внутри кипящего слоя [229, 233, 225], исследования неподвижных относительно потока газа проб [234, 235]. В большинстве этих методов для определения температуры, размера, формы и даже массы частиц используются современные оптические подходы, совмещенные с математическим моделированием [236, 237].

Непосредственное измерение параметров в той или иной точке реагирующего слоя осложняется гетерогенным характером процесса конверсии, высокими температурами и скоростями его протекания, а также небольшими размерами реакционной зоны. Например, показания термопар, спаи которых расположены в пристеночном пространстве реактора, часто не соответствуют характеру протекающих рядом термохимических процессов [55]. Размещаемые в слое топлива газоотборные щупы и чехлы термопар вносят искажения в структуру слоя и препятствуют его нормальной конверсии и усадке.

Целью исследования является воспроизведение процесса газификации частиц древесины в прифурменном пространстве обращенного газогенератора. Конверсию отдельных частиц слоя предлагается воспроизводить превращением индивидуальных частиц вне слоя. Подобный подход не лишен некоторых недостатков. У индивидуальной

частицы отсутствует окружение из других горящих частиц слоя и не учитывается их взаимное влияние. Кроме того частицы расположенные в центре слоя горят в газовом следе частиц, находящихся на периферии – ближе к фурмам. Однако в первом приближении, сделано предположение о том, что основные закономерности и механизмы горения одиночной частицы и частиц слоя окажутся общими.

Исследованные в предыдущем разделе режимы обращенной газификации отличаются тем, что свежее необугленное топливо поступает в область действия фурм. Скорость воздуха в фурмах может достигать десятков метров в секунду. Непосредственное измерение веса частиц в этих условиях осложняется значительными силами, действующими на пробу со стороны потока газа. Имеются сведения о непосредственном измерении веса крупных кусков древесины при их пиролизе и скорости газа 3-15 м/с [238]. Однако авторы данной работы отмечают, что вес кусков всегда превышал силу действия газового потока. В случае обдувания небольших частиц фурмами, это условие зачастую нарушается и для измерения веса частиц требуется косвенный метод.

5.1. МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КОНВЕРСИИ ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦ БИОМАССЫ

В предлагаемом методе используется множество древесных частиц с близкими начальными характеристиками, такими как масса, форма и размер. Каждая из проб помещается в реактор на определенный интервал времени и затем быстро извлекается и охлаждается. Таким образом можно получить образцы с различной степенью термического превращения и измерить их массу и другие характеристики до и после опыта. Такой подход позволяет воспроизвести временное изменение различных характеристик частиц.

Близкий подход использовался Ф. Скала для исследования горения кокса в кипящем слое [228]. Однако в этом подходе одна и та же проба периодически помещалась в реактор, охлаждалась в инертных условиях и извлекалась из него. После извлечения производилось взвешивание и измерение размеров пробы. Затем проба снова помещалась в реактор и продолжалось ее горение.

На рис. 24 приведена схема экспериментальной установки для сжигания одиночных частиц. Установка состоит из муфельной печи в которой размещается трубка для подвода воздуха к пробе. На конце этой трубки располагается фурма. Чтобы температура воздуха не изменялась во время опыта, подводная трубка была теплоизолирована и снабжена водоохлаждаемой рубашкой (не показано на рис. 24). В центре частицы сверлится канал в который затем плотно вставляется конец термопары. Такая термопара выполняет как роль датчика температуры, так и держателя пробы. Чехол термопары прикреплен к каретке, движения которой управляются с помощью сервомотора. Данная система позволяет точно позиционировать пробу в печи и регулировать скорость ее перемещения. Аналогичная система перемещения используется в установке Томского политехнического университета [239].

Используется следующий порядок работы установки. Вначале на держатель помещается проба топлива. Затем включается подача воздуха и частица вводится в печь. Через определенное время горения проба извлекается из печи и тушится водой в камере

для квенчинга. Сразу после извлечения пробы выключается подача воздуха. Процесс горения записывается на видеокамеру. Управление элементами установки, синхронизация их работы и сбор данных осуществляется системой контроля, построенной на базе платы «Arduino».

После эксперимента производится сушка проб и их последующее взвешивание и измерение размеров. Кроме того имеется возможность разрезать каждую из частиц и изучить строение ее внутренних слоев. Пробы возможно измельчить целиком или взять часть обуглившегося слоя для дальнейшего проведения элементного анализа. Такой анализ позволяет получить изменение элементного состава проб во времени.

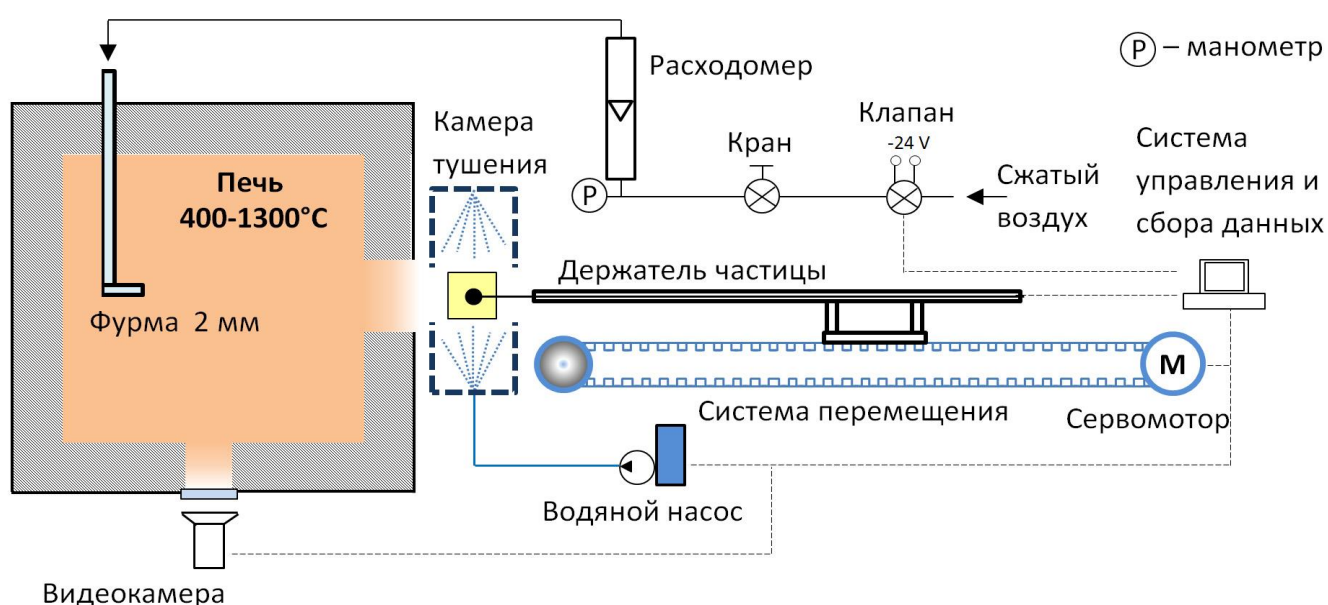


Рисунок 24 – Стенд для сжигания индивидуальных частиц древесины

В качестве топлива использовалась древесина сосны. Частицы имели кубическую форму и готовились из одного куска древесины. Точный распил позволил получить частицы с длиной граней $12 \pm 0,1$ мм. Обобщенные свойства проб приведены в табл. 1.

Для тестирования метода конверсии одиночных частиц использовался ряд проб, выдерживаемых в печи различное время, при этом остальные параметры оставались постоянными. Температура печи составляла 800°C , скорость воздуха в фурме – 20 м/с, расстояние от фурмы до края пробы – 20 мм. Весь период конверсии частицы был разделен на 10 временных участков – 2,5 сек и от 6 до 54 секунд шагом 6 секунд. Для каждого участка было испытано по пять параллельных проб. Такое же количество проб было полностью сожжено в печи без извлечения остатка.

Относительный вес угольного остатка (m_r) рассчитывался на сухое беззольное состояние топлива по уравнению:

$$m_r = \frac{m_a}{m_{a,0}} 100, \% \quad (64)$$

где m_a и $m_{a,0}$ – абсолютное значение массы обугленной и исходной пробы соответственно.

Таблица 13

Свойства древесных проб

Величина	Исходная масса, мг	Объем, мл	Плотность, мг/мл	W _r , %	A _d , %	V _d , %
Значение	671±11	1,72±0,05	390±6,7	7,5	0,2	84,5

В отдельной серии экспериментов частицы сжигались в печи полностью, и в опытах изменялись такие параметры как температура нагрева печи и скорость воздуха в фурме. Использовались три температуры нагрева – 800, 1000 и 1200°C. Значение равное 1000°C соответствует диапазону температур, достигнутых слоем топлива в опытах на кварцевом реакторе. Для каждой температуры печи испытывался различный расход воздуха, скорость которого в фурме изменялась в диапазоне от 10 до 150 м/с.

5.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тестирование метода исследования горения индивидуальных частиц

Процесс горения частицы можно разделить на отдельные стадии (табл. 14). Переходными являются стадии ввода и извлечения пробы из печи. Использовалась достаточно высокая скорость движения держателя, но ниже предела при котором частицы слетают с держателя при движении. Нагрев частицы начинался от момента ввода в печь, до начала обугливания ее углов. После стадии нагрева следовало обугливание частицы без возгорания летучих. Чтобы изучить данную стадию подробнее, часть проб помещалась в печь на 2,5 секунды. В конце стадии обугливания средняя относительная масса частиц (m_r) составляла 96%.

Таблица 14

Средняя продолжительность отдельных стадий и средняя масса частиц в конце стадии

Стадия	Ввод/извлечение	Нагрев	Обугливание	Горение летучих	Горение угля
Длительность, с	0,28	0,27	2,26	43,2	10,8
m_r , %	100	≈ 100	96	6	–

Стадии горения летучих и угольного остатка частично накладывались друг на друга. Разделение этих стадий осуществлялось по исчезновению желтого свечения пламени. При определении выхода летучих остается 15,3% нелетучего остатка (см. табл. 13), а в конце стадии выхода летучих лишь 6%. Подобное расхождение массы обусловлено наложением стадий горения летучих и угольного остатка.

На рисунке 25 отображено изменение средней температуры центра частиц находившихся в реакторе различное время. Резкое падение температуры связано с тушением частиц водой. Охлаждение частиц требует некоторого времени, и температура в центре проб продолжает расти в течение 0,5-1,6 секунд после начала их орошения водой. Этот эффект вероятно связан с образованием водяного пара в первые моменты тушения пробы. Пар обладает высокой теплопроводностью и, проникая через

поры вглубь частицы, способствует нагреву ее центра. В процессе тушения проб могут проходить нежелательные вторичные реакции пиролиза и паровой газификации. Это обстоятельство является недостатком предложенной методики.

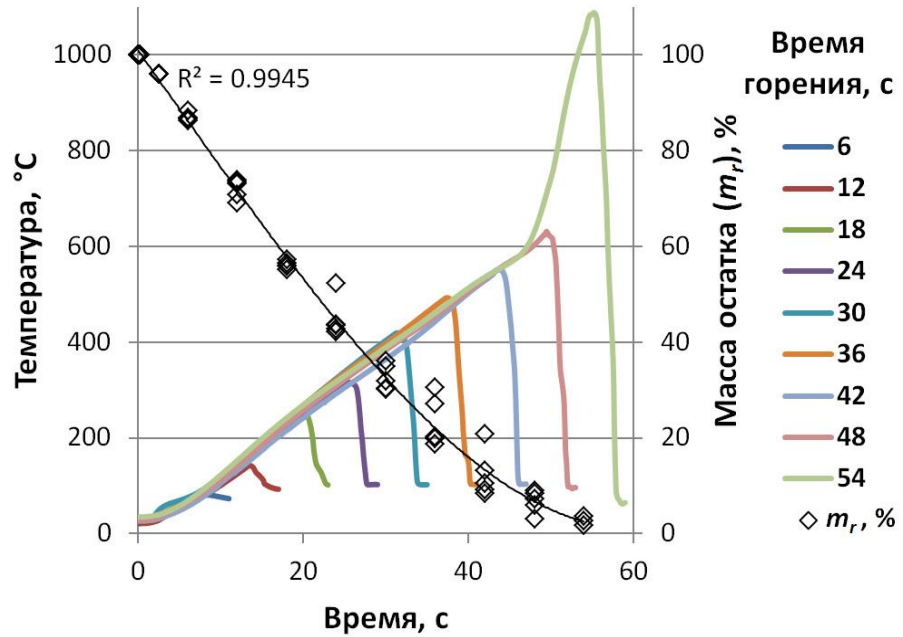


Рисунок 25 – Временное изменение средней температуры, относительного веса проб

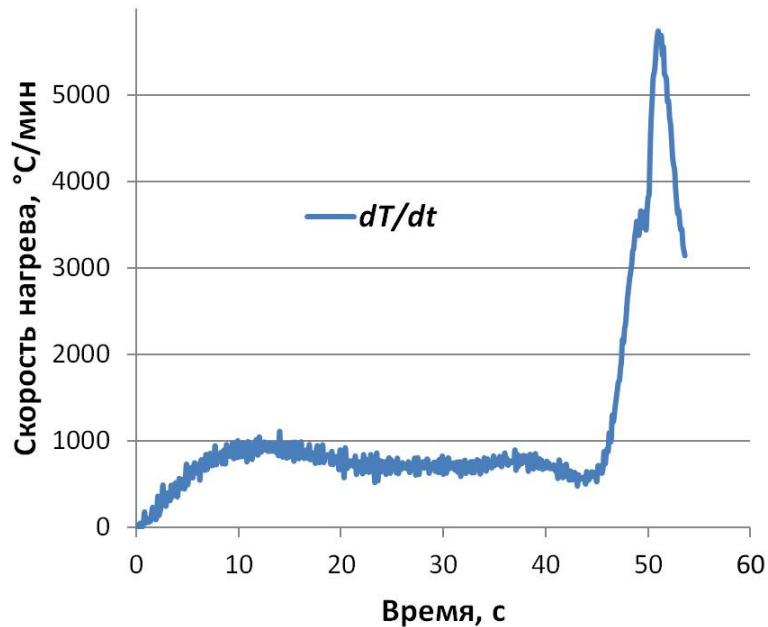


Рисунок 26 – Изменение средней скорости нагрева проб во времени

Скорость прогрева частиц после их воспламенения достигает 950 К/мин и снижается по мере приближения стадии горения угольного остатка до 750 К/мин (рисунок 26). Горение угля сопровождается значительным увеличением скорости нагрева частиц, достигающей 5500 К/мин. Эту особенность можно использовать для идентификации смены стадии горения, вместо визуального наблюдения за исчезновением желтого пламени летучих.

Частица располагается на держателе таким образом, что поток воздуха прижимает пробу к термopарному спаю (рисунок 24). Этот прием позволяет извлекать из печи пробы с высокой степенью конверсии, когда масса остатка m_r составляет лишь 1,7-2,7% от начальной.

Возможность уменьшения количества параллельных проб

Для одного режима работы установки было испытано 55 проб, пребывавших в печи различное время. При постановке серии экспериментов, в которых варьируется большое число параметров, количество единичных запусков будет исчисляться сотнями. Несмотря на то что работа установки предельно автоматизирована, эксперименты вместе с подготовкой и последующей обработкой проб могут становиться весьма трудоемкими. В связи с этим необходимо определить минимально возможное количество параллельных проб и временных интервалов, требующихся для исследования одного режима.

На основе базового набора экспериментальных данных о весе проб было создано несколько редуцированных наборов. Для каждого набора данных были рассчитаны коэффициенты полинома третьей степени:

$$m_r = at^3 + bt^2 + ct + d, \% \quad (65)$$

Расчет осуществлялся методом наименьших квадратов. Для базового и каждого из редуцированных полиномов далее рассчитывались массивы точек m_r , и для этих массивов оценивалось абсолютное отклонение:

$$\Delta m_r = |m_{r,base} - m_{r,case}|, \% \quad (66)$$

Варианты уменьшения количества проб

#	Набор данных ^a	max Δm_r	Количество проб
1	Базовый, время (все) и параллельные пробы (все)	–	55
2	Время (0,12,24,36,48) и параллельные пробы (все)	0,9	25
3	Время (0,12,30,42,54) & параллельные пробы (все)	0,7	25
4	Время (все) и параллельные пробы (1,3,5)	0,9	30
5	Время (все) и параллельные пробы (2,3,4)	0,8	30
6	Время (0,12,30,42,54) и параллельные пробы (1,3,5)	1,6	15

^a Указаны данные, которые были взяты для анализа по времени и номеру параллельной пробы.

Было протестировано несколько вариантов с уменьшенным количеством данных (Таблица 15). Сокращение в два раза количества временных точек или сокращение параллельных измерений с пяти до трех не приводит к значительному расхождению зависимостей $m_r = f(t)$ по сравнению с базовым случаем. Максимальное абсолютное отклонение массы остатков, рассчитанной по полиномам, не превышает 0,7-0,9 процентных пункта (см. таблицу 15). Возможно сокращение количества проб до 15, однако разница по массе остатков варианта №6 и базового случая может увеличиться.

Экспериментальные данные базового случая оказываются избыточными. Полином строится для монотонно убывающей функции и при построении такого полинома возможно сокращение параллельных проб и временных точек.

Режимы горения одиночных частиц древесины

Горение одиночных частиц древесины протекает по трем возможным механизмам, зависящим от скорости дутья. Первый механизм реализуется при скорости дутья 20 м/с и ниже. Он характеризуется стадийностью процесса. После воспламенения частицы, вокруг нее образуется пламя горящих летучих веществ (рис. 27, а). Данное пламя препятствует проникновению воздуха к поверхности частицы и окислению слоя древесного угля. Фронтальная грань частицы остается холодной и около нее пламя отсутствует.

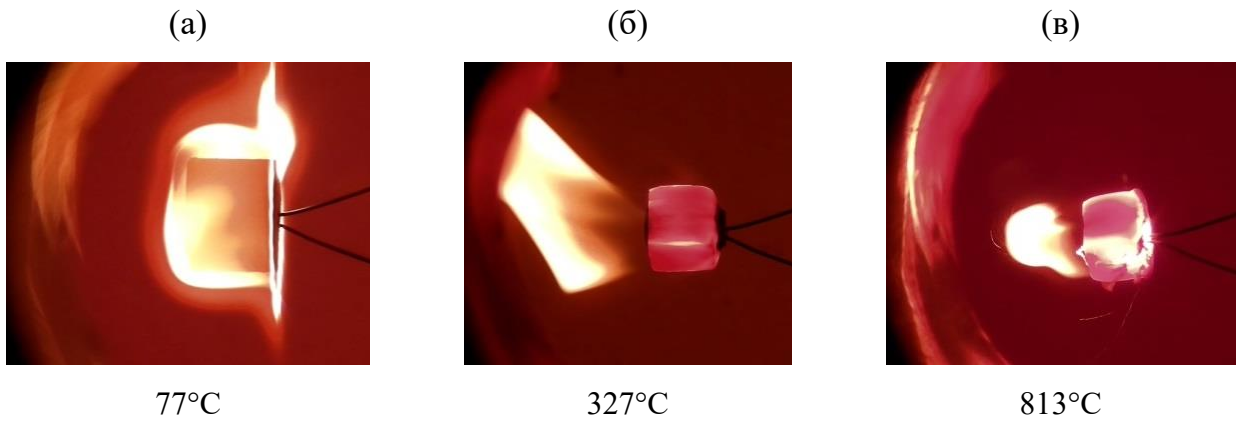


Рисунок 27 – Стадии горения частицы при температуре муфеля 800°С и скорости потока воздуха 20м/с. Ниже снимков приведены показания термопары, установленной в центре частицы. Подвод воздуха осуществляется фурмой, расположенной на снимках справа

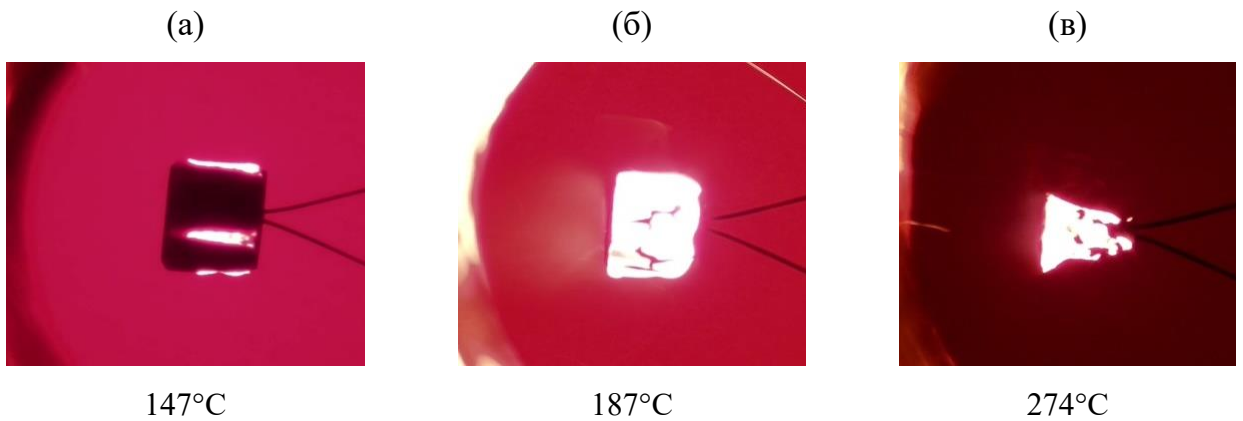


Рисунок 28 – Горение частицы при температуре печи 800°С и скорости воздуха 120 м/с. Ниже рисунков приведены температуры в центра частицы

На первой стадии протекает выделение и горение летучих веществ. Пламенная оболочка срывается с поверхности частицы когда температура в ее центре достигает 330-350°С (рис. 27, б). Основание пламени располагается на тыльной поверхности частицы. После завершения интенсивного выделения летучих веществ, углеродный остаток частицы начинает раскаляться и интенсивно протекает стадия горения угольного остатка (рис. 27, в).

Одностадийный механизм горения частиц проявляется при скоростях воздуха превышающих 120 м/с в устье фурмы. В начале горения частицы, начинают светиться ее фронтальные углы и ребра, это свидетельствует о горении слоя древесного угля в этих местах (рис. 28, а). В процессе горения не наблюдается наличие пламени. Затем

светящиеся области постепенно покрывают всю частицу за исключением ее тыльной грани (рис. 28, б). Центр частицы при этом остается относительно холодным. Его температура составляет 190-200°C, что недостаточно для начала интенсивного разложения древесины.

Сразу после вспыхивания частицы, с задержкой 0,3-0,4 сек, у большей части проб вспучивался и отделялся от частицы верхний раскаленный слой угля. Вероятно данный слой интенсивно нагревал подстилающие его слои древесины, что приводило к интенсивному выделению летучих и вспучиванию верхнего слоя.

Центр частицы нагревается до температуры начала пиролиза, только когда фронт горения приближается непосредственно к нему (рис. 28, в). При одностадийном механизме горения стадии выхода летучих и горения угольного остатка протекают одновременно друг с другом.

В интервале скоростей воздуха от 20 до 120 м/с, проявляется смешанный механизм горения. По мере увеличения скорости дутья двухстадийная конверсия постепенно сменяется одностадийной. Примечательно, что не выявлено влияния температуры на диапазоны, в которых проявляется тот или иной тип механизма. Вероятно, что такое влияние несущественно.

Существуют разработки пламенно-фотометрических способов определения концентрации смолы в генераторном газе [240]. Свечение пламени в определенной части спектра оказывается пропорционально количеству смолы в сжигаемом газе. При увеличении скорости дутья и переходе от двухстадийного механизма конверсии к одностадийному происходит уменьшение желтого цвета пламени. Стоит предположить, что при этом количество поступающей в пламенную оболочку смолы уменьшается и связано это с ее разложением при фильтрации через раскаленный слой угля. Данный вывод носит характер гипотезы и нуждается в дальнейшей проверке.

Выводы по главе

В работе был протестирован метод, позволяющий воспроизводить условия конверсии частиц в обращенном газогенераторе. Отличительной особенностью метода является получение достаточно большого количества синхронизированных данных. Эти данные могут включать изменения массы, объема, формы образцов; термопарные измерения центра частиц; структуру внутренних слоев частиц; визуальные наблюдения

за особенностями процесса; а также изменения элементного состава угольных остатков и их отдельных частей. Метод является достаточно трудоемким, несмотря на тот факт, что число проб для одного режима работы установки может быть сокращено до 15 шт. Для более точного воспроизведения изменения массы частиц во времени, имеет смысл увеличить число экспериментов около моментов зажигания, смены стадии и конца горения угольного остатка.

Дальнейшие улучшения метода могут идти несколькими путями. Проба может быть помещена в сетчатую корзинку во избежание потери остатка. Этот прием позволит почти полностью сжечь пробу и извлечь из реактора остаток в последние моменты его горения. Имеет смысл рассмотреть альтернативные методы тушения пробы для предотвращения вторичных реакций. Например, можно тушить остаток в токе холодного азота, получаемого испарением из жидкого состояния. Текущий вариант методики выполнения эксперимента предусматривает извлечение проб из печи в определенный момент времени. Также возможно извлекать частицы по событию. Например, когда загораются летучие или происходит дефрагментация частицы.

Особенности механизма горения одиночных частиц были установлены в отдельной серии экспериментов, в которой варьировалась температура печи и скорость воздуха в фурме. Наличие двухстадийного механизма горения одиночной частицы было установлено в области скоростей воздуха до 20 м/с. На первой стадии процесса происходит выход и горение летучих веществ из частицы. Поступающий от поверхности частицы парогазовый поток затрудняет доступ к ней кислорода дутья. На второй стадии данный поток ослабевает и осуществляется горение коксового остатка.

При скорости воздуха выше 120 м/с, преимущественно реализуется одностадийный механизм горения одиночных частиц. Интенсивный поток воздуха достигает поверхности топливной частицы, вызывая горение поверхностного слоя древесного угля. Стадии выхода летучих веществ из топлива и горения коксового остатка протекают при этом одновременно. Выдвинута гипотеза, в соответствии с которой одностадийный процесс характеризуется меньшим выходом смолы, разлагающейся при фильтрации летучих продуктов сквозь раскаленный поверхностный слой угля.

Гипотеза о нестратифицированном механизме обращенной газификации частично подтверждена. Существуют условия, при которых уменьшается в размерах и исчезает одна из реакционных зон слоя. Косвенно гипотезу подтверждают опыты по конверсии одиночных частиц, в которых установлено два механизма горения топлива.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен подход для анализа процесса газификации. Он сочетает в себе элементы равновесного моделирования и эмпирические данные, полученные в физическом эксперименте. Данный подход позволяет:

- 1) Единообразно рассматривать разнородные параметры процесса, которые не учитываются в термодинамических моделях непосредственно (например геометрические параметры реактора, крупность частиц топлива, абсолютный расход дутья и др.).
- 2) Оценивать степень термодинамического совершенства и достижения процессом предельных показателей.
- 3) Установить природу ограничений эффективности процесса, указать на влияние факторов кинетического или термодинамического характера. Данный метод также позволяет качественно оценить высоту реакционной зоны, дать информацию о том является ли выбранная высота слоя топлива избыточной или недостаточной относительной высоты реакционной зоны.
- 4) Применим в отношении реакторов различного типа и использующих разное топливо.

Тестирование данного подхода проводилось с использованием данных, полученных при газификации древесного угля и древесного топлива на маломощном лабораторном стенде.

Предложенный в работе подход позволил выявить три ограничения эффективности процессов газификации. Первое ограничение связано с достижением реакционной системой граничной углеродной линии, оцениваемой термодинамически. Данной линии соответствует максимальная эффективность процесса. Второе ограничение связано с движением вдоль углеродной линии. Третье – стехиометрическое ограничение на образование горючих компонентов газа.

При газификации древесной биомассы экспериментально наблюдался ряд нетипичных для обращенного процесса явлений: узкая реакционная зона, по высоте не превышающая 35 мм; малая чувствительность состава газа к расходу воздуха; не влияющая на выход смолы высота слоя топлива. Эти явления легли в основу гипотезы о

механизме газификации древесины. В соответствии с ней, процесс газификации протекает в слоях отдельных частиц. При этом стратификация слоя топлива по зонам не выражена или отсутствует.

Для экспериментальной проверки гипотезы был создан стенд из прозрачного кварцевого стекла для визуального наблюдения за процессом газификации. Стенд также позволяет проводить измерение температуры поверхности и центра одной из частиц слоя, отслеживать ее перемещение вдоль реактора. При малой мощности реактора и медленном движении в нем топливной массы, установлено формирование в слое отдельной зоны пиролиза. Увеличение мощности реактора приводит исчезновению данной зоны. Подобные изменения обусловлены интенсивностью теплообменных процессов между горячим ядром горения и поступающим в него рабочим топливом.

Для воспроизведения условий горения частиц слоя в области фурм, был сконструирован и создан стенд для испытания конверсии индивидуальных топливных частиц. В опытах на данном стенде одиночная частица вносится в нагретое пространство печи и производится ее обдув через фурму интенсивным потоком воздуха. Испытано три температуры нагрева печи и ряд скоростей воздуха в интервале от 10 до 150 м/с.

Установлено наличие двухстадийного механизма горения одиночной частицы в области скоростей воздуха до 20 м/с. На первой стадии процесса происходит выход и горение летучих веществ из частицы. Поступающий от поверхности частицы парогазовый поток затрудняет доступ к ней кислорода дутья. На второй стадии данный поток ослабевает и осуществляется горение коксового остатка.

При скорости воздуха выше 120 м/с, преимущественно реализуется одностадийный механизм горения одиночных частиц. Интенсивный поток воздуха достигает поверхности топливной частицы, вызывая горение поверхностного слоя древесного угля. Стадии выхода летучих из топлива и горения коксового остатка протекают при этом одновременно. Выдвинута гипотеза, в соответствии с которой одностадийный процесс характеризуется меньшим выходом смолы, разлагающейся при фильтрации летучих продуктов сквозь раскаленный поверхностный слой угля.

Направление исследований механизма слоевой газификации обладает перспективами дальнейшего развития, связанными с дополнительным исследованием

свойств нестратифицированной слоевой газификации, экспериментальными работами по поэтапному приближению условий горения одиночной частицы к горению частиц в слое, а также с построением математических моделей изучаемых процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Future Bioenergy and Sustainable Land Use / R. Schubert [et al.]. – London and Sterling: Earthscan, 2010. – 393 p.
- [2] Buragohain B. Biomass gasification for decentralized power generation: The Indian perspective / B. Buragohain, P. Mahanta, V.S. Moholkar // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2010. – Vol. 14. – No 1. – P. 73-92.
- [3] Potential non-edible oil feedstock for biodiesel production in Africa: A survey / L. Yang [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – Vol. 38. – P. 461-477.
- [4] Biomass logistics: Financial & environmental costs. Case study: 2 MW electrical power plants / J.A. Ruiz [et al.] // Biomass and Bioenergy. – 2013. – Vol. 56. – P. 260-267.
- [5] Basu P. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. Practical Design and Theory. 2nd ed. / P. Basu. – Amsterdam: Academic Press, 2013. – 548 с.
- [6] Higman C. Gasification. 2nd ed. / C. Higman, M. van der Burgt. – Amsterdam: Elsevier Science, 2008. – 435 p.
- [7] Анализ технологических решений для ПГУ с внутрицикловой газификацией угля: [монография] / под ред. А. Ф. Рыжкова. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 564 с.
- [8] Kirkels A.F. Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview / A.F. Kirkels, G.P.J. Verbong // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2011. – Vol. 15. – No 1. – P. 471-481.
- [9] Van Loo S. The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing / S. Van Loo, J. Koppejan. – London: Earthscan, 2008. – 464 с.
- [10] Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers / J.A. Ruiz [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2013. – Vol. 18. – P. 174-183.
- [11] Asadullah M. Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review / M. Asadullah // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – Vol. 29. – P. 201-215.

- [12] Parthasarathy P. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review / P. Parthasarathy, K.S. Narayanan // *Renewable Energy*. – 2014. – Vol. 66. – P. 570-579.
- [13] Hou J. Robust optimization of the efficient syngas fractions in entrained flow coal gasification using Taguchi method and response surface methodology / J. Hou, J. Zhang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – No 8. – P. 4908-4921.
- [14] Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation / A.A. Ahmad [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – Vol. 53. – P. 1333-1347.
- [15] Experimental investigation of downdraft gasifier at various conditions / V. Kirsanovs [et al.] // *Energy Procedia*. – 2017. – Vol. 128. – P. 332-338.
- [16] Wilk V. Analysis of optimization potential in commercial biomass gasification plants using process simulation / V. Wilk, H. Hofbauer // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – Vol. 141. – P. 138-147.
- [17] Montgomery D. C. Design and analysis of experiments. – John Wiley & Sons, 2017. – 630 p.
- [18] Application of response surface methodology to assess the combined effect of operating variables on high-pressure coal gasification for H₂-rich gas production / J. Feroso [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35. – No 3. – P. 1191-1204.
- [19] Multi-stage optimization in a pilot scale gasification plant / V. Silva [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – No 37. – P. 23878-23890.
- [20] Experimental study on the optimization of parameters during biomass pyrolysis and char gasification for hydrogen-rich gas / X. Lv [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41. – No 47. – P. 21913-21925.
- [21] Pilot-scale gasification of corn stover, switchgrass, wheat straw, and wood: 1. Parametric study and comparison with literature / D.L. Carpenter [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2010. – Vol. 49. – No 4. – P. 1859–1871.
- [22] Chen W.-H. Taguchi approach for co-gasification optimization of torrefied biomass and coal / W.-H. Chen, C.-J. Chen, C.-I. Hung // *Bioresource Technology*. – 2013. – Vol. 144. – P. 615-622.

- [23] Myers R. H. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments / R. H. Myers, D.C. Montgomery. – New York: John Wiley and Sons, 1995.
- [24] Об утверждении Приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и Перечня критических технологий Российской Федерации [Электронный ресурс]: указ П. Р. Ф. от 7.07. 2011 г. № 899. – Доступ из справ.-правовой системы «Консультант Плюс».
- [25] Hongrapipat J. Co-gasification of blended lignite and wood pellets in a dual fluidized bed steam gasifier: The influence of lignite to fuel ratio on NH₃ and H₂S concentrations in the producer gas / J. Hongrapipat, W.L. Saw, S. Pang // Fuel. – 2015. – Vol. 139. – P. 494-501.
- [26] Arena U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. Waste Manage 2012;32:625–39. doi:10.1016/j.wasman.2011.09.025.
- [27] Ammonia yield from gasification of biomass and coal in fluidized bed reactor / M. Jeremiáš [et al.] // Fuel. – 2014. – Vol. 117. – P. 917-925.
- [28] Thermochemical Processing of Biomass / ed. R.C. Brown. – John Wiley & Sons, 2011. – 347 p.
- [29] Steam gasification of plant biomass using molten carbonate salts / B.J. Hathaway [et al.] // Energy. – 2013. – Vol. 49. – P. 211-217.
- [30] Rodriguez Correa C. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production – Review / C. Rodriguez Correa, A. Kruse // The Journal of Supercritical Fluids. – 2018. – Vol. 133. – P. 573-590.
- [31] A novel chemical looping partial oxidation process for thermochemical conversion of biomass to syngas / D. Xu [et al.] // Applied Energy. – 2018. – Vol. 222. – P. 119-131.
- [32] Allothermal gasification of biomass using micron size biomass as external heat source / G. Cheng [et al.] // Bioresource Technology. – 2012. – Vol. 107. – P. 471-475.
- [33] Steam gasification of wood pellets, sewage sludge and manure: Gasification performance and concentration of impurities / D. Schweitzer [et al.] // Biomass and Bioenergy. – 2018. – Vol. 111. – P. 308-319.
- [34] Multi-gas AC plasma torches for gasification of organic substances / A.V. Surov [et al.] // Fuel. – 2017. – Vol. 203. – P. 1007-1014.

- [35] Janajreh I. Plasma gasification process: Modeling, simulation and comparison with conventional air gasification / I. Janajreh, S.S. Raza, A.S. Valmundsson // *Energy Conversion and Management*. – 2013. – Vol. 65. – P. 801-809.
- [36] Reduction of tar generated during biomass gasification: A review / M.L. Valderrama Rios [et al.] // *Biomass and Bioenergy*. – 2018. – Vol. 108. – P. 345-370.
- [37] Альтшулер В.С. Новые процессы газификации твердого топлива. – М.: Недра, 1976. – 280 с.
- [38] Федосеев С. Д., Чернышов А. Б. Полукоксование и газификация твердого топлива // М.: Гостоптехиздат. – 1960. – 326 с.
- [39] Polygeneration as a future sustainable energy solution – A comprehensive review / K. Jana [et al.] // *Applied Energy*. – 2017. – Vol. 202. – P. 88-111.
- [40] Andersson J. Techno-economic analysis of ammonia production via integrated biomass gasification / J. Andersson, J. Lundgren // *Applied Energy*. – 2014. – Vol. 130. – P. 484-490.
- [41] Лавров Н. В. Физико-химические основы процесса горения топлива. – Наука, 1971. – 275 с.
- [42] Козлов В. Н. Пиролиз древесины. – АН СССР, 1952. – 285 с.
- [43] Transformation of Biomass / ed. A. Hornung. – John Wiley & Sons, 2014. – 371 p.
- [44] Susastriawan A.A.P. Small-scale downdraft gasifiers for biomass gasification: A review / A.A.P. Susastriawan, H. Saptoadi, Purnomo // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 76. – P. 989-1003.
- [45] Progress in biomass gasification technique – With focus on Malaysian palm biomass for syngas production / N.A. Samiran [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – Vol. 62. – P. 1047-1062.
- [46] Quaak P. Energy from Biomass: A Review of Combustion and Gasification Technologies / P. Quaak, H. Knoef, H.E. Stassen. – World Bank technical paper No 422, 1999. – 99 p.
- [47] Knoef H. Overview of small scale biomass gasification // *Pyrolysis and gasification of biomass and waste*. CPL Press, 2003. – P. 315-324.
- [48] Bridgwater A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass / A.V. Bridgwater // *Chemical Engineering Journal*. – 2003. – Vol. 91. – No 2. – P. 87–102.

- [49] Reed T.B. Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems / T.B. Reed, A. Das. – Biomass Energy Foundation Press, 1995. – 140 p.
- [50] Performance evaluation of an agricultural residue-based modular throat-type down-draft gasifier for thermal application / B.S. Pathak [et al.] // Biomass and Bioenergy. – 2008. – Vol. 32. – No 1. – P. 72-77.
- [51] Yang H. Biomass gasification for synthetic liquid fuel production / H. Yang, H. Chen // Gasification for Synthetic Fuel Production / eds. Luque R. and Speight J.G. – Elsevier, 2015. – P. 241-275.
- [52] Kaupp A. Gasification of Rice Hulls: Theory and Praxis / A. Kaupp. – Springer-Verlag, 1984. – 303 p.
- [53] Reed T.B. Fundamentals, development and scaleup of the air-oxygen stratified downdraft gasifier / T.B. Reed, B. Levie, M.S. Graboski. – Pacific Northwest Lab., Richland, WA (USA), 1988.
- [54] Reed T.B. A Predictive Model for Stratified Downdraft Gasification of Biomass / T.B. Reed, M. Markson // Progress in Biomass Conversion / eds. Tillman D.A. and Jahn E.C. – Elsevier, 1983. – Vol. 4. – P. 217-254.
- [55] Milligan J.B. Results from a transparent open-core downdraft gasifier / J.B. Milligan, G.D. Evans, A.V. Bridgwater // Advances in thermochemical biomass conversion / ed. Bridgwater A.V. – London: Blackie A&P, 1994. – P. 175–185.
- [56] Corella J. A Review on Dual Fluidized-Bed Biomass Gasifiers / J. Corella, J.M. Toledo, G. Molina // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2007. – Vol. 46. – No 21. – P. 6831-6839.
- [57] Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals / ed. M. Crocker. – Royal Society of Chemistry, 2010. – 532 p.
- [58] Попов А. В., Рыжков А. Ф. Управляемый процесс газификации биомассы // Промышленная энергетика. – 2008. – №. 1. – С. 27-31.
- [59] Зайцев А. В. и др. Газогенераторные технологии в энергетике / Под редакцией А.Ф. Рыжкова // Екатеринбург: типография ООО «ИРА УТК. – 2010. – 611 с.
- [60] Lacotte A.D. Procédé de gazéification totale des combustibles à haute teneur en matières volatiles // 1942. – № FRT51403 19401120.

- [61] Kaupp A. Small Scale Gas Producer-Engine Systems / A. Kaupp, Vieweg+Teubner Verlag. – 1984.
- [62] Elefsiniotis L. Three-Stage Gasifier, Fixed Bed, Which Has Buffer Zone of Gaseous Flow Between Pyrolysis Zone and Combustion Zone // 2008. – № WO2007GR00017 20070306.
- [63] Development of an innovative 3-stage steady-bed gasifier for municipal solid waste and biomass / I.-S. Antonopoulos [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2011. – No 12 (92). – P. 2389–2396.
- [64] Susanto H., Beenackers A.A. A moving-bed gasifier with internal recycle of pyrolysis gas // Fuel. – 1996. – No 11 (75). – P. 1339–1347.
- [65] The design, construction and operation of a 75kW two-stage gasifier / U. Henriksen [et al.] // Energy. – 2006. – Vol. 31. – No 10-11. – P. 1542-1553.
- [66] Status-2000 hours of operation with the viking gasifier / B. Gøbel [et al.] // Grafica Lito. – 2004.
- [67] High temperature electrolyte supported Ni-GDC/YSZ/LSM SOFC operation on two-stage Viking gasifier product gas / P. Hofmann [et al.] // Journal of Power Sources. – 2007. – No 1 (173). – P. 357–366.
- [68] Upscale of the two-stage gasification process / J. D. Bentzen [et al.] // World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry: Grafica Lito-Florence. – 2004.
- [69] Babu S. P. IEA Bioenergy Agreement Task 33: Thermal Gasification of Biomass Work Shop No. 1: Perspectives on Biomass Gasification. – 2006.
- [70] Simulation of Biomass Gasification and Application in Pilot Plant / T. He [et al.] // Energy Technology. – 2015. – No 2 (3). – P. 162–167.
- [71] Gasification of biomass with oxygen-enriched air in a pilot scale two-stage gasifier / Z. Wang [et al.] // Fuel. – 2015. – No 150. – P. 386–393.
- [72] Su Y., Luo Y. Experiment on rice straw gasification in a two-stage gasifier // 2009 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference. – IEEE, 2009. – P. 1-4.
- [73] Pyrolysis of Pinus pinaster in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar / W.F. Fassinou [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2009. – No 1 (90). – P. 75–90.

- [74] Fixed bed downdraft gasification of paper industry wastes / M. Ouadi [et al.] // *Applied Energy*. – 2013. – Vol. 103. – P. 692-699.
- [75] Operational experience on a grid connected 100kWe biomass gasification power plant in Karnataka, India / S. Dasappa [et al.] // *Energy for Sustainable Development*. – 2011. – Vol. 15. – No 3. – P. 231-239.
- [76] Kallis K.X. A comparison between Miscanthus and bioethanol waste pellets and their performance in a downdraft gasifier / K.X. Kallis, G.A. Pellegrini Susini, J.E. Oakey // *Applied Energy*. – 2013. – Vol. 101. – P. 333-340.
- [77] Gasification of pelletized biomass in a pilot scale downdraft gasifier / M. Simone [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2012. – Vol. 116. – P. 403-412.
- [78] Pollutant emissions and their control in fluidised bed combustion and gasification / I. Gulyurtlu [et al.] // *Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification* / ed. Scala I. – Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2013. – p. 435-480.
- [79] Newby R.A. Applications for Gasifiers and Combustors / R.A. Newby // *Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems* / ed. Yang W.C. – New York: Marcel Dekker, 2003. – p. 391-414.
- [80] Gómez-Barea A. Optimization of char and tar conversion in fluidized bed biomass gasifiers / A. Gómez-Barea, P. Ollero, B. Leckner // *Fuel*. – 2013. – Vol. 103. – P. 42-52.
- [81] Зеликов Е. Н. Загрязнение и коррозия пароперегревателей котлов на ТЭС, сжигающих твердые бытовые отходы и биомассу / Е. Н. Зеликов, Г.А. Рябов, Э.П. Дик, А.Н. Тугов // *Теплоэнергетика*. – 2008. – №. 11. – С. 73-77.
- [82] Рябов Г. А. Перспективы и проблемы использования биомассы и отходов для производства тепла и электроэнергии / Г.А. Рябов, Д.С. Литун, Э.П. Дик, К.А. Земсков // *Теплоэнергетика*. – 2006. – №. 7. – С. 61-66.
- [83] Barriers to Commercialization Development of Crop Straw Gasification Technology in China and Promoting Policy Design / Z. Zhang [et al.] // *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*. – 2013. – Vol. 8. – No 3. – P. 279-289.
- [84] Asadullah M. Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review / M. Asadullah // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2014. – Vol. 40. – P. 118-132.

- [85] Counter-flow air gasification of woody biomass pellets in the auto-thermal packed bed reactor / J.H. Kihedu [et al.] // *Fuel*. – 2014. – Vol. 117. – P. 1242-1247.
- [86] Dascomb J. Thermal conversion efficiency of producing hydrogen enriched syngas from biomass steam gasification / J. Dascomb, A. Krothapalli, R. Fakhrai // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38. – No 27. – P. 11790-11798.
- [87] Heidenreich S. New concepts in biomass gasification / S. Heidenreich, P.U. Foscolo // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2015. – Vol. 46. – P. 72-95.
- [88] Improving the performance of fluidized bed biomass/waste gasifiers for distributed electricity: A new three-stage gasification system / A. Gómez-Barea [et al.] // *Applied Thermal Engineering*. – 2013. – Vol. 50. – No 2. – P. 1453-1462.
- [89] Tanigaki N. Co-gasification of municipal solid waste and material recovery in a large-scale gasification and melting system / N. Tanigaki, K. Manako, M. Osada // *Waste Management*. – 2012. – Vol. 32. – No 4. – P. 667-675.
- [90] Judex J.W. Gasification of dried sewage sludge: Status of the demonstration and the pilot plant / J.W. Judex, M. Gaiffi, H.C. Burgbacher // *Waste Management*. – 2012. – Vol. 32. – Gasification of dried sewage sludge. – No 4. – P. 719-723.
- [91] Design and experimental investigation of a 190 kWe biomass fixed bed gasification and polygeneration pilot plant using a double air stage downdraft approach / Z. Ma [et al.] // *Energy*. – 2012. – Vol. 46. – No 1. – P. 140-147.
- [92] Gasification of municipal solid waste in the Plasma Gasification Melting process / Q. Zhang [et al.] // *Applied Energy*. – 2012. – Vol. 90. – No 1. – P. 106-112.
- [93] Influence from fuel type on the performance of an air-blown cyclone gasifier / M. Risberg [et al.] // *Fuel*. – 2014. – Vol. 116. – P. 751-759.
- [94] Entrained flow gasification of torrefied wood residues / F. Weiland [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – Vol. 125. – P. 51-58.
- [95] Gasification of wastes in a pilot fluidized bed gasifier / M. Campoy [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – Vol. 121. – P. 63-69.
- [96] Wood gas as engine fuel. – FAO, 1986. – 139 p.
- [97] Dumbleton F.J. Woody biomass characteristics // *Biomass gasification and pyrolysis: State of the art and future prospects*. – CPL Press, 1997. – P. 68-78.

- [98] Recent advances in co-thermochemical conversions of biomass with fossil fuels focusing on the synergistic effects / Z. Yang, Y. Wu, Z. Zhang, H. Li, X. Li, R.I. Egorov, P.A. Strizhak, X. Gao // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2019. – Vol. 103. – P. 384-398.
- [99] Burdon I.P. Test bed to turnkey – the introduction of new thermal renewable energy technologies // *Pyrolysis and gasification of biomass and waste*. – CPL Press, 2003. – P. 22-30.
- [100] Folk R.L. A handbook for small-scale densified biomass fuel pellets manufacturing for local markets / R.L. Folk, R.L. Govett. – DIANE Pub., 1993. – 46 p.
- [101] Hartmann H. Herbaceous biomass – fuel characteristics and pretreatment / H. Hartmann, I. Lewandowski // *Biomass gasification and pyrolysis: State of the art and future prospects*. – CPL Press, 1997. – P. 79-88.
- [102] Bowyer J.L. Forest products and wood science: An introduction / J.L. Bowyer, R. Shmulsky, J.G. Haygreen. – Blackwell Pub., 2007. – 568 p.
- [103] Горение углерода: опыт построения физико-химических основ процесса / А.С. Предводителей [и др.]. – М.-Л.: Изд-во Акад. наук СССР, 1949. – 407 с.
- [104] Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying / T.H. Jayah [et al.] // *Biomass and Bioenergy*. – 2003. – Vol. 25. – No 4. – P. 459-469.
- [105] Характеристики газогенератора обращенного типа тепловой мощностью 50 кВт, работающего на древесных отходах / И.И. Борисов [и др.] // *Промышленная теплотехника*. – 1998. – Т. 20. – №1. – С. 50-53.
- [106] Basu P. Combustion and gasification in fluidized beds. – CRC Press, 2006. – 473 p.
- [107] Biomass air-steam gasification in a fluidized bed to produce hydrogen-rich gas / P. Lv [et al.] // *Energy and fuels*. – 2003. – Vol. 17. – No 3. – P. 677-682.
- [108] Hanson S. The effect of coal particle size on pyrolysis and steam gasification / S. Hanson, J.W. Patrick, A. Walker // *Fuel*. – 2002. – Vol. 81. – No 5. – P. 531–537.
- [109] Babu B.V. Pyrolysis of biomass: improved models for simultaneous kinetics and transport of heat, mass and momentum / B.V. Babu, A.S. Chaurasia // *Energy Conversion and Management*. – 2004. – Vol. 45. – No 9-10. – P. 1297-1327.
- [110] van der Drift A. Effect of fuel size and process temperature on fuel gas quality from CFB gasification of biomass / A. van der Drift, J. van Doorn // *Progress in thermochemical biomass conversion*. – Blackwell Pub., 2001. – P. 265-271.

- [111] Experimental investigation and modelling study of long stick wood gasification in a top lit updraft fixed bed gasifier / A. Saravanakumar [et al.] // *Fuel*. – 2007. – Vol. 86. – No 17-18. – P. 2846-2856.
- [112] Air Gasification of Biomass in a Downdraft Fixed Bed: A Comparative Study of the Inorganic and Organic Products Distribution / I. De Bari [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2000. – Vol. 14. – No 4. – P. 889-898.
- [113] Moilanen A. Gasification reactivity of large biomass pieces / A. Moilanen, J. Vepsalainen, E. Kurkela // *Science in thermal and chemical biomass conversion*. – Vol. 1. – CPL Press, 2006. – P. 509-518.
- [114] Effect of Heating Rate on Steam Gasification of Biomass. 1. Reactivity of Char / C. Fushimi [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2003. – Vol. 42. – No 17. – P. 3922-3928.
- [115] Gasification of biomass/high density polyethylene mixtures in a downdraft gasifier / P. García-Bacaicoa [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2008. – Vol. 99. – No 13. – P. 5485-5491.
- [116] Mukunda H.S. Fixed bed gasification for electricity generation / H.S. Mukunda [et al.] // *Biomass gasification and pyrolysis: State of the art and future prospects* / M. Kaltschmitt, A.V. Bridgwater eds. – Newbury: CPL Press, 1997. – P. 105-116.
- [117] Токарев Г.Г. Газогенераторные автомобили. – М: МАШГИЗ, 1955. – 275 с.
- [118] Мезин И.С. Транспортные газогенераторы. – М: ОГИЗ СЕЛЬХОЗГИЗ, 1948. – 248 с.
- [119] García-Bacaicoa P. Downdraft gasification of high moisture biomass / P. García-Bacaicoa, C. Uson, R. Bilbao // *1st World conference on biomass for energy and industry*. – Sevilla, Spain, 5-9 June 2000. – P. 1562-1565.
- [120] Prins M.J. More efficient biomass gasification via torrefaction / M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F. Janssen // *Energy*. – 2006. – Vol. 31. – No 15. – P. 3458-3470.
- [121] Babrauskas V. Ignition of Wood: A Review of the State of the Art / V. Babrauskas // *Journal of Fire Protection Engineering*. – 2002. – Vol. 12. – No 3. – P. 163-189.
- [122] Influence of Apparent Density during the Burning of Wood Waste Furniture / A. Khalifi [et al.] // *Journal of Fire Sciences*. – 2004. – Vol. 22. – No 3. – P. 229-250.

- [123] Гродзовский М.К., Чуханов З.Ф. Высокоскоростная газификация в кислородной зоне // Химия твердого топлива. – № 9-10. – 1936. – С. 902-918.
- [124] Guo D.Y. The optimizing design of downdraft gasifier to reducing tar content and preventing slag / D.Y. Guo [et al.] // Pyrolysis and gasification of biomass and waste. – CPL Press, 2003. – P. 487-492.
- [125] Reed T.B. Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems. 2nd ed. / T.B. Reed, A. Das. – Golden Colo: Biomass Energy Foundation Press, 1998. – 140 p.
- [126] Gasification of hazelnut shells in a downdraft gasifier / M. Dogru [et al.] // Energy. – 2002. – Vol. 27. – No 5. – P. 415–427.
- [127] Feasibility study of cashew nut shells as an open core gasifier feedstock / R.N. Singh [et al.] // Renewable Energy. – 2006. – Vol. 31. – No 4. – P. 481-487.
- [128] Vyas D.K. Feasibility study of Jatropha seed husk as an open core gasifier feedstock / D.K. Vyas, R.N. Singh // Renewable Energy. – 2007. – Vol. 32. – No 3. – P. 512-517.
- [129] Roberts D.G. Char gasification in mixtures of CO₂ and H₂O: Competition and inhibition / D.G. Roberts, D.J. Harris // Fuel. – 2007. – Vol. 86. – No 17-18. – P. 2672-2678.
- [130] Effect of superficial velocity on tar from downdraft gasification of biomass / T. Yamazaki [et al.] // Energy & Fuels. – 2005. – Vol. 19. – No 3. – P. 1186–1191.
- [131] Di Blasi C. Countercurrent Fixed-Bed Gasification of Biomass at Laboratory Scale / C. Di Blasi, G. Signorelli, G. Portoricco // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1999. – Vol. 38. – No 7. – P. 2571-2581.
- [132] Yang W.C. Handbook of fluidization and fluid-particle systems. – CRC Press, 2003. – 1868 p.
- [133] Gasification of Rice Husk in a Fluidized-Bed Gasifier without Inert Additives / H. Jiang [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2003. – Vol. 42. – No 23. – P. 5745-5750.
- [134] Experimental Study of Coal Gasification Coupling with Natural Gas Autothermal Reforming for Synthesis Gas Production / Z. Ouyang [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2005. – Vol. 44. – No 2. – P. 279-284.
- [135] Wander P.R. Assessment of a small sawdust gasification unit / P.R. Wander, C.R. Altafini, R.M. Barreto // Biomass and Bioenergy. – 2004. – Vol. 27. – No 5. – P. 467-476.

- [136] Юдушкин Н.Г. Газогенераторные тракторы. Теория, конструкция и расчет. – М.: МАШГИЗ, 1955. – 244 с.
- [137] Кейко А.В. Перспективные режимы газификации низкосортного твердого топлива / А.В. Кейко, И.А. Ширкалин, Д.А. Свищев // Известия Российской академии наук. Энергетика. – 2006. – № 3. – С. 55-63.
- [138] Кейко А.В., Свищёв Д.А., Козлов А.Н. Газификация низкосортного твердого топлива: уровень и направления развития технологии. – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2007. – 68 с.
- [139] An experimental study on biomass air–steam gasification in a fluidized bed / P.. Lv [et al.] // Bioresource Technology. – 2004. – Vol. 95. – No 1. – P. 95-101.
- [140] Biomass gasification in a circulating fluidized bed / X.T. Li [et al.] // Biomass and Bioenergy. – 2004. – Vol. 26. – No 2. – P. 171-193.
- [141] Performance optimization of two-staged gasification system for woody biomass / Y. Wang [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2007. – Vol. 88. – No 3. – P. 243-250.
- [142] Baruah D. Modeling of biomass gasification: A review / D. Baruah, D.C. Baruah // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – Vol. 39. – P. 806-815.
- [143] Puig-Arnavat M. Review and analysis of biomass gasification models / M. Puig-Arnavat, J.C. Bruno, A. Coronas // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2010. – Vol. 14. – No 9. – P. 2841-2851.
- [144] de Souza-Santos M.L. Solid fuels combustion and gasification: modeling, simulation, and equipment operation. 2nd ed. – New York: CRC Press, 2010. – 486 p.
- [145] Modelling super-equilibrium in biomass gasification with the constrained Gibbs energy method / P. Kangas [et al.] // Fuel. – 2014. – Vol. 129. – P. 86-94.
- [146] Single-fuel steam gasification of switchgrass and coal in a bubbling fluidized bed: A comprehensive parametric reference for co-gasification study / M.S. Masnadi [et al.] // Energy. – 2015. – Vol. 80. – P. 133-147.
- [147] Thermodynamic modelling and evaluation of a two-stage thermal process for waste gasification / M. Materazzi [et al.] // Fuel. – 2013. – Vol. 108. – P. 356-369.

- [148] Thermodynamic analysis of hydrogen-rich gas generation from coal/steam gasification using blast furnace slag as heat carrier / W. Duan [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39. – No 22. – P. 11611-11619.
- [149] Carbonization process of Moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*) charcoal and its governing thermodynamics / S.-H. Lin [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2014. – Vol. 107. – P. 9-16.
- [150] Vassilev S.V. An overview of the behaviour of biomass during combustion: Part I. Phase-mineral transformations of organic and inorganic matter / S.V. Vassilev, D. Baxter, C.G. Vassileva // *Fuel*. – 2013. – Vol. 112. – P. 391-449.
- [151] Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier / X. Li [et al.] // *Fuel*. – 2001. – Vol. 80. – No 2. – P. 195-207.
- [152] Process simulation of the transport gasifier / C.J. Arthur [et al.] // *Fuel*. – 2014. – Vol. 115. – P. 479-489.
- [153] Mendiburu A.Z. Thermochemical equilibrium modeling of biomass downdraft gasifier: Stoichiometric models / A.Z. Mendiburu, J.A. Carvalho, C.J.R. Coronado // *Energy*. – 2014. – Vol. 66. – P. 189-201.
- [154] Lim Y. Quasi-equilibrium thermodynamic model with empirical equations for air–steam biomass gasification in fluidized-beds / Y. Lim, U.-D. Lee // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – Vol. 128. – P. 199-210.
- [155] Barman N.S. Gasification of biomass in a fixed bed downdraft gasifier – A realistic model including tar / N.S. Barman, S. Ghosh, S. De // *Bioresource Technology*. – 2012. – Vol. 107. – P. 505-511.
- [156] Assessment of syngas composition variability in a pilot-scale downdraft biomass gasifier by an extended equilibrium model / M. Simone [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2013. – Vol. 140. – P. 43-52.
- [157] A simulation study on the torrefied biomass gasification / Tapasvi [et al.] // *Energy Conversion and Management*. – 2015. – Vol. 90. – P. 446-457.

- [158] Silva V.B. Predicting the syngas hydrogen composition by using a dual stage equilibrium model / V.B. Silva, A. Rouboa // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39. – No 1. – P. 331-338.
- [159] Chaiwatanodom P. Thermodynamic analysis of biomass gasification with CO₂ recycle for synthesis gas production / P. Chaiwatanodom, S. Vivanpatarakij, S. Assabumrungrat // *Applied Energy*. – 2014. – Vol. 114. – P. 10-17.
- [160] Sreejith C.C. Thermochemical Analysis of Biomass Gasification by Gibbs Free Energy Minimization Model—Part: I (Optimization of Pressure and Temperature) / C.C. Sreejith, P. Arun, C. Muraleedharan // *International Journal of Green Energy*. – 2013. – Vol. 10. – No 3. – P. 231-256.
- [161] Sreejith C.C. Thermo-Chemical Analysis of Biomass Gasification by Gibbs Free Energy Minimization Model-Part: II (Optimization of Biomass Feed and Steam to Biomass Ratio) / C.C. Sreejith, C. Muraleedharan, P. Arun // *International Journal of Green Energy*. – 2013. – Vol. 10. – No 6. – P. 610-639.
- [162] Gräbner M. Evaluation of biomass gasification in a ternary diagram / M. Gräbner, J. Krahl, B. Meyer // *Biomass and Bioenergy*. – 2014. – Vol. 64. – P. 190-198.
- [163] Silva V. Optimizing the gasification operating conditions of forest residues by coupling a two-stage equilibrium model with a response surface methodology / V. Silva, A. Rouboa // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – Vol. 122. – P. 163-169.
- [164] Shand R.N. Fuel gas from biomass: Status and new modelling approaches / R.N. Shand, A.V. Bridgwater // *Thermochemical processing of biomass* / ed. Bridgwater A.V.– London: Butterworths. – 1984. – p. 229-255.
- [165] Prins M. Thermodynamics of gas-char reactions: first and second law analysis / M. Prins, K. Ptasinski, F. Janssen // *Chemical Engineering Science*. – 2003. – Vol. 58. – No 3-6. – P. 1003-1011.
- [166] Prins M.J. Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction / M.J. Prins. – Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005. – 154 p.
- [167] CO₂ utilization for gasification of carbonaceous feedstocks: A thermodynamic analysis / T. Renganathan [et al.] // *Chemical Engineering Science*. – 2012. – Vol. 83. – P. 159-170.

- [168] Karamarkovic R. Energy and exergy analysis of biomass gasification at different temperatures / R. Karamarkovic, V. Karamarkovic // *Energy*. – 2010. – Vol. 35. – No 2. – P. 537-549.
- [169] Silva V.B. Using a two-stage equilibrium model to simulate oxygen air enriched gasification of pine biomass residues / V.B. Silva, A. Rouboa // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – Vol. 109. – P. 111-117.
- [170] Keiko A.V. Alternative modes of low-grade solid fuel gasification for small scale applications / A.V. Keiko [et al.] // *Proceedings of the 5th International Conference on Sustainable Energy Technologies*. – Aug 30 - Sep 1, Vicenza, Italy. – 2006.
- [171] Keiko A.V. Modelling a solid-fuel staged gasification process / A.V. Keiko, D.A. Svishchev, A.N. Kozlov // *Proceedings of the 11th International Conference on Sustainable Energy Technologies*. – Sep 2-3, Vancouver, Canada. – 2012.
- [172] Dai J. Biomass feeding for thermochemical reactors / J. Dai, H. Cui, J.R. Grace // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2012. – Vol. 38. – No 5. – P. 716-736.
- [173] Development of a novel solids feed system for high pressure gasification / J.M. Craven [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – Vol. 119. – P. 32-40.
- [174] Effect of design and operating parameters on the gasification process of biomass in a downdraft fixed bed: An experimental study / F. Guo [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39. – No 11. – P. 5625-5633.
- [175] Updraft fixed bed gasification of mesquite and juniper wood samples / W. Chen [et al.] // *Energy*. – 2012. – Vol. 41. – No 1. – P. 454-461.
- [176] Attard P. *Thermodynamics and Statistical Mechanics: Equilibrium by Entropy Maximisation*. – London: Academic Press, 2002. – 424 p.
- [177] *Thermodynamic equilibria and extrema. Analysis of attainability regions and partial equilibria* / A.N. Gorban [et al.]. – New York: Springer, 2006. – 282 p.
- [178] Gómez-Barea A. Estimation of gas composition and char conversion in a fluidized bed biomass gasifier / A. Gómez-Barea, B. Leckner // *Fuel*. – 2013. – Vol. 107. – P. 419-431.
- [179] Bhattacharya S.C. Two-stage gasification of wood with pre-heated air supply: a promising technique for producing gas of low tar content / S.C. Bhattacharya, A. Dutta // *Proceedings of the ISES Solar World Congress*. – July 4-9, Jerusalem, Israel. – 1999.

- [180] Effect of moisture content on gasification efficiency in down draft gasifier / H. Kumar [et al.] // International Journal of Scientific Engineering and Technology. – 2014. – Vol. 3. – No 4. – P. 411-413.
- [181] Atnaw S.M. Influence of Fuel Moisture Content and Reactor Temperature on the Calorific Value of Syngas Resulted from Gasification of Oil Palm Fronds / S.M. Atnaw, S.A. Sulaiman, S. Yusup // The Scientific World Journal. – 2014. – Vol. 2014. – P. 1-9.
- [182] Тепловой расчет котлов (Нормативный метод). – Изд. 3-е, переработанное и дополненное. – СПб.: Изд-во НПО ЦКТИ, 1998. – 256 с.
- [183] Дубинин А. М., Тупоногов В. Г., Филиппов Д. В. Оптимизация процесса паровой газификации угля в кипящем слое // Энергосбережение и водоподготовка. – 2008. – №. 4. – С. 60-64.
- [184] Kaewluan S. Potential of synthesis gas production from rubber wood chip gasification in a bubbling fluidised bed gasifier / S. Kaewluan, S. Pipatmanomai // Energy Conversion and Management. – 2011. – Vol. 52. – No 1. – P. 75-84.
- [185] CO₂–steam mixture for direct and indirect gasification of rice straw in a downdraft gasifier: Laboratory-scale experiments and performance prediction / B. Prabowo [et al.] // Applied Energy. – 2014. – Vol. 113. – P. 670-679.
- [186] A new experimental Continuous Fixed Bed Reactor to characterise wood char gasification / L. Van de steene [et al.] // Fuel. – 2010. – Vol. 89. – No 11. – P. 3320-3329.
- [187] Fixed bed gasification of dairy biomass with enriched air mixture / S.S. Thanapal [et al.] // Applied Energy. – 2012. – Vol. 97. – P. 525-531.
- [188] Jain A.K. Determination of reactor scaling factors for throatless rice husk gasifier / A.K. Jain, J.R. Goss // Biomass and Bioenergy. – 2000. – Vol. 18. – No 3. – P. 249-256.
- [189] On efficiency of plasma gasification of wood residues / P.G. Rutberg [et al.] // Biomass and Bioenergy. – 2011. – Vol. 35. – No 1. – P. 495-504.
- [190] Van der Drift A. Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification / A. Van der Drift, J. Van Doorn, J.W. Vermeulen // Biomass and Bioenergy. – 2001. – Vol. 20. – No 1. – P. 45–56.
- [191] Корякин В.И. Термическое разложение древесины. – М.: Гослесбумиздат, 1962. – 296 с.

- [192] Мур Д., Уэдерфорд Л.Р. Экономическое моделирование в Microsoft Excel: пер. с англ. – М.: Вильямс, 2004. – 1024 с.
- [193] Равич М.Б. Упрощенная методика теплотехнических расчетов. – М.: Наука, 1966. – 416 с.
- [194] Niessen W.R. Combustion and incineration processes. – 3rd ed. – New York: Marcel Dekker, 2002. – 696 p.
- [195] Packed bed combustion of non-uniformly sized char particles / William Hallett [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2013. – Vol. 96. – P. 1-9.
- [196] Кейко А. В., Ширкалин И. А., Филиппов С. П. Вычислительные инструменты для термодинамического анализа / ИСЭМ СО РАН. Препр. № 9. – Иркутск, 1999. – 47 с.
- [197] Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. / Белов Г.В. – Москва: Научный Мир, 2002. – 184 с.
- [198] Smith J.M., Van Ness H., Abbott M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. – 7th ed. – McGraw-Hill Education, 2004. – 817 p.
- [199] Extension of modified RAND to multiphase flash specifications based on state functions other than (T, P) / D. Paterson [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2018. – Vol. 458. – P. 288-299.
- [200] Овчинников Ю. В. Основы технической термодинамики : учебник / Ю. В. Овчинников. - : Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2010. - 292 с.
- [201] McBride B.J. NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species / B.J. McBride, M.J. Zehe, S. Gordon. – Cleveland, Ohio: NASA Glenn Research Center; 2002. – 287 p.
- [202] Wieser M.E. Atomic weights of the elements 2007 (IUPAC Technical Report) / M.E. Wieser, M. Berglund // Pure and Applied Chemistry. – 2009. – Vol. 81. – No 11. – P. 2131-2156.
- [203] Channiwala S.A. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels / S.A. Channiwala, P.P. Parikh // Fuel. – 2002. – Vol. 81. – No 8. – P. 1051–1063.
- [204] Eisermann W. Estimating thermodynamic properties of coal, char, tar and ash / W. Eisermann, P. Johnson, W.L. Conger // Fuel Processing Technology. – 1980. – Vol. 3. – P. 39-53.

- [205] Gräbner M. Industrial Coal Gasification Technologies Covering Baseline and High-Ash Coal / M. Gräbner. – Wiley, 2014. – 365 p.
- [206] Oberkampf W.L. Verification and validation in computational fluid dynamics / W.L. Oberkampf, T.G. Trucano // Progress in Aerospace Sciences. – 2002. – P. 64.
- [207] Van der Hoeven B.J.C. Producers and producer gas // Chemistry of coal utilization / ed. H.H. Lowry. – New York: Wiley, 1945. – p. 1586-1672.
- [208] Nicholls P. Underfeed Combustion, Effect of Preheat, and Distribution of Ash in Fuel Beds / P. Nicholls. – Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 1934. – 76 p.
- [209] Cheng G. Allothermal gasification of biomass using micron size biomass as external heat source / G. Cheng et al. // Bioresource technology. – 2012. – Vol. 107. – P. 471-475.
- [210] Patra T.K. Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review / T.K. Patra, P.N. Sheth // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – Vol. 50. – P. 583-593.
- [211] Patel V.R. Gasification of lignite in a fixed bed reactor: Influence of particle size on performance of downdraft gasifier / V.R. Patel, D.S. Upadhyay, R.N. Patel // Energy. – 2014. – Vol. 78. – P. 323-332.
- [212] Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction / M. Van de Velden [et al.] // Renewable Energy. – 2010. – Vol. 35. – No 1. – P. 232-242.
- [213] Jarvinen M.P., Zevenhoven R., Vakkilainen E.K. Auto-gasification of a biofuel // Combustion and Flame. – 2002. – Vol. – 131. – P. 357-370.
- [214] Studies on auto-gasification of bio-residues / V. Kirubakaran, V. Sivaramakrishnan, R. Nalini, T. Sekar, M. Premalatha, P. Subramanian // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environment Effects. – 2009. – Vol. 31. – No. 11. – P. 967-973.
- [215] Model-based downdraft biomass gasifier operation and design for synthetic gas production / W.-C. Yan [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 178. – P. 476-493.
- [216] Yucel O. Kinetic modeling and simulation of throated downdraft gasifier / O. Yucel, M.A. Hastaoglu // Fuel Processing Technology. – 2016. – Vol. 144. – P. 145-154.

- [217] Meenaroch P. Development of Kinetics Models in Each Zone of a 10 kg/hr Downdraft Gasifier using Computational Fluid Dynamics / P. Meenaroch, S. Kerdsuwan, K. Laohalidanond // *Energy Procedia*. – 2015. – Vol. 79. – P. 278-283.
- [218] Jaojaruek K. Numerical simulation of the pyrolysis zone in a downdraft gasification process / K. Jaojaruek, S. Kumar // *Bioresource Technology*. – 2009. – Vol. 100. – No 23. – P. 6052-6058.
- [219] Singh J.V.C. Performance studies on a downdraft biomass gasifier with blends of coconut shell and rubber seed shell as feedstock / J.V.C. Singh, S.J. Sekhar // *Applied Thermal Engineering*. – 2016. – Vol. 97. – P. 22-27.
- [220] Masmoudi M.A. Numerical modeling of combined partial oxidation and gasification zones in a downdraft gasifier fueled by almond shell / M.A. Masmoudi, K. Halouani, M. Sahraoui // *Renewable Energy Congress (IREC), 2014 5th International*. – IEEE, 2014. – P. 1-6.
- [221] Di Blasi C. Modeling a stratified downdraft wood gasifier with primary and secondary air entry / C. Di Blasi, C. Branca // *Fuel*. – 2013. – Vol. 104. – P. 847-860.
- [222] Chaurasia A. Modeling, simulation and optimization of downdraft gasifier: Studies on chemical kinetics and operating conditions on the performance of the biomass gasification process / A. Chaurasia // *Energy*. – 2016. – Vol. 116. – P. 1065-1076.
- [223] Bilbao R. Results Obtained by Air Gasification of Forestry Wastes in Two Downdraft Moving-Bed Gasifiers of 50 and 200 kg/h / R. Bilbao, P. Garcia-Bacaicoa // *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*. – Springer, 1993. – P. 350-364.
- [224] Walawender W.P. Wood chip gasification in a commercial downdraft gasifier / W.P. Walawender, S.M. Chern, L.T. Fan // *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*. – Springer, 1985. – P. 911-921.
- [225] Чернявский Н. В. и др. Идентификация диффузионной и кинетической составляющих скорости горения углерода волчанского бурого угля в кипящем слое // *Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии*. – 2010. – №. 3. – С. 109-116.
- [226] Roy B. Combustion of single char particles from Victorian brown coal under oxy-fuel fluidized bed conditions / B. Roy, S. Bhattacharya // *Fuel*. – 2016. – Vol. 165. – P. 477-483.

- [227] The investigation of the coal ignition temperature and ignition characteristics in an oxygen-enriched FBR / J. Chao [et al.] // *Fuel*. – 2016. – Vol. 183. – P. 351-358.
- [228] Scala F. Fluidized-Bed Combustion of Single Coal Char Particles: An Analysis of the Burning Rate and of the Primary CO/CO₂ Ratio / F. Scala // *Energy & Fuels*. – 2011. – Vol. 25. – No 3. – P. 1051-1059.
- [229] Силин В. Е., Рыжков А. Ф. О режиме выгорания одиночной топливной частицы // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. – 2008. – № 3-4. – С. 14-19.
- [230] Devolatilization of a single fuel particle in a fluidized bed under oxy-combustion conditions. Part A: Experimental results / C. Bu [et al.] // *Combustion and Flame*. – 2015. – Vol. 162. – No 3. – P. 797-808.
- [231] Combustion of single biomass particles in air and in oxy-fuel conditions / J. Riaza [et al.] // *Biomass and Bioenergy*. – 2014. – Vol. 64. – P. 162-174.
- [232] Combustion behavior profiling of single pulverized coal particles in a drop tube furnace through high-speed imaging and image analysis / X. Bai [et al.] // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2017. – Vol. 85. – P. 322-330.
- [233] Pyrolysis of large mallee wood particles: Temperature gradients within a pyrolysing particle and effects of moisture content / M.M. Hasan [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 158. – P. 163-171.
- [234] Mathematical model simulating the ignition of a droplet of coal water slurry containing petrochemicals / D.O. Glushkov, G.V. Kuznetsov, P.A. Strizhak, S.V. Syrodoy // *Energy*. – 2018. – Vol. 150. – P. 262-275.
- [235] Bhunia S. Modelling and experimental studies on oxy-fuel combustion of coarse size coal char / S. Bhunia, A.K. Sadhukhan, P. Gupta // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 158. – P. 73-84.
- [236] Schiemann M. Stereoscopic pyrometer for char combustion characterization / M. Schiemann, N. Vorobiev, V. Scherer // *Applied Optics*. – 2015. – Vol. 54. – No 5. – P. 1097.
- [237] Design of the experimental rig for retrieving kinetic data of char particles / W.P. Adamczyk [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 156. – P. 178-184.

[238] Phillips A.M. Pyrolysis and burning of single sticks of pine in a uniform field of temperature, gas composition, and gas velocity / A.M. Phillips, H.A. Becker // *Combustion and Flame*. – 1982. – Vol. 46. – P. 221–251.

[239] Vershinina K.Y. Relative combustion efficiency of composite fuels based on of wood processing and oil production wastes / K.Y. Vershinina, N.E. Shlegel, P.A. Strizhak // *Energy*. – 2019. – Vol. 169. – P. 18-28.

[240] Moersch O. Tar quantification with a new online analyzing method / O. Moersch, H. Spliethoff, K.R.G. Hein // *Biomass and Bioenergy*. – 2000. – Vol. 18. – No 1. – P. 79-86.

ПРИЛОЖЕНИЕ

**ООО «МБА-
ТЕПЛОСНАБ»**

Иркутская область, Республика Бурятия

г. Зима т. 89025158049

г. Иркутск., т.8(3952)957722, т.8(3952)957733

termorobot.irk@mail.ru

СПРАВКА

о возможности использования результатов диссертационной работы
Свищева Дениса Алексеевича «Термодинамический анализ и исследование механизма
слоевой обращенной газификации биомассы»

При анализе работы котла составляются материальный и энергетический балансы. Для их составления используются ряд величин, включающих свойства топлива, топочных газов, шлака, расходы и др., для каждой из которых существует некоторая погрешность их задания или определения. Совокупность таких погрешностей определяет общую величину небалансов. Предложенный в диссертационной работе метод оптимизации основывается на совместном сведении материального и энергетического баланса установки, и позволяет уточнить конкретные параметры режимов, снизить влияние погрешностей при составлении балансов. Данный подход был протестирован при анализе режимов работы лабораторного слоевого газогенератора, однако его применение возможно и для процессов сжигания, протекающих в котельных установках «Терморобот».

С уважением,
директор ООО «МБА-ТЕПЛОСНАБ»



Ножов Иван Владимирович