

Medienos anglies likučio dujųfikacijos spartinimas didinant CO₂ dujų generavimą

Virginija Gurskienė,

Anupras Šlančiauskas

Lietuvos energetikos institutas,
Degimo procesų laboratorija,
Breslaujos g. 3, LT-44403 Kaunas
El. paštas: gurskiene@mail.lei.lt

Dujų generavimas iš medienos atliekų pasinaudojant daliniu jų sudeginimu reaktoriuje yra paprasta technologija ir vertinga parama verslui. Didelis lakiųjų medžiagų ir deguonies kiekis kure jau 750 °C temperatūroje pateikia kokybiškas dujas, bet galutinėje išdeginimo stadijoje anglies likutis sulėtina procesą. Darbe eksperimentiškai surandama geriausia 1100–1200 °C temperatūros lauko situacija CO maksimaliam generavimui. Pasinaudojus termokinetine reakcijų analize, nusakomas reakcijos produktų kiekis per laiko vienetą. Nustatomos Arenijaus dėsnio pastoviosios palankių reakcijų vyksmui įvairių dujų mišinio aplinkoje. Parodoma, jog tikslinga didinti pradinį anglies deginimą iki CO₂.

Raktažodžiai: dujųfikavimas, biokuras, CO susidarymas

ĮVADAS

Prastos kokybės mediena ir jos atliekos yra pigi žaliava šilumos gamybai. Dujifikuojant yra galimybė gauti aukštesnės kokybės kurą, kurį (pvz., dujas) galima naudoti pramonėje net elektros gamybai. Degimo procesų laboratorijos darbuotojai yra detalai ištyrę, kaip iš kieto organinio kuro karščiu atpalaiduoti lakiąsias dujas ir pateikti naudojimui. Kai likusi grynoji anglis dujinama antruoju etapu, gaunamos kaloringos ir našios dujos.

Pagal „Eureka“ programą toks įrenginys veika laboratorijoje ir dabar tobulinamas antrasis etapas – kuo daugiau grynosios anglies dujųfikuoti į dujas. Grynosios anglies dujųfikavimo procesas yra ištirtas gana įvairiomis specifinėmis sąlygomis. Visų pirma – tai Boudouard detalai tirta reakcija $C + CO_2 = 2CO$. Galima daryti išvadą, kad prie 1100–1200 °C pagal minimą reakciją per keliolika minučių anglį suskaidysime į CO dujas (esant paruoštoms mažoms kuro dalelėms ir intensyviai maišymui).

Anglies oksidacijoje yra svarbus degimo procese galutinio CO₂ produkto susidarymas. Generuojant dujas iš me-

dienos, kai ji deginama tik iš dalies su oro trūkumu, CO₂ susidaro dalyvaudamos kitų reakcijų grandinėje, o tos grandinės pagrindinės anglį skaidančios reakcijos yra:



Svarbus papildomas dujųfikavimas vyksta esant vandens garų priedui:



Anglį skaidančioje grandyje veiksmingi yra O, OH, OH₂ jonai. Jie generuotoms dujoms CO, H₂, CH₄ auštant, priklausomai nuo katalizavimo, padidina nenaudingą CO₂ ir H₂O kiekį galutiniame produkte (žr. apžvalgą [1] ir specifinį tyrimą [4]). Kadangi medienos dujinimas vyksta dviem etapais, tai pirmiausia aptarsime lakiųjų medžiagų išgaravimą

iš kuro, o po to bus sprendžiami klausimai, kaip suskaidyti porėtą medienos anglį, liekančią po pirolizės.

Dujifikavimo reaktorius turi pirolizės temperatūros zoną 650–800 °C. Čia pasigamina nedidelis fiksuotų nereaguojančių dujų CO, H₂, CH₄ kiekis. Lygiagrečiai su jomis išgaruoja sunkesnieji angliavandeniliai (pvz., parafinai), toluenai ir dervos (pvz., naftalinas).

Dabartiniai siekiai yra sukurti reaktorius 1–4 MW, tinkančius verslo įmonėms, turinčioms prieigas prie medienos ir siekiančioms generuoti kokybiško potencialo energiją: dujas ir elektrą. Kuriamų reaktorių svarbiausias bendras bruožas yra slystantis kuras žemyn bei kuro srauto skerspjūvio susiaurinimas po pirolizės zonos. Būtina, kad visame susiaurintame skerspjūvyje paduodamas oras išvystytų aukštą tolygią temperatūrą ir didžioji dalis medienos anglies likučio, kaip kietos fazės anglis, būtų suskaidyta iki CO dujų. Reaktoriuje yra esminė aukštos temperatūros kuro oksidacijos zona – 1 100–1 200 °C temperatūra. Kitas labai svarbus šios zonos vaidmuo kaitinant pirolizuotus pačius sunkiausias angliavandenilius – dervas suskaidyti juos į elementaresnius junginius. Apatinė reaktoriaus zona užpildyta pelenais ir anglies likučiu. Čia vyksta svarbus redukcijos reiškinys – iš įvairių junginių dėl aktyvios anglies gebėjimo oksiduotis į CO ir O. Katalizės deguonis yra paimamas skaidyti generuotų dujų dervas.

Degimo procesų laboratorija turi šių naujų dujifikavimo technologijų kūrimo galimybių patirtį:

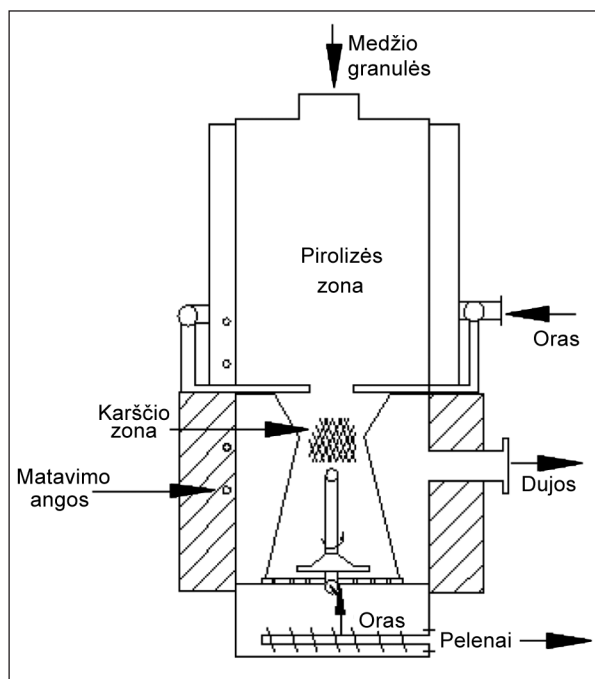
1. Reaktoriuje pirolizuoti angliavandenilius, gauti aukštos kokybės ir iki 6 MJ/nm³ turinčias generatorines dujas, o anglies likutį iš reaktoriaus pašalinti ir panaudoti kitų technologijų grandyse. Taip buvo pagamintas bandomasis įrenginys sudėvėtoms padangoms deginti (UAB „Naujas Kalcitas“; Ventoje prie kalkių išdeginimo krosnies).

2. Dujifikuoti atliekų medieną iki visiško dujifikavimo, laiku išsprendžiant kietųjų anglies dalelių harmoningą (nepatraukiamai dirbant reaktoriui) dujifikavimą.

Šiame straipsnyje pagrindinis dėmesys skirtas anglies likučio dujinimui. Duomenys buvo analizuojami cheminės termokinetikos metodu. Nustatyta, kaip greitai oksiduojasi anglis (esant įvairiai temperatūrai) ir kokį anglies kiekį galima suskaidyti į CO per laiko vienetą.

METODIKA

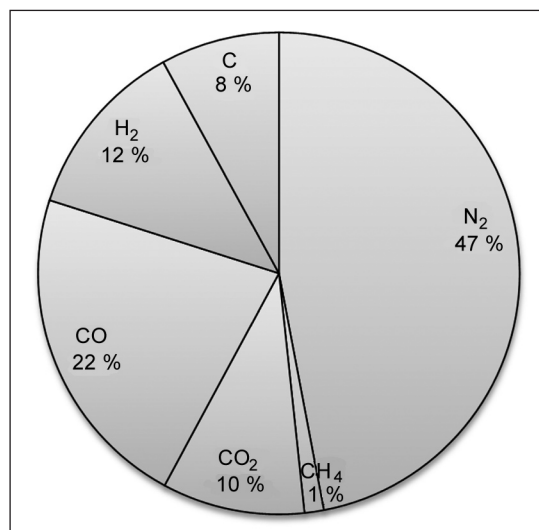
1 pav. pateikta reaktoriaus schema, kuriuo siekiama viršutinėje dalyje pirolizuoti medžio granules į lakiuosius angliavandenilius, kai iš karščio zonos su 1 200 °C šiluma pasiekia pirolizės zoną, ir esant 700–850 °C temperatūrai skaido kurą. Po šio pirolizinio skaidymo lieka anglis, ją intensyviai apipučiant oru gaunama šiluma ir CO dujos. Žemiau karščio zonos nubyra pelenai ir anglies likutis. Per šį pelenų ir anglies sluoksnį yra organizuotai prapučiamos viršuje sugeneruotos dujos, kurių stambiosios dervų molekulės



1 pav. Dujifikavimo reaktoriaus schema

(pvz., naftalenai ir kt.) susiskaido į lengvesnes molekules. Čia anglis redukcijos būdu perima deguonį ir padidina CO kiekį. Apibendrintai apie dujifikacijos reaktoriaus kūrimą galima pasakyti tokią taisyklę: degimo procesas organizuojamas taip, kad karštis būtų sukuriamas deginant tik anglį su teikiamu oru, o viduje reaktoriaus reikalinga šiluma turi būti atiduota į reikiamas erdves laidumu, spinduliavimu ar konvekcija iš šios karščio zonos. Toks reaktorius bus pats ekonomiškiausias.

Pirmiausia buvo atlikti tyrimai nustatant, kiek mūsų reaktorius pagamina dujų esant 850 °C temperatūrai siauresniame skerspjūvyje (2 pav.), išskirti visi medienos pirolizės angliavandeniliai ir pateiktas balansas, nustatytas ang-



2 pav. Pirolizės produktai medžio granuliuose dujifikacijos reaktoriuje

1 lentelė. Medienos granuliu pirolizės dujų sudėtis (pagal [3])

	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	O ₂
Komponentų pasiskirstymas %	58,8	11,69	10	11,5	0,35	0,15

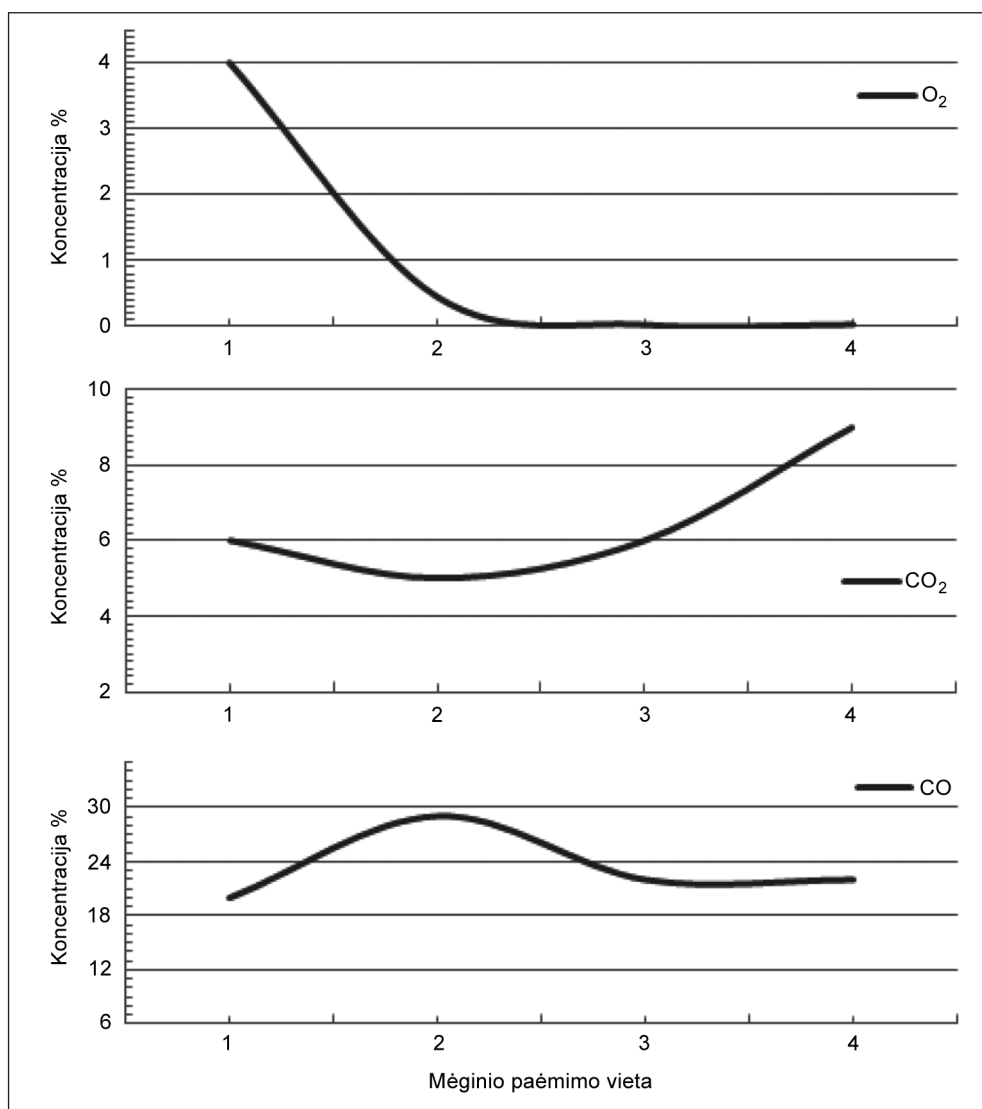
2 lentelė. Pirolizės produktai uždarame inde (pagal [4])

	Dervos	C	CO ₂	CO	H ₂ O	CH ₄
Komponentų pasiskirstymas %	33	32	8	5	16	6

lies dalelių likutis. Mūsų matavimų rezultatai pateikiami 2 pav., o kad galėtume palyginti, 1, 2 lentelėse pateikiame kitų autorių duomenis.

M. Schneider disertacijoje [4] yra keletas naujų eksperimentinių duomenų apie dujųfikacijos eigą reaktoriuje. Iš jo darbo bendrosios apžvalgos 2 lentelėje pateikiama pirolizės būdu generuojamų dujų sudėtis, kai mediena kaitinama uždarame inde siekiant akcentuoti, koks susidaro didelis dervų kiekis.

Karščiausioje reaktoriaus zonoje (pažymėta 1 pav.) vyksta degimas, oksiduojantis lakiuosius angliavandenilius, o svarbiausia – iš medienos susidariusią anglį. Čia galima stebėti, kaip sunaudojamas paduoto oro deguonis ir šioje zonoje temperatūra lokaliai pakyla per 1200 °C. Tokioje temperatūroje didėja CO generuojanti anglies oksidacija, procesai vyksta pagal (1) ir (2) lygtis. 3 pav. iš [4] darbo pateikti eksperimentiniai duomenys akivaizdžiai parodo šios evoliucijos raidą. Abscisės ašyje atidėti 4 taškai,



3 pav. Dujinių komponentų kitimas nuo karščiausios zonos 1 iki reaktoriaus dugno taško 4 (pagal matavimus darbe [4])

atstumu proporcingi nuo karščiausios zonos iki reaktoriaus dugno, kur paimamos sugeneruotos dujos. Ordinatėje pažymima sugeneruotų dujų dalis procentais. Rezultatai labai akivaizdūs, pirmiausia reaguoja deguonis, išauga CO₂ kiekis, bet šis junginys dėl Boudouard reakcijos su-reaguoja gamindamas generatorinėms dujoms svarbų CO komponentą.

Anglies dalelių oksidacija yra labai sudėtingas procesas, jos porėtos, trimatės, turi labai didelį paviršių. Jau esant anglies temperatūrai per 500 °C didžioji paviršiaus dalis yra padengta CO oksidu. Kylant temperatūrai deguonis dalį CO oksiduoja iki CO₂. Esant dar aukštesnei temperatūrai dujos atsiskiria nuo paviršiaus ir susidaro anglies paviršiaus reakcijoms aktyvios zonos. Pagal suprastintą modelį vyksta reakcijoje ši tarpinė kaita, kai akcentuojama pagal anksčiau pasiūlytus modelius [5].



čia C_{fas} – aktyvios paviršiaus zonos anglis, C(o) – prie paviršiaus esantis CO junginys.

Literatūros apžvalga apie anglies dalelių aktyvumą pateikia optimaliai praktikai tinkančią išvadą:

- kai aplinka yra palyginti žemesnės 850–900 °C temperatūros, aplink dalelę esantys reagentai O, CO₂, H₂O sugeba prasiskverbti į porėtos dalelės vidinius kanalus, ir reakcijos įvyksta pagal cheminės kinetikos taisykles;

- kai aplinka yra karšta dėl spinduliavimo, aplink dalelę susidaro vykstančių reakcijų gaubtai, turintys specialiųjų

medžiagų (pvz., O ir CO), tuomet reakcijų procesai įgauna kitus, difuzijai būdingus dėsningumus. Vadinasi, reagentų (pvz., O, CO₂) koncentracija prie kietosios anglies dalelės turi būti įvertinama papildoma funkcija.

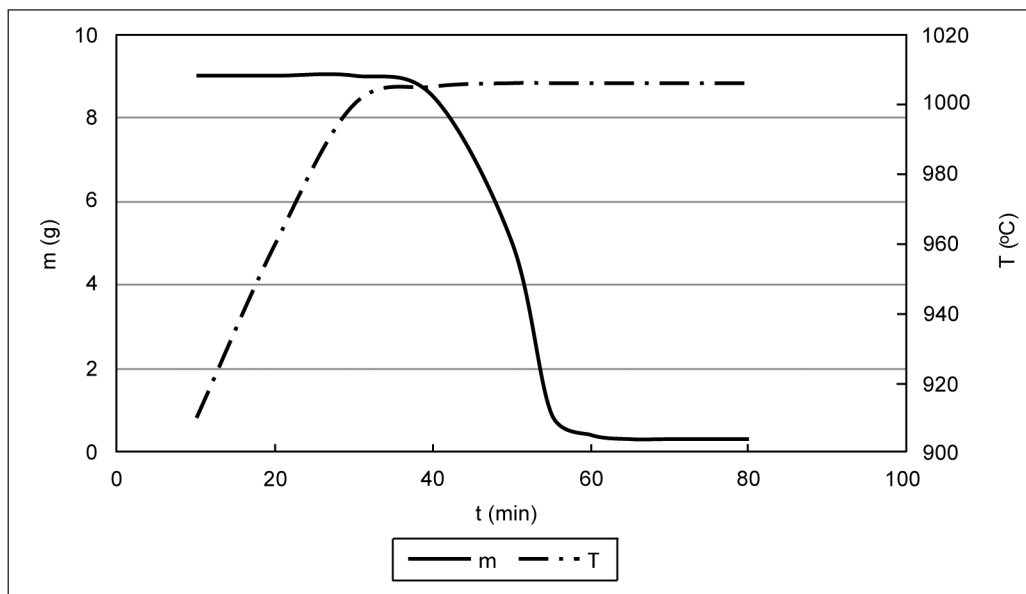
Ekspirimentai su termogravimetru

Detaliau panagrinėkime kietųjų anglies dalelių dujofikaciją tyrimų laboratorijoje su termogravimetru „TG STA 449 F3“ (firma „Netzch Instruments“). Juo matuojama ir užrašoma kaitinamos medžiagos masės priklausomybė nuo temperatūros ar laiko kitimo esant tam tikram temperatūros lauko režimui specifinėje dujų aplinkoje [6].

Ekspirimentų metu į TG krosnyje esantį tigliuką buvo dedama skirtingų frakcijų pirolizės anglis (apytiksliai apie 11 mg). Palaipsniui keliama temperatūra 10 °C/min. iki 1 000, 1 100 °C. Prieš tai anglis kruopščiai išsijojama naudojant sijojimo sietus ir paimama 0,2–0,3 mm anglies frakcija. Prieš kiekvieną bandymą termogravimetre yra taruojama bazinė kreivė, kad bandymo metu būtų pašalinami pašaliniai veiksniai. Anglis buvo dedama į tigliuką, kurio skersmuo 60 mm, o dangtelis su 0,5 mm skylute. Temperatūros kėlimo greitis visuose eksperimentuose buvo pastovus – 10 °C/min. Pakėlus krosnelėje temperatūrą iki reakcijai vykdyti reikalingos temperatūros, pvz., 1 000 °C, greita buvusio N₂ srauto pradedamas tiekti CO₂. Pirmojoje eksperimentų serijoje pagrindinis buvo CO₂ srautas – 60 ml/min., o N₂ = 20 ml/min.

4 pav. iliustruoja anglies masės kitimą bėgant laikui, kai keliama temperatūra iki 1 000 °C. Šis paveikslas pateikiamas kaip pavyzdys. 3 ir 4 lentelėse pateikiami dviejų eksperimentų rezultatai – lyginami kitimo parametrai.

Kaip matome (4 lentelė), anglis galutinai dujofikuojama per 12 min., kai CO₂ ir N₂ dujų srautai atitinkamai 60



4 pav. Anglies dujofikavimas palaikant 1 000 °C temperatūrą ir tiekiant CO₂ dujų srautą, lygų 60 ml/min., o azoto 20 ml/min.

3 lentelė. Medienos anglies masės ir laiko kitimas esant 1 000 °C temperatūrai

Medienos anglis	Taškai		
	1	2	3
m (g)	0,00987	0,00499	0,000343
t (s)	0	1428	2808
m (g)	0,00892	0,00539	0,00046
t (s)	0	762	1920

4 lentelė. Medienos anglies masės ir laiko kitimas esant 1 100 °C temperatūrai

Medienos anglis	Taškai		
	1	2	3
m (g)	0,00916	0,00476	0,00016
t (s)	0	480	1080
m (g)	0,00983	0,00519	0,00023
t (s)	0	378	720

ir 20 ml/min. Šie rezultatai sutampa su [7] darbo tyrimų duomenimis, tai patvirtina mūsų metodikos patikimumą.

Kitame etape buvo sumažintas CO₂ dujų srautas, o N₂ dujų – padidintas, t. y. atitinkamai 16 ml/min. ir 64 ml/min. Gauta, kad esant 1 100 °C temperatūrai anglis sudega per 3 min. Iš bandymo rezultatų matome, jog palaipsniui didinant N₂ dujų srautą atitinkamai ilgėja ir laikas, per kurį sudega anglis.

Toliau TG tyrimų analizė buvo vykdoma pagal cheminių reakcijų termokinetiką. Iš pradžių įvertinamas reakcijos laipsnis, po to surandamas reakcijos greičio koeficiento kitimas, priklausantis nuo temperatūros pagal Arenijaus formulę. Įvertinami reakcijų greičio pakitimai (priklausomi nuo temperatūros). Kaip žinoma, pakitus temperatūrai 100 °C, reakcijos greitis (mūsų tyrime) gali pasikeisti net 5–10 kartų.

Anglies dujofikavimas TG aparatūra šių eksperimentų sąlygomis duoda patikimus rezultatus, o jiems apibendrinti praktiniam naudojimui buvo reakcijos greitis, įvertintas įdėtų dalelių paviršiumi (priimant rutuliukų formą ir žinant anglies tankį). Tuomet reakcijos greitis išreiškiamas universalioji forma – g/m²s. Anglies dujofikavimas yra heterogeninė reakcija ir ji vyksta kaip paviršiaus reakcija, vykdoma pertekliniame CO₂ sraute ir N₂ dujomis padidintos koncentracijos sraute. Abiejų atvejų gauti rezultatai buvo apibendrinti, panaudojus papildomą sandaugos narį su reaguojančių dujų parcialinių slėgių santykiu $P_{CO_2}/(P_{CO_2} + P_{N_2})$.

Eksperimentinis anglies sumažėjimas kinta gana tiesiškai (4 pav.), todėl galime teigti, kad nagrinėjama reakcija anglies išdegimo atžvilgiu yra nulinio laipsnio. Toks pat kreivių charakteris gautas ir kitais matavimais. Reakcijos greičio konstanta nustatyta iš tiesės polinkio tangento kampo.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A; \quad (8)$$

čia k_A yra reakcijos greičio konstanta; t – laikas; C_A – reagento kiekis. Gauname kreivių šeimą, kuri priklauso nuo temperatūros ir yra skirtingo polinkio.

Ryšį tarp reakcijos greičio konstantos ir temperatūros nusako Arenijaus lygtis:

$$k_A = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}; \quad (9)$$

čia k_A – reakcijos greičio konstanta; A – priešeksponentinis faktorius; E_a – aktyvacijos energija; R – idealiųjų dujų konstanta; T – absoliutinė temperatūra. Pritaikius šią lygtį eksperimentiniams taškams nustatytos visos pastoviosios. Galutinė reakcijos greičio formulė nustatyta įvertinant CO₂ ir N₂ parcialinių slėgių įtaką (kPa).

$$k = \left(A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \right) \cdot \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2} + P_{N_2}} \right)^{0,6}, \quad (\text{g/m}^2 \text{ s}); \quad (10)$$

čia: $A = 48 \text{ g/m}^2 \text{ s}$; $E = 187 \text{ kJ/mol}$; $R = 8,314 \text{ kJ/mol}$; P_{CO_2} , P_{N_2} – parcialinis slėgis, kPa.

IŠVADOS

Lietuvoje tikslinga plačiau panaudoti atsinaujinančio kuro vietinius resursus, nes yra daug žaliavos, pakanka žemos kvalifikacijos darbininkų, skatinamas gamtos taršos mažinimas. Tyrimais įsitikinome, kad galima sukurti ne tik šildymo katilus miestams, bet ir technologijas, kai iš atliekų medienos tonos, turinčios apie 14 tūkst.MJ, pusę šio kuro energijos galima generuoti į dujas ir dar ketvirtadalį naudingai sunaudoti gaminant elektrą.

1. Pagal „Eureka“ skatinamąją programą 200 kW medžio granuliu dujofikavimo įrenginyje atlikti eksperimentai – pagamintos generatorinės dujos pirolizės būdu ir pasiekta reikiama temperatūra sudeginant 0,25 žaliavos. Iš medienos lakiųjų angliavandenilių yra gaunamos dujos, kurių kaloringumas 5,5 MJ/nm³.

2. Anglies likučio visiška dujofikacija reikalauja ilgesnio reakcijų laiko ir aukštos temperatūros. Termogravimetru buvo išmatuota Boudouard reakcija ir gauta, kad 1373 K CO₂ aplinkoje anglis dujofikuoja į CO per 12 min. Esant mažesniai CO₂ 30 %, N₂ – 70 % kiekiui dujų mišinyje, reakcijos laikas pailgėja iki 32 min. Medžio granuliu anglies reakcijos išmatuotos ir aprašytos Arenijaus dėsnio formule (7).

3. Dujofikavimo reaktorius yra energijos transformacijos įrenginys su nepilno degimo proceso funkcija, kur cheminiai procesai pasireiškia daugiašakėmis grandininėmis reakcijomis. Šiame darbe pagrindinis dėmesys skirtas cheminių reakcijų kinetikai, kad sukurtume reaktorių kūrimo principų metodus ir išsiaiškintume, kiek reakcijos produktų susiformuoja ir kiek anglies sureaguoja į CO per tam tikrą laiką.

PADEKA

Tyrimas atliktas iš dalies finansuojant pagal projekto „Eureka“ VP1-3.1-ŠMM-06-V-003 programą.

Žymėjimai

TG – termogravimetras;
 CO₂ – anglies dioksido dujos;
 N₂ – azoto dujos;
 CO – anglies monoksidas.

Gauta 2012 11 21
 Priimta 2012 12 20

Literatūra

1. Muhammad F. I., Muhammad R. U., Kusahabe K. Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review. *Energy*. 2011. Vol. 36. P. 12–40.
2. Umamoto S. et al. Modeling of coal char gasification in coexistence of CO₂ and H₂O considering sharing of active sites. *Fuel*. 2011, in press.
3. Šulc J., Štojdl J., Richter M., Popelka J., Svoboda K., Smetana J., Vacek J., Skoblja S., Buryan P. Biomass waste gasification – Can be the two stage process suitable for tar reduction and power generation? *Waste Management*. 2012. Vol. 32. P. 692–700.
4. Schneider M. Experimentelle und mathematische Modellierung der Festbettvergasung am Beispiel der Gleichstromvergasung von Holzhackschnitzeln. Dresden, 2002.
5. Svoboda K., Hartman M., Cermak J. Combustion Mechanisms – Solid Phase. In: *Pollutants from Combustion*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. P. 35–50.
6. Šiaučiūnas R., Baltakys K., Baltušnikas A. *Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė*. Kaunas: Vitae Litera, 2007. 246 p.
7. Sun Zhi-qiang et al. CO₂ and H₂O gasification kinetics of a coal char in the presence of methane. *Energy & Fuels*. 2008. Vol. 22. P. 2160–2165.

Virginija Gurskienė, Anupras Šlančiauskas

ACCELERATION OF GASIFICATION OF RESIDUAL WOOD CHAR BY ENHANCING CO₂ GAS GENERATION

Summary

Gas generation from waste wood, using its partial combustion in a reactor, is a simple technology and a valuable tool for the business. High content of volatile species and oxygen in the feedstock produce high quality gas already at 750 °C, however, at the final stages of burnout, the char residue slows down the process. In this work, the best configuration of the temperature field in the range of 1 100–1 200 °C for the maximum CO production was found experimentally. Using the thermokinetic analysis of reactions, the amount of reaction products per unit time is predicted. The Arrhenius constants are determined for favorable reaction progress in ambient various mixed gases. It has been demonstrated that it is reasonable to enhance the initial gas combustion to CO₂.

Key words: gasification, biofuel, CO composing

Виргиния Гурскене, Анупрас Шланчяускас

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ГАЗИФИКАЦИИ ОСТАТКА ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ ПРИ ПОМОЩИ УВЕЛИЧЕНИЯ CO₂ ФРАКЦИИ

Резюме

Газификация древесины при частичном ее сжигании в реакторе является простой технологией. Большое количество летучих углеводородных веществ и кислорода в топливе при 750 °C выделяют качественный газ, но в конечной стадии выгорания остаток угля замедляет процесс. В работе экспериментально найдены наилучшие условия для максимальной газа генерации при 1 200 °C температуре оксидации остатка угля. Термогравиметрические измерения газификации угля при помощи CO₂ позволяет обобщить время по производству газового продукта в зависимости от температуры и парциального давления первичных газов.

Ключевые слова: газификация, биотопливо, образование CO₂