



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

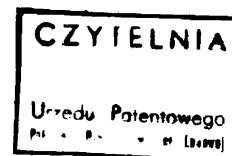
Int. Cl.³ C10B 53/02

Zgłoszono: 25.03.78 (P. 205620)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 19.11.79

Opis patentowy opublikowano: 28.06.1985



Twórcy wynalazku: Zdzisław Oruba, Henryk Osiński, Tadeusz Chwalba,
Adam Jung, Stanisław Girek

Uprawniony z patentu: Katowickie Przedsiębiorstwo
Przemysłu Drzewnego w Katowicach;
Zakład Suchej Destylacji Drewna w Zawierciu,
Zawiercie (Polska)

Sposób spalania bezpłomieniowego parogazów

Wynalazek dotyczy spalania bezpłomieniowego parogazów otrzymywanych z kilku urządzeń w procesie pirolizy drewna lub innych materiałów celulozowych na katalizatorze szamotowym, zabudowanym w komorze spalania kotła.

Znane były np. z opisów patentowych 64 787 i 65 613 próby bezpośredniego spalania parogazów powstających w procesie pirolizy drewna. Efektywność tych zamierzeń okazała się problematyczna. Liczne badania procesowe oraz doświadczenia przemysłowe wykazują egzotermiczność procesu pirolizy powyżej temperatury 553 K. Ta bardzo ważna własność procesu okazała się przeszkodą w uzyskiwaniu efektywnych wyników w spalaniu parogazów bezpośrednio w palenisku retorty, w której następuje odgazowanie. Nadmiar ciepła sumarycznego z reakcji egzotermicznych zachodzących w retorcie oraz ciepła wydzielanego w palenisku ze spalania niezupełnego części kondensującej parogazów ujemnie wpływa na żywotność urządzeń w okresie eksploatacji.

Powyżej temperatury 573 K występuje zestalenie paku w przewodach gazowych. W ten sposób zamknięty zostaje dopływ parogazów do paleniska, a szkodliwe gazy z konieczności wpuszczane są do atmosfery lub mogą być kondensowane na agresywne ścieki. Do negatywnych stron tak prowadzonego termicznego rozkładu drewna należy zaliczyć: niezupełne spalanie w strumieniu spalin innego nośnika energii, szczególnie par kwasów organicznych, szybką korozję żar- i kwasoodpornych urządzeń, zanieczyszczenie naturalnego środowiska, nieustalony proces spalania bezpośredniego par i brak stateczności płomienia, konieczność stosowania innego nośnika energii, pogarszanie się warunków pracy.

Próby spalania bezpośredniego parogazów wydzielanych w procesie pirolizy drewna, w retortach o pracy ciągłej lub okresowej, wykonywanych w eksperymentach światowych nie dały w pełni zadowalających wyników.

Próby utylizacji parogazów w otwartym płomieniu wykazują niestabilność spalania.

Stwierdzono, że można wykorzystać energię cieplną zawartą w gazowych częściach lotnych mimo ich różnorodnego składu, różnych wartości entalpii fizycznej i energii wewnętrznej poszczególnych składników oraz złożonej kinetyki wydzielania w procesie pirolizy.

Drewno jako materiał aktywny pod wpływem strumienia ciepła i bez dostępu tlenu ulega destrukcji termicznej. W pierwszej fazie procesu strumień ciepła wnika do materiału aktywnego na zasadzie czystego przewodnictwa. W tej części procesu po osiągnięciu temperatury 393 K występuje ubytek masy substratu i powstają parogazy opuszczające konwekcyjnie materiał aktywny zaraz po ich wytworzeniu. Część ta stanowiąca 10 do 15% długości cyklu procesu charakteryzuje się wydzielaniem pary wodnej, którą bez przeszkód można wypuszczać do atmosfery, lub po skropleniu do ścieków (pH 5 do 7).

W miarę upływu czasu strefa pirolizy przesuwa się w materiale aktywnym zgodnie z kierunkiem wnikania ciepła. Gęstość materiału aktywnego maleje, zwiększa się ilość wydzielanych parogazów o różnym składzie. Dalszy postęp pirolizy jest hamowany przez warstwę węgla drzewnego o małym współczynniku przewodnictwa ciepła.

Wyrównanie temperatury w czasie (stan ustalony) w materiale aktywnym powyżej 723 K kończy proces odgazowania i szybkość reakcji destrukcji dąży do zera.

Cały cykl odgazowania pirolizy charakteryzuje się dwiema fazami reakcji:

pierwszą — do punktu równowagi termodynamicznej, w którym entalpie właściwe produktu stałego i gazowego są sobie równe (temperatura około 553 K) powstają reakcje pierwotne typu równoległego. W tej części procesu wydzielają się wielocząsteczkowe parogazy złożone przeważnie z pary wodnej, par alkoholu metylowego, acetonu, kwasu octowego i smół drzewnych, w których głównymi związkami są: fenole, krezole, gwajakol, pirokatechina, piragallol i ich pochodne. Łącznie gazowa część kondensująca zawiera około trzysta znanych związków organicznych. Ta część parogazów łatwo zmienia stan skupienia przy nieznacznym zmniejszeniu entalpii fizycznej.

drugą — w temperaturze powyżej punktu równowagi termodynamicznej, zachodzą w retorcie reakcje wtórne wskutek termicznego rozkładu parogazów przy zetknięciu z gorącymi ścianami retorty i rozgrzanym półkoksem. Powstają jednocząsteczkowe gazy jak: tlenek i dwutlenek węgla, metanu oraz wodór. Ilość tych gazów jest zwykle ograniczona przez zawartość tlenu w substracie, warunki graniczne i szybkość ogrzewania. Ta część procesu aż do ustalenia temperatury jest egzotermiczna, wartość opałowa parogazów w stanie roboczym zmienia się od 8 MJ/kg w punkcie równowagi termodynamicznej do 13 MJ/kg w końcowej części cyklu dla drewna w stanie powietrznie suchym i w miarę wzrostu wilgoci początkowej obniża się, a przy wilgotności 40% gaz jest niepalny w całym obszarze kinetycznym.

Zagadnienie spalania gazowych części lotnych wytwarzanych w całym cyklu pirolizy materiału aktywnego sprowadza się więc do wytwarzania produktu pożądanego, jakim jest węgiel drzewny, poprawy bilansu energetycznego procesu pirolizy i osiągnięcia dobrych wyników w pracy urządzeń bez zanieczyszczania atmosfery.

Wymagania tak postawionego problemu spełnia rozwiązanie według wynalazku.

Sposób spalania bezpłomieniowego gazowych części lotnych według wynalazku polega na tym, że na ogrzany do temperatury co najmniej 873 K katalizatorze szamotowym stanowiącym wymurówkę komory spalania kotła rozkłada parogazy termicznie na lekkie węglowodory i spala bezpłomieniowo w sposób ciągły w temperaturze 1300–1623 K.

Istotą spalania bezpłomieniowego ciężkich węglowodorów o licznych połączeniach grup wodorotlenowych, jakimi są parogazy, jest wytworzenie korzystnych warunków do ich termicznego rozkładu bez konieczności zużywania innych nośników energii.

Temperatury mieszaniny tlenowo-parogazowej stosowane przy próbach spalania parogazów są znacznie niższe od temperatur rozkładu ciężkich węglowodorów, stąd spalanie tego typu posiada charakter niepełnego ze znanymi skutkami ubocznymi.

Proces spalania bezpłomieniowego parogazów według wynalazku realizuje się w komorze spalania kotła wyłożonej wymurówką szamotową o działaniu katalitycznym. Zwiększenie szybkości rozkładu termicznego parogazów na lekkie węglowodory uzyskuje się przez dobór katalizatora o właściwym składzie, dużej wytrzymałości cieplnej i porowatości otwartej, przy jednoczesnym spełnieniu granicznych warunków rozkładu termicznego.

Przy stosowaniu wynalazku należy w tym sposobie parogazy z wstępnego okresu ogrzewania w temperaturach 373 K do 440 K odprowadzić do atmosfery lub przez schłodzenie do ścieków. Gorące parogazy wytwarzane powyżej 440 K z kilku retort o pracy okresowej lub jednej retorty o

pracy ciągłej wprowadza się przewodami gazowymi do wspólnego kolektora połączonego — z palnikami gazowymi zainstalowanymi w komorze spalania kotła.

Każda z retort przed kolektorem posiada podwójne zamknięcia wodne, jedno na czas pracy urządzenia, drugie służące do odłączenia urządzenia w czasie za i rozładunku retorty.

W retortach o pracy ciągłej korzystniej jest stosować jedno zamknięcie.

W komorze paleniskowej kotła umieszcza się dwa palniki. Palnik gazowy główny w osi symetrii komory z samoregulacją nadmiaru powietrza, służący do mieszania tlenu z parogazami połączonymi z kolektorem i palnik rozruchowy na paliwa płynne lub gazowe o znanej konstrukcji umieszczony w taki sposób, że osie strumieni obu palników przecinają się w połowie długości komory spalania.

Dobór palników, prędkości przepływów parogazów w przewodach, kolektorze i palniku oraz parametrów kotła uzależnia się od wielkości strugi gazowych części lotnych, które wylicza się z bilansu masy i ciepła dla całego układu.

Przejście ze stanu nieustalonego w stan ustalony, w transporcie gorących gazów na drodze od retorty do palnika otrzymuje się przez wprowadzenie do kolektora strugi parogazów z retort o przesuniętych w czasie cyklach oraz przez odpowiednią izolację instalacji. Dwie trzecie ilości parogazów doprowadzonych do palnika winno pochodzić z okresu powyżej punktu równowagi termodynamicznej produktów pirolizy w temperaturze około 593 K.

W części paleniskowej kotła stosuje się wymurówkę szamotową całej objętości komory spalania z prostopadle umieszczonymi ścianami ażurowymi o działaniu katalitycznym. Dwie ściany katalizatora są umieszczone prostopadle do osi strumienia parogazów w odległości takiej od wylotu parogazów z dufuzora palnika, aby zapewnić nagrzanie strumienia mieszaniny palnej do dolnego warunku granicznego rozkładu termicznego parogazów.

Otwory w ścianach są wielkości połowy długości prostki zwykłej przesunięte w ścinanach względem siebie. Drugą ścianę za pierwszą umieszcza się w odległości szerokości prostki zwykłej, szczelność spoin wymurówki jak dla pieców przemysłowych.

W sposobie według wynalazku jako dolną granicę rozkładu termicznego parogazów ustala się w 873 K i górną w 1300 K.

Dobre wyniki katalityczne daje wymurówka szamotowa, a szczególnie w równych ilościach tlenku glinu i tlenku krzemu z domieszkami 10% węgla krzemu lub węgla boru i porowatości otwartej do 30% i średniej ogniotrwałości zwykłej około 167 sP.

Stosowanie domieszek tlenu miedzi przesuwą granicę rozkładu termicznego poniżej 873 K, jednak trzykrotnie skraca okres eksploatacji komory w stosunku do katalizatora z domieszkami węglowymi.

Ogrzewanie wstępne katalizatora realizuje się palnikiem rozruchowym w płomień, którego można wprowadzić strumień tlenowo-parogazowy do czasu osiągnięcia na katalizatorze temperatury 873 K, po czym wyłącza się palnik rozruchowy. Początkowo powstaje stożek płomienia o wysokości połowy długości komory spalania i w miarę wzrostu temperatury pierwszej ściany katalizatora zmniejsza się, aż przy temperaturze 1300 K prawie zanika, a spalanie rozłożonych parogazów ogrzanego katalizatora nie wymaga konieczności stosowania dopływu do palnika mieszaniny palnej poniżej dolnej granicy temperatury rozkładu parogazów.

W korzystnych warunkach można na katalizatorze uzyskać górną temperaturę spalania 1623 K.

W przypadku obniżenia się porowatości otwartej katalizatora po dłuższym okresie eksploatacji poniżej 20%, stosuje się dodatkowo zwiększenie powierzchni przez umieszczenie stosu tłuczni z tego samego materiału co katalizator, luźno rozłożonego w dolnej części komory spalania.

Spalanie gazowych części lotnych realizowane według wynalazku nie posiada żadnego ujemnego wpływu na sam proces pirolizy drewna, jak również na urządzenia. W spalinach nieobecny jest tlenek węgla, jak również brak śladów par kwasów organicznych, elementy płomienicowe kotła nie wykazują uszkodzeń, które przeważnie występują przy spalaniu par stałych.

Bezpłomieniowy sposób spalania parogazów eliminuje konieczność stosowania urządzeń odpylających na wylocie spalin nie powoduje zanieczyszczeń naturalnego środowiska.

Sposób według wynalazku może być stosowany do retort o pracy okresowej, a wygodniej o pracy ciągłej.

Przykład. Materiałem aktywnym w procesie pirolizy jest drewno bukowe o wilgotności względnej 25%.

Proces pirolizy prowadzi się w trzech retortach okresowych o długości cyklu karbonizacji 24 godziny i szybkości ogrzewania 14,2 K/h. Warunki graniczne temperatur, przy załadunku 383 K i końcowa 723 K. Ilość otrzymanego produktu stałego 7,2 Mg, sumaryczna ilość otrzymanych parogazów 20,2 Mg o wilgotności względnej 24%, w tym masa gazu suchego w temperaturze 440 K 15,4 Mg. Cykle retort są przesunięte w czasie o 1/3 długości. Czas przełączania retort na spalanie po 5 godz. od załadunku, średnia temperatura parogazów w kolektorze 593 K, wartości opałowej w stanie roboczym 10,5 HJ/kg.

Przewód gazowy każdej retorty posiada dwa odprowadzenia i zamknięcie wodne, jedno doprowadzone do chłodnicy skraplającej parę wodną z wstępnego okresu i drugie wprowadzające parogazy do kolektora. Wyjście kolektora zakończone jest dwoma palnikami gazowymi umieszczonymi w komorach spalania kotła.

Katalizator o składzie Al_2O_3 — 45%, SiO_2 — 45% i B_4C — 10% porowatości 30% i wytrzymałości cieplnej 167 sP rozmieszczony jest na obwodzie walcowym płomiennicy od płaszczyzny wlotu parogazów z palnika do pierwszej ściany ażurowej oraz na pierwszej i drugiej ścianie ażurowej, ściana druga — dopalająca umieszczona jest za pierwszą w odległości 123 mm.

Rozruch instalacji spalania prowadzi się przez rozpalenie palnika rozruchowego i po około 5 minutach wprowadza się strumień parogazów w płomień palnika rozruchowego. Czas osiągnięcia temperatury rozkładu parogazów 30 minut. Wyłącza się palnik rozruchowy i ustalenie temperatury spalania bezpłomieniowego osiąga się po około 50 minutach.

Chwilowy zanik dopływu parogazów do komory spalania nie wymaga konieczności używania palników rozruchowych jeżeli temperatura katalizatora na ścianie pierwszej nie obniży się poniżej granicznej wartości 873 K.

Generowana energia cieplna otrzymywana ze spalania bezpłomieniowego parogazów w tym sposobie utrzymuje stałą stabilizację zasilania kotła.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób spalania bezpłomieniowego parogazów otrzymywanych w procesie pirolizy lub innych materiałów celulozowych w kilku retortach o przesuniętym w czasie cyklu pracy po odprowadzeniu pary wodnej z wstępnego okresu ogrzewania uśrednieniu składu i wartości opałowej we wspólnym kolektorze i transporcie do palnika gazowego umieszczonego w kotle, **znamienny tym**, że na ogrzonym do temperatury co najmniej 873 K katalizatorze szamotowym stanowiącym wymurówkę komory spalania kotła rozkłada parogazy termiczne na lekkie węglowodory i spala bezpłomieniowo w sposób ciągły w temperaturach 1300–1620 K.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się wymurówkę szamotową składającą się z równych ilości tlenku glinu i tlenku krzemu z domieszką 10% węgla krzemu lub węgla boru o porowatości otwartej około 30% i ogniotrwałości zwykłej powyżej 167 sP.