ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА, 2020, № 4, с. 44–48

УДК 62-66

ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ТОРРЕФИКАЦИИ БИОМАССЫ

© 2020 г. В. М. Зайченко[1,*], А. Ю. Крылова[1,**], Г. А. Сычев[1,***], А. Л. Шевченко[1,****]

[1] ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), 125412 Москва, Россия

*e-mail: zaitch@oivtran.ru

**e-mail: aykrylova@yandex.ru

***e-mail: george.sytchev@gmail.com

****e-mail: shev@jiht.ru

Поступила в редакцию 29.10.2019 г.
После доработки 20.02.2020 г.
Принята к публикации 30.03.2020 г.

Представлено исследование термических эффектов, наблюдаемых в процессе низкотемпературного пиролиза различных видов пеллетизированной биомассы (подсолнечной лузги, древесины хвойных пород, пометно-подстилочной массы). Показано, что при торрефикации лузги наблюдается наибольший экзотермический эффект и объяснены возможные причины его появления. Проанализировано влияние небольшого содержания кислорода в греющем теплоносителе на экзотермические эффекты при торрефикации биомассы. Высказано предположение, что использование внутренних энергетических ресурсов процесса (бросового тепла выхлопных газов и внутренней энергии, выделяющейся в процессе торрефикации биомассы) существенно повышает энергоэффективность процесса торрефикации и позволяет рассматривать вторичную биомассу в качестве реального конкурента традиционным топливам, как заменитель ископаемого угля.

Ключевые слова: *низкотемпературный пиролиз*, *торрефикация*, *биомасса*, *экзотермическая реакция*, *энергоэффективность*

DOI: 10.31857/S0023117720040088

Утилизация вторичной биомассы (различных отходов растительного и животного происхождения) представляет собой важную и исключительно актуальную научно-техническую задачу, поскольку количество отходов стало возрастать.

Одним из направлений утилизации вторичной биомассы является использование гранулированного (“пеллетизированного”) топлива из биомассы в энергетических целях, как местное сырье для распределенной энергетики. Производство пеллет из различных видов биомассы (древесных и сельскохозяйственных отходов, торфа) освоено во всем мире, в том числе и в России. Пеллеты представляют собой прессованные цилиндры из измельченной биомассы диаметром 5–10 мм и длиной 10–30 мм. Фактически это – твердое топливо узкого гранулометрического состава, что и предопределяет его использование в слоевых топках и топках с кипящим слоем. Основными недостатками пеллет являются их низкая теплотворная способность и гидрофильность. Низкая калорийность этого вида топлива связана с большим содержанием кислорода в биомассе. При длительном хранении пеллеты впитывают влагу и теряют преимущества сортового твердого топлива. Кроме того, наличие в сырой биомассе различных бактерий приводит к необходимости создавать особые условия хранения, препятствующие протеканию процессов гниения и брожения. Большую часть этих проблем можно решить подвергая пеллеты термической обработке.

Торрефикация – это низкотемпературный пиролиз биомассы, протекающий при 230–280°C в бескислородной среде [1–3]. В процессе торрефикации пеллеты приобретают гидрофобные свойства (закрываются поверхностные капилляры), на 20–25% увеличивается их теплота сгорания на единицу массы, на 25–30% повышается удельный вес. Торрефицированные пеллеты, полученные из растительной биомассы, по своим свойствам приближаются к ископаемому углю и при этом являются CO_2-нейтральным топливом. Торрефикация делает экономически оправданным централизованное производство пеллет в больших объемах, облегчает хранение и перевозку пеллет для объектов распределенной энергетики.

Несмотря на достоинства торрефицированного топлива и кажущуюся простоту осуществления процесса, технология торрефикации в промышленных масштабах до настоящего времени не реализована ввиду высоких капитальных затрат и

Таблица 1. Теплотехнические характеристики исходных пеллет

Биомасса	Влажность, %	Состав, мас. % (на сухое вещество)						Теплотворная способность, МДж/кг	
		N	C	H	S	O	*A*	низшая	высшая
Лузга	10	0.1	58.6	4.2	0.8	30.7	5.6	15.4	15.8
Древесина	10	0.09	49.9	6.11	0.02	43.5	0.32	19.8	20.0
ППМ	10	4	43	5	1	32	15	17.5	17.6

низкой энергоэффективности. Затраты энергии на производство торрефицированного продукта не окупаются приобретаемыми положительными свойствами. В ОИВТ РАН разработана технология торрефикации, позволяющая значительно повысить энергоэффективность процесса [4]. Наиболее эффективный способ нагрева гранулированного сырья – пропускание горячего бескислородного теплоносителя сквозь слой обрабатываемого сырья. В качестве такого теплоносителя было предложено использовать отходящие газы после газопоршневого электроагрегата – мини-электростанции (ГПУ) [5]. Применение когенерационной схемы позволяет максимально эффективно проводить торрефикацию: получать электроэнергию, а за счет бросового тепла отходящих газов провести торрефикацию и получить из биомассы квалифицированное энергетическое топливо.

Хорошо известно [6, 7], что при пиролизе древесной биомассы выше 250°C наблюдается экзотермический эффект, обусловленный термическим разложением гемицеллюлозы. Его величина для древесного сырья составляет 500–1000 кДж/кг [8]. При недостаточно эффективном отводе тепла тепловыделение может привести к самопроизвольному неконтролируемому разогреву и возгоранию биомассы в объеме реактора. Теоретически при определенном уровне энергии экзотермической реакции, превышающей величину необходимого тепла, необходимого для нагрева среды до заданной температуры, возможна даже организация процесса торрефикации без подвода внешнего тепла – автотермическая торрефикация [9].

Цель настоящей работы заключается в установлении влияния природы сырья и условий осуществления процесса на тепловой эффект процесса торрефикации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья для проведения торрефикации использовали пеллеты, изготовленные из лузги подсолнечника, древесины хвойных пород и пометно-подстилочной массы (ППМ).

Определение влажности и зольности материала проводили с использованием термоанализатора *SDTQ* 600, позволяющего проводить синхронный термический анализ, который включает термогравиметрический и дифференциальный термогравиметрический анализ, а также дифференциальную сканирующую калориметрию.

Теплотворную способность определяли исходя из элементного анализа, который проводили на элементном анализаторе *Vario MACRO Cube*, предназначенном для одновременного определения элементов C, H, N и S в образцах. Теплотехнические характеристики исходных пеллет приведены в табл. 1.

В результате термической обработки существенно повышается удельная теплота сгорания и полностью уходит влага.

Опыты проводили на экспериментальном стенде, состоящем из газо-поршневой энергоустановки (ГПУ), выхлопные газы которой использовали в качестве бескислородного теплоносителя, газоводяного теплообменника, в котором часть теплоносителя охлаждалась для организации заданного температурного режима, реактора-торрефикации и дожигателя отходящих газов. Реактор торрефикации состоит из пяти секций: секции подготовки теплоносителя, секции загрузки сырья, секции торрефикации, секции охлаждения и секции выгрузки. В секцию подготовки подают отходящие из газопоршневой энергоустановки выхлопные газы – часть непосредственно, а часть после охлаждения в газоводяном теплообменнике, что позволяет обеспечить необходимый температурный режим. В секции загрузки организованы предварительный подогрев и сушка загружаемого гранулированного сырья. По высоте реактора установлены датчики температуры, по показаниям которых осуществляется автоматическое управление заслонками выгрузки готовой продукции в секцию охлаждения и загрузки свежей порции биосырья.

Отходящие из реактора продукты сгорания и образовавшиеся пирогенетические газы поступают в дожигатель (запальный факел). Тепло отходящих из дожигателя газов используется для сушки и подогрева загружаемого в реактор сырья.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проанализировано изменение во времени температуры торрефикации пеллет из биомассы разного вида (лузги подсолнечника, древесины хвойных пород и пометно-подстилочной массы) при повышении температуры теплоносителя (рис. 1). Повышение температуры теплоносителя на входе в реактор с 220 до 300°С привело к повышению температуры среды в реакторе. При этом в случае использования растительной биомассы наблюдали повышение температуры до значений, превышающих температуру теплоносителя. Обычно экзотермический эффект в области температур 200–300°С объясняют термодеструкцией гемицеллюлозы [10]. Однако сравнение кривых *2* и *3*, относящихся к изменению температуры в слое пеллет из подсолнечной шелухи и древесины хвойных пород соответственно, привело к несколько неожиданным выводам: для древесных пеллет эффект наблюдали через 15 мин и он был относительно небольшим, а в случае пеллет из подсолнечной шелухи – эффект был заметен уже через 5 мин и был заметно выше, особенно в первые минуты. Следует отметить, что подсолнечная лузга содержит значительное количество ксилана, при термическом разложении которого образуется фурфурол [11]. Кроме того, лузга содержит значительное количество свободного фурфурола (16–17%) [12], который легко воспламеняется (температура вспышки 61°С [13]) и может выполнять функцию катализатора, вызывающего резкое повышение температуры и саморазогрев слоя биомассы. При этом в объеме биомассы могут возникнуть зоны перегрева, что может привести к подключению целлюлозы к процессу разложения и усилению теплового эффекта. ППМ обладает самой высокой из этой группы биомассы теплоемкостью, что и проявляется слабым ростом температуры.

Кроме того, полученные закономерности можно объяснить с точки зрения удельного потребления энергии на торрефикацию.

Удельное потребление энергии на производство 1 кг торрефицированной биомассы

$$\eta = \frac{G_g \Delta H_g}{G_s}, \qquad (1)$$

где G_g – расход греющего газа, ΔH – разность энтальпий теплоносителя на входе и на выходе из реактора, G_s – производительность реактора по торрефицированной продукции.

Производительность реактора определяется из энергетического баланса для сухой биомассы:

$$G_g \Delta H_g = G_s((1+\chi)C_s \Delta T - q_r), \qquad (2)$$

где χ – убыль массы химическая (термодеструкция) и механическая (унос пыли и мелких частиц); ΔT – необходимый нагрев исходного сырья от начальной температуры до температуры торрефикации, q_r – тепло эндо- и экзотермических реакций.

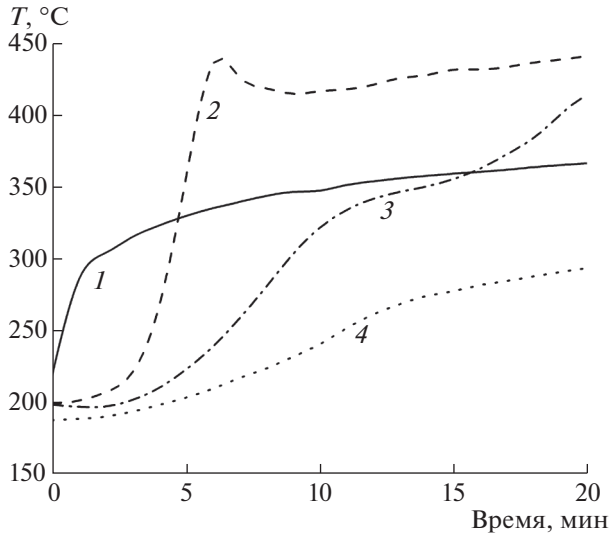

Рис. 1. Изменение во времени температуры теплоносителя на входе (*1*) и реакционной среды внутри реактора при торрефикации различных видов биомассы: *2* – лузга подсолнечника; *3* – древесина хвойных пород; *4* – ППМ.

Подставляя (2) в (1), получаем, что удельное потребление энергии зависит в основном только от теплофизических свойств самой биомассы:

$$\eta = \frac{G_s((1+\chi)C_s \Delta T - q_r)}{G_s} = (1+\chi)C_s \Delta T - q_r. \qquad (3)$$

Характерные значения удельного потребления энергии на торрефикацию различных видов биомассы в реакторе с подвижным слоем представлены в табл. 2 (суммарные потери массы χ = 20%; ΔT = 150°С).

Таким образом, пеллеты из подсолнечной лузги обладают наименьшим удельным потреблением энергии.

Важное условие торрефикации биомассы – это отсутствие кислорода в реакторе. Однако ряд исследований [14, 15] по влиянию концентрации кислорода в реакторе на торрефикацию показали, что его полное отсутствие не является обязательным. Умеренная концентрация кислорода в теплоносителе может даже способствовать процессу торрефикации, так как дополнительный окислительный процесс повышает внутреннюю энергию q_r, выделяющуюся в процессе пиролиза, что в свою очередь повышает энергоэффективность процесса (3).

Была проведена серия экспериментов по изучению влияния содержания кислорода в греющем теплоносителе на процесс торрефикации [16]. За счет изменения обогащения питаю-

Таблица 2. Теплоемкость и удельное потребление энергии при торрефикации различных видов биомассы

Параметр	Пеллеты из ППМ	Пеллеты из древесины хвойных пород	Пеллеты из лузги подсолнечника
Теплоемкость, Дж/(кг К)	4200	2300	1500
Удельное потребление энергии η*, Мдж/кг	0.756	0.414	0.27

* Без учета экзотермического эффекта.

щей смеси газопоршневого двигателя были проведены пуски с содержанием кислорода в отходящих от ГПУ газах 0.8, 1.2 и 2.0%.

На рис. 2 показано изменение температуры обрабатываемых древесных пеллет от времени в переходный период, когда температура греющего газа на входе в реактор была увеличена с 220 до 275°С, при различных концентрациях содержания кислорода – 0.8, 1.2 и 2.0%.

Характерно, что при температуре теплоносителя, равной 220°С, влияние кислорода на процесс незначительно – темп нагрева для всех трех концентраций примерно одинаков. Повышение температуры до 275°С приводит к тому, что в биомассе начинаются интенсивные экзотермические реакции, связанные, в том числе, и с окислением, что приводит к резкому нагреву перерабатываемого сырья. Чем выше концентрация кислорода, тем больше выделяется тепла и тем выше скорость прогрева биомассы. Дополнительное объемное выделение тепловой энергии на каждый процент содержания кислорода в теплоносителе для древесных пеллет составило 144 кВт/м^3.

Согласно [17], энергия экзотермических реакций при пиролизе древесины может превышать 1 МДж/кг, что выше необходимого для нагрева до температуры торрефикации тепла, и означает, что теоретически процесс торрефикации древесины можно проводить в автотермальном режиме, без подвода внешнего тепла.

Проведенные эксперименты по торрефикации древесных пеллет показали, что фактические удельные затраты энергии процесса торрефикации с подавлением экзотермической реакции более чем в 4 раза превысили аналогичные затраты на торрефикацию с управляемой экзотермической реакцией.

Таким образом, представленные исследования позволяют по-новому посмотреть на процесс торрефикации в плане возможности существенного снижения энергопотребления. Хорошо известно, что внедрение технологии торрефакции биомассы во многом сдерживается необходимостью использования значительного количества энергии извне, что отражается на величине капитальных и операционных затрат. Возможность использования внутренних энергетических ресурсов процесса (бросового тепла выхлопных газов и внутренней энергии, выделяющейся в процессе торрефикации биомассы) позволяет рассматривать вторичную биомассу в качестве реального конкурента традиционным топливам, как заменитель ископаемого угля.

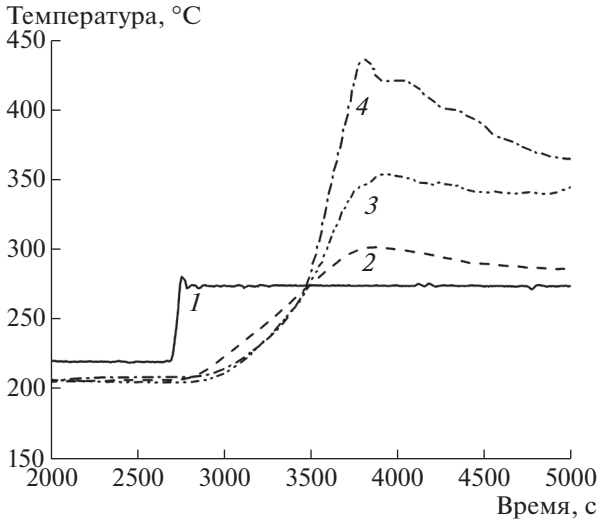

Рис. 2. Изменение температуры биомассы в секции торрефикации при различном содержании кислорода в греющем теплоносителе: *1* – 0.8%, *2* – 1.2%, *3* – 2.0%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00865.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Basu P.* Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction. Practical Design and Theory, 2nd ed. San Diego, CA: Acad. Press, 2013.
2. *Kuzmina J.S., Director L.B., Shevchenko A.L., Zaichenko V.M.* // J. Phys.: Conf. Series, 2016, 774(1),012138 https://doi.org/10.1088/1742-6596/774/1/012138
3. *Nunes L.J.R., Matias J.C.O., Catalão J.P.S.* Torrefaction of biomass for energy applications: from fundamentals to industrial. Acad. Press; 2017. https://doi.org/10.1016/C2015-0-04530-0
4. *Зайченко В.М., Ларина О.М., Марков А.В., Морозов А.В.* Устройство для термической конверсии биомассы. Пат. 175131 // БИ. 2017. № 33. Опубл. 21.11.2017.

5. *Зайченко В.М., Штеренберг В.Я.* // Теплоэнергетика. 2017. № 10. С. 33. https://doi.org/10.1134/S0040363617100113
6. *Faleeva J.M., Sinelshchikov V.A., Sytchev G.A., Zaichenko V.M.* // J. Phys.: Conf. Series 946 (2018) 012033 https://doi.org/10.1088/1742-6596/946/1/012033
7. *Зайченко В.М., Сычев Г.А., Шевченко А.Л.* // Сборник статей по материалам научно-практической конференции с международным участием / Под ред. *Ю.А. Омельчук, Н.В. Ляминой, Г.В. Кучерик*. 2017. С. 494.
8. *Кислицын А.Е.* Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. М.: Лесная промышленность, 1990. 312 с.
9. *Астафьев А.В., Табакаев Р.Б., Мусафиров Д.Е., Заворин А.С., Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Яковлев В.А.* // Химия растительного сырья. 2019. № 2. С. 271.
10. *Чесноков Н.В., Микова Н.М., Наймушина Л.В., Кузнецов Б.Н.* // Химия растительного сырья, 2001. № 4. С. 59.
11. Подсолнечная лузга. Справочник химика 21. https://www.chem21.info/info/132372/
12. *Дудник А.Н., Стрижак П.Е., Соколовская И.С., Трипольский А.И., Калишин Е.Ю., Донец В.В.* // Современная наука. 2011. № 3 (8). С. 75; Характеристика отходов производства масел. https://poznayka.org/s80006t1.html
13. ГОСТ Р 57252-216. Фурфурол технический. Технические условия.
14. *Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G., Morgan T.J.* // Fuel. 2012. V. 94. P. 1.
15. *Wang L., Shahbazi A., Hanna M.A.* // Biomass Bioenergy. 2011. V. 35. P. 171.
16. *Shevchenko A.L., Petrov A.E., Sytchev G.A., Zaichenko V.M.* // J. Phys.: Conf. Series, 2019, 1147(1), 012091. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1147/1/012091
17. *Левин Э.Д.* Теоретические основы производства древесного угля. М.: Лесная промышленность, 1980. 151 с.