

УДК 662.7

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ

© 2020 г. Л. Б. Директор¹, В. А. Синельщиков^{1, *}, Г. А. Сычев¹

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: sinelshchikov@mail.ru

Поступила в редакцию 18.07.2019 г.

После доработки 28.08.2019 г.

Принята к публикации 22.10.2019 г.

Показано, что для описания теплофизических свойств летучих продуктов, выделяющихся при низкотемпературном пиролизе биомассы, в качестве универсального параметра можно использовать величину массовых потерь. Представлены результаты расчета теплоемкости, теплоты сгорания, стехиометрического коэффициента, плотности и адиабатической температуры горения летучих продуктов двух видов древесной биомассы.

DOI: 10.31857/S0040364420010044

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к термохимическим методам переработки возобновляемого углеводородного сырья и, в первую очередь, растительной биомассы связан с возможностью их использования как для получения газообразного топлива (газификация и высокотемпературный пиролиз), так и для улучшения потребительских характеристик твердого топлива из биомассы (низкотемпературный пиролиз или торрефикация) [1]. При торрефикации (нагрев в бескислородной среде до температур, обычно не превышающих 573 К) происходит частичное разложение органических составляющих биомассы (в основном гемицеллюлозы), в результате которого образуются так называемые летучие продукты, состоящие из неконденсирующихся газов (CO , CO_2), а также паров воды и высокомолекулярных органических соединений [2], при нормальных условиях образующих жидкую фракцию. Поскольку летучие продукты торрефикации представляют опасность для окружающей среды, то при разработке технологии торрефикации определенное внимание должно быть уделено вопросам их безопасной утилизации. Естественно, что выбор способа утилизации зависит от технологической схемы, используемой для реализации процесса торрефикации.

Все известные схемы реакторов торрефикации можно разделить на две группы, отличающиеся способом подвода тепла к перерабатываемому сырью: с подводом тепла через стенку реактора (непрямой нагрев) и с прямым нагревом сырья горячими газами, направляемыми непосредственно в реактор. В результате более интенсивного теплообмена энергоэффективность и произ-

водительность реакторов с прямым нагревом выше, а получаемое торрефицированное твердое топливо более однородно по своему составу и характеристикам.

При использовании схем с непрямым нагревом летучие продукты торрефикации могут быть конвертированы в синтез-газ [3] либо подлежат утилизации путем сжигания, а выделяющееся при этом тепло используется для внутренних потребностей технологического процесса [4]. При прямом нагреве в качестве газа-теплоносителя могут быть использованы летучие продукты торрефикации, нагреваемые в специальном теплообменнике [4], или продукты сгорания, в частности отходящие газы газопоршневой энергоустановки [5]. При использовании продуктов сгорания концентрация летучих продуктов в газовой смеси на выходе из реактора относительно невелика и для их сжигания требуется большой расход дополнительного топлива. Уменьшить энергозатраты на дожигание летучих продуктов можно за счет рециркуляции газа-теплоносителя, приводящей к увеличению содержания горючих компонентов в газовой смеси, подлежащей утилизации [6]. В любом случае для разработки и совершенствования технологий торрефикации необходимы данные о теплофизических свойствах летучих продуктов. В [6] приведены результаты расчета теплоемкости (в интервале температур 573–873 К) и теплоты сгорания летучих продуктов, выделяющихся при торрефикации древесины лиственницы.

В настоящей работе представлены результаты расчета теплоемкости C_p (в интервале температур 300–1300 К), низшей теплоты сгорания Q_{vp} , стехиометрического коэффициента St , плотности ρ

и адиабатической температуры горения $T_{ад}$ летучих продуктов, выделяющихся при торрефикации древесины хвойных (лиственница) и лиственных (ива) пород. Все расчеты проведены для летучих продуктов в состоянии идеального газа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ

Массовый выход летучих продуктов и их состав зависят от двух режимных параметров процесса: температуры торрефикации T_t , т.е. максимальной температуры, до которой производится нагрев, и времени выдержки τ при этой температуре. Обычно температура торрефикации не превышает 573 К, а время выдержки составляет не более 60 мин. Ограничение на температуру связано с тем, что с ее ростом увеличиваются массовые потери и тем самым уменьшается выход целевого продукта (величина массовых потерь при торрефикации обычно не превышает 30%). Ограничение на время выдержки связано с существенным замедлением процесса термической деструкции органической составляющей биомассы после достижения температуры торрефикации [3]. Однако построение двухпараметрической зависимости, описывающей теплофизические свойства летучих продуктов, не представляется возможным из-за весьма ограниченного набора имеющихся в литературе экспериментальных данных о составе летучих продуктов, образующихся при различных режимных параметрах процесса торрефикации. В [7] приведена зависимость низшей теплоты сгорания летучих продуктов торрефикации от температуры, рассчитанная на основе данных о составе, взятых из [2]. При этом в [7] не учитыва-

ется, что используемые исходные данные соответствуют различным временам процесса. Поэтому аппроксимация вида $Q_{vp} = Q_{vp}(T_t)$ представляется не совсем корректной.

В настоящей работе для описания теплофизических свойств летучих продуктов также использована однопараметрическая зависимость, а в качестве универсального параметра принята величина относительных массовых потерь δm , рассчитанная для сухого беззольного состояния исходной биомассы, или, что то же самое, относительный массовый выход летучих продуктов. О возможности такого подхода свидетельствуют результаты измерений элементного состава твердого остатка от пиролиза древесины, проведенного на термоанализаторе SDT Q600 в интервале температур $T = 300\text{--}1000$ К (температура нагрева 10 град/мин) при двух значениях времени выдержки: $\tau = 0$ и 60 мин. На рис. 1 представлено изменение элементного состава в зависимости от массовых потерь в виде отношений содержания атомов водорода или кислорода к содержанию атомов углерода. На основе данных о элементном составе по формуле Менделеева [8] рассчитана низшая теплота сгорания твердого остатка от пиролиза Q_s (рис. 2).

Полученные экспериментальные результаты с хорошей точностью описываются полиномом второй степени: средняя ошибка аппроксимации для зависимостей $[H]/[C]$, $[O]/[C]$ (рис. 1) и Q_s (рис. 2) от δm составила 14, 15 и 3% соответственно. Таким образом, величину массовых потерь независимо от того, при каких значениях режимных параметров она получена, можно использовать как универсальный параметр для описания

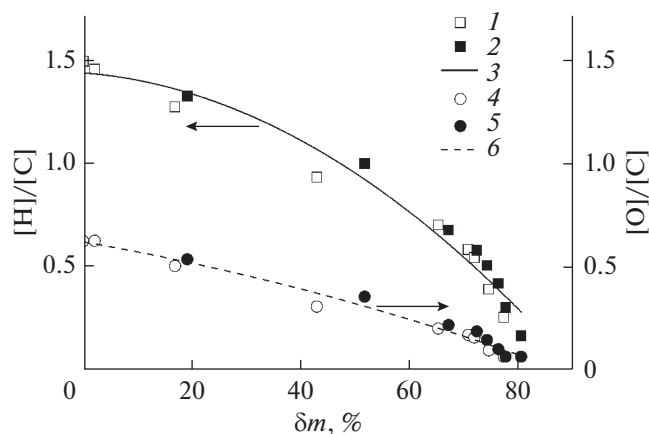


Рис. 1. Зависимость элементного состава твердого остатка, полученного при пиролизе древесины, от величины массовых потерь: 1, 4 – режим без выдержки; 2, 5 – режим с выдержкой 60 мин; 1, 2, 4, 5 – экспериментальные точки; 3, 6 – аппроксимационные кривые.

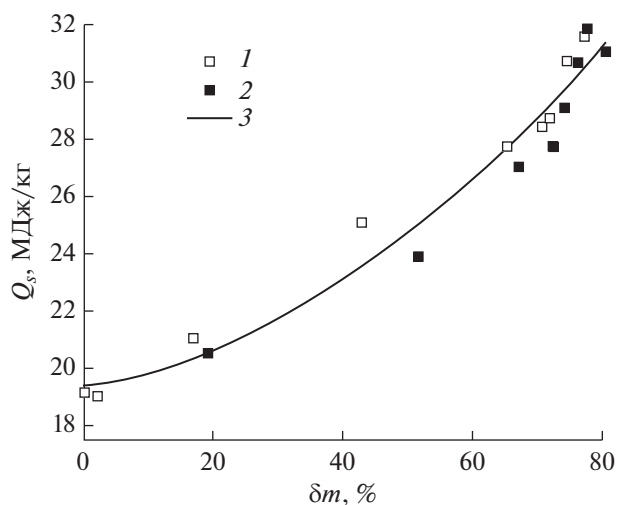


Рис. 2. Зависимость низшей теплоты сгорания твердого остатка, полученного при пиролизе древесины, от массовых потерь: 1 – режим без выдержки; 2 – режим с выдержкой 60 мин; 1, 2 – экспериментальные точки; 3 – аппроксимационная кривая.

Характеристики летучих продуктов торрефикации

Характеристика	Лиственница				Ива				
Массовые потери, %	1.76	3.68	6.54	17	7.53	12.79	17.89	20.9	33.22
ρ^* , кг/м ³	1.02	1.12	1.08	1.25	1.04	1.03	1.14	1.18	1.19
Q_{vp} , МДж/кг	3.41	4.47	4.42	7.97	3.3	3.28	5.1	6.28	7.47
St , массовый	1.0	1.34	1.34	2.50	1.03	1.03	1.60	1.98	2.37
T_{ad} , К	1430	1611	1584	1907	1400	1385	1659	1779	1854

* Значения приведены для газовой фазы при температуре 298 К и давлении 760 мм рт. ст.

свойств твердого остатка, а следовательно, и летучих продуктов пиролиза в диапазоне массовых потерь, существенно превышающих массовые потери при торрефикации.

Расчет характеристик летучих продуктов торрефикации основывался на данных об их составе, приведенных в [2] для древесины лиственницы и ивы при различных температурах и временах выдержки. Величины соответствующих массовых потерь приведены в таблице. Из рис. 3 видно, что основную долю в летучих продуктах составляют конденсирующиеся вещества, и их вклад увеличивается с ужесточением режима торрефикации, т.е. с увеличением массовых потерь. Согласно [2], в состав конденсирующихся летучих продуктов входят уксусная, муравьиная и молочная кислоты, ацетон, метанол, фурфурол и вода.

Теплоемкость C_p и низшая теплота сгорания летучих продуктов торрефикации Q_{vp} вычислялись по аддитивному принципу. Теплота сгорания рассчитывалась на основе стандартной теплоты образования данного соединения и стандартных теплот образования продуктов его сгорания. Данные о теплоемкости и энтальпии образования органических компонентов, входящих в состав летучих продуктов торрефикации, брались из базы данных NIST¹. Поскольку для молочной кислоты в NIST такие данные отсутствуют, для их расчета применялся метод групповых вкладов [9], суть которого состоит в том, что искомая теплофизическая величина вычисляется суммированием вкладов отдельных структурных и атомных групп, образующих рассматриваемое соединение. В исследованном температурном интервале среднее отклонение значений теплоемкости молочной кислоты, рассчитанных по методу групповых вкладов, от аналогичных значений, вычисленных по методу замещения [10], не превышает 6%. Результаты расчета теплоемкости летучих продуктов, выделяющихся при торрефикации двух видов древесины, представлены на рис. 4.

Из сопоставления значений теплоемкости летучих продуктов, соответствующих как различ-

ным видам древесины, так и различным значениям массовых потерь, следует, что при фиксированной температуре максимальное отклонение от

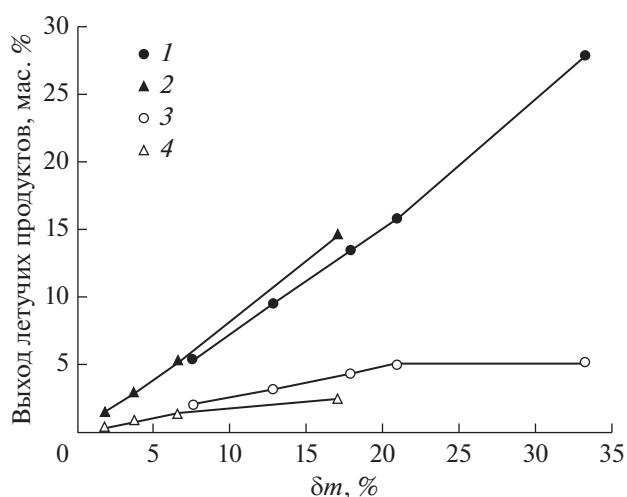


Рис. 3. Выход конденсирующихся (1, 2) и неконденсирующихся (3, 4) летучих продуктов пиролиза при различных величинах массовых потерь для лиственных (1, 3) и хвойных (2, 4) пород древесины [2].

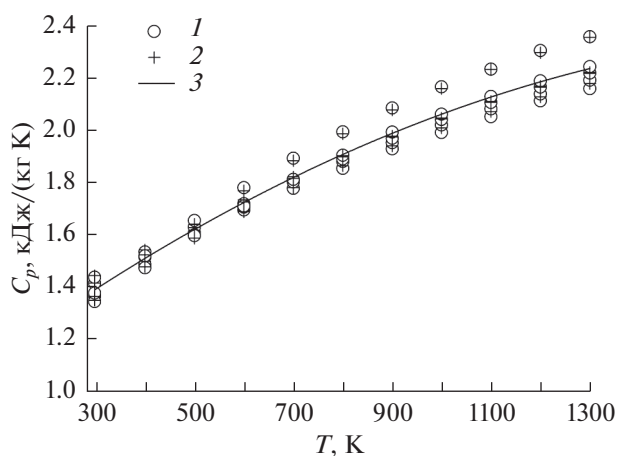


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости летучих продуктов пиролиза древесины: 1 — лиственные породы, 2 — хвойные породы, 3 — аппроксимационная кривая.

¹ <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>

среднего значения не превышает 6%. Исходя из этого, для описания температурной зависимости теплоемкости летучих продуктов торрефикации древесины, соответствующих массовым потерям вплоть до 33%, можно использовать осредненную аппроксимационную кривую:

$$C_p = 1.00 + 1.44 \left(\frac{T}{1000} \right) - 0.375 \left(\frac{T}{1000} \right)^2.$$

В отличие от теплоемкости остальные теплофизические характеристики летучих продуктов торрефикации, рассмотренные в данной работе и приведенные в таблице, существенно зависят от величины массовых потерь. При этом их зависимость от δm имеет немонотонный характер. Кроме того, при близких значениях δm приведенные в таблице характеристики заметно различаются для разных пород древесины, в связи с чем не имеет смысла строить для них аппроксимационные кривые во всем диапазоне массовых потерь, а при расчетах можно рекомендовать линейную аппроксимацию между ближайшими точками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что при расчетах теплофизических свойств летучих продуктов торрефикации (теплоемкость, теплота сгорания, стехиометрический коэффициент, плотность и адиабатическая температура) в качестве универсального параметра можно использовать величину массовых потерь. Рассчитанные значения указанных характеристик могут быть использованы при моделировании физико-химических процессов, протекающих как непосредственно в реакторах торрефикации, так и в устройствах, предназначенных для утилизации летучих продуктов, а также при разработке и совершенствовании конкретных схемных решений, направленных на реализацию технологии.

Авторы выражают благодарность П.П. Иванову за полезное обсуждение работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 14.607.21.0197, уникальный идентификатор RFMEFI60717X0197).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Basu P.* Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction. Practical Design and Theory. 2nd ed. Elsevier, 2013. 530 p.
2. *Prins M.J., Ptasinski K.J., Janssen F.J.J.G.* Torrefaction of Wood. Part 2. Analysis of Products // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2006. V. 77. P. 35.
3. *Kosov V.V., Sinelshchikov V.A., Sytchev G.A., Zaichenko V.M.* Effect of Torrefaction on Properties of Solid Granulated Fuel of Different Biomass Types // *High Temp*. 2014. V. 52. № 6. P. 907.
4. *Bergman P.C.A., Kiel J.H.A.* Torrefaction for Biomass Upgrading // *Proc. 14th Europ. Biomass Conf. Paris*, 2005. P. 206.
5. *Директор Л.Б., Зайченко В.М., Синельщиков В.А.* Численное моделирование энерготехнологического комплекса с реактором торрефикации // *ТВТ*. 2017. Т. 55. № 1. С. 133.
6. *Director L.B., Sinelshchikov V.A.* Numerical Modeling of Torrefaction Reactor Integrated in Energy Technological Complex // *Energy*. 2019. V. 167. P. 1194.
7. *Sermyagina E., Saari J., Zakeri B., Kaikko J., Vakkilainen E.* Effect of Heat Integration Method and Torrefaction Temperature on the Performance of an Integrated CHP-torrefaction Plant // *Appl. Energy*. 2015. V. 149. P. 24.
8. Энергетическое топливо СССР (ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий газ). Спр. М.: Энергия, 1979. 128 с.
9. *Joback K.G., Reid R.C.* Estimation of Pure-component Properties from Group-contributions // *Chem. Eng. Commun.* 1987. V. 57. P. 233.
10. Справочник химика. Т. 1 / Под ред. Никольского Б.П. М.: Химия, 1966. 1072 с.