

На правах рукописи



Астафьев Александр Владимирович

**ОБОСНОВАНИЕ УСЛОВИЙ РЕАЛИЗАЦИИ АВТОТЕРМИЧЕСКОГО
ПИРОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКОЙ БИОМАССЫ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К
ТЕПЛОТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ ОБОРУДОВАНИЮ**

05.14.04 – Промышленная теплоэнергетика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в НОЦ И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Научный руководитель:

Табакаев Роман Борисович, кандидат технических наук.

Официальные оппоненты:

Зайченко Виктор Михайлович, доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий Лабораторией распределенной генерации федерального государственного бюджетного учреждения науки «Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН)», г. Москва.

Богомолов Александр Романович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой теплоэнергетики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», г. Кемерово.

Защита состоится «23» июня 2021 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.18 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Усова, 7, уч. корпус 8, ауд. 217.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: dis.tpu.ru.

Автореферат разослан « » 20 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук



Табакаев Роман
Борисович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Постоянный прирост населения планеты сопровождается повышением энергопотребления, в результате чего увеличивается техногенное воздействие на окружающую среду. В связи с этим в последнее время мировое сообщество все больше внимания уделяет поиску и развитию экологически чистых технологий, основанных на возобновляемых источниках энергии (ВИЭ). Помимо экологической составляющей, фактором в поддержку развития альтернативной энергетики является истощение мировых запасов ископаемых топлив.

Наиболее перспективным ресурсом ВИЭ в нашей стране является биомасса, обладающая рядом преимуществ перед другими возобновляемыми источниками, к которым можно отнести: широкую доступность; независимость от климатического и сезонного факторов; возможность переработки в различные энергетически ценные продукты. Наряду с этим энергетическое использование биомассы поможет решить проблему утилизации местных биоотходов, наносящих вред окружающей среде. Однако, эффективное использование биомассы в существующем топливосжигающем оборудовании ограничивается рядом присущих ей специфических свойств, таких как высокая влажность, низкая насыпная плотность, высокая шлакующая способность золы и др. В связи с этим необходим поиск технологий переработки биомассы с целью повышения эффективности ее энергетического использования. Согласно информационно-техническому справочнику 9-2020 «Утилизация и обезвреживание отходов термическими способами» одной из наилучших доступных технологий по ее переработке является пиролиз, позволяющий получить высококалорийные твердые, жидкие и газообразные продукты. Этот метод обладает высокой эффективностью, хорошей управляемостью и масштабируемостью, а также возможностью организации замкнутого цикла процесса.

Основным сдерживающим фактором широкого внедрения пиролизных технологий являются тепловые затраты на организацию процесса, что приводит к увеличению стоимости готовой продукции. Как правило, термическую переработку сырья осуществляют за счет подвода электроэнергии, сжигания части перерабатываемого сырья или использования побочных продуктов процесса. Многие ученые отмечают тепловые эффекты, наблюдаемые при пиролизе биомассы, наличие которых является важной статьей прихода в тепловом балансе при проектировании пиролизных установок и организации процесса, а также предпосылкой к осуществлению переработки сырья в автотермическом режиме. Организация пиролиза в автотермическом режиме позволит добиться снижения затрат на его проведение, что положительно скажется на стоимости продукции и, следовательно, ее конкурентоспособности. В связи с этим экспериментальное обоснование автотермического пиролиза органической биомассы применительно к теплотехнологическому оборудованию является актуальной задачей исследований.

Тематика исследований соответствует приоритетному направлению Стратегии научно-технологического развития РФ, утвержденной указом

Президента №642 от 01.12.2016г. «Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников, способов транспортировки и хранения энергии», а также соответствует основам государственной политики в области экологического развития России на период до 2030 года по пункту «неистощительное использование возобновляемых и рациональное использование невозобновляемых природных ресурсов».

Целью диссертационной работы является обоснование условий термической переработки различных видов биомассы, обеспечивающих возможность ее осуществления в автотермическом режиме.

Для достижения поставленной цели диссертационной работы решались **следующие задачи.**

1. Выбор объекта исследования среди ресурсов биомассы, распространенной в Томской области и близрасположенных районах.

2. Обоснование методики и экспериментальной базы для исследования пиролитической переработки различных видов биомассы.

3. Осуществление экспериментальной переработки биомассы для установления влияния условий процесса и состава сырья на тепловой эффект.

4. Определение теплофизических характеристик исследуемого сырья и углеродистого остатка после его термической переработки при различной температуре.

5. Разработка универсальной методики, позволяющей оценить возможность проведения пиролиза различных видов биомассы за счет тепловыделения в процессе разложения.

6. Оценка эффективности реализации пиролиза в автотермическом режиме.

Научная новизна работы.

1. На основе изучения тепловых эффектов пиролиза различных видов биомассы Томской области и близрасположенных районов, включающей отходы сельскохозяйственного производства (солома, отруби, скорлупа кедрового ореха), отходы деревообрабатывающей промышленности (опилки), отходы животноводства и торф, получены новые знания и выявлены закономерности по влиянию характеристик исходного сырья и параметров процесса на величину тепловыделения в процессе разложения. Впервые предложена аналитическая зависимость теплового эффекта разложения биомассы от ее состава (соотношения Н/С).

2. Впервые получены граничные характеристики исследуемой биомассы (влажность, зольность) и параметры пиролиза (температурный интервал), при которых суммарный тепловой эффект процесса имеет положительное значение.

3. Получены новые экспериментальные результаты, описывающие влияние температуры процесса пиролиза на теплофизические характеристики углеродистого остатка после термической переработки биомассы трех степеней минерализации – низкой (солома), средней (отруби) и высокой (торф).

4. Предложена новая методика оценки возможности проведения пиролиза в автотермическом режиме, учитывающая тепловые эффекты разложения

органической части, на основе которой построена тройная диаграмма, отражающая область теплотехнических характеристик биомассы (влажность, зольность, молярное соотношение Н/С), при которых процесс может быть организован за счет собственного тепловыделения в ходе разложения.

Практическая значимость работы. Сформирована база теплотехнических и теплофизических характеристик биомассы Томской области, предназначенная для тепловых расчетов энерготехнологического оборудования. Установлены температурные интервалы экзотермических реакций и зависимости величины теплового эффекта разложения и удельной теплоемкости от молярного соотношения Н/С в составе различных видов биомассы, способствующие развитию технологий топливопереработки и повышению их ресурсоэффективности в области энергетического использования биоресурсов за счет организации процессов в автотермическом режиме.

Разработана программа для ЭВМ «Оценка возможности пиролиза биомассы в автотермическом режиме» №2020610364 от 04.02.2020г. для проектных организаций, позволяющая определить параметры исходной биомассы, обеспечивающие ведение термической переработки в автотермическом режиме за счет покрытия тепловых затрат процесса собственным тепловыделением в ходе реакций разложения сырья.

Результаты диссертационных исследований используются предприятиями ООО «Алавеста Групп» (Кемерово) и ООО «Сибирский биоуголь» (г. Калуга) при проектировании технологических установок пиролиза, а также в Национальном исследовательском Томском политехническом университете при подготовке бакалавров ООП «Энергетическое машиностроение» и магистров ООП «Проектирование и диагностирование энергетических агрегатов».

Связь работы с научными программами и грантами. Исследования параметров пиролитической переработки ресурсов биомассы, различных по элементному и компонентному составу, выполнены при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований «Аспиранты» № 20-38-90180 «Теплофизические основы ресурсоэффективной теплотехнологической переработки биомассы для экологически чистой энергетики» и Томского политехнического университета в рамках проекта ВИУ (задача 2.1). Разработка универсальной методики оценки возможности проведения пиролиза биомассы за счет тепловыделения в процессе разложения, а также расчеты согласно этой методике выполнены в рамках госзадания «Наука», тема «Современные методы мониторинга и прогнозирования состояния компонентов окружающей среды для обеспечения рационального природопользования» (FSWW-2020-0022).

Достоверность результатов диссертационных исследований подтверждается использованием современного высокоточного оборудования и аттестованных методик ГОСТ, параллельным измерением одних и тех же величин с помощью различных методов, удовлетворительной повторяемостью опытов при идентичных начальных условиях, выполненной оценкой случайных погрешностей, а также сравнением полученных результатов с литературными данными.

Личный вклад автора включает в себя постановку задач работы, планирование и осуществление экспериментальных исследований, обработку и апробацию полученных результатов, а также их анализ и обобщение, оценку погрешностей величин, формулировку защищаемых выводов и положений.

Автор благодарит д.т.н., профессора Заборина А.С. за помощь в обсуждении текста диссертации и защищаемых положений. Автор выражает искреннюю благодарность к.т.н., доценту Иващутенко А.С. за предоставление оборудования и помощь в проведении экспериментов по определению теплофизических характеристик.

Научные положения, результаты и выводы, выносимые на защиту.

1. Пиролиз биомассы сопровождается экзотермическими реакциями разложения органической части сырья, при этом тепловой эффект по результатам дифференциального термического анализа составляет 1117-1943 кДж/кг (в пересчете на сухую беззольную массу) и увеличивается при возрастании Н/С в составе сырья.

2. Суммарный тепловой эффект пиролиза для всех исследуемых видов биомассы имеет положительное значение при величине влажности исходного сырья менее 9,9%.

3. Значения теплоёмкости углеродистого остатка после термической переработки биомассы низкой и средней степеней минерализации (соломы и отрубей соответственно) существенно снижаются при увеличении температуры их получения с 300 до 400°C, что связано с разложением основной доли органических соединений в биомассе. Теплоёмкость углеродистого остатка после термической переработки торфа, обладающего высокой степенью минерализации, постепенно уменьшается в температурном интервале 200-500°C, что позволяет сделать вывод о существенном влиянии минеральной части в составе сырья на величину теплоёмкости.

4. Пиролитическая переработка биомассы в автотермическом режиме возможна при следующих параметрах исходного сырья – молярное соотношение Н/С в его составе $\geq 1,59$; влажность $W_r^t \leq 43\%$; зольность $A^d \leq 41\%$.

Апробация работы. Результаты диссертационных исследований докладывались и обсуждались на XIII и XV Международных научно-технических конференциях «Проблемы совершенствования топливно-энергетического комплекса» (Саратов, 2016, 2020), IV Российской молодежной научной школе-конференции «Энергетика, электромеханика и энергоэффективные технологии глазами молодежи» (Томск, 2016), III Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы» (Томск, 2016), XII Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Энергия – 2017» (Иваново, 2017), Международной научной конференции молодых ученых и специалистов «Экология энергетики-2017» (Москва, 2017), Международной научно-практической конференции «Альтернативная и интеллектуальная энергетика» (Воронеж, 2018), XVII Международной научно-практической конференции «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири. Сибресурс 2018»

(Кемерово, 2018), IV и V Всероссийских научных конференциях с элементами школы молодых ученых «Теплофизика и физическая гидродинамика» (Ялта, 2019, 2020), Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2019), международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность-2020» (Севастополь, 2020).

Публикации. Основные положения, результаты и выводы диссертационных исследований опубликованы в 8 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых базами данных Scopus и/или WoS (4 из которых также относятся к журналам из списка, рекомендованного ВАК для опубликования результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук): «Fuel» (IF=5,776, Q₁), «Biomass and bioenergy» (IF=4,038, Q₁), «Waste and Biomass Valorization» (IF=2,608, Q₂), «Journal of Thermal Analysis and Calorimetry» (IF=2,325, Q₂); «Химия растительного сырья» («Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya»), «Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов» («Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering»).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников, включающего 284 наименования, содержит три приложения, 74 рисунка, 27 таблиц, 179 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследований, отражены новизна и практическая значимость полученных результатов, а также выводы и положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен литературный обзор, отражающий современное состояние исследований в области энергетического использования биомассы. Выделены проблемы выработки энергии при ее использовании традиционными методами сжигания. Сделан анализ альтернативных технологий и технических решений термической переработки биомассы, по результатам которого пиролиз выбран в качестве одного из эффективных способов переработки. Отдельно рассмотрены тепловые эффекты разложения органической части сырья, наблюдаемые в процессе пиролиза, и действующие промышленные пиролизные установки с анализом обеспечения их тепловых потребностей.

Отмечено, что ряд недостатков, присущих ресурсам биомассы, приводит к низкой эффективности переработки традиционными методами в существующем топливосжигающем оборудовании и, как следствие, нерациональному использованию заложенной в них энергии. В связи с этим возрастает интерес к различным технологиям, позволяющим повысить энергетические свойства биомассы путем переработки в энергетически ценные продукты.

С начала XXI века наблюдается развитие широкого спектра технологий по эффективной переработке различных ресурсов растительной биомассы. Одной из перспективных технологий является пиролиз, позволяющий получить из биомассы

продукты в различных агрегатных состояниях, пригодные как для использования в качестве самостоятельных источников энергии, так и для получения из них ценного сырья для различных отраслей промышленности.

Одной из проблем широкого внедрения пиролизных технологий является большое количество взаимозависимых химических реакций процесса, сопровождающихся как выделением, так и поглощением теплоты. Следует отметить, что для полного понимания картины протекающих тепловых эффектов необходимо рассматривать медленный тип пиролиза, так как при высоких скоростях нагрева температурные диапазоны разложения основных компонентов в составе биомассы уменьшаются, что приводит к наложению пиков разложения друг на друга. Кроме того, при медленном типе пиролиза максимален выход углеродистого остатка, формирование которого сопровождается экзотермическими реакциями.

В зависимости от характеристик перерабатываемого сырья и условий проведения пиролиза значения суммарного теплового эффекта варьируются от эндотермических до экзотермических величин. Среди ученых, занимающихся изучением тепловых эффектов пиролиза биомассы, следует выделить Di Blasi С., Basile L., Mok W.S.L. и Antal Jr M.J., Зайченко В.М., Азарова В.И., Бурова А.В., Тимербаева Н.Ф., Козлова В.Н., Нимвицкого А.А., Roberts A.F., Клименко А.В., Зорина В.М., Чудинова С.В. И др. Одним из результатов исследований в данной области является величина тепловыделения при разложении древесины, равная 1,2 МДж/кг, которая находит подтверждение во многих работах и уже приобрела справочное значение¹. Более того, некоторыми исследователями получено экспериментальное подтверждение экзотермического характера пиролиза различных видов биомассы, заключающееся в продолжающемся разогреве сырья после отключения нагрева при температурах свыше 250°С.

Использование собственного тепловыделения в процессе разложения органической части биомассы позволит снизить тепловые затраты на проведение пиролиза вплоть до его организации в автотермическом режиме, когда энергия необходима лишь для инициации процесса. Данный факт положительно скажется на стоимости и конкурентоспособности получаемой продукции в сравнении с традиционными источниками энергии. Для решения этого вопроса необходимо обобщение данных о составе и свойствах биомассы и их влиянии на величину теплового эффекта пиролиза, а также разработка методики, позволяющей оценить возможность проведения пиролиза различных видов биомассы за счет тепловыделения в процессе разложения.

По результатам литературного обзора сформулированы основные выводы и конкретизированы проблемы в области исследований, на основании которых сформулированы основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе обоснован выбор объекта исследования и представлены характеристики исследуемого сырья. Теплотехнические характеристики исходной биомассы и продуктов пиролиза определены согласно аттестованным методикам

¹ Чудинов С.В. и др. Справочник лесохимика. Издание 2-е, перераб. и доп. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 271 с.

ГОСТ, соответствующим определяемым величинам. Все рассмотренные пробы обладают высоким выходом летучих веществ (69,7-83,4%), что говорит о хорошей реакционной способности топлив. Зольность всех видов растительной биомассы за исключением отрубей ниже среднего по литературным данным значения. Зольность отходов животноводства составляет 9,8%, что выше среднего значения. Зольность суховского торфа имеет высокое значение (22,8%), в связи с чем его теплота сгорания не превышает 11,8 МДж/кг даже при достижении воздушно-сухого состояния. Теплота сгорания остальных проб биомассы находится в диапазоне от 16,6 до 18,1 МДж/кг. Согласно проведенному элементному анализу содержание серы в образцах не превышает 0,25%, что свидетельствует о минимальных ожидаемых выбросах оксидов серы при переработке исследуемого сырья.

Наряду с этим, во второй главе приведены методические основы экспериментальных исследований, включающие в себя:

- определение материального баланса пиролиза;
- определение состава получаемого пиролизного газа и динамики выделяющихся жидких продуктов;
- регистрацию экзотермических тепловых эффектов разложения органической части биомассы;
- составление теплового баланса пиролитической переработки;
- определение теплофизических характеристик исходной биомассы и углеродистого остатка после термической переработки при различной температуре;
- дифференциальный термический анализ;
- оценка погрешности измерений.

В связи с тем, что размер сырья оказывает непосредственное влияние на выход и характеристики продуктов пиролиза, для проведения всех экспериментальных исследований использована единая фракция – 0,2-1,0 мм (в соответствии с рекомендациями ГОСТ).

Приведена лабораторная база для проведения экспериментальных исследований (рис. 1, 2). Количественный выход продуктов определяли на установке, представленной на рис. 1, состоящей из реактора (1), колбы для конденсации жидких продуктов (2), сосуда для охлаждения, наполненного водой (3), соединительной трубки (4) и термопары (5).

Для определения состава пиролизного газа данную установку дооснащали системой холодильников для охлаждения газа и системой фильтров для его очистки, а также газоанализатором. При изучении динамики выхода жидких продуктов установку модернизировали, заменив колбу (2) мерным цилиндром. Во время проведения эксперимента изменение уровня в цилиндре регистрировали через каждые 25°С в температурном интервале 200-500°С. Эта же установка после внесения изменений позволила экспериментально установить наличие тепловых эффектов разложения биомассы. Для этого в слой сырья помещали три термопары на различном удалении от обогреваемой стенки реактора.

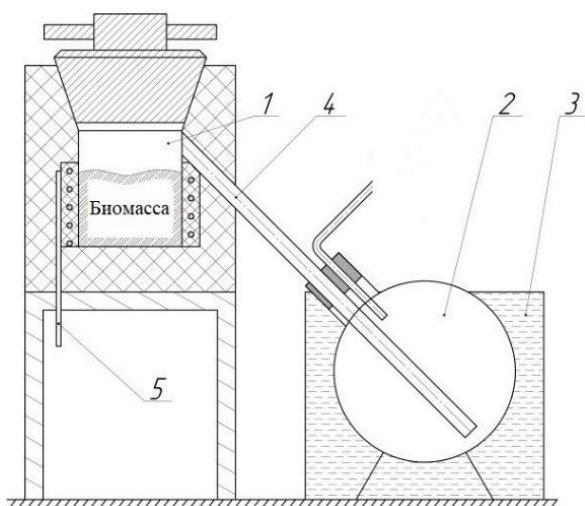


Рис. 1 – Лабораторная установка для определения выхода продуктов пиролиза

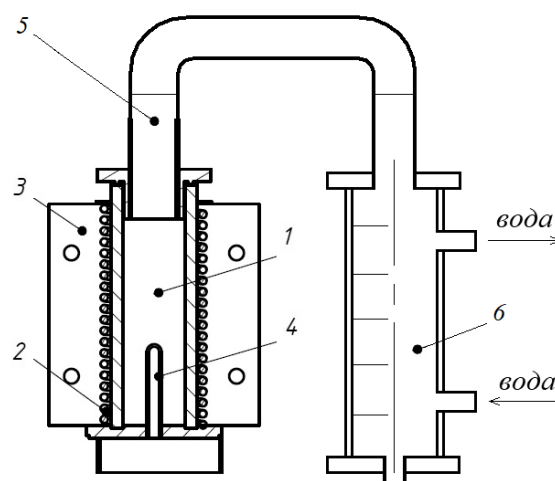


Рис. 2 – Лабораторная установка для получения углеродистого остатка

Для определения теплофизических характеристик разработана специальная установка с меньшим диаметром реактора, равным 20 мм (рис. 2). Использование реактора, имеющего относительно малый диаметр, при относительно невысокой скорости нагрева позволяет добиться равномерности прогрева сырья и, как следствие, получения характеристик углеродистого остатка, близких к однородным. Установка состоит из реактора (1), нагревательного элемента (2), защитного кожуха (3) и термопары для регистрации температуры (4), подключенной к регистратору температуры ТМ 5104. Для отведения жидких и газообразных продуктов предусмотрена система из силиконового шланга (5) и охлаждаемого проточной водой холодильника (6).

Для проведения эксперимента измельченное сырье загружали в реактор, который нагревали со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до значений температуры 200, 300, 400 и 500°C , после чего выдерживали до окончания визуального выхода летучих продуктов. После охлаждения установки из углеродистого остатка формировали навески массой $\sim 0,2$ г, которые помещали в пресс-форму и спрессовывали при давлении 640 МПа. Полученные образцы покрывали тонким слоем графита для оптимизации поглощения импульса и помещали в анализатор температуропроводности DLF-1200, на котором определяли теплофизические характеристики.

Изучение тепловых эффектов методом дифференциально-термического анализа проводили на микротермоанализаторе STA 449 Jupiter (Netzsch, Германия) в инертной среде (гелий) со скоростью нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в температурном интервале $20\text{-}600^{\circ}\text{C}$. Величина тепловыделения в процессе разложения сырья определена путем сопоставления площади эндотермического пика, связанного с испарением влаги, значение которой принято согласно параллельному ТГ-анализу, и площадей экзотермических пиков, температурные интервалы которых определены согласно изменениям скорости убыли массы на ДТГ-кривой и литературным данным.

В третьей главе представлены результаты проведенных экспериментальных исследований термической переработки. Результаты

составления материального баланса показывают, что при переработке всех видов биомассы преимущественный выход имеет твердый продукт – углеродистый остаток. На основании материальных балансов и элементного состава биомассы, исследуемой в данной работе, а также в литературных источниках, получены зависимости выхода газообразных, жидких и твердых продуктов пиролиза от соотношения Н/С в исходном сырье:

$$gaseous = 14,807 \cdot (H / C)^{0,9424}; \quad (1)$$

$$liquid = 23,576 \cdot (H / C)^{1,4786}; \quad (2)$$

$$solid = -44,982 \cdot (H / C) + 100,44. \quad (3)$$

Полученные зависимости (1)-(3) позволяют приблизительно оценить материальный баланс переработки любого вида органического сырья, не прибегая к проведению трудозатратных экспериментов.

Основная часть жидких продуктов пиролиза (61,0-85,2% от общего количества) выделяется в температурном интервале 300-400°C (табл. 1), который соответствует параллельному разложению основных компонентов в составе биомассы – лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы, а также гуминовых кислот, водорастворимых и легкогидролизующихся веществ в составе торфа. Выделение жидких продуктов при температуре свыше 400°C предположительно связано с окончанием разложения лигнина.

На полученных зависимостях состава пиролизного газа всех исследуемых видов биомассы имеются два пика – первый в температурном интервале 300-425°C, согласно литературным данным связанный с разложением целлюлозы и гемицеллюлозы и сопровождающийся максимальной концентрацией СО и СО₂; второй – при температурах свыше 450°C, связанный с разложением лигнина и сопровождающийся максимальной концентрацией метана (СН₄). Концентрация водорода в пиролизном газе не превышает 4,6%.

Таблица 1 – Выход пиролизного конденсата относительно его общего количества

| Биомасса | Выход пиролизного конденсата в температурном диапазоне, % отн. | | | | |
|----------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 250-300°C | 300-350°C | 350-400°C | 400-450°C | 450-500°C |
| Отруби | 3,1 | 34,1 | 33,6 | 18,2 | 11,0 |
| Солома* | 5,0 | 54,1 | 31,1 | 5,0 | 4,8 |
| Опилки | 0,4 | 13,6 | 47,4 | 31,0 | 7,6 |
| Скорлупа | 10,5 | 32,8 | 33,9 | 16,0 | 6,8 |
| Торф* | 0,0 | 33,9 | 37,2 | 20,6 | 8,3 |
| ПЖКРС* | 19,8 | 38,7 | 26,7 | 10,2 | 4,6 |

* указан выход пирогенетической воды

Теплота сгорания продуктов пиролиза составила – 13,5-28,3 МДж/кг для углеродистого остатка, 25,4-33,1 МДж/кг для смолы, 3,9-7,9 МДж/м³ для газа. На основании этих данных и полученных материальных балансов определена теплота разложения органической части биомассы, которая составила 0,32-6,49 МДж/кг.

На основании значений удельной теплоемкости биомассы, определенных в настоящем исследовании и работе², выявлена закономерность ее изменения от состава сырья (рис. 3):

$$C_{pb} = 3,1056 \cdot (H/C)^2 - 6,0602 \cdot (H/C) + 4,2579.$$

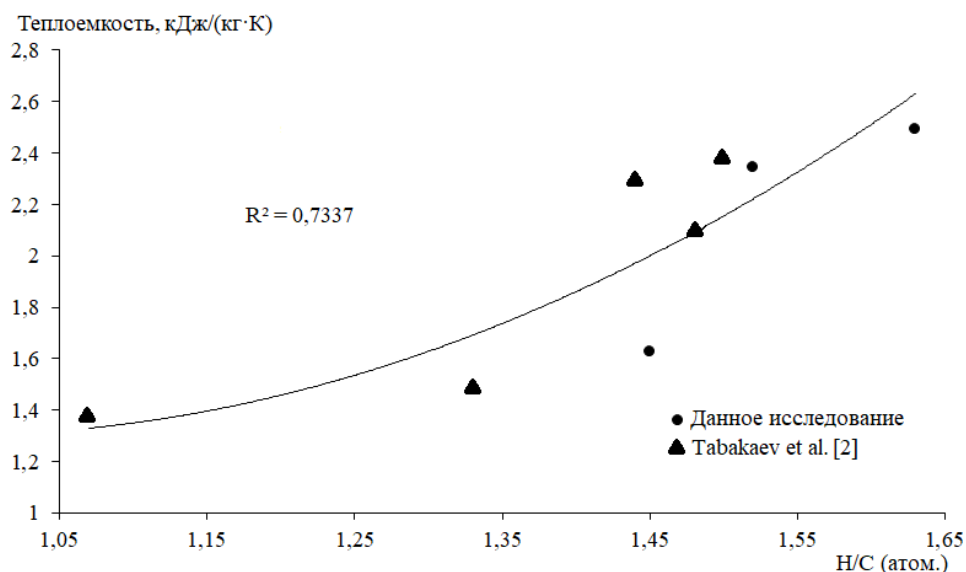


Рис. 3 – Влияние состава биомассы на ее удельную теплоемкость

На рис. 4 представлены значения теплоемкости углеродистых остатков в состоянии, соответствующем истинной плотности вещества, после переработки биомассы с различной степенью минерализации – низкой (солома, 2,8%), средней (отруби, 6,9%) и высокой (торф, 22,8%).

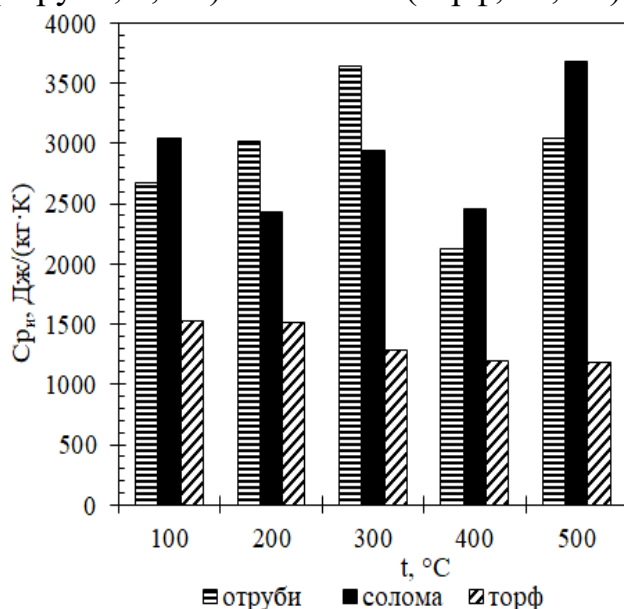


Рис. 4 – Зависимость удельной теплоемкости углеродистого остатка в состоянии, соответствующем истинной плотности вещества, от температуры его получения

Полученные результаты отражают, что при увеличении температуры получения углеродистого остатка при переработке соломы и отрубей с 300 до 400°C происходит резкое снижение его удельной теплоемкости, что, вероятно, связано с разложением основной части органических соединений в составе биомассы. Теплоемкость углеродистых остатков из торфа постепенно снижается с увеличением температуры их получения. Данный факт свидетельствует о том, что основной вклад в ее значение вносит минеральная составляющая сырья.

² Tabakaev R.B. et al. Evolution of thermophysical and thermotechnical characteristics of wheat bran in slow pyrolysis // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2021 (в печати)

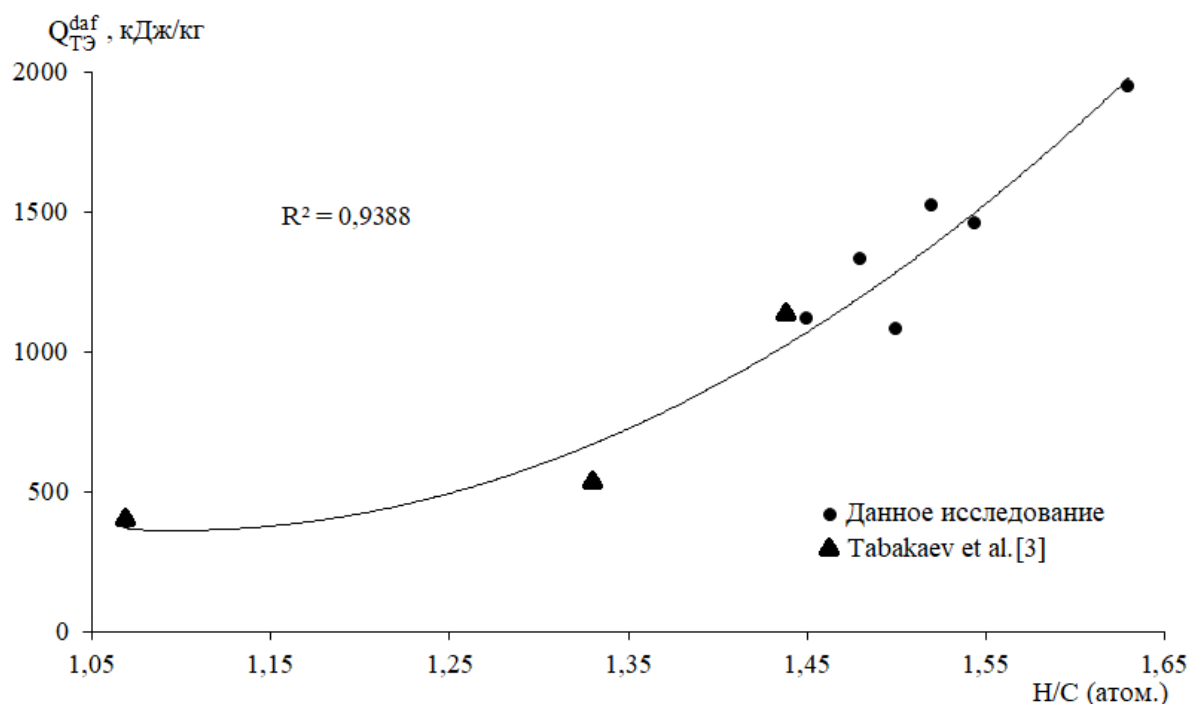
В четвертой главе экспериментально показан экзотермический характер протекания пиролиза биомассы, заключающийся в превышении скоростью нагрева сырья скорости нагрева реактора, равной 10°C/мин (табл. 2), что для некоторых видов исследуемой биомассы (солома, скорлупа ореха) приводило к превышению температурой сырья температуры нагрева реактора.

Таблица 2 – Значения скоростей нагрева исследуемой биомассы в температурном интервале 150-450°C

| Сырье | Скорость нагрева, °С/мин | |
|-----------------------|----------------------------|---------------------|
| | В промежуточном слое сырья | В центре слоя сырья |
| Отруби | 14,3 | 19,7 |
| Солома | 13,6 | 15,5 |
| Опилки | 14,6 | 22,0 |
| Скорлупа ореха | 19,6 | 51,7 |
| Суховской торф | 13,5 | 17,1 |
| Отходы животноводства | 11,3 | 15,2 |

По результатам дифференциально-термического анализа определена величина теплоты разложения видов биомассы, рассмотренных в настоящем исследовании и работе³, которая переведена на сухую беззольную массу сырья и отображена в зависимости от состава сырья на рис. 5. Уравнение зависимости имеет вид:

$$Q_{ТЭ}^{daf} = 5776,7 \cdot (H/C)^2 - 12686 \cdot (H/C) + 7325,2.$$



³ Tabakaev R.B., Ibraeva K.T., Astafev A.V., Dubinin Yu.V., Yazykov N.A., Zavorin A.S., Yakovlev V.A. Thermal enrichment of different types of biomass by low temperature pyrolysis // Fuel. – 2019. – Vol. 245. – P. 29-38

Следует отметить, что согласно литературным данным зольный остаток биомассы при температурах ниже 515°C практически не претерпевает изменений, в связи с чем источником возникновения тепловых эффектов является исключительно органическая часть биомассы.

В пятой главе проведена оценка тепловых затрат на организацию пиролиза, включающих в себя испарение остаточной влаги в сырье (Q_1), нагрев до температуры, при которой начинается активное разложение биомассы (Q_2), нагрев до окончания процесса и формирования углеродистого остатка (Q_3), а также потери с летучими продуктами (Q_4).

Предложена методика, позволяющая оценить возможность автотермического проведения пиролиза любого вида растительной биомассы в зависимости от ее исходных характеристик, таких как влажность, зольность и молярное соотношение водорода и углерода. Расчет тепловых затрат проведен по следующим формулам:

$$Q_1 = \frac{W^a}{100} \cdot [C_{\text{PH}_2\text{O}} \cdot (t_d - t_0) + r], \frac{\text{кДж}}{\text{кг}},$$

$$Q_2 = (1 - \frac{W^a}{100}) \cdot C_{\text{pb}} \cdot (t_1 - t_0), \frac{\text{кДж}}{\text{кг}},$$

$$Q_3 = 0,5 \cdot (1 - \frac{W^a}{100}) \cdot (t_p - t_1) \cdot C_{\text{pch}} \cdot (\omega_{\text{ch1}} + \omega_{\text{ch2}}), \frac{\text{кДж}}{\text{кг}},$$

$$Q_4 = 0,5 \cdot (1 - \frac{W^a}{100}) \cdot (t_p - t_1) \cdot C_{\text{pvol}} \cdot (\omega_{\text{voll}} + \omega_{\text{vol2}}), \frac{\text{кДж}}{\text{кг}},$$

где W^a – влажность сырья, % (варьируемый параметр);

$C_{\text{PH}_2\text{O}}$ – средняя теплоемкость воды, равная 4,187 кДж/(кг·°C);

t_d – температура полного испарения влаги из сырья, равная 110°C согласно ГОСТ 33503-2015;

t_0 – начальная температура процесса, принятая равной комнатной (20°C);

r – теплота парообразования, равная 2258,2 кДж/кг [228].

C_{pb} – удельная теплоемкость биомассы в зависимости от молярного соотношения Н/С (рис. 3), кДж/(кг·°C);

$t_1 = 200^\circ\text{C}$ – средняя температура начала активного разложения различных видов биомассы;

$t_p = 520^\circ\text{C}$ – температура окончания процесса пиролиза согласно ГОСТ 3168-93;

$C_{\text{pch}} = 1,7$ кДж/(кг·°C) – удельная теплоемкость углеродистого остатка после переработки растительной биомассы;

$\omega_{\text{ch1}} = (100 - W^a)/100$ – выход углеродистого остатка при температуре t_1 ;

$\omega_{\text{ch2}} = -44,982 \cdot (\text{H}/\text{C}) + 100,44$ – выход углеродистого остатка при температуре t_p ;

$\omega_{\text{voll}} = 0$ – выход летучих продуктов при температуре t_1 ;

$\omega_{\text{vol2}} = 14,807 \cdot (\text{H}/\text{C})^{0,9424} + 23,576 \cdot (\text{H}/\text{C})^{1,4786}$ – выход летучих продуктов при температуре t_p ;

0,5 – коэффициент, усредняющий выход продукта в температурном интервале ($t_1 \div t_p$);

C_{pvol} – средняя теплоемкость летучих продуктов, определяемая по формуле⁴:

$$C_{pvol} = 0,85 \cdot C_{ptar} + 0,15 \cdot C_{pg}, \text{ кДж/(кг} \cdot \text{°C)},$$

где $C_{ptar} = -0,10 + 4,4 \cdot 10^{-3} \cdot (t_{tarcp.} + 273) - 1,57 \cdot 10^{-6} \cdot (t_{tarcp.} + 273)^2$ – средняя массовая теплоёмкость смолы, кДж/(кг·°C); $t_{tarcp.}$ – средняя температура в процессе выхода смолы в интервале температур ($t_1 \div t_p$), °C;

$C_{pg} = 0,77 + 6,29 \cdot 10^{-4} \cdot (t_{gcp.} + 273) - 1,91 \cdot 10^{-7} \cdot (t_{gcp.} + 273)^2$ – средняя массовая теплоёмкость газа, кДж/(кг·°C); $t_{gcp.}$ – средняя температура в процессе выхода газа в интервале температур ($t_1 \div t_p$), °C.

Величина теплового эффекта разложения биомассы определена с учетом ее зависимости от Н/С (рис. 5) и зольности исходного сырья (A^d) по формуле:

$$Q_{ТЭ} = \left(\frac{100 - A^d}{100} \right) \cdot Q_{ТЭ}^{daf}, \text{ кДж / кг.}$$

Условие автотермичности процесса пиролиза обеспечивается в том случае, когда величина теплового эффекта превышает сумму необходимых тепловых затрат, и может быть записано в следующем виде:

$$Q_{ТЭ} \geq Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4.$$

Расчет проведен при различной температуре окончания пиролиза, а также для температур, при которых суммарный тепловой эффект максимален – при различной влажности и зольности исходного сырья. По результатам расчетов тепловые затраты в зависимости от вида перерабатываемого сырья и температуры окончания процесса составили 500-1200 кДж/кг. В таблице 3 для каждого вида исследуемой биомассы представлен температурный интервал, в котором величина теплоты разложения органической части биомассы превышает тепловые затраты на организацию процесса, а также максимальные значения влажности и зольности, при которых соблюдается это условие.

Таблица 3 – Параметры автотермической переработки исследуемой биомассы

| Сырье | Температурный интервал | Влажность | Зольность |
|-----------------------|------------------------|-----------|-----------|
| Солома | 330 – 575 | 30,5 | 31,1 |
| Отруби | 300 – 600 | 48,1 | 48,7 |
| Опилки | 420 – 510 | 9,9 | 5,3 |
| Скорлупа ореха | 320 – 600 | 26,1 | 33,7 |
| Суховской торф | 400 – 570 | 12,6 | 33,9 |
| Отходы животноводства | 300 – 600 | 25,9 | 40,2 |

⁴ Park W.C., Atreya A., Baum H.R. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis // Combustion and Flame. – 2010. – Vol. 157. – P. 481-494.

Путем варьирования исходных параметров построена тройная диаграмма, отражающая область характеристик биомассы (рис. 6., выделена зеленым цветом), при которых возможен автотермический процесс пиролиза.

Следует отметить, что согласно литературному обзору зольность растительной биомассы редко составляет $>10\%$, а соотношение $H/C < 1,5$. В связи с этим основным фактором, влияющим на автотермичность процесса для большинства видов растительной биомассы, является влажность исходного сырья.

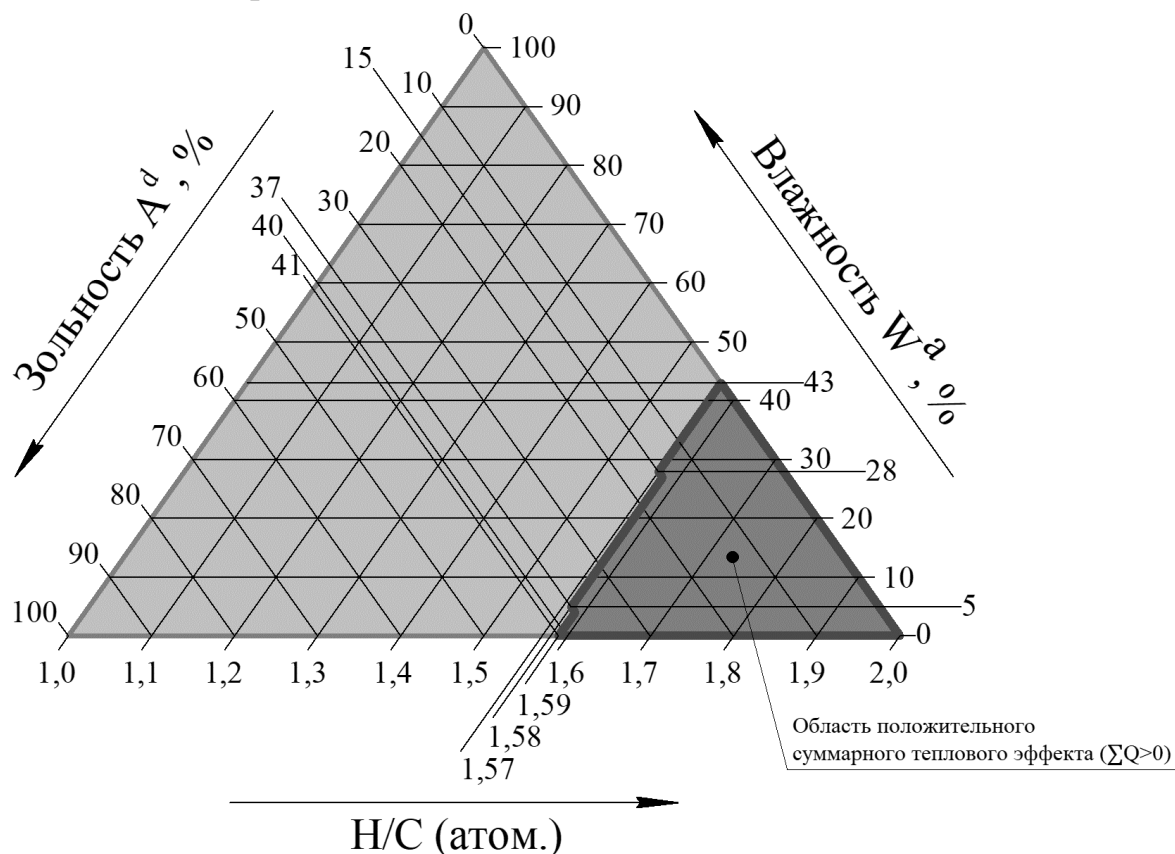


Рис. 6 – Область пиролитической переработки биомассы (до 520°C) за счет собственного тепловыделения, наблюдаемого в процессе разложения

На заключительном этапе проведена оценка экономической эффективности автотермического пиролиза биомассы (рис. 7) по сравнению с другими способами организации процесса – за счет подвода электричества, за счет сжигания части перерабатываемого сырья и за счет использования теплоты побочных продуктов пиролиза. Следует отметить, что категории затрат, не приведенные на рисунке, такие как заработная плата обслуживающего персонала, инвестиционные затраты на установку пиролиза и др., для упрощения оценки приняты равными вне зависимости от вида переработки.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что процесс пиролиза биомассы в автотермическом режиме является наиболее экономичным среди рассмотренных – затраты на осуществление такого процесса в 1,1-20,0 раз меньше по сравнению с затратами на существующие способы организации

пиролиза. Из графика видно, что наиболее конкурентоспособным с точки зрения затрат является реализация пиролиза за счет сжигания побочного продукта (газа). Однако, при автотермической организации процесса можно добиться дополнительной экономической эффективности за счет теплоснабжения близрасположенных потребителей, обеспечиваемым утилизацией побочных продуктов переработки.

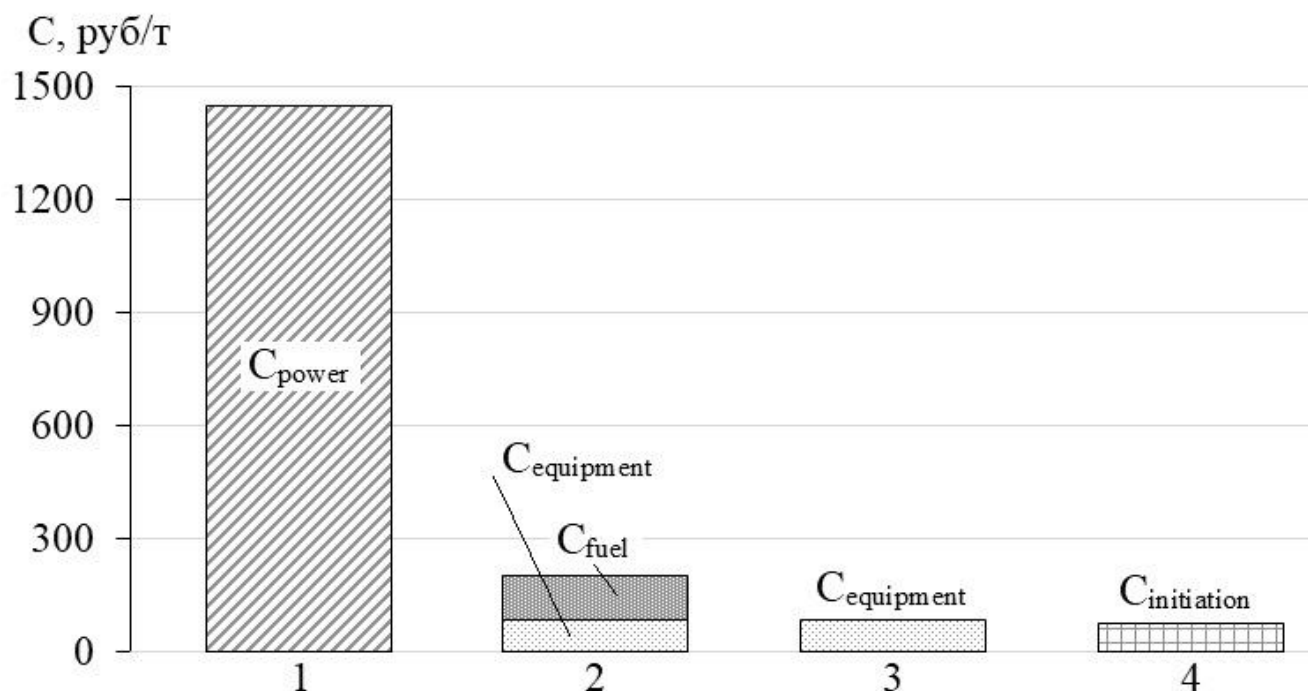


Рис. 7 – Составляющие стоимости переработки тонны опилок различными способами пиролиза: 1 – за счет подвода электричества; 2 – за счет сжигания части перерабатываемого сырья; 3 – за счет использования теплоты пиролизного газа, являющегося побочным продуктом процесса; 4 – за счет собственного тепловыделения (C_{power} – составляющая на электроэнергию; $C_{equipment}$ – составляющая на оборудование; C_{fuel} – составляющая на топливо; $C_{initiation}$ – составляющая на электроэнергию для инициации процесса)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно поставленным задачам по результатам работы сформулированы нижеследующие выводы.

1. Сформирована база теплотехнических характеристик (зольность, влажность, выход летучих веществ, теплота сгорания, элементный состав) видов биомассы, распространенной в Томской области и близрасположенных районах. Образцы биомассы характеризуются низким содержанием серы (<0,25%) в своем составе. Основная часть исследуемой биомассы (за исключением торфа) имеет относительно высокую теплоту сгорания (16,6-18,1 МДж/кг), торф ввиду высокой зольности (22,8%) обладает низким значением теплоты сгорания (11,8 МДж/кг).

2. Обоснована методика и экспериментальная база для исследования пиролитической переработки биомассы, позволяющая изучать материальные и тепловые балансы; динамику выхода получаемых продуктов и их характеристики; тепловые эффекты, наблюдаемые в процессе термического разложения.

3. Экспериментально установлены температурные интервалы экзотермических реакций (150-500°C), в которых скорость нагрева сырья превышает скорость нагрева реактора. Для нескольких видов биомассы (солома, скорлупа ореха) данный эффект приводит к возрастанию температуры сырья до значений выше температуры нагрева установки или равных ей (опилки, отходы животноводства).

4. Экспериментально установлено, что при увеличении температуры получения углеродистого остатка при переработке соломы и отрубей с 300 до 400°C происходит резкое снижение его удельной теплоемкости, что связано с разложением органических соединений в составе биомассы. Теплоемкость углеродистых остатков из торфа постепенно снижается с увеличением температуры их получения. Данный факт свидетельствует о том, что основной вклад в величину теплоемкости вносит минеральная составляющая сырья.

5. Разработана универсальная методика, позволяющая оценить возможность осуществления пиролиза различных видов биомассы за счет собственного тепловыделения в процессе разложения. С ее использованием построена тройная диаграмма, отражающая область теплотехнических характеристик биомассы (влажность, зольность, молярное соотношение Н/С), при которых возможна ее пиролитическая переработка в автотермическом режиме.

6. Проведена оценка экономической эффективности осуществления пиролиза биомассы в автотермическом режиме, на основании которой установлено, что данный способ обеспечения тепловых затрат процесса является наиболее экономичным среди рассмотренных. Экономические затраты на осуществление пиролитической переработки за счет собственного тепловыделения меньше по сравнению с затратами на проведение процесса существующими способами: за счет сжигания побочного продукта (пиролизного газа) – в 1,1 раз; за счет сжигания части перерабатываемого сырья – в 2,8 раз; за счет подвода электричества – в 20 раз.

РАБОТЫ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Tabakaev R.B., Astafev A.V., Shanenkova Y.L., Dubinin Y.V., Yazykov N.A., Yakovlev V.A. Thermal effects investigation during biomass slow pyrolysis in a fixed bed reactor // Biomass and bioenergy. – 2019. – Vol. 126. – P. 26-33 (IF=4,038; Q₁) [Scopus, WoS].

2. Tabakaev R.B., Ibraeva K.T., Astafev A.V., Dubinin Y.V., Yazykov N.A., Zavorin A.S., Yakovlev V.A. Thermal enrichment of different types of biomass by low-

temperature pyrolysis // Fuel. – 2019. – Vol. 245. – P. 29-38 (IF=5,776; Q₁) [Scopus, WoS].

3. Tabakaev R.B., **Astafev A.V.**, Dubinin Y.V., Yazykov N.A., Zavorin A.S., Yakovlev V.A. Autothermal pyrolysis of biomass due to intrinsic thermal decomposition effects // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – Т.134, vol. 2. – P. 1045-1057 (IF=2,325; Q₂) [Scopus, WoS].

4. Tabakaev R.B., **Astafev A.V.**, Dubinin Y.V., Yazykov N.A., Yakovlev V.A. Evaluation of autothermal peat pyrolysis realization for fuel processing technologies // Waste and Biomass Valorization. – 2019. – Vol. 10, Issue 4. – P. 1021-1027 (IF=2,608; Q₂) [Scopus, WoS].

5. **Астафьев А.В.**, Табакаев Р.Б., Языков Н.А., Заворин А.С. Теплофизическое обоснование пиролизической переработки возобновляемой биомассы за счет теплоты разложения // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331, №6. – С. 7-18 [Scopus, ВАК].

6. **Астафьев А.В.**, Гайдабрус М.А., Ибраева К.Т., Табакаев Р.Б., Языков Н.А., Заворин А.С. Исследование пшеничных отрубей и продуктов их пиролиза для оценки возможности использования в энергетических целях // Химия растительного сырья. – 2020. – №2. – С. 325-334 [Scopus, ВАК].

7. **Астафьев А.В.**, Табакаев Р.Б., Мусафиров Д.Е., Заворин А.С., Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Яковлев В.А. Исследование тепловых эффектов пиролиза соломы для оценки возможности его реализации в автотермическом режиме // Химия растительного сырья. – 2019. – №2. – С. 271-280 [Scopus, ВАК].

8. Табакаев Р.Б., **Астафьев А.В.**, Ивашутенко А.С., Языков Н.А., Заворин А.С. Изменение теплофизических характеристик биомассы с различной долей минерализации в процессе медленного пиролиза // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 3. – С. 74-84 [Scopus, ВАК].