



ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Ибраева Канипа Талгатовна

**СВОЙСТВА МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ БИОМАССЫ
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ
(НА ПРИМЕРЕ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ)**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

05.14.04 – Промышленная теплоэнергетика

Томск – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Научный руководитель: Заворин Александр Сергеевич

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой-руководитель научно-образовательного центра И.Н. Бутакова на правах кафедры Инженерной школы энергетики НИ ТПУ

Официальные оппоненты: 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.

Тугов Андрей Николаевич

доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделением парогенераторов и топочных устройств открытого акционерного общества «Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени Теплотехнический научно-исследовательский институт» (ОАО «ВТИ»), г. Москва.

Защита состоится «23» сентября 2022 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.18 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, ул. Усова, 7, уч. корпус 8, ауд. 217.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте: dis.tpu.ru.

Автореферат разослан « » 20 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук



Табакаев Роман
Борисович

Актуальность темы. Высокие темпы энергетического производства приводят к увеличению выбросов парниковых газов, что является определяющей причиной антропогенного изменения климата планеты. В связи с этим в последние годы заметен рост исследований в области поиска технологий использования экологичных источников энергии, известных как возобновляемые источники энергии (ВИЭ). Важной причиной развития возобновляемой энергетики для многих стран является стремление к обеспечению собственной энергетической безопасности и снижению зависимости от ввоза энергетического сырья извне. Наряду с этим энергоснабжение с помощью местных топливных ресурсов способствует снижению стоимости производства электроэнергии за счет сокращения транспортных расходов.

Одним из наиболее универсальных видов ВИЭ, с точки зрения энергетического использования, является биомасса. Это обусловлено повсеместной распространенностью биоресурсов и их малой зависимостью от климатического и сезонного факторов. Кроме того, биомасса представляет собой продукт органического фотосинтеза и считается CO_2 -нейтральным ресурсом, при сжигании которого к тому же практически не наблюдается эмиссии оксидов серы. Более того, использование биомассы для выработки тепловой и электрической энергии является эффективным способом утилизации биоотходов, которые занимают полезные большие площади и, оставаясь неиспользованными, могут создать потенциальную опасность возгорания, приводя к природным пожарам.

Однако при энергетическом использовании отдельных видов биомассы посредством сжигания традиционными методами наблюдается образование золошлаковых отложений в результате преобразования специфичной минеральной части биомассы, которые снижают теплопередачу и как следствие надежность работы поверхностей нагрева, что приводит к понижению эффективности и производительности установок. Необходимость очистки приводит к дополнительным расходам на обслуживание котлов, что ограничивает дальнейшее использование биомассы в качестве топлива для сжигания.

Механизм образования отложений при сжигании биомассы в настоящее время полностью не изучен. Как правило, анализ причин образования отложений основан на содержании отдельного элемента (например, калия или натрия) или его соединений. К тому же отсутствует универсальное топливосжигающее оборудование, которое могло бы обеспечить одинаковую эффективность энергетического использования различных видов биомассы с учетом особенностей свойств минеральной части. Анализ современного состояния исследований в данной области показывает необходимость дальнейшего комплексного изучения минеральной части биомассы применительно к технологиям сжигания и термопереработки, а также разработки способов предотвращения или снижения шлакования и золовых отложений при ее энергетическом использовании.

Целью диссертационной работы является установление свойств минеральной части биомассы Томской области, влияющих на процессы при сжигании и теплотехнологической переработке, для совершенствования

ресурсоэффективных и экологически чистых технологий топливопереработки и производства тепло-и электроэнергии.

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

1. Разработка методической и лабораторной базы для проведения комплексного изучения минеральной части биомассы.

2. Комплексное исследование характеристик минеральной части биомассы различного происхождения и расширение базы данных о ее составе и свойствах.

3. Определение основных свойств компонентов биомассы различной степени минерализации и состава для установления существенных особенностей формирования зольного остатка.

4. Разработка рекомендаций для энергетического и теплотехнологического использования биомассы, учитывающих установленные особенности ее минеральной части.

Научная новизна работы.

– Предложен комплексный подход к изучению минеральной части биомассы, базирующийся на предварительном фракционном разделении и на использовании совокупности физико-химических методов исследования и направленный на получение новых сведений о сырьевой базе Томской области. На основе изучения особенностей минеральной части биомассы различного происхождения выделены два вида – торф с месторождения Суховское с высокой степенью минерализации и отходы мукомольного производства (ОМП) с низкоплавкими зольными остатками.

– Впервые применен метод фракционирования биомассы для оценки возможности использования высокзольного торфа в энергетических целях, а также для исследования вопроса шлакования минеральной части растительной биомассы в процессе сжигания.

– Предложен новый подход к оценке влияния элементов минеральной части биомассы на спекание зольного остатка, основанный на впервые установленной корреляции кальция и калия в минеральной части.

– Впервые определено оптимальное количество добавления высокоминерализованного торфа в смеси с калийсодержащей биомассой для предотвращения шлакования тепловоспринимающих элементов.

– Показана эффективность добавления минерализованного торфа к высокосернистым отходам для снижения SO_x в дымовых газах.

Практическая значимость работы. Сформирована база данных о составе и характеристиках минеральной составляющей биомассы Томской области, имеющих значение для её энергетического использования.

Установлено, что фракционное разделение многозольного торфа позволяет выделять фракции, пригодные для сжигания как самостоятельного топлива, так и в составе био-угольной композиции с экологическим и экономическим эффектом на территории Томской области. Предложен вариант десульфуризации дымовых газов применительно к топливным композициям на основе высокосернистого сырья за счет добавления торфа Суховского месторождения. Установлены и экспериментально апробированы способы предотвращения шлакования

поверхностей нагрева при сжигании калийсодержащей биомассы за счет подбора добавок и подготовки политопливных композиций.

Предложен вариант повышения прочностных характеристик бездымного топлива без использования связующего вещества, подтверждаемый справкой об использовании результатов диссертационной работы в ООО «Элинтех» (г. Томск).

Результаты диссертационных исследований используются в Национальном исследовательском Томском политехническом университете в рамках подготовки магистров ООП «Проектирование и диагностирование энергетических агрегатов».

Связь работы с научными программами и грантами.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований №19-38-90148 «Комплексное изучение преобразования минеральной части растительной биомассы в процессе её теплотехнологического и энергетического использования» и Госзадания № FEWZ-2021-0014 (Научно-технические основы и прикладные решения комплексной энерготеплотехнологической переработки биомассы для обеспечения экологически чистых технологий в энергетике и металлургии). Часть аналитических исследований проведена на приборной базе, предоставленной в рамках программы развития Тюменского государственного университета (программа стратегического академического лидерства «Приоритет-2030»).

Достоверность результатов обеспечивается: применением современных методов; использованием высокоточного и откалиброванного оборудования, а также аттестованных методик ГОСТ; подтверждается удовлетворительной воспроизводимостью экспериментальных исследований; проведением сопоставительного анализа результатов, полученных разными методами, между собой и с литературными данными; выполненным анализом погрешности измерений.

Научные положения, результаты и выводы, выносимые на защиту.

1. Сформирована база данных о характеристиках и свойствах минеральной части биомассы Томской области с выделением её специфических особенностей, влияющих на процесс сжигания.

2. Выявлен существенный фактор шлакования растительной биомассы – соотношение кальция и калия в её составе. Рассмотренные виды биомассы с соотношением Са/К более 0,15 не склонны к образованию отложений.

3. Замещение привозного угольного топлива Томской области местным торфом после обогащения путем фракционирования позволяет снизить выбросы SO_x и способствует сбережению энергетических ресурсов.

4. Установлено превалирующее количество карбоната кальция в составе минеральной части торфа Суховского месторождения. Данная особенность позволяет рассматривать его в качестве добавки в био-топливные композиции для снижения эмиссии оксидов серы.

5. Добавка суховского торфа в составе 5 мас.% и более к калийсодержащей биомассе способствует предотвращению шлакования поверхностей нагрева котельных установок.

Апробация работы.

Материалы диссертации апробированы на XVII Международной научно-практической конференции «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири. Сибресурс 2018» (Кемерово, 2018), Международной научной конференции «Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития» (Томск, 2018), XV Международной научно-технической конференции «Проблемы совершенствования топливно-энергетического комплекса» (Саратов, 2020), IV и V Всероссийских научных конференциях с элементами школы молодых ученых «Теплофизика и физическая гидродинамика» (Ялта, 2019, 2020), Национальной с международным участием научно-практической конференции «Энергосбережение и инновационные технологии в ТЭК» (Тюмень, 2019), Международной научно-практической конференции «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность-2020» (Севастополь, 2020).

Публикации.

По результатам диссертационного исследования опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, индексируемых базами данных Scopus и/или WoS (3 из которых также относятся к журналам из списка, рекомендованного ВАК для опубликования результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук): «Fuel» (IF=6,609, Q₁), «Energy» (IF=7,147, Q₁); «Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов» («Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering»); Химия растительного сырья («Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya»).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, трех приложений и списка использованных источников из 221 наименований и содержит 37 рисунков, 20 таблиц, 144 страниц. В приложениях (А, Б, В) приведена оценка погрешности измерений, расчет углеродного налога при выработке 1 МДж теплоты, документы об использовании результатов работы.

Личный вклад автора состоит в формулировании цели и задач диссертации, подготовке публикаций, разработке методики исследования и экспериментальной базы, проведении опытов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, а также их апробации, оценке погрешностей измерений, формулировании защищаемых положений и выводов.

Автор выражает благодарность к.т.н. Табакаеву Р.Б., оказавшему методическую, практическую помощь и поддержку при выполнении работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, отражена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, их достоверность, апробация, личный вклад автора.

В первой главе представлен обзор литературы, отражающий состояние изученности энергетического использования биомассы в мире, существующих

технологий для сжигания и проблем ее масштабного внедрения. По результатам обзора сделаны следующие выводы:

- в связи с глобальным потеплением и ухудшением экологической ситуации в мире актуален переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике;
- использование биомассы позволяет повысить энергетическую безопасность территорий регионов и снизить их зависимость от ввозимых извне энергоресурсов;
- вовлечение биомассы в топливно-энергетический комплекс является эффективным способом утилизации отходов, занимающих большие площади и несущих экологический урон природной среде;
- при энергетическом использовании биомассы посредством сжигания традиционными методами возникают сложности, связанные с её специфическими свойствами;
- в процессе сжигания или термической переработки биомассы вероятны преобразования её минеральной части, приводящие к шлакованию и коррозии поверхностей нагрева энергоустановок.

Томская область относится к энергодефицитным субъектам Российской Федерации, в которой основные энергетические объекты (ТЭС, районные и муниципальные котельные) работают на привозном топливе из Кузбасса и Красноярского края, а 30% территории и вовсе имеют децентрализованное энергоснабжение за счет дизельных электростанций, работающих на дорогостоящем и также поставляемом топливе. В сложившейся ситуации в качестве предпочтительного направления повышения экологических показателей и энергетической безопасности Томской области уместно рассматривать использование собственных местных возобновляемых энергоресурсов, например – биомассы. Тем более, что на её территории сосредоточены существенные запасы биоэнергетических ресурсов от общего количества в РФ. Следует отметить, что в зависимости от различных факторов каждый регион имеет свой специфический набор биомассы, в связи с этим и характеристики отходов могут изменяться в широком диапазоне.

Ранее Смольяниновым С.И., Масловым С.Г., Бернатонисом В.К., Завориным А.С., Стрижаком П.А., Казаковым А.В., Табакаевым Р.Б., Сыродоем С.В. и др. изучались многие разновидности биомассы Томской области. Выполненные исследования были направлены на изучение их общих теплотехнических характеристик и состава, разработку способов энерготехнологической переработки в твердые и газообразные продукты. В этих исследованиях, как правило, не затрагивали особенности минералогического состава биомассы. Однако знание фазовых, минеральных и элементных проявлений в биомассе и их превращений во время её сжигания или другого термического воздействия является одним из ведущих факторов для эффективного теплотехнологического и энергетического использования.

Во второй главе описаны наиболее распространенные виды биомассы Томской области различного происхождения, выбранные в качестве объекта исследования: отходы лесопромышленного комплекса (сосновые опилки, щепка из

различных пород древесины), отходы сельского хозяйства (солома), отходы мукомольного производства (некондиционные пшеничные отруби), отходы кондитерской фабрики (скорлупа кедровых орехов) и низинный торф с месторождения Суховское.

Согласно разработанной методике: теплотехнические характеристики исследуемых образцов определены по аттестованным методикам ГОСТ; характерные температуры плавкости золы установлены с помощью экспериментальной установки; определение содержания макро- и микроэлементов в биомассе проведено на спектрометре EDX-720-P (Shimadzu, Япония); основные соединения, присутствующие в образцах, определены с помощью рентгеновской дифрактометрии с использованием XRD7000 (CuK α -излучения) со счетчиком монохроматора CM-3121 (Shimadzu, Япония); распределение минеральных включений в пробах рассмотрено с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа VEGA 3 SBU (TESCAN, Чехия).

Для изучения внешней и внутренней составляющих минеральной части применен метод фракционного разделения в жидкостях с различной плотностью. Предварительно перед анализом биомассу измельчали до пылевидного состояния – размер частиц менее 90 мкм. Для фракционного разделения торфа согласно рекомендациям, ввиду схожести по характеристикам с углем, использованы тяжелые жидкости с плотностью 1400, 1600, 1800, 2280 и 2860 кг/м³. Для остальной биомассы использованы жидкости с плотностью 1400, 1450, 1490 кг/м³. Выбор этих значений обусловлен плотностью основополагающих веществ биомассы, таких как гемицеллюлоза, целлюлоза, лигнин. Жидкости с нужной плотностью получены смешиванием в различных соотношениях четыреххлористого углерода, бензола и бромформа. Опыт использования выбранных органических растворов прошел успешную апробацию в работах Заворина А.С. и Алехновича А.Н. Для ускорения процесса разделение всех видов биомассы осуществляли в лабораторной центрифуге С2203 (Liston, Россия) при 2000 об/мин в течение 15 минут с отделением вначале более легких частиц (плотность 1400 кг/м³) и разделением оставшейся части на другие фракции. Для полученных фракций проведены аналогичные исследования их свойств по стандартам и методикам, как и для исходной биомассы.

Для изучения предотвращения образования шлаковых отложений в процессе сжигания биомассы рассмотрено сжигание нескольких смесевых видов рассматриваемой биомассы в различных соотношениях. Измельченные до пылевидного состояния оба комбинируемых вида биомассы тщательно перемешаны с целью получения топливных композиций, основу которых составляло сочетание низкоплавкого и тугоплавкого видов биомассы. Тугоплавкий вид биомассы добавлен в количестве 1-5%. После этого проведены лабораторные исследования с последующим экспериментальным подтверждением – опытами по сжиганию биомассы. Сжигание осуществлено в муфельной печи при температуре 815°C аналогично условиям стандарта ГОСТ Р 55661-2013.

Поведение минеральной части биомассы в процессе сжигания исследовано на экспериментальном стенде (рис. 1), имитирующем температурные условия топочной камеры котлов. Результатом сжигания являлся зольный остаток, который анализирован с помощью СЭМ.

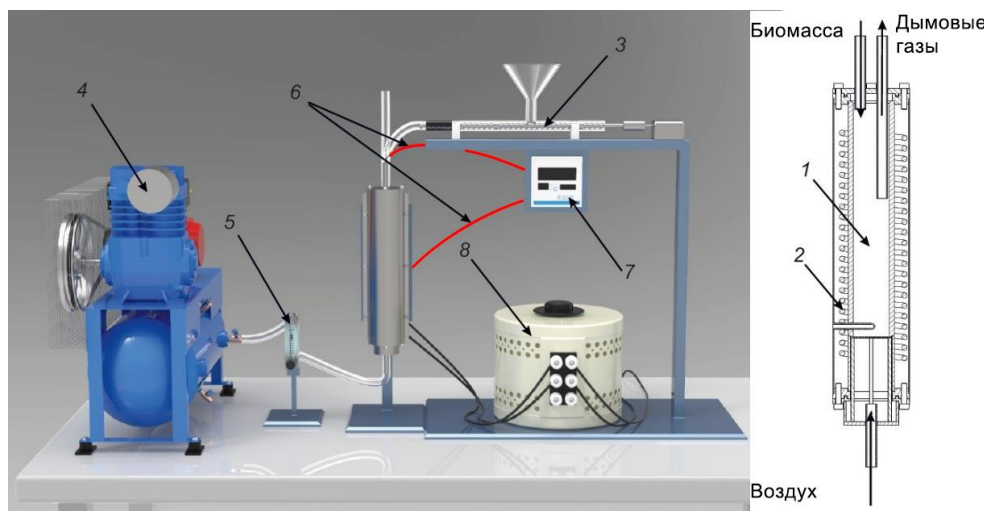


Рис. 1 – Схема огневого экспериментального стенда: 1 – камера сгорания, 2 – электронагреватель с системой регулировки, 3 – шнековая система подачи топлива; 4 – компрессор; 5 – ротаметр; 6 – термопары; 7 – регистратор температуры РМТ 5104 (Элемер, Россия) 8 – автотрансформатор

С целью изучения влияния специфики поведения минеральной части биомассы на прочностные характеристики гранулированного биоугля разработана лабораторная установка для проведения термической переработки спрессованной биомассы. Первоначально с помощью пресс-формы получены пеллеты из мукомольных отходов. Затем проведена термическая переработка гранул при различных температурах (500, 800, 950°C) на лабораторной установке (рис. 2). После окончания эксперимента у бездымного топлива определены теплотехнические характеристики и механическая прочность (DU^r согласно ГОСТ 34090.1-2017 «Биотопливо твердое. Определение механической прочности пеллет и брикетов»).

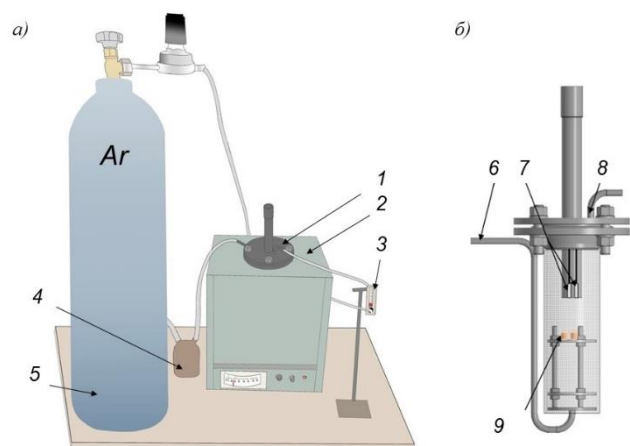


Рис. 2 – Лабораторная установка для проведения термической переработки спрессованной биомассы (а); реактор (б): 1 – реактор; 2 – лабораторная печь; 3 – расходомер; 4 – резервуар для жидких продуктов пиролиза; 5 – баллон с инертным газом (аргон); 6 – подвод инертного газа; 7 – термопары; 8 – выход жидких и газообразных продуктов пиролиза; 9 – пеллеты

Проведена оценка погрешности измерений, представленная в диссертации (приложение А).

В третьей главе приведены характеристики и состав минеральной части исследуемой биомассы в исходном состоянии. По результатам выявлено, что существенное отличие по степени минерализации наблюдается у суховского торфа ($A^d=22,8\%$). Далее по значению зольности следуют мукомольные отходы и сельскохозяйственные отходы (солома), зольность которых составила 6,9% и 2,8% соответственно. Более низкие значения приходятся на древесную биомассу: щепы

– 1,9%; сосновые опилки – 1,6%. Самое низкое значение приходится на скорлупу кедровых орехов – 1,0%. Выход летучих веществ из биомассы имеет значения в диапазоне 69,7-83,4%, что говорит о высокой реакционной способности рассматриваемых топлив при сжигании, а также о термической нестабильности их органической массы. Нелетучий остаток у торфа, щепы, опилок и скорлупы имел порошкообразный вид, у отходов мукомольного производства – спекшийся, не сплавленный вид, в случае с соломой – слабоспекшийся. Исследуемая биомасса обладает низким содержанием серы ($S^{daf} < 0,2\%$), что является предпосылкой к низким выбросам оксидов серы при сжигании, даже при отсутствии сероочистки дымовых газов.

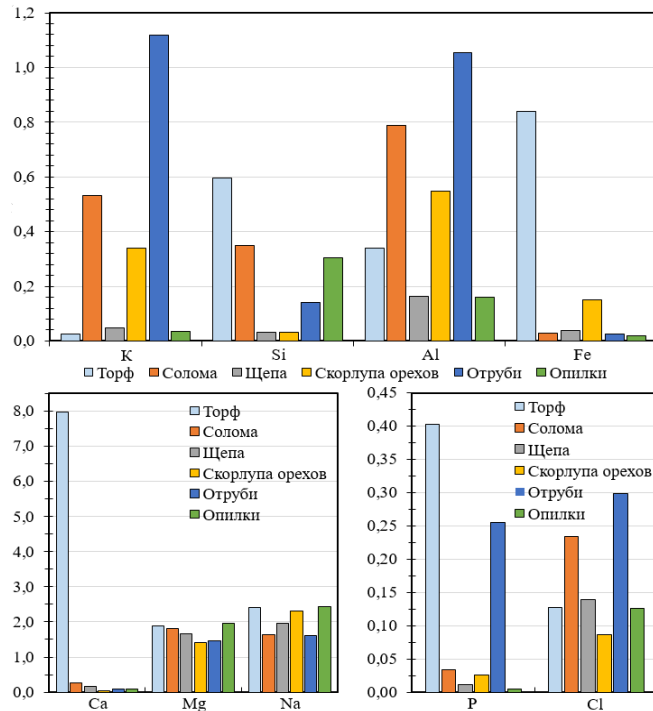


Рис. 3 – Распределение элементов в минеральной части исходной биомассы

Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что основными составляющими минеральной части торфа являются CaCO_3 и SiO_2 . Анализ минерального состава остальных видов биомассы не представился возможным по причине возникновения на рентгенограммах диффузионного гало, связанного с отсутствием кристаллического строения исследуемых компонентов.

Согласно оценкам плавкостных характеристик определено, что зольные остатки щепы, скорлупы и торфа имеют тугоплавкий характер, а зола опилок и соломы относится к среднеплавкому типу. В отличие от остальных исследованных топлив зола мукомольных отходов относится к легкоплавкому типу ($t_A=780^\circ\text{C}$; $t_B=820^\circ\text{C}$; $t_C=860^\circ\text{C}$) (рис. 4).

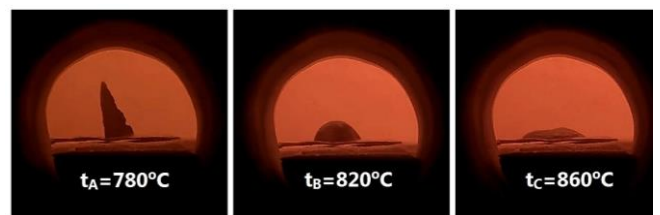


Рис. 4 – Температуры плавкости золы мукомольных отходов

На первоначальной стадии обобщения полученных результатов можно заключить: в процессе сжигания большинство исследованных видов биомассы не

подвержены спеканию золы при высоких температурах, а удаление образующейся золы, по-видимому, не составит затруднений и не ограничивает условия сжигания. К данному заключению нельзя отнести ОМП, у которых наблюдаются признаки склонности к шлакованию, что, в свою очередь, будет негативно сказываться на работе энергетических установок.

При исследовании трансформации неорганической части мукомольных отходов выявлено, что по мере повышения температуры происходят агломерационные изменения зольного остатка (рис. 5). Отмечено, что при температурах выше 675°C сжигание ОМП сопровождается спеканием зольного остатка.

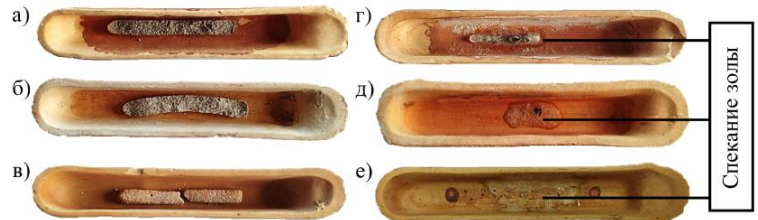


Рис. 5 – Зольный остаток от сжигания ОМП при температуре: а) 575°C; б) 625°C; в) 675°C; г) 725°C; д) 775 °C; е) 825°C

Для торфа характерна высокая степень минерализации и, как следствие, низкая теплота сгорания, не позволяющая рассматривать его как самостоятельный конкурентоспособный энергетический ресурс.

Вышеописанное обусловило более пристальный интерес к проблеме энергетического использования специфических видов биомассы и привело к подробному изучению их минеральной части посредством фракционного разделения по плотности в тяжелых жидкостях.

В четвертой главе приведены результаты пофракционных исследований высокоминерализованного торфа и мукомольных отходов со спекающим зольным остатком. Легкая фракция торфа менее 1800 кг/м³ (1400-1800 кг/м³), составляющая 77,4% от выхода всех фракций из торфа (рис. 6), обладает улучшенными свойствами по сравнению с исходным сырьем: A^d ниже на 3,0-13,3%, Q_i^r выше на 0,8-11,6 МДж/кг. Тяжелая фракция торфа более 1800 кг/м³ (1800-2860 кг/м³) существенно уступает исходному сырью по теплотехническим характеристикам (зольность 44,0%, теплота сгорания не превышает 4,9 МДж/кг), которые не позволяют рассматривать тяжелую фракцию в качестве топлива.

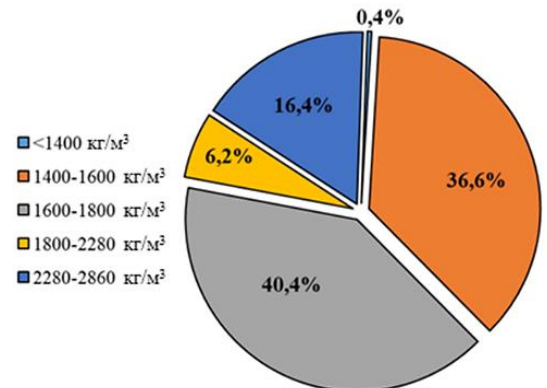


Рис. 6 – Распределение фракций торфа по плотности

Согласно плавкостным характеристикам отмечено, что зола всех фракций с плотностью менее 2280 кг/м³ относится к тугоплавкому типу, а зола фракции 2280-2860 кг/м³ – к особо тугоплавкому. Зольные остатки торфа и всех полученных из него фракций содержат высокое количество оксида кальция ($CaO=41,6-47,9\%$) и оксида железа ($Fe_2O_3=6,9-18,6\%$). Значительное содержание оксидов кальция в золе по литературным данным предрасполагает к повышенному шлакованию поверхностей нагрева. Однако опыт эксплуатации котельных установок

показывает, что удаление натрубных отложений из тугоплавкой золы не вызывает особых затруднений.

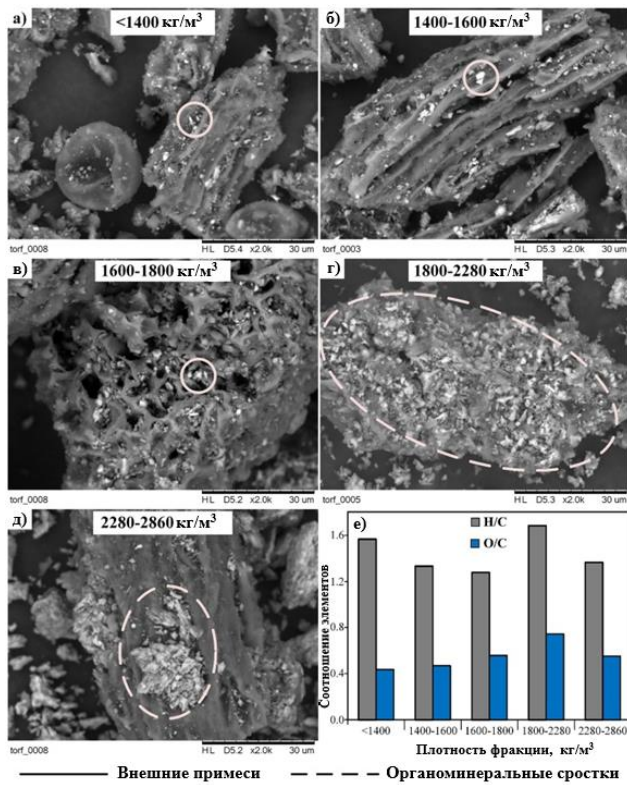


Рис. 7 – СЭМ-изображения фракций торфа с различной плотностью: а-д) фракции торфа; е) соотношение элементов

Анализ распределения элементов по фракциям (рис. 8) показывает, что с ростом плотности в их составе увеличивается содержание кальция Ca, кремния Si, магния Mg, фосфора P и алюминия Al, при этом доля железа Fe и натрия Na снижается. Элементы минеральной части фракции менее 1400 кг/м³, как и характеристики зольного остатка, полученного при её сжигании, не исследовались из-за малого выхода (0,4%).

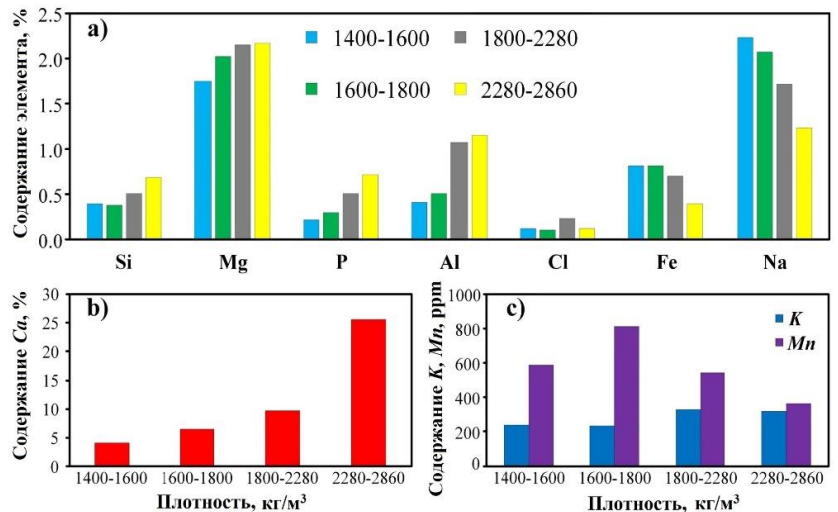


Рис. 8 – Содержание элементов в фракциях торфа: а) содержание Si, Mg, P, Al, Cl, Fe, Na; б) содержание Ca; в) содержание K и Mn

В ходе метаморфических преобразований (формирования торфа) образуются органо-минеральные сростки, что обуславливает разброс частиц торфа по плотности. Согласно рис. 7 распределение компонентов минеральной части в торфяной массе неоднородно и имеет различный характер: от механической примеси (рис. 7а), рассеянной по поверхности органического вещества, до прочносвязанных органо-минеральных «склеиваний» (рис. 7г) и сростков (рис. 7д). Соотношение O/C позволяет судить, что в составе органической части фракций плотностью менее 1600 кг/м³, предположительно, преобладают гуминовые кислоты; во фракции 1800-2280 кг/м³ фульвовые кислоты; остальные фракции имеют более смешанный состав органических соединений.

После разделения ОМП полученные фракции имели различный выход по массе (рис. 9). Наибольший выход (55%) приходится на фракцию плотностью 1450-1490 кг/м³, наименьший выход (8%) отмечен у наиболее легкой фракции плотностью менее 1400 кг/м³. С увеличением плотности фракций мукомольных отходов их теплотворная способность снижается, как и в случае с торфом, что объясняется постепенным увеличением зольности. В результате анализа распределения элементов минеральной части по фракциям относительно их содержания в исходных мукомольных отходах выявлено следующее: большая часть минеральных компонентов (от 31,09 до 61,95%) содержится во фракции плотностью 1450-1490 кг/м³. Значительная часть кремния находится в самой тяжелой фракции (>1490 кг/м³).

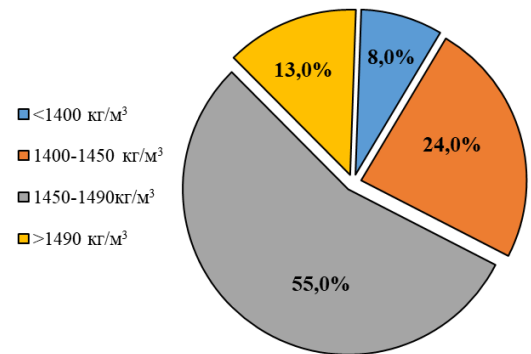


Рис. 9 – Выход фракций различной плотности при разделении ОМП

Согласно плавкостным характеристикам у фракций отмечено, что их зольные остатки, как и у исходного состояния, относятся к легкоплавкому типу. При этом зола фракций <1400 кг/м³ и 1450-1490 кг/м³ превышает значения: температура t_c золы фракции (<1400 кг/м³) на 270°С выше соответствующего значения для исходных ОМП; t_c для фракции (1450-1490 кг/м³) на 70°С выше аналогичной температуры. Температуры плавкости золы остальных фракций (1450-1490 и >1490 кг/м³) обладают наиболее низкими значениями по сравнению с исходными отходами.

Выявлено, что минеральная часть некоторых фракций при температуре 815°С плавится с последующим образованием прозрачного покрытия на поверхности лабораторной лодочки (рис. 10).

Сравнивая соотношение компонентов (представленных относительно их содержания в исходных ОМП) (рис. 11а) и результаты озоления фракций (рис. 10), можно отметить, что атомное соотношение Са/К является существенным фактором, влияющим на спекание: при соотношении Са/К=1,67 (фракция плотностью <1400 кг/м³) зольный остаток не спекается; когда это отношение уменьшается до значения 1,03 (фракция 1450-1490 кг/м³), остаток золы находится в промежуточном состоянии (имеет как расплавленную часть, так и форму порошка); дальнейшее уменьшение Са/К до 0,96 (фракция 1400-1450 кг/м³) приводит к появлению белого расплава; при самом низком соотношении (0,68 для фракции >1490 кг/м³) зольный остаток представляет собой прозрачный стекловидный расплав. Связи содержания других компонентов мукомольных отходов с плавлением их минеральной части не прослеживается.



Рис. 10 – Зольные остатки после сжигания различных фракций мукомольных отходов при 815°С

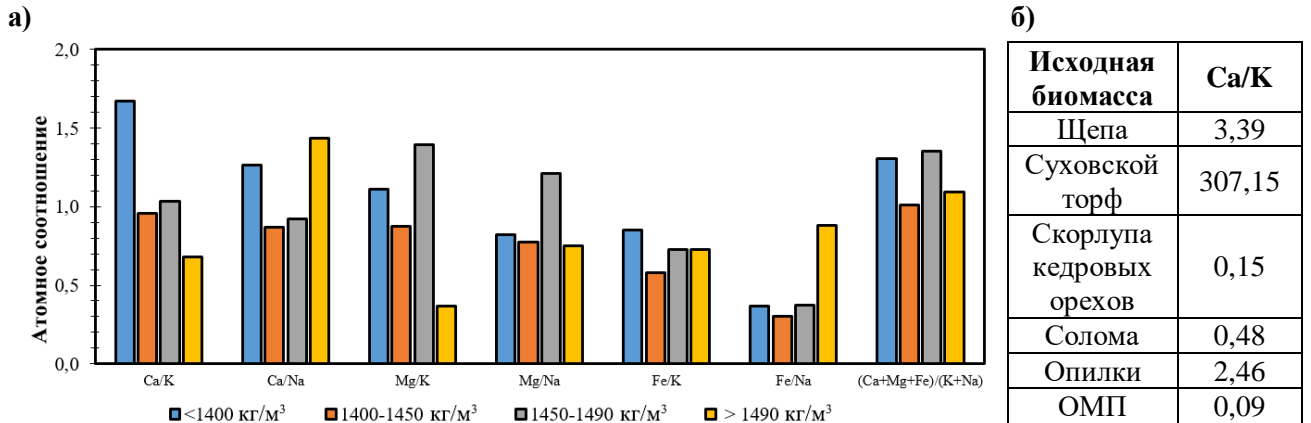


Рис. 11 – Соотношения основных элементов в минеральной части фракций мукомольных отходов (а); Абсолютное соотношение Ca/K в исследуемой исходной биомассе (б)

Представленные выше соотношения получены для относительного распределения элементов во фракциях. Для использования данных результатов применительно к другим топливам сделан пересчет на абсолютные величины. В результате получено следующее: для фракции (плотность $<1400 \text{ кг/м}^3$), имеющей порошкообразную форму зольного остатка абсолютное соотношение $\text{Ca/K}=0,15$; для фракции (плотность 1490 кг/м^3), у которой достигнуто расплавленное состояние – $0,06$.

Для подтверждения данной корреляции (влияния роли Ca/K на сплавление и расплавление) проведен аналогичный расчет для исследуемых видов биомассы в исходном состоянии (рис. 11б). Выявлено, что наименьшее значение Ca/K приходится на ОМП (0,09), у которых наблюдается склонность к спеканию. Для остальных исследуемых проб характерно соотношение не менее 0,15. Соответственно, эти зольные остатки биомассы имеют рассыпчатый, несплавленный вид. Наиболее высокое значение Ca/K характерно для минерализованного торфа. Очевидно, что связано это с преобладанием кальция относительно других рассматриваемых видов биомассы.

В связи с ранее показанной зависимостью соотношения Ca/K, как одного из существенных факторов спекания минеральной части топлива, проведены эксперименты по сжиганию мукомольных отходов и их смесей с карбонатом кальция в различных пропорциях при температуре 815°C . Полученные результаты отражают, что при добавлении карбоната кальция в количестве всего 3 мас.% спекание золы визуально отсутствует, а зольный остаток имеет рассыпчатую порошкообразную форму. Вероятнее всего, щелочноземельный металл (Ca) растворяется в расплавах силикатов калия, выделяя его (калий) в газовую фазу, в результате чего кремний вступает в реакцию с кальцием с образованием силикатов кальция. Как известно, силикаты кальция имеют температуру плавления значительно выше, чем силикаты калия, что исключает возможность спекания зольного остатка при сжигании.

В пятой главе представлены подходы по эффективному сжиганию и теплотехнологическому использованию высоkozольного (на примере торфа) и шлакующего во время сжигания (на примере мукомольных отходов) топлив.

Обогащение высокозольных видов биомассы посредством седиментации

На первом этапе технико-экономического и экологического анализа определена стоимость ресурсов, используемых для энергоснабжения Томской области. Стоимость разделенных фракций торфа (легкой и тяжелой) оценивалась по отдельности. Поскольку тяжелая фракция торфа (≥ 1800 кг/м³) обладает низкими теплотехническими характеристиками, как и исходный суховской торф, и они могут рассматриваться как удобрение для сельскохозяйственных нужд, как следствие, стоимость фракции принимается равной стоимости торфа. В связи с тем, что легкая фракция торфа (≤ 1800 кг/м³) из-за значительного выхода после фракционирования рассматривается как основной продукт разделения, её стоимость рассчитывалась следующим образом (табл.1):

Таблица 1 – Стоимость топливных ресурсов в Томской области (Россия)

Топливо	Q_i^r , МДж/кг	Стоимость сырья, \$/т	Расчет стоимости
Кузнецкий уголь (марка Д)	21,09	52,72	$P_{\leq 1800} = \frac{P_{peat} \cdot \eta_{proc} \cdot \left(1 + \frac{IRR}{100}\right)}{\frac{w_{\leq 1800}}{100}},$ где P_{peat} – себестоимость торфа, \$/т; η_{proc} – отношение себестоимости продукции к стоимости сырья, согласно ¹ , равное 2,2; IRR – внутренняя норма доходности, принимаемая согласно ² равной 40%; $w_{\leq 1800}$ – выход легкой фракции торфа, %.
Канско-Ачинский уголь (Боготольское месторождение)	11,81	51,12	
Суховской торф	5,90*	7,99	
Легкая фракция торфа (≤ 1800 кг/м ³)	14,17	31,78	
Тяжелая фракция торфа (≥ 1800 кг/м ³)	4,94	7,99	
Примечание: * – с учетом рабочей влажности 59,6%;			

В связи тем, что многие страны к настоящему времени уже ввели налогообложение на выбросы углерода, себестоимость выработки 1 МДж посчитана с учетом налога на углекислый газ. По литературным данным величина углеродного налога в зависимости от страны варьируется в пределах 25-50 долларов за тонну выбросов. В данном исследовании принято значение 25 \$/т.

Помимо экономических показателей проведена оценка выбросов оксидов серы. На рис. 12 представлено сравнение значений выбросов оксидов серы (SO_x) и себестоимости выработки 1 МДж с учетом налога на CO_2 при сжигании. Состав топливных смесей выбран таким, чтобы доля добавления торфа составляла 10%. В связи с тем, что бурый уголь Канско-Ачинского бассейна и легкая фракция торфа обладают близкими теплотехническими характеристиками, дополнительно рассматривалась их смесь в равном соотношении (1:1).

Сжигание легких фракций торфа (ЛФТ) является предпочтительным вариантом для энергообеспечения: стоимость выработки 1 МДж теплоты снизится в 1,2-2 раза; практически отсутствуют возможные вредные выбросы SO_x по сравнению с рассматриваемыми видами угля в исходном виде. Связано это с тем,

¹ Bals B.D., Dale B.E. Bioresour Technol, 106 (2012), p. 161-169

² Fattouh B., Poudineh R., West R. Oxford Institute for Energy Studies, Oxford (2019)

что преобладание соотношения Ca/S в легкой фракции торфа приводит к повышению эффективности десульфуризации до 99%³.

При рассмотрении сжигания био-угольных композиций с добавлением легкой фракции торфа в количестве 10% наблюдаются менее значительные экономический и экологический эффекты по сравнению со сжиганием ископаемых видов угля в чистом виде. Сжигание топливной композиции из бурого угля и легкой фракции биомассы в одинаковых пропорциях (1:1) практически исключает выбросы оксидов серы относительно аналогичных значений для рассматриваемых видов угля. Существенная разница по выбросам оксидов серы между композициями КАУ90%-ЛФТ10% и КАУ50%-ЛФТ50% связана с увеличением эффективности обессеривания более чем в 2 раза для последнего.

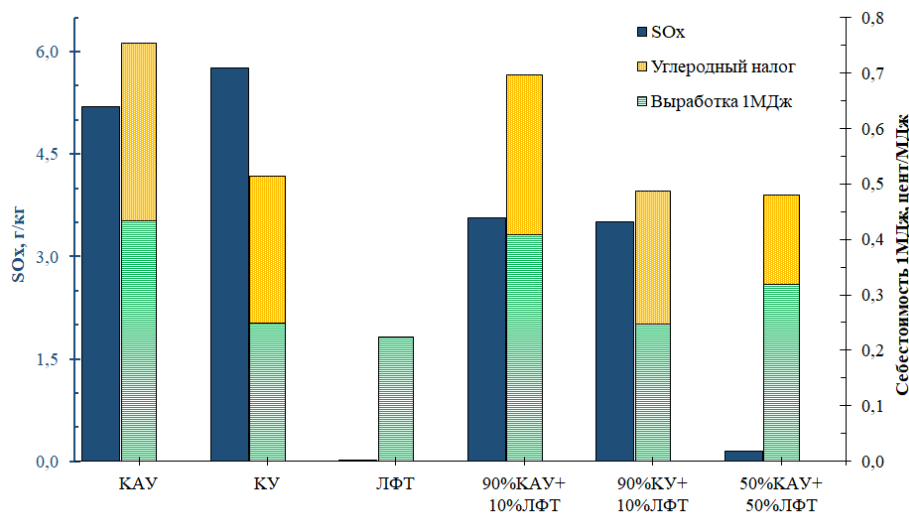


Рис. 12 – Величина себестоимости получения 1 МДж теплоты с учетом углеродного налога и величина выбросов оксидов SO_x, подсчитанные для сжигания канско-ачинского и кузнецкого углей, легкой фракции суховского торфа и их смесей: КАУ – Канско-Ачинский уголь; КУ – Кузнецкий уголь; ЛФТ – легкая фракция торфа

С экономической точки зрения в случае замещения канско-ачинского угля на смесь из КАУ (50%) и легкой фракции торфа (50%) себестоимость выработки 1МДж снизится в 1,38 раз; при замене кузнецкого угля на смесь снижение стоимости не предвидится. При рассмотрении с точки зрения возможного образования повышенных количеств золошлаков, данная смесь обладает практически таким же значением зольности, что и рассматриваемые угли, соответственно её сжигание не приведет к увеличению золошлаковых отходов, и как следствие, на складирование и утилизацию дополнительных затрат не потребуется. К тому же, зола торфа в отличие от угольной считается качественным удобрением, благодаря чему находит свое применение в сельскохозяйственном секторе.

При сравнении себестоимости 1 МДж теплоты с учетом налога на выбросы CO₂ можно отметить следующее. Предположительно, выплата за углеродный налог при сжигании каменного угля составляет в 1,2 раза меньше относительно бурого угля. Принимая во внимание, что ресурсы биомассы считаются CO₂-нейтральным источником энергии, «дополнительный выброс углерода» при сжигании может быть принят нулю, что освобождает от уплаты углеродного налога. Как следствие, добавление легкой фракции торфа к топливам, в данном случае к углям в различном соотношении, снижает углеродное налогообложение полученной смеси.

³ Oka S. N. Fundamental processes during coal combustion in Fluidized Beds // New York, Marcel Dekker Inc (2004)

Биотопливные композиции на основе высокосернистых отходов

В дополнение предложенного варианта по созданию био-угольных композиций рассмотрено совместное сжигание биомассы с горючими отходами промышленности (на примере углеродистого остатка (УОН), полученного в результате термической переработки нефтешлама, и торфа Суховского месторождения, в минеральной части которого содержится большое количество карбоната кальция). Согласно анализу УОН характеризуется высокой зольностью ($A^d=60,0\%$) и повышенным содержанием серы ($S^{daf}=4,3\%$). Совместное сжигание углеродистого остатка нефтешлама и высокоминерализованного торфа (25 мас.%) позволяет снизить количество образующихся выбросов SO_2 в несколько раз (более чем в 5,5 раз) (рис. 13), что является положительным фактором в пользу добавления такой биомассы в топливные композиции с высокосернистыми видами сырья для последующего сжигания.

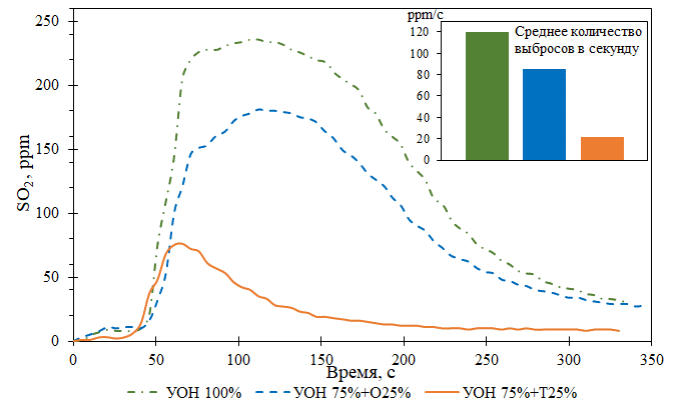


Рис. 13 – Выбросы оксидов серы при сжигании исходного УОН; УОН с добавлением торфа (25 мас. %); УОН с добавлением опилок (25 мас. %)

Для сравнения проведено добавление в идентичном количестве (25%) малозольной биомассы (древесных опилок) с характерным низким содержанием кальция в топливную композицию на основе УОН, с последующим сжиганием. В ходе проведения данного эксперимента экологический эффект проявляется значительно меньше.

В конечном итоге на примере опилок и торфа выявлено, что простое замещение некоторого количества высокосернистых топлив биомассой (опилки) в топливной композиции приводит к незначительному уменьшению оксидов серы, в отличие от добавления биомассы с высокой долей минеральной составляющей (торф), которая содействует дополнительному снижению выбросов за счет связывания серы в процессе сжигания.

Сжигание калийсодержащей биомассы

При добавлении минерализованного торфа к ОМП получены следующие результаты: зольные остатки после сжигания при температуре 815°C исходных мукомольных отходов и смесей на их основе с добавлением торфа в количестве 1% и 2% имеют спекшийся характер в виде прочного бесцветного покрытия на поверхности лабораторной чашки (рис. 14б, в). При добавлении 3% торфа (рис. 14г) заметны изменения: зольный остаток в виде агломерата отделяется от поверхности, отсутствует

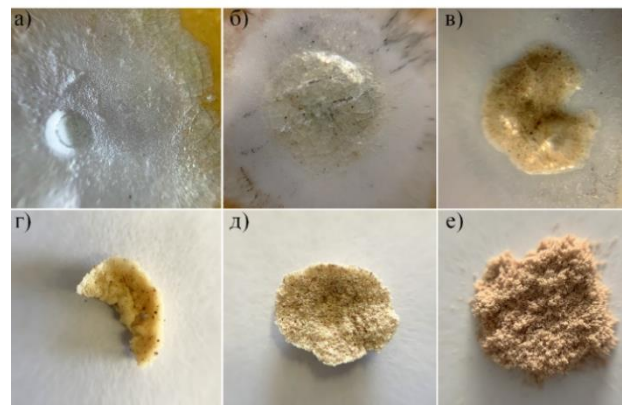


Рис. 14 – Зола после сжигания топливных смесей из ОМП и торфа при 815°C : а – ОМП; (б-е) ОМП с добавкой 1, 2, 3, 4, 5% торфа соответственно

прозрачный налет спекания. Зола смеси с добавлением торфа 4% (рис.14д) имеет слабоспекшийся характер: агломерат при нажатии распадается на отдельные куски. После сжигания топливной смеси с содержанием торфа 5% (рис.14е) образовавшийся зольный остаток имеет порошкообразную рыхлую форму. Дальнейшее увеличение доли торфа в смеси нецелесообразно из-за увеличения её зольности и соответствующего этому снижения теплотворной способности.

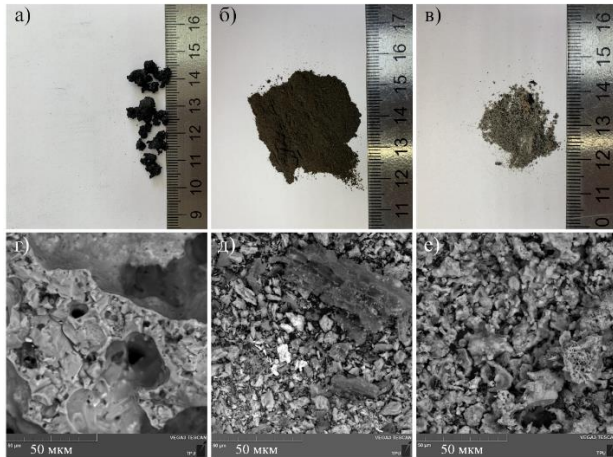


Рис. 15 – Зольные остатки: а – ОМП; (б) торф; в) топливная смесь на основе ОМП

Для подтверждения лабораторных результатов проведены исследования на экспериментальной установке. Как и ожидалось, сжиганием на установке получена зола ОМП в виде агломерационных спёков (рис. 15а). В отличие от этого зольный остаток от сжигания торфа имеет порошкообразный вид (рис. 15б). Зола топливной смеси с содержанием торфа 5% в ходе эксперимента не образовывала шлаковых скоплений (рис. 15в). При визуальном осмотре ограждающих поверхностей камеры сгорания так же

отмечено отсутствие загрязнения шлаковыми отложениями.

Получение прочного транспортабельного бездымного топлива за счет спекания минеральной части биомассы

Принимая во внимание, что спекание компонентов мукомольных отходов происходит свыше 675°C и диапазон температур плавкости золы приходится на $700-900^{\circ}\text{C}$, для оценки влияния преобразования минеральной части в экспериментах применены температуры пиролиза 500°C , 800°C , 950°C .

Результаты определения теплотехнических характеристик спрессованных мукомольных отходов после пиролиза при различных температурах представлены в табл. 2.

Полученные величины теплотворной способности являются хорошим показателем для бездымного топлива, поскольку соответствуют требованиям различных стандартов. Исключением являются топливные гранулы, полученные при температуре 500°C , у которых отмечается значительный выход летучих веществ (более 36%). Данный факт относит их к категории дымных бытовых топлив.

Таблица 2 – Теплотехнические характеристики пиролизированных пеллет

Температура пиролиза пеллет, $^{\circ}\text{C}$	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	Q_i^r , МДж/кг	DU^r , %
500	1,87	12,36	36,29	26,75	96,4
800	3,37	18,32	6,97	27,32	94,4
950	1,08	19,26	4,35	25,76	93,7

При оценке одного из важных критериев бездымного топлива – прочностных характеристик – определено, что гранулы обладают достаточно высокими значениями: после термической обработки при температуре 500°C у пеллет наблюдается процент прочности 96,4%, чуть меньшее значение приходится на пеллеты, полученные при 800 и 950°C – 91,4% и 93,7% соответственно.

Предположительно, высокие характеристики прочности у пеллет, полученных при 500°C, обусловлены наличием неразложившихся при этой температуре смол, которые выступают в качестве связующего вещества, что подтверждается высоким выходом летучих веществ (более 36%). При более высоких температурах получения гранул наличие высокой устойчивости к истиранию можно объяснить тем, что наблюдается расплавление компонентов минеральной части с последующим их затвердеванием, приводящим к образованию сеточного каркаса. При сопоставлении характеристик плавкости золы и полученных данных после испытания на истирание спрессованного образца из твердого углеродистого остатка можно отметить, что в процессе термической обработки гранул при температуре 800°C, превышающей значение температуры начала деформации, обеспечивается прочность пеллеты, составляющая 91,4%. При дальнейшем возрастании температуры до 950°C прочностные свойства увеличиваются до 93,7%, что связано с переходом части минеральных веществ в жидкоплавкое состояние при температуре 860°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно поставленным задачам по результатам работы сформулированы нижеследующие выводы.

1. Разработана методика и лабораторная база для комплексного изучения минеральной части биомассы с использованием фракционного разделения в тяжелых жидкостях, позволяющая изучить разнообразный состав и характеристики минеральной части фракций различной плотности с помощью широкого спектра различных методов и физических экспериментов.

2. Расширена база теплотехнических характеристик биомассы, а также сформирована база данных о составе и свойствах минеральной части различных видов биомассы, распространенной в Томской области. По результатам выявлено, что пробы имеют широкую вариативность: зольность (A^d) колеблется от 1,0 до 22,8%, значения теплоты сгорания (Q_i^r) – в диапазоне от 11,8 до 18,1 МДж/кг. При анализе содержания элементов относительно других исследуемых образцов у торфа наблюдается преобладающая доля кальция в составе, у мукомольных отходов – калия и хлора. Установлено, что рассматриваемая биомасса обладает низкой степенью шлакования: температура плавкости золы составляет свыше 1200°C, что не накладывает нормативных ограничений на температурный режим в топочной камере котельного агрегата. Исключением являются мукомольные отходы, у которых температура жидкоплавкого состояния не превышает 860°C.

3. Установлено, что минеральная часть торфа Суховского месторождения сформирована органоминеральными сростками и внешними примесями. При

фракционном разделении ОМП установлено, что спекание их зольного остатка во время сжигания происходит при температуре выше 675°C. Выявлено, что соотношение Са/К является существенным фактором, влияющим на спекание зольного остатка в процессе сжигания отходов мукомольного производства.

4. По результатам исследования даны следующие рекомендации: фракционное разделение по плотности можно рассматривать как элемент системы мероприятий по вовлечению высокоминерализованных видов биомассы, в частности торфа, в топливно-энергетический баланс. При этом будет наблюдаться положительный эколого-экономический эффект, проявляющийся в снижении удельных вредных выбросов и себестоимости выработки тепло- и электроэнергии.

Добавление торфа в количестве 5мас.% к отходам мукомольного производства позволяет предотвратить шлакование и повысить температуры плавкости золы топливной композиции ($t_A=1100^\circ\text{C}$; $t_B=1110^\circ\text{C}$; $t_C=1125^\circ\text{C}$).

Установлено, что при термической переработке пеллет, полученных из ОМП, происходящие преобразования их минеральной части улучшают прочностные характеристики при испытании на истирание и позволяют получить транспортбельное бездымное топливо.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Ibraeva K.**, Tabakaev R., Yazykov N., Rudmin M., Dubinin Y., Zavorin A. Flour-milling waste as a potential energy source. The study of the mineral part // **Fuel** 285. – 2021. – 119240 (Scopus и WoS, IF=6,609, Q1).

2. Tabakaev R., **Ibraeva K.**, Kan V., Dubinin Y., Rudmin M., Yazykov N., Zavorin A. The effect of co-combustion of waste from flour milling and highly mineralized peat on sintering of the ash residue // **Energy** 196. – 2020. – 117157 (Scopus и WoS, IF= 7,147, Q1).

3. Tabakaev R., **Ibraeva K.**, Yazykov N., Shanenkov I., Dubinin Y., Zavorin A. The study of highly mineralized peat sedimentation products in terms of their use as an energy source // **Fuel** 271. – 2020. – 117593 (Scopus и WoS, IF=6,609, Q1).

4. Табакаев Р.Б., Ларионов К.Б., **Ибраева К.Т.**, Шаненков И.И., Заворин А.С. Углеродистый остаток от термической переработки нефтешлама как основа для био-топливной композиции // **Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.** – 2021. – Т. 332. – №. 10. – С. 201-212 (Scopus и WoS, ВАК).

5. 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 и WoS, ВАК).

6. **Ибраева К.Т.**, Манаев Ю.О., Табакаев Р.Б., Языков Н.А., Заворин А.С. Исследование характеристик и минерального состава торфа Томской области применительно к энергетическому использованию // **Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.** – 2019. – Т. 330, № 1. – С. 191-200 (Scopus и WoS, ВАК).