

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Астафьев Александр Владимирович

ОБОСНОВАНИЕ УСЛОВИЙ РЕАЛИЗАЦИИ АВТОТЕРМИЧЕСКОГО
ПИРОЛИЗА ОРГАНИЧЕСКОЙ БИОМАССЫ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К
ТЕПЛОТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ ОБОРУДОВАНИЮ

05.14.04 Промышленная теплоэнергетика

ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Табакеев Роман Борисович

Томск – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ТЕХНОЛОГИИ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОМАССЫ.....	21
1.1 Проблемы сжигания биомассы традиционными методами	22
1.2. Обзор технологий переработки биомассы в энергетически ценные продукты	26
1.3 Пиролиз в связи с путями его возможного применения в энерготехнологических процессах	32
1.4 Тепловые эффекты при термическом разложении	42
1.5 Реализация пиролиза в промышленных технологических установках	52
1.6 Постановка задач исследований	63
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ .	65
2.1 Исследуемая биомасса и ее характеристики	65
2.2 Лабораторная база для термической переработки	69
2.3 Определение теплофизических характеристик исследуемых веществ	76
2.4 Составление теплового баланса термической переработки	80
2.5 Дифференциальный термический анализ.....	81
2.6 Оценка погрешности измерений	82
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ.....	84
3.1 Материальный баланс термической переработки	84
3.2 Теплотехнические характеристики продуктов термической переработки....	93
3.3 Теплофизические характеристики исследуемых веществ	94
3.4 Тепловой баланс термической переработки	96
3.5 Анализ результатов	97
ГЛАВА 4. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ.....	113
4.1 Результаты экспериментального определения тепловых эффектов разложения сырья.....	113
4.2 Оценка тепловых эффектов методом дифференциального термического анализа.....	116
4.3 Анализ результатов	119

ГЛАВА 5. ПАРАМЕТРЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ В АВТОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ	122
5.1 Тепловые затраты на осуществление процесса и величина суммарного теплового эффекта термической переработки	122
5.2 Влияние исходных характеристик сырья на величину суммарного теплового эффекта термической переработки	127
5.3 Анализ результатов	129
5.4 Оценка экономической эффективности реализации пиролиза биомассы в автотермическом режиме	131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	134
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	137
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Определение погрешности измерений.....	164
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Документы об использовании результатов работы.....	173
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Расчет экономической эффективности реализации технологии пиролиза биомассы в автотермическом режиме.....	176

ВВЕДЕНИЕ

Ископаемое топливо в производстве энергии, несмотря на негативное влияние его использования на окружающую среду и здоровье людей, продолжает занимать лидирующую позицию. По разным литературным данным [1-3], на долю традиционных источников приходится от 75 до 90% в мировом топливно-энергетическом балансе, и в ближайшем будущем полностью отказаться от ископаемого топлива не представляется возможным. Однако по ряду причин (экологических, политических и др.) мощность энергетических установок, основанных на возобновляемых источниках энергии, с каждым годом увеличивается [4, 5], являясь серьезным подспорьем для традиционной энергетики, особенно с учетом постоянного роста потребности в энергии. Так, на протяжении XXI века мировое энергопотребление выросло практически в полтора раза и по оценке экспертов составило на конец 2018 года ~14,5 млрд т н.э. [2].

За последние 50 лет выбросы CO₂ в атмосферу существенно увеличились, при этом в основном за счет выбросов от сжигания органического топлива (табл. 1) [6-8].

Таблица 1 – Удельные выбросы парниковых газов [6]

Вид энергетики	Количество выбросов, г CO ₂ экв/кВт·ч	Вид энергетики	Количество выбросов, г CO ₂ экв/кВт·ч
Гидроэнергетика	4	Геотермальная энергетика	45
Ветроэнергетика	12	Энергетика на природном газе	469
Ядерная энергетика	16		
Биоэнергетика	18	Нефтяная энергетика	840
Солнечная энергетика	35	Угольная энергетика	1001

Кроме того, немалое влияние на рост парниковых газов в атмосфере оказывают утечки природного газа при его добыче и транспортировке на большие расстояния, которые могут превышать 4% [9]. Учитывая тот факт, что парниковая активность метана выше аналогичного показателя у углекислого газа в 25 раз на временном промежутке 100 лет и в 72 раза за 20 лет [10], даже с учетом того, что

газовые станции вырабатывают примерно 47% от выбросов CO₂ угольными станциями (табл. 1), общий вклад в выбросы парниковых газов от всей цепочки их деятельности находится на одном уровне. Более того, в случае если скорость утечки газа выше 1% в течение 100 лет и 1,7% в течение 20 лет, уровень выбросов при равных генерируемых мощностях угольной и газовой станций будет выше для последней [10].

Необходимость снижения выбросов парниковых газов сформулирована в ряде важных международных документов, среди которых Киотский протокол, принятый в 1997 г. и являющийся первым шагом к решению проблем изменения климата. Другим документом является Парижское соглашение 2015 г., подписанное 195 странами и обязывающее их сокращать вредные выбросы независимо от уровня экономического развития. Согласно этим документам рост средней температуры на планете не должен превышать 2°C по сравнению с доиндустриальной эпохой [11].

Снижения выброса парниковых газов в атмосферу можно добиться несколькими путями. Так как на долю генерации энергии из угля приходится около 1/3 в мировом топливно-энергетическом балансе, то необходимо повышение эффективности его использования и внедрение чистых угольных технологий, включающих в себя очистку дымовых газов, ТЭС комбинированного (парогазового) цикла с внутренней газификацией угля и другие. Эффективным методом также являются технологии улавливания и хранения углекислого газа, переход с угля на атомную энергетику и природный газ. Однако, согласно [12] максимального снижения выбросов парниковых газов (до 40% от общего количества снижения) можно добиться за счет развития технологий, основанных на альтернативных и возобновляемых источниках энергии. В связи с этим на сегодняшний день более чем в 50 странах мира приняты государственные программы поддержки возобновляемой энергетики, включающие в себя помимо прочего так называемые «зеленые» тарифы, являющиеся действенным методом политического воздействия на снижение выбросов парниковых газов [13].

Кроме того, при сжигании органических топлив образуются оксиды серы и азота, оказывающие вредное воздействие на живые организмы. Выбросы SO_2 и NO_x при генерации энергии из угля (11,8 и 4,3 г/ кВт·ч соответственно) имеют наивысшие показатели наряду с генерацией из нефти [8], а угольная зола содержит в себе опасные оксиды алюминия, железа, мышьяка и других элементов [14]. В связи с этим подсчитанный Всемирной организацией здравоохранения средний показатель смертности на млрд кВт·ч вырабатываемой энергии имеет наибольшее значение для угольной генерации и равен 100, что в 4 раза больше, чем для генерации энергии из биомассы, при этом аналогичные показатели для других видов возобновляемой энергетики (солнечная, ветровая, гидро-) составляют около единицы [10].

В связи с вышеотмеченным в последнее время все больше внимания уделяется поиску и развитию технологий, основанных на альтернативных и возобновляемых источниках энергии, что позволит снизить негативный эффект от деятельности энергетической отрасли. Помимо экологической составляющей, фактором в поддержку развития альтернативной энергетики является истощение запасов ископаемых топлив. Согласно данным по подтвержденным запасам и уровню добычи [15], нефти и газа хватит лишь на ближайшие 50 лет [16], причем их ресурсы распределены очень неравномерно. Около 70% доказанных запасов нефти приходится на страны ОПЕК, более 70% запасов природного газа сосредоточено на территории бывшего СССР и стран Ближнего Востока [17]. Этот факт позволяет данным странам осуществлять контроль над поставками, что делает неустойчивым и зависимым энергетический сектор других стран. Обеспеченность запасами каменного угля составляет 114 лет [16], однако рост населения и переход развивающихся стран к индустриальной экономике приводят к постоянному увеличению спроса на тепло- и электроэнергию, что может заметно сократить эту цифру. Так, по оценкам Международного энергетического совета, к 2050 году прогнозируется рост потребности в энергии в 3 раза [18], что может привести человечество к вопросу о дефиците ископаемых топлив уже во второй половине XXI века. Учитывая также, что объёмы добычи нефти, природного газа и

каменного угля не снижаются, а сложность их добычи повышается по мере истощения месторождений, постепенно увеличивается стоимость произведенной из них энергии. В связи с этим актуальность внедрения технологий получения энергии из нетрадиционных и возобновляемых источников обосновывается также тем, что их запасы являются практически неиссякаемыми.

С точки зрения неисчерпаемости ресурса перспективной также выглядит атомная энергетика. Запасы только одного из элементов, использующихся в качестве ядерного топлива – урана, оцениваются ядерным энергетическим агентством в 7,6 млн т на конец 2014 года, чего будет достаточно приблизительно на 135 лет [19]. Кроме того, разрабатываются технологии добычи урана из воды морей и океанов [20, 21]. Количество урана, заложенного в водные ресурсы, в несколько раз превышает его общее содержание в твердом минеральном сырье [22]. Кроме того, по сравнению с ископаемым топливом уран может быть использован повторно после переработки.

Основными проблемами в области ядерной энергетики являются необходимость утилизации и хранения радиоактивных отходов, обеспечение безопасности и вывод АЭС из эксплуатации [23-25]. Более того, одним из продуктов деятельности ядерного цикла является плутоний – основной материал для атомных бомб. После последней крупной аварии на АЭС Фукусима-1 в Японии ряд стран придерживаются политики отказа от ядерной энергетики, а Италия стала первой страной, закрывшей все атомные электростанции [26]. Все вышеперечисленное не позволяет развивать отрасль в объемах, необходимых для покрытия роста энергопотребления, что также подтверждает актуальность развития ВИЭ.

Опыт некоторых стран показывает эффективное использование различных возобновляемых ресурсов, которые вносят значительный вклад в их топливно-энергетический баланс. Например, Исландия занимает ведущее место в мире по выработке тепло- и электроэнергии за счёт геотермальных источников, на их долю приходится около 1/3 всей получаемой энергии страны [27]. Действующие в районе ее столицы, города Рейкьявик, две ГеоЭС практически полностью обеспечивают

теплоснабжение жителей за счет геотермальной воды [28]. Другая станция, расположенная в г. Хусавик, на 80% покрывает потребности его жителей в электроэнергии [29].

Суммарная мощность введенных в эксплуатацию в 2018 году солнечных и ветроэлектростанций в мире составила более 160 ГВт, что превышает мощность объектов традиционной энергетики, введенных за этот же период [23, 30]. Развитие ветроэнергетики актуально в основном в северных странах Европы (Дания, Финляндия и др.). Лидером по установленной мощности ветрогенераторов в мире является Китай (415 ГВт) [31]. Солнечная энергетика активно развивается в Китае, ОАЭ и Индии, где расположены самые крупные объекты мощностью от 300 до 1500 МВт [23], а также в США и южных странах Европы.

Активным участником развития возобновляемой энергетики в Европейском союзе является Германия, что связано с полным отказом от атомной энергетики к 2022 году и постепенным снижением мощностей угольных ТЭС [32]. Данный факт говорит о необходимости компенсации энергии, произведенной из этих источников и составляющей значительную часть в энергобалансе. При этом Германия наряду с Францией являются лидирующими европейскими странами с точки зрения привлечения инвестиций в сектор возобновляемой энергетики [33].

Для нашей страны развитие ВИЭ на сегодняшний день имеет локальный характер. Основная часть ветроэнергетических станций мощностью 80 МВт сосредоточена в Крыму, в Ульяновской области с 2018 года действует крупнейшая в России ВЭС-1 «Фортум» мощностью 35 МВт [34]. Ресурсы геотермальной энергетики используются на Камчатке – расположенные в этом районе ГеоЭС суммарной мощностью 74 МВт покрывают до 30% потребностей региона в электроэнергии [35]. Крупный, даже по мировым масштабам, комплекс солнечных электростанций (более 300 МВт) действует в Крыму [23], также солнечная энергетика распространена в Поволжье и Республике Алтай, на долю которых пришлось большая часть из введенных в РФ за последние три года мощностей объектов солнечной энергетики (129 МВт) [36]. Суммарная мощность

завершенного в 2020 году кластера солнечной энергетики в Республике Алтай составила 120 МВт.

Однако суммарная мощность установок на возобновляемых источниках в России на сегодняшний день составляет лишь ~2 ГВт [37], что отражает низкий вклад (около 1%) в топливно-энергетический баланс страны [38]. Это обуславливается слабой государственной поддержкой и малым количеством регламентирующих документов. Принятая в России программа «Энергоэффективность и развитие энергетики», предполагавшая ввод к 2020 году 6,2 ГВт генерирующих мощностей на основе ВИЭ, оказалась не выполнена, также не достигнуты на данный момент и показатели ряда других документов, регламентирующих развитие возобновляемой энергетики [39-41].

В то же время многие регионы РФ являются энергодефицитными и зависимыми от поставок топлива. В связи с этим увеличиваются расходы на производство энергии за счет транспортных издержек. Например, в самом крупном регионе страны (республике Саха) бóльшую часть коммунальных расходов в бюджете составляют затраты на поставку энергетических ресурсов [29]. Обеспечение труднодоступных регионов электроэнергией на сегодняшний день осуществляется с помощью ЛЭП, а тепловой энергией – при помощи местных котельных, работающих в основном на угле и дизельном топливе, что также сказывается и на экологической обстановке. В этой связи переход на доступные в регионах альтернативные и возобновляемые источники энергии позволит уменьшить стоимость ее производства за счет отсутствия затрат на транспортировку топлива и снизить связанные с этим выбросы CO₂.

Однако, несмотря на отдельные успехи и положительный опыт некоторых стран в области возобновляемой энергетики, полный переход на ресурсы ВИЭ пока не видится возможным, в основном из-за нестабильности и прерывистости их действия. Например, солнечная энергетика и ветроэнергетика зависят от сезонного, климатического и географического факторов. Вопрос значительного повышения их эффективности может быть решен путем разработки дешевых способов аккумулирования и хранения энергии либо применения комбинированных схем

(например, СЭС-ГЭС и др.) [23]. Ресурсы гидротермальной энергии сосредоточены в основном в зонах вулканической активности, горячих источников, гейзеров и т.п., а для использования ресурсов петротермальной энергетики необходимо дорогостоящее бурение глубоких скважин, так как температура земных пород увеличивается в среднем на $20^{\circ}\text{C}/\text{км}$. В плане доступности выделяется такой ресурс, как биомасса, её энергетическое использование не зависит от перечисленных выше факторов и практически ничем не отличается от использования ископаемых топлив.

Заклученная в биомассу энергия может быть полезно использована для нужд энергетики. С учетом того, что $\sim 80\%$ от всей биомассы суши приходится на леса и травянистые экосистемы, растительный покров земли составляет около 1800 млрд т в пересчете на сухое вещество [29]. При этом ежегодно в процессе фотосинтеза производится еще до 200 млрд т биомассы, в которой в виде химических связей накапливается $\sim 3 \cdot 10^{21}$ Дж энергии [29, 42], что в 5 раз превышает мировое производство энергии [2].

Суммарная выработка энергии на установках, использующих биомассу и различные отходы, составила на конец 2017 года $\sim 15,5$ млн ТВт·ч [43]. При этом высокой остается доля традиционных способов переработки биомассы (например, сжигание дров, для производства которых в основном используется качественная древесина) [3]. Однако пример других стран показывает эффективность энергетического применения биомассы, представленной отходами различных отраслей промышленности. В общем топливно-энергетическом балансе Европейского союза основная доля среди возобновляемых ресурсов приходится на биомассу и возобновляемые отходы ($\sim 65\%$ от общего вклада ВИЭ) [44]. Лидерами в данном секторе являются Австрия и Швеция, так как около половины их территории занимают леса. В Дании переработка соломы позволяет производить 17 млн ГДж энергии [45], а использование различных технологий переработки биомассы позволяет суммарно получать от 60 до 90 млн ГДж энергии, что покрывает $\sim 12\%$ от общего потребления в стране [2, 5, 44, 45].

В Кении 70% кофейной шелухи, образующейся в ходе обработки зерен, идет на производство брикетов для бытового использования [46]. Лидерами в области производства древесных топливных гранул и брикетов являются США, Канада и Германия, причем в Канаде производство превышает потребление, в связи с чем часть топлива экспортируется в Европу [47]. В Индии ежегодно образуется до 500 млн т биомассы, энергетическое использование которой эквивалентно 17,5 ГВт вырабатываемой мощности [48].

Применительно к суровым условиям климата и географическому расположению РФ биомасса, по оценке многих исследователей [49-51], выступает в качестве первоочередного ресурса ВИЭ. Ее энергетическое использование в том числе поможет решить проблему утилизации местных биоотходов, которые могут наносить вред окружающей среде. Например, накопление различных древесных отходов и остатков лесоперерабатывающей промышленности увеличивает пожароопасность лесов и предприятий, осуществляющих эту деятельность. Длительное хранение сельскохозяйственных отходов приводит к их гниению и выделению токсичных веществ, что ухудшает санитарную обстановку, а их захоронение приводит к деградации плодородного слоя почвы [52].

Наша страна в силу своей территории обладает значительными запасами различных видов биомассы. По площади лесов Россия занимает первое место в мире, при этом в Сибири, на Дальнем Востоке и на Урале сосредоточено более половины от их количества [53]. Годовой прирост целесообразной для энергетического использования биомассы составляет около 800 млн т [54]. Ежегодное накопление перезрелой древесины составляет до 500 млн т, кроме того в ходе деятельности лесоперерабатывающих предприятий на долю различных отходов (щепа, опилки, стружка и т.п.) приходится ~40% от исходного сырья [55]. В Южной и Центральной частях России, а также на юге Сибири сосредоточены запасы биомассы однолетних растений и сельскохозяйственных культур [37, 54]. Еще одним возможным ресурсом для энергетического использования является торф, относящийся во многих странах к возобновляемым ресурсам при условии, что его годовой прирост превышает объёмы добычи. Россия является одним из

лидеров в мире по площади болот ($\sim 1,5$ млн км²) [56], а с учетом того, что годовой прирост слоя торфа составляет ~ 1 мм [57] его запасы, которые могут быть использованы в том числе и для нужд энергетики, составляют значительное количество.

На сегодняшний день потенциал биоресурсов в России остается маловостребованным. Количество электроэнергии, получаемой за счет использования различных биотоплив, составляет менее 100 ГВт·ч, а тепловой энергии – около 20000 ТДж, что в сотни раз уступает производству энергии из ископаемых источников [2]. При этом на долю местных котельных и индивидуальных отопительных установок приходится 1/4 от общего производства тепла [58]. Бóльшая часть этих котельных работает на традиционных видах топлива, однако в нескольких регионах постепенно внедряются альтернативные технологии использования биомассы. Проекты по переводу котельных на торф и щепу реализованы в республике Карелия [59], Владимирской, Псковской и Тверской областях [58]. В Европейской части страны функционируют мини-ТЭЦ на биомассе со скромной суммарной мощностью ~ 100 МВт, а также заводы по производству из биомассы твердого топлива (пеллеты, гранулы, брикеты), биогаза и жидкого биотоплива [37].

Наиболее актуальным переход на местные запасы ресурсов биомассы видится для труднодоступных районов, энергообеспечение которых в данный момент осуществляется за счёт привозного топлива. Снижение зависимости от внешних поставок ископаемого сырья и в то же время утилизация отходов биомассы, причиняющих экологический вред окружающей среде, делает их энергетическое использование в этих регионах оправданным и экономически целесообразным.

В связи с вышеотмеченным актуально исследование характеристик биомассы, распространённой в РФ и доступной для энергетического использования, а также технологий ее термической переработки. Для увеличения доли биомассы в топливно-энергетическом балансе необходимо решение двух важных вопросов: расширение знаний о её составе и свойствах и грамотное

использование этих знаний для оптимизации существующих, а также внедрения новых технологий по энергетическому использованию исходного сырья и продуктов его переработки.

Основной проблемой широкого использования биомассы для энергетических целей является низкий КПД ее сжигания традиционными методами. В связи с этим актуально внедрение альтернативных технологий термической переработки биомассы с целью повышения ее энергетических свойств. Одним из широко рассматриваемых в литературе методов является пиролиз [60], позволяющий получить энергетически ценное топливо различных фракций – жидкое, твердое и газообразное. Ограничением для повсеместного внедрения установок, основанных на пиролитической переработке биомассы, являются высокие затраты на организацию процесса, и, как следствие, увеличение стоимости готовой продукции.

Частичного покрытия тепловых затрат можно добиться путем использования теплоты, выделяющейся в ходе реакций разложения органической составляющей биомассы. Более того, процесс пиролиза биомассы может быть организован в автотермическом режиме, соответственно, энергия будет необходима лишь для инициации процесса. Следует отметить, что для рассмотрения данного вопроса необходимо определение как теплотехнических характеристик биомассы – для сравнения с традиционными ископаемыми ресурсами, так и теплофизических – для изучения тепловых эффектов и проведения тепловых расчетов.

Исходя из вышеизложенного, 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. 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 топливпереработки 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 пиролизической 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 Заворина А.С. за помощь в обсуждении текста диссертации и защищаемых положений, а также выражает искреннюю благодарность к.т.н., доценту Ивашутенко 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, Q_1), «Biomass and bioenergy» (IF=4,038, Q_1), «Waste and Biomass Valorization» (IF=2,608, Q_2), «Journal of Thermal Analysis and Calorimetry» (IF=2,325, Q_2); «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.

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 и действующие промышленные пиролизные установки с анализом обеспечения их

тепловых потребностей. По результатам литературного обзора конкретизированы проблемы в области исследований, на основании которых поставлены задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведено описание состава и характеристик исследуемых видов биомассы, выбранных в качестве объекта исследования; представлено обоснование методики исследований и экспериментальной базы пиролизической переработки, позволяющей изучать материальные и тепловые балансы, динамику выхода получаемых продуктов и их характеристики, тепловые эффекты, наблюдаемые в процессе термического разложения.

В третьей главе приведены результаты термической переработки, включающие материальные балансы пиролиза исследуемой биомассы, теплотехнические характеристики продуктов переработки, а также состав полученного газа и динамику выхода жидких продуктов. Экспериментально определены теплофизические характеристики и значения плотности исходной биомассы и углеродистого остатка после ее термической переработки в спрессованном, насыпном и истинном состояниях. Построена зависимость теплоемкости исходной биомассы от ее состава (соотношения Н/С), составлены тепловые балансы пиролизической переработки.

В четвертой главе экспериментально показан и подтвержден с помощью дифференциального термического анализа экзотермический характер проведения пиролиза биомассы, определены температурные интервалы протекания основных тепловых эффектов и проведена оценка их величины, на основании которой построена зависимость от соотношения Н/С в составе биомассы.

В пятой главе предложена универсальная методика оценки возможности проведения пиролиза биомассы за счет тепловыделения в процессе разложения, с использованием которой проведены расчеты и построена тройная диаграмма, позволяющая оценить возможность переработки биомассы в автотермическом режиме на основании данных о ее теплотехнических характеристиках (влажность, зольность, молярное соотношение Н/С). Рассчитаны тепловые затраты на проведение пиролиза, определены температурные интервалы окончания процесса,

в которых суммарный тепловой эффект положителен, а также рассчитаны максимальные параметры влажности и зольности для каждого из видов исследуемой биомассы, при которых процесс может быть организован в автотермическом режиме.

В заключении представлено описание основных результатов и главные выводы, сформулированные в ходе работы над диссертацией.

ГЛАВА 1. ТЕХНОЛОГИИ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОМАССЫ

В научном сообществе в последние годы заметна все большая заинтересованность исследованиями по использованию биомассы для выработки тепловой и электрической энергии. Как было упомянуто во введении, главным образом это связано с тем, что ресурсы биомассы являются возобновляемым источником энергии, благодаря чему очевидно их преимущество над традиционными ископаемыми топливами, запасы которых ограничены. Также важным является экологическая чистота энергии, получаемой из возобновляемых ресурсов, по сравнению с энергией из других видов топлив: при их энергетическом использовании не происходит воздействия на баланс углекислого газа в атмосфере, ведущего к развитию парникового эффекта, и практически не образуются вредные выбросы. Например, растительная биомасса при жизни в процессе фотосинтеза поглощает такое же количество CO_2 , что и выделяется при ее сжигании [8, 26]. Сера не усваивается растительными организмами из почвы и атмосферы, в связи с чем негативно сказывающиеся на экологии и здоровье людей оксиды с ее содержанием при сжигании не образуются [61]. Содержание азота в ресурсах биомассы также незначительно и составляет в среднем 1,2%, однако для большинства разновидностей древесной и травянистой биомассы не превышает 0,7% [62].

Кроме того, биомасса обладает рядом преимуществ перед другими возобновляемыми источниками, среди которых:

- широкая доступность и разнообразие ресурсов (внедрение технологий переработки биомассы может быть осуществлено практически везде, где растут деревья, возделываются сельскохозяйственные культуры и находятся предприятия по их переработке, а также расположены месторождения торфа);
- независимость от климатического и сезонного факторов (в отличие от солнечной и ветроэнергетики ресурсы биомассы подлежат хранению и могут использоваться в любой момент в целях тепло- и энергоснабжения);

– универсальность (ресурсы биомассы могут быть переработаны в энергетически ценные твердые, жидкие и газообразные продукты).

Основные источники биомассы, применяемой в энергетических целях, можно разделить на первичные и вторичные [63]. К первичным относится растительная биомасса (деревья, кустарники, многолетние травы, водоросли), к вторичным – отходы отраслей промышленности, занимающихся переработкой первичной биомассы; отходы животноводства, а также продукты жизнедеятельности человеческого общества; промышленные жидкие отходы некоторых производств (пищевая промышленность, сахарная промышленность и др.); муниципальные отходы очистных сооружений и свалок.

1.1 Проблемы сжигания биомассы традиционными методами

Несмотря на перечисленные преимущества, свойственные ресурсам биомассы, их повсеместное эффективное использование в существующем топливосжигающем оборудовании ограничивается рядом специфичных свойств.

Ресурсы биомассы обладают крайне нестабильными значениями влажности, зависящими от многих условий – от месторасположения лесов и сельскохозяйственных плантаций до способов транспортировки и хранения ресурсов. В связи с этим диапазон влажности для различных видов биомассы колеблется от 2,5 до 62,9 %, причём древесине и различным древесным отходам характерны значения из всего интервала, в то время как травянистая биомасса и сельскохозяйственные отходы обладают влажностью от 7,4 до 16,8% [62]. Кроме того, биомасса является гигроскопичным материалом, поэтому при жизни влагой пропитываются и стенки ее клеток. В связи с этим в свежезаготовленной биомассе, а также при ее хранении под открытым небом значения влажности могут быть существенно выше и достигать 90-95% [64, 65]. Более того, если свободная влага легко удаляется из сырья путем сушки, механического воздействия и других методов, то гигроскопическая составляющая выходит только за счет испарения в процессе нагрева. Влажность торфа в обводненных месторождениях может достигать 95% [66]. Данный факт требует установки оборудования для сушки

сырья, в связи с чем необходимы дополнительные тепло- и энергозатраты, отражающиеся на себестоимости получаемой энергии.

Торф помимо высокой влажности обладает еще и высокой зольностью – содержание в его сухом составе минеральной части может достигать 50%, значительно снижая теплоту сгорания [67]. Зольность растительной биомассы существенно ниже, чем у угля и торфа, и составляет на сухую массу в среднем 3,5% для древесных ресурсов и ~6% для травянистой и сельскохозяйственной биомассы [62, 68, 69]. Однако необходимо отметить, что минеральная часть биомассы характеризуется низкой температурой плавления, а также большим содержанием компонентов основного состава (преимущественно калия и хлора), в связи с чем ее сжигание сопровождается повышенным загрязнением и шлакованием поверхностей нагрева. Пример проекта мини-ТЭЦ в республике Беларусь с двумя котлами Е-10-24-300 ОГМВ, работающими совместно на древесных отходах и торфе, показал, что межрасшлаковочный период составляет не более одного месяца, кроме того необходимы кратковременные переводы на резервное топливо (природный газ) для разрыхления спекшихся образований [70]. Переработка однолетней травянистой биомассы и сельскохозяйственных отходов также вызывает и коррозию элементов топливосжигающего оборудования за счет высокого содержания в ее составе хлора, щелочных металлов (калия и натрия), а также алюминия [71, 72].

Помимо этого, растительная биомасса обладает высоким выходом летучих веществ, что увеличивает пожароопасность при длительном хранении. Низкая плотность, неоднородность состава и ухудшенные сыпучие свойства, характерные всем видам биомассы, приводят к проблемам с транспортировкой и размолот топлива. Также следует учитывать, что несмотря на факт CO_2 -нейтральности биомассы при ее сжигании, необходимо брать в расчет выбросы углекислого газа при ее добыче и транспортировке, а также при сооружении новых или модернизации старых установок по ее переработке. В связи с тем, что энергетическая плотность биомассы ниже, чем у ископаемых топлив, ее транспортировка на дальние расстояния нецелесообразна.

Перечисленные недостатки приводят к низкой эффективности прямого сжигания биомассы и нерациональному использованию полезных ресурсов. В связи с этим в мировом энергетическом сообществе возрастает интерес к различным технологиям, позволяющим не только увеличить КПД сжигания растительной биомассы в исходном виде, но и повысить ее энергетические свойства путем переработки в различные энергетически ценные продукты.

Повышение эффективности прямого сжигания биомассы достигается за счет использования топок со специальными конструкциями. В случае слоевого сжигания в топках устанавливают неподвижные наклонные, цепные колосниковые, вибрирующие или движущиеся колосниковые решетки. Также широко распространены методы сжигания топлива в стационарном и циркулирующем кипящем слое. Применяются и другие конструкции топок – топki с нижней подачей топлива, циклонные топki с горением топлива во взвешенном состоянии, вращающиеся топki и др. Финской компанией «Wärtsilä» уже более 25 лет назад запатентована система с вращающейся колосниковой решеткой BioGrate (рис. 1.1), позволяющая сжигать биомассу с влажностью до 60% [73]. В разных странах функционирует около 100 котельных и ТЭЦ, в составе которых реализована данная технология [74].



Рисунок 1.1 – Топочное устройство, оснащенное вращающейся колосниковой решеткой BioGrate

Одним из широкораспространенных методов эффективного использования ресурсов биомассы является их совместное сжигание с ископаемыми топливами,

чаще всего с углем. Такой подход позволяет снизить количество вредных выбросов при сжигании топлива пропорционально доле биомассы в смеси. С другой стороны, в отличие от сжигания чистой биомассы, снижается коррозионная активность дымовых газов, в связи с тем, что хлор, содержащийся в минеральной части травянистой биомассы (соломе и т.п.), нейтрализуется избытком серы, являющейся неотъемлемым элементом углей [75]. Согласно [68] при соотношении S/Cl в топливе или смеси топлив более, чем 2,2, хлор не оказывает влияние на коррозию металлов.

Другим вариантом снижения содержания в составе биомассы хлора и щелочных металлов (натрия и калия) является их вымывание. По данным [76] «серая» солома, хранившаяся в течение длительного времени под открытым небом и подвергшаяся 150 мм уровню дождя, содержит в 10 раз меньше хлора и в 6 раз меньше калия, чем свежая «желтая» солома.

В скандинавских странах, где доля торфа в энергобалансе достигает 5%, широко применяется технология его сжигания в котлах с пузырьковым кипящим слоем, что позволяет в широком диапазоне варьировать параметры исходного сырья. Также распространена технология получения торрефицированных пеллет, обладающих повышенными энергетическими свойствами по сравнению с исходным сырьем. При добавлении торфа к биомассе при приготовлении композиционных смесей в процессе высокотемпературной сушки происходит разложение низкокалорийных составляющих гемицеллюлозы без существенной потери калорийности топлива [77].

Перспективным направлением использования торфа является его предварительное разделение на фракции, благодаря чему можно частично отделить органическую часть от минеральной. При этом добавление незначительной части (до 10%) тяжелой фракции торфа к сельскохозяйственным отходам с высоким содержанием щелочных элементов при сжигании способствует предотвращению шлакования поверхностей нагрева [78]. Легкие фракции сопоставимы по теплотехническим характеристикам с бурыми углями.

1.2. Обзор технологий переработки биомассы в энергетически ценные продукты

Одним из наиболее эффективных способов энергетического использования биомассы является получение обогороженного топлива в различных агрегатных состояниях. Это связано с тем, что плотность энергии в продуктах переработки выше по сравнению с аналогичным показателем для исходного сырья. Например, плотность брикетированной биомассы \sim в 6 раз выше, чем насыпная плотность биомассы в исходном виде [79], в связи с чем количество энергии, заложенной в тот же объём сырья, значительно повышается, что является важным преимуществом при транспортировке. Кроме того, достоинством таких топлив является улучшение теплотехнических характеристик по сравнению с исходным сырьём для их получения.

С начала XXI века наблюдается развитие широкого спектра технологий по эффективной переработке различных ресурсов растительной биомассы. По данным Международного агентства по возобновляемым источникам энергии (IRENA) во втором десятилетии XXI века мощность установок по производству биотоплив выросла практически в 2 раза (рис. 1.2) [5].



Рисунок 1.2 – Изменение мощности установок по производству биотоплива (на основе данных [5])

На рисунке 1.3 представлены существующие методы физико-химического, термохимического и биологического преобразования биомассы в различные продукты, имеющие энергетическое применение.



Рисунок 1.3 – Технологии переработки биомассы в энергетически ценные продукты [81]

В связи с тем, что основным видом биомассы, используемым в энерготехнологических процессах, остается древесина (на сегодняшний день на ее основе получают около 3/4 используемого в мире биотоплива [80]), на рисунке 1.4 представлены методы ее переработки в различные ценные для энергетики продукты. Однако все термохимические методы нашли применение и для других видов растительного сырья.

За счет простоты и относительно низких энергетических затрат технологий основная доля (около 80%) приходится на производство твердых биотоплив (брикеты, гранулы, пеллеты) [5]. Такую продукцию получают как непосредственно из исходного сырья, так и в процессе его нагрева. Однако процесс «холодного» брикетирования исходной биомассы зачастую требует добавления связующего

вещества, что негативно сказывается на теплотехнических и экологических характеристиках получаемой продукции.



Рисунок 1.4 – Технологические направления получения тепловой энергии из древесных отходов [82]

Самым простым способом термического получения твердого биотоплива является технология торрефикации растительного сырья, содержащего в составе гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин. Процесс торрефикации может быть рассмотрен как начальная стадия пиролиза и зачастую в литературе называется «мягким» пиролизом [83, 84]. Суть торрефикации заключается в нагреве растительного сырья в инертной среде до 200-300°C. В результате разложения гемицеллюлозы и частичного разложения основных полимеров в составе биомассы (целлюлозы и лигнина) выделяется влага и летучие вещества. При этом потеря массы составляет ~30%, а энергоемкость полученного остатка, называемого биоуглем, уменьшается на 10% по сравнению с исходной биомассой. За счет этого повышается удельная теплота сгорания сырья, что способствует снижению издержек на его транспортировку и увеличению доли использования в энергетике. Более того, тепловые затраты на проведение процесса могут быть покрыты за счет

сжигания выделившегося в процессе разложения газа или углеродистого остатка [85].

Полученный биоуголь измельчается и на его основе изготавливаются торрефицированные пеллеты, которые находят применение в технологиях совместного сжигания с углем, а также являются самостоятельным топливом для пеллетных котлов. Еще одним из преимуществ использования для целей торрефикации растительной биомассы является содержание в ее составе лигнина, который при повышении температуры переходит в пластичное состояние и выступает в роли внутреннего связующего вещества при пеллетировании или гранулировании. Также известны технологии торрефикации в слое минерального химически устойчивого наполнителя (бентонитовая глина, тальк или мел) [86]. Данный способ является более экономным за счет использования недорогих доступных материалов вместо инертного газа, который помимо прочего ухудшает свойства полученных в ходе торрефикации газообразных продуктов.

Кроме того, метод торрефикации эффективно применяется для повышения потребительских свойств уже готового твердого брикетированного или гранулированного топлива, полученного из биомассы [87]. По сравнению с исходным сырьем, а также брикетами, изготовленными из него, твердое торрефицированное биотопливо обладает свойствами гидрофобности и биологической стойкости, благодаря чему для хранения такого топлива не требуется специальных условий. Согласно [88] влажность древесных пеллет, торрефицированных при 270°C, в естественных условиях хранения за месяц повышается всего на 3%, при этом влажность необработанных пеллет повышается на 12-15%. Еще одним преимуществом предварительной обработки сырья является выход части летучих веществ, за счет чего снижается возможность самовозгорания топлива из биомассы.

Одним из недостатков торрефикации является необходимость поддержания строгого температурного режима, так как даже небольшое превышение температуры может привести к самовоспламенению или саморазогреву торрефицированного сырья [89] и, как следствие, существенной потере его массы

и снижению количества полезного продукта, получаемого в процессе торрефикации. Например, в работе [90] проведена торрефикация древесных пеллет в лабораторной и полупромышленной установках. При этом в лабораторных условиях после нагрева до 240-250°C и отключения нагревателей температура биомассы продолжала расти и достигала 420°C. При испытаниях полупромышленной установки при увеличении температуры греющего газа до 255°C наблюдалось увеличение скорости нагрева биомассы, также приводящее к возрастанию температуры пеллет до значений выше, чем температура газа.

Строгих требований к размерам и влажности перерабатываемого сырья не предъявляется, однако различия в данных характеристиках могут привести к неравномерному разложению сырья и снижению эффективности процесса. Также процесс торрефикации является дополнительной стадией подготовки топлива к энергетическому использованию, что увеличивает стоимость конечной продукции. Однако влияние данного фактора компенсируется за счет повышения плотности энергии и теплоты сгорания, заложенной в твердое биотопливо, по сравнению с исходной биомассой.

Для получения горючего газа или жидких биотоплив применяются технологии газификации или быстрого пиролиза. Газификацией является процесс термохимического превращения биомассы в газообразное топливо путем частичного окисления при высоких температурах [91]. В зависимости от газифицирующего агента теплота сгорания полученного газа имеет значения от 4-6 МДж/м³ для газификации в среде воздуха или паровоздушной смеси до 40 МДж/м³ для технологий с использованием водорода [69]. В среднем получаемый газ содержит в себе 30-40% водорода, 20-30% окиси углерода, 10-15% метана, 15-20% углекислого газа, 1% этилена, 6% воды, 1% азота [92, 93].

Ряд широкоизвестных технологий газификации представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Технологии газификации [94]

Метод газификации	Способы организации
В неподвижном слое	<ul style="list-style-type: none"> • восходящее движение газов; • нисходящее движение газов; • поперечное движение газов;
В кипящем слое	<ul style="list-style-type: none"> • циркулирующий кипящий слой; • пузырьковый кипящий слой;
В потоке	<ul style="list-style-type: none"> • вихревой поток; • пульсирующий поток.

Достоинством реакторов с неподвижным слоем является относительная простота их конструкции, однако полученный газ имеет низкую теплоту сгорания и высокое содержание смолы. По этой причине наиболее целесообразно применение реакторов с нисходящим движением газов, позволяющих получить газ с содержанием смолы 0,05-0,5 г/м³, в то время как газ, полученный в реакторах с восходящим движением газов, содержит 10-100 г/м³ смолы [95]. Для очистки газа применяются различные методы, например, двухстадийная газификация, при которой биомасса сначала нагревается до 600°C, далее происходят реакции выделившегося газа с паром для удаления смолы и с полученным углеродистым остатком для формирования конечного продукта. Еще одним методом очистки газа от различных примесей является применение различных катализаторов, исследования по этому направлению ведутся, например, в ИК СО РАН [96].

Процесс газификации в кипящем слое является более трудоемким, так как необходимо обеспечить мелкозернистую засыпку сырья для обеспечения колебательного движения частиц в реакторе. Преимуществами таких технологий перед реакторами с неподвижным слоем являются более однородное протекание реакций и незначительное содержание смолы в получаемом газе [97]. При газификации в потоке применяются более высокие температуры (до 2000°C), а также происходит интенсивное смешивание топлива и газифицирующего агента, благодаря чему обеспечивается высокая скорость реакций. Полученный синтез-газ

по одной из технологий в потоке «Shell» состоит в основном из водорода и оксидов углерода и практически не содержит углеводородов [98].

Наиболее известным методом получения синтетических жидких топлив (СЖТ) является процесс Фишера-Тропша, в ходе которого происходит синтез H_2 и CO в углеводороды. Недостатками такой технологии являются экологическая опасность, сложность организации и, как следствие, высокие инвестиционные затраты, а также существенное потребление воды. Однако в качестве преимущества следует отметить улучшенные характеристики получаемого продукта по сравнению с традиционными топливами нефтяного происхождения [99]. Полученные СЖТ могут использоваться как товарный продукт, в качестве сырья для химической промышленности, а также перерабатываться в моторные топлива. На основе биомассы производят такие жидкие топлива, как биоэтанол и биодизель, причем рынок продукции насчитывает уже три поколения в зависимости от сырья, применяемого для их получения:

- биотоплива первого поколения – биоэтанол из традиционного пищевого сырья и биодизель из пищевых растительных масел;
- биотоплива второго поколения, получаемые из непродовольственного сырья (специально выращиваемые для энергетических целей плантации растений, отходы сельскохозяйственной и деревообрабатывающей промышленности, пищевые отходы);
- биотоплива третьего поколения, получаемые из водорослей – перспективность сырья обеспечивается быстрым размножением водорослей и, соответственно, быстрым приростом биомассы.

1.3 Пиролиз в связи с путями его возможного применения в энерготехнологических процессах

Пиролиз относится к наиболее ресурсоэффективным методам термической переработки биомассы, так как в процессе его проведения можно получить жидкие продукты, неконденсируемые газы и углеродистый остаток. Кроме того, пиролиз обладает высокой эффективностью, хорошей управляемостью и

масштабируемостью процесса, а также замкнутым циклом процесса переработки [100]. Благодаря этому его применение широко представлено в различных энерготехнологических процессах [55, 101-103]. В зависимости от скорости пиролиза технологии делятся на несколько групп. Подробные исследования ведутся по нескольким направлениям – различают медленный (до 60°C/мин), промежуточный (от 1 до 10°C/с), быстрый (от 10 до 200°C/с) и мгновенный (свыше 1000°C/с) типы пиролиза [104, 105]. В зависимости от температуры пиролиз подразделяется на низкотемпературный (450-550°C), среднетемпературный (~800°C) и высокотемпературный (>900°C) [106-108]. Для каждого способа организации пиролиза биомассы характерно преобладание выхода одного из продуктов – для низкотемпературного пиролиза при медленных скоростях нагрева это углеродистый остаток (до 40%), а при быстрых – жидкая фракция (~75% от массы исходного сырья) [109, 110], газ получают при средне- и высокотемпературном пиролизе [107].

Получаемые продукты могут выступать в качестве самостоятельных источников энергии для обеспечения собственных нужд процесса или отопления небольших потребителей. Кроме того, возможна их переработка в разнообразные продукты, находящие применение в энергетике (рис. 1.5). Например, на основе углеродистого остатка изготавливают твердое композитное топливо, при этом пиролизная смола может выступать в качестве связующего вещества [111]. Также широко известны технологии получения сорбентов по очистке дымовых газов от оксидов серы и азота на основе углеродистого остатка после его активации [112, 113]. Смола, полученная в ходе быстрого пиролиза, содержит до 20% воды, благодаря чему продукт хранится в жидком виде. Данное биотопливо используется в основном как замена низкокачественному котельному топливу, также возможны варианты применения в газовых турбинах и дизельных двигателях [110].

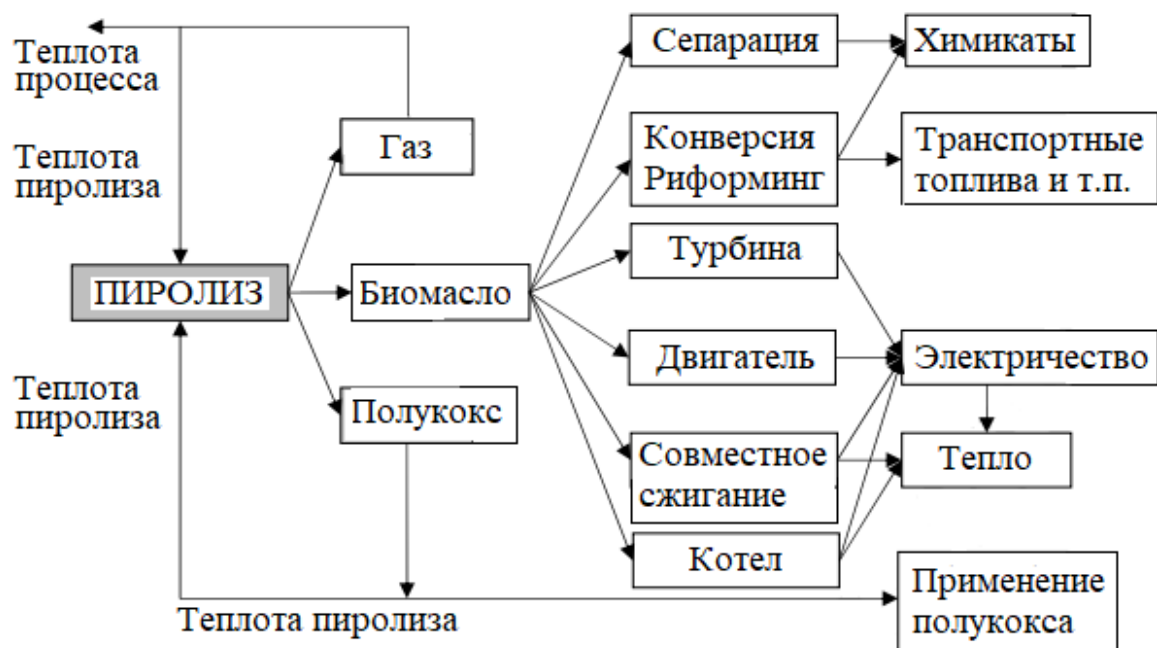


Рисунок 1.5 – Продукты пиролиза и варианты их энергетического использования [114]

Один из вариантов комплексных схем пиролиза биомассы представлен на рисунке 1.6. В результате такой переработки из 100 кг сырья получают до 30 кг древесного угля, до 15 кг активированного угля или до 30 кг углеродного композита, а также до 200 м³ синтез-газа и водорода.

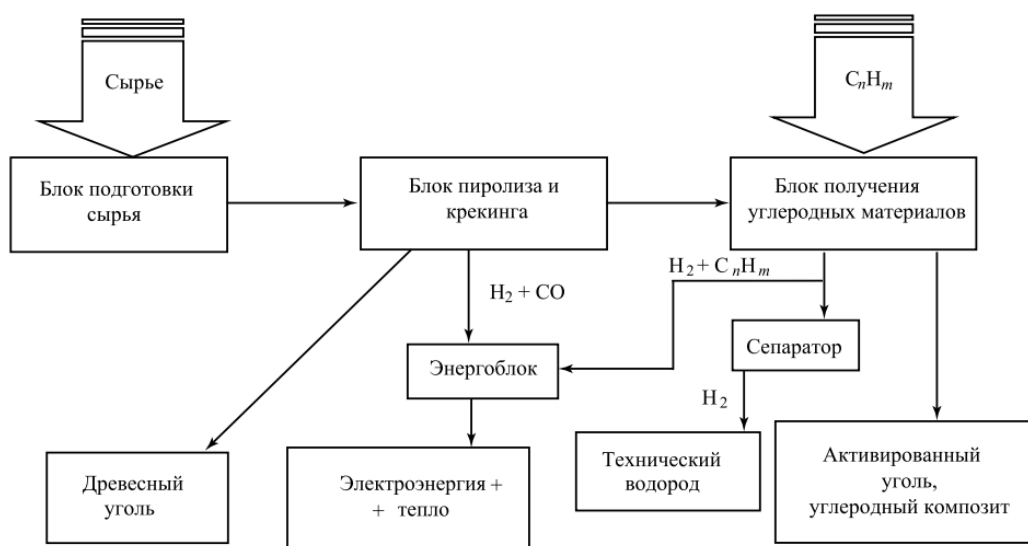


Рисунок 1.6 – Обобщенная принципиальная схема термической переработки древесных отходов и торфа [115]

Для получения жидких биотоплив целесообразна переработка биомассы с высоким содержанием целлюлозы (травянистая биомасса, сельскохозяйственные отходы, древесина лиственных пород), так как она обладает лучшей разлагаемостью. Сырье с высоким содержанием лигнина (древесина хвойных пород) используется в основном для производства углеродистого остатка. Несмотря на то, что лигнин является потенциально большим источником энергии, технологии его переработки существенно менее развиты по сравнению с технологиями переработки целлюлозы и гемицеллюлозы [116].

Несмотря на перспективность пиролиза как метода термохимической конверсии биомассы, сложность его повсеместного внедрения заключается в большом количестве взаимозависимых химических реакций процесса. Кроме того, на его протекание оказывают влияние характеристики исходного перерабатываемого сырья (размер, состав органической и минеральной частей), а также условия процесса (скорость нагрева, температура, давление и др.).

Тем не менее, существует несколько устоявшихся схем, позволяющих обобщить известные факты о пиролизе и описать протекание процесса в общем виде. Самым простым вариантом является механизм Бройдо-Шафизаде, представленный на рисунке 1.7 [117]. Согласно схеме биомасса разлагается на газообразные, жидкие и твердые продукты, которые, взаимодействуя между собой, приводят к образованию вторичных продуктов разложения.

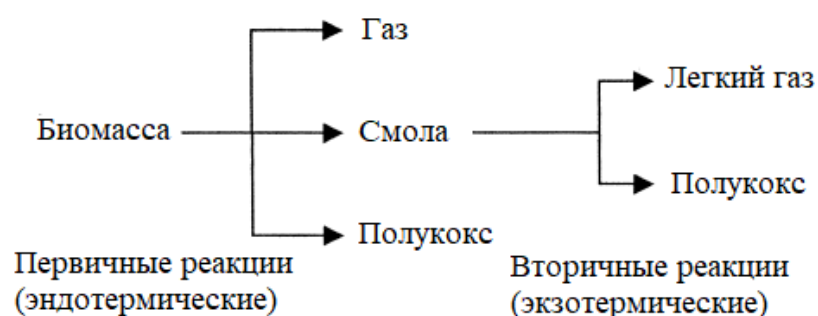


Рисунок 1.7 – Механизм Бройдо-Шафизаде [117]

Другой вариант представлен в исследовании [118], где рассмотрена термическая деструкция древесины в инертной среде. Подход заключается в том, что сухую обеззоленную древесину предлагается принять за условное вещество с

химической формулой $C_6H_9O_4$, а любое промежуточное состояние в ходе разложения описывать соответствующей формулой в соответствии с текущим элементным составом. Учитывая, что при относительно медленном повышении температуры процесс пиролиза древесины квазистационарен, то есть протекает через ряд последовательных состояний с определенным элементным составом сырья, функция $(H/C)=f(O/C)$, описывающая степень разложения сырья, не зависит от кинетики процесса, а только от начального состава сырья. Данный факт нашел отображение в известной диаграмме Ван Кревелена. В данной интерпретации представлена диаграмма, дополненная авторами [118] расчетными данными (рис. 1.8), позволяющими получить уравнение зависимости:

$$(H / C) = (-0,125 + (0,125^2 + 4 \cdot 0,2253 \cdot (O / C))^{0,5}) / (2 \cdot 0,2253). \quad (1.1)$$

Полученная авторами зависимость позволяет определить высшую теплоту сгорания полукокса из древесины, полученного при любой температуре, по формуле Менделеева [119].

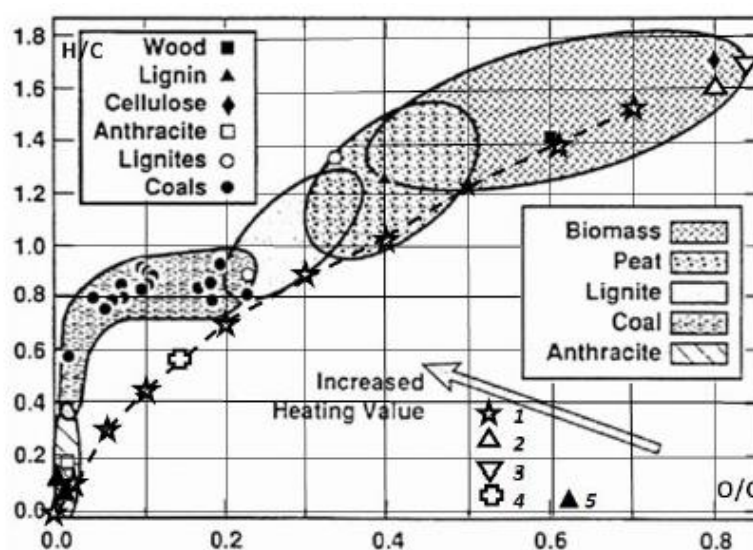


Рисунок 1.8 – Диаграмма Ван Кревелена для основных видов твердого топлива с добавлением данных: 1 – расчет по методике [120]; 2 – пентозаны ($C_5H_8O_4$); 3 – гексозаны ($C_6H_{10}O_5$); 4 – древесный уголь (C_7H_4O); 5 – кокс

Согласно литературным данным [109, 121-123] на примере древесной биомассы процесс пиролиза можно разбить на следующие стадии:

1) до 150-160°C – испарение влаги и медленное разложение компонентов (химический состав сырья практически не изменяется, выходом летучих веществ пренебрегают);

2) до 270-280°C – разложение наименее устойчивых компонентов древесины (ксилана, гемицеллюлозы и частично целлюлозы), сопровождающееся выделением CO и CO₂, пирогенетической воды, уксусной кислоты и др.;

3) до 400-450°C – деструкция полимеров древесины, сопровождающаяся выделением большого количества тепла и образованием основной части летучих продуктов, а также углеродистого остатка;

4) свыше 450°C – прокалка углеродистого остатка с выделением небольшого количества жидких и газообразных продуктов, что связано с окончанием разложения лигнина и вторичными реакциями взаимодействия между продуктами.

Сложность создания универсального механизма, позволяющего описать разложение любого вида растительной биомассы, обуславливается взаимодействием ее основных компонентов. Например, присутствие лигнина способствует подавлению реакции полимеризации левоглюкозана из целлюлозы, в связи с чем она разлагается до небольших молекулярных продуктов [124]. Содержание целлюлозы же, напротив, снижает выход полукокса из лигнина и усиливает его превращение в фенолы, являющиеся частью пиролизной смолы.

В связи с этим один из подходов к изучению пиролиза биомассы заключается в том, что процесс разложения любого растительного сырья рассматривается на основании данных термического преобразования трех основных компонентов в его составе – гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина, доля которых составляет 20-40, 40-60 и 10-25 % от исходной массы соответственно [125]. При этом для более информативного изучения механизма пиролиза следует рассматривать медленный тип процесса, так как при увеличении скорости нагрева пики разложения различных компонентов в составе биомассы могут накладываться друг на друга из-за довольно узких температурных диапазонов разложения [126].

Согласно литературным данным [104, 110, 127, 128] основные компоненты биомассы разлагаются в следующих температурных интервалах. Гемицеллюлоза является наименее стойким элементом по отношению к нагреву – её активному распаду с потерей массы характерен температурный интервал 200-300°C. Основная потеря массы при распаде целлюлозы наблюдается при температурах 260-400°C, термический распад лигнина происходит более равномерно и охватывает широкий температурный диапазон 200-540°C. По некоторым данным разложение лигнина протекает и при более высоких температурах (до 900°C) [128].

В общем виде структура основных компонентов представлена на рисунке 1.9.

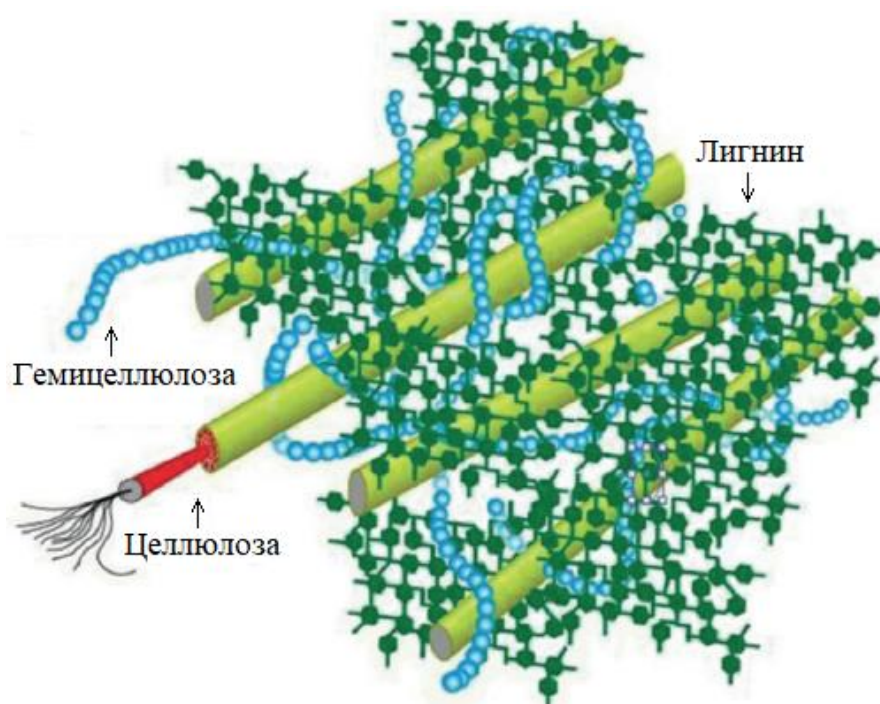


Рисунок 1.9 – Структура лигно-целлюлозной матрицы сырья [129]

Целлюлоза ($C_6H_{10}O_5$) – сильный, неразветвленный полимер глюкозы сахара, являющийся основным компонентом клеточных стенок растений, термическое разложение которой наиболее изучено среди всех составляющих биомассы [130]. Механизм Ватерлоо (рис. 1.10) описывает реакции, протекающие во время разложения целлюлозы, а также позволяет установить зависимости выхода получаемых продуктов от вида реакции, скорости нагрева и температуры процесса [131].

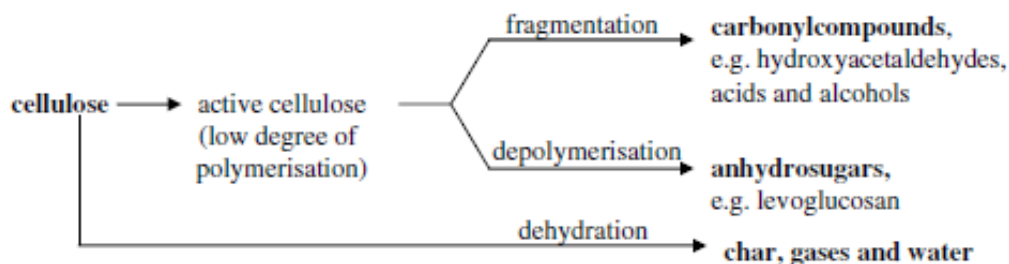


Рисунок 1.10 – Механизм Ватерлоо [131]

Согласно этой схеме при более низких температурах (до 350°C) целлюлоза разлагается путем дегидратации с образованием углеродистого остатка, газа и воды, а при более высоких температурах происходят процессы деполимеризации (300-450°C) и фрагментации (~600°C).

Также существуют и другие схемы для описания разложения целлюлозы в процессе пиролиза – схема Broido-Shafizadeh, схема Piskorz, схема Banyasz и схема Мамлеева. На рисунке 1.11 представлена схема пиролиза целлюлозы, обобщающая все известные данные.

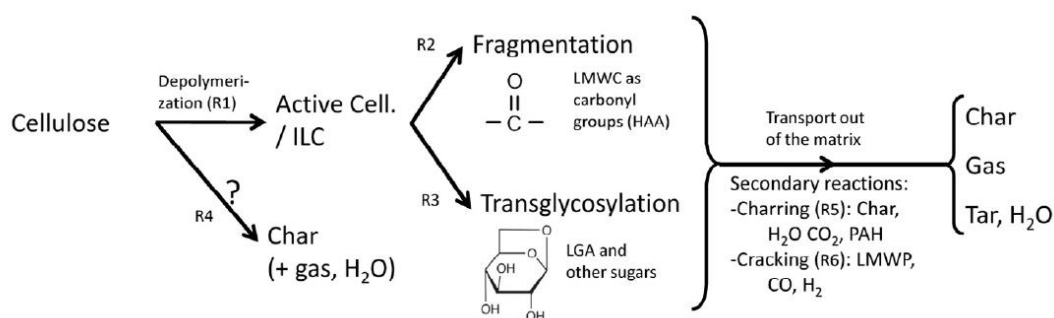


Рисунок 1.11 – Обобщенная схема пиролиза целлюлозы [132]

Гемицеллюлоза также является составляющей клеточных стенок растений и состоит из сильно разветвленных полимеров, процесс ее разложения подобен целлюлозе: при температуре до 280°C путем дегидратации, а при высоких температурах путем полимеризации [133]. Одной из формул для гемицеллюлозы является $C_4H_{5.9}O_{3.3}$, предложенная в работе [134].

Лигнин является ароматической частью растения и рассматривается, как его негидролизуемый остаток [122]. В работе [106] предложена молекулярная формула

лигнина вида $C_9H_{10}O_2(OCH_3)_r$. Он заполняет пространство клеточных стенок, являясь тем самым укрепляющим компонентом, в связи с чем его термическое разложение охватывает больший температурный диапазон. Согласно [135] при изотермическом нагревании древесины разложение лигнина начинается при температуре $\sim 250^\circ\text{C}$ и протекает до завершения процесса пиролиза, а максимальная скорость разложения приходится на диапазон $350\text{--}450^\circ\text{C}$. В связи с тем, что лигнин термически более стабилен, чем целлюлоза и гемицеллюлоза, механизм разложения зависит от скорости нагрева всей частицы биомассы, а, следовательно, от размера частиц и теплопроводности. На рисунке 1.12 представлена схема разложения лигнина, предложенная Zhou S. и др. [136].

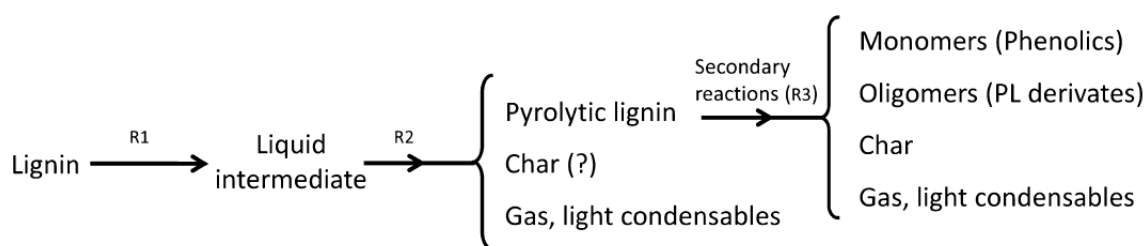


Рисунок 1.12 – Схема разложения лигнина [136]

Разложение каждого из компонентов связано с выделением из биомассы определенных газов. Например, при скорости нагрева, равной $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, биомасса (древесные опилки) начинает разлагаться при температуре 200°C [137]. Выход газа происходит в 2 стадии – при более низких температурах выделяется CO и CO_2 , а затем CH_4 и H_2 . Преимущественное выделение газов CO/CO_2 связывают с большим количеством функциональных групп C-O и C=O , содержащихся в биомассе [138]. Учитывая температурный диапазон, можно сделать вывод, что выделение этих газов связано с разложением гемицеллюлозы и целлюлозы [125, 139, 140]. Выделение метана и водорода, происходящее при более высоких температурах, относят к вторичным реакциям пиролиза целлюлозы или первичным, но требующим более высокой энергии активации, связанным с разложением лигнина [128, 141]. С увеличением скорости нагрева начальная точка разложения древесных опилок смещается в область более высоких температур и при скорости нагрева

40°C/мин достигает 350°C. Аналогичным образом смещается максимальная концентрация CO и CO₂ (с 330 до 480°C), а пики выходов CO/CO₂ и CH₄/H₂ совпадают по температуре [137].

Помимо вышеперечисленных компонентов, доля которых в древесной биомассе может достигать 90%, влияние на процесс пиролиза оказывают экстрактивные вещества и компоненты, входящие в состав минеральной части, особенно для более молодых видов растительного сырья – сельскохозяйственной и травянистой биомассы. Большинство экстрактивных соединений являются термически нестабильными – температура, при которой происходит максимальная потеря их массы, составляет ~200°C [129]. Наличие экстрактивных веществ в биомассе увеличивает активность компонентов и способствует разложению структурных соединений [142], кроме того, чем выше их содержание, тем больше выход жидкости при пиролизе [143].

Минеральная часть биомассы состоит в основном из калия, натрия, кальция, магния, хлора, некоторых других элементов, а также незначительных включений тяжелых металлов. В древесной биомассе преобладает содержание CaO, а в травянистой и сельскохозяйственной – SiO₂ [144]. Большинство неорганических соединений переходят из исходной биомассы в образовавшийся углеродистый остаток, однако часть компонентов способна преобразовываться в газовую фазу (например, калий и натрий) [145]. При этом, несмотря на небольшое содержание неорганических соединений, их присутствие в биомассе может оказывать значительное влияние на процесс пиролиза. Например, присутствие солей натрия и калия (NaCl, KCl) в биомассе способствует смещению максимальной скорости разложения сырья в область более низких температур и уменьшению энергии активации [146]. Другими исследователями выявлено, что хлориды кальция и магния оказывают большее влияние на пиролиз углеводов, чем соли Na и K, усиливая реакции дегидратации [147]. Помимо щелочных и щелочноземельных металлов каталитическое действие на пиролиз биомассы оказывает ZnCl₂, который способствует разрушению связей C-C и C-O [148].

Изучение разложения торфа показывает отличия из-за иного и более сложного состава – в зависимости от степени метаморфизма и типа образования в нем может содержаться от 20 до 40% легкогидролизуемых веществ, от 15 до 50% гуминовых кислот, в меньшем количестве содержатся битумы, водорастворимые вещества, целлюлоза и лигнин [67]. В связи с наличием в составе большого количества компонентов, разлагающихся при различной температуре, потеря массы при пиролизе торфа происходит равномерно в течение всего процесса.

1.4 Тепловые эффекты при термическом разложении

Важным фактором при организации процесса пиролиза является суммарный тепловой эффект разложения органического сырья. При положительном значении теплоты, получаемой в ходе переработки биомассы, она частично или полностью может покрыть тепловые затраты процесса [149].

Исследования в области изучения тепловых эффектов пиролиза органического сырья ведутся уже более ста лет. Как уже было описано ранее, в процессе пиролиза биомассы протекает множество химических реакций, при этом каждая из них сопровождается тем или иным тепловым эффектом. В обзоре [150], опубликованном еще в середине прошлого века, представлены данные о неоднозначности суммарной величины теплового эффекта пиролиза – значения варьируются от эндотермических до экзотермических. Согласно [151] величина экзотермического эффекта пиролиза древесины с очень большими допусками в ту или другую сторону может быть оценена в 1000 кДж/кг. За прошедшие 50 лет большое количество авторов (Colombia Di Blasi, Lucia Basile, Mok W.S.L. и Antal Jr M.J., Зайченко В.М. и др.) занимались изучением этого вопроса, однако из-за разнообразия состава сырья и влияния многих факторов на протекание химических реакций возникают сложности в формировании единого мнения о характере и величине тепловых эффектов.

В ряде исследований приводятся данные о преобладании в процессе пиролиза эндотермических реакций [130, 152]. С другой стороны, некоторыми авторами ведутся рассуждения о высокой экзотермичности процесса, вплоть до

возможности его организации за счёт выделившейся в ходе химических реакций разложения теплоты [153]. Следовательно, в таком случае подвод внешней энергии необходим лишь для инициации процесса. Например, в работе [154] представлена установка для получения древесного угля методом пиролиза, в которой нагрев сырья от 350 до 500°C происходит за счет теплоты, выделяющейся в ходе протекания экзотермических реакций. Другими исследователями экспериментально получен рост температуры внутри пиролизного реактора за счет экзотермических реакций в интервале температур 400-450°C [155].

Ниже представлены известные данные о влиянии состава и различных характеристик сырья, а также условий организации процесса пиролиза на протекание тепловых эффектов.

Одна из выявленных зависимостей нашла отражение в диаграмме Штрахе (рис. 1.13), из которой видно, что процесс сухой перегонки топлив с большей степенью метаморфизма, таких как угли и лигнит, и соответственно меньшим содержанием кислорода в составе, сопровождается меньшим тепловым эффектом разложения. С возрастанием доли кислорода в составе топлива тепловой эффект разложения увеличивается и достигает максимума при 45% O_2 , после чего начинает снижаться [156]. Частным случаем сухой перегонки является процесс полукоксования, который протекает при тех же температурах, что и низкотемпературный пиролиз (500-550°C), в связи с чем данная зависимость имеет место при его изучении.

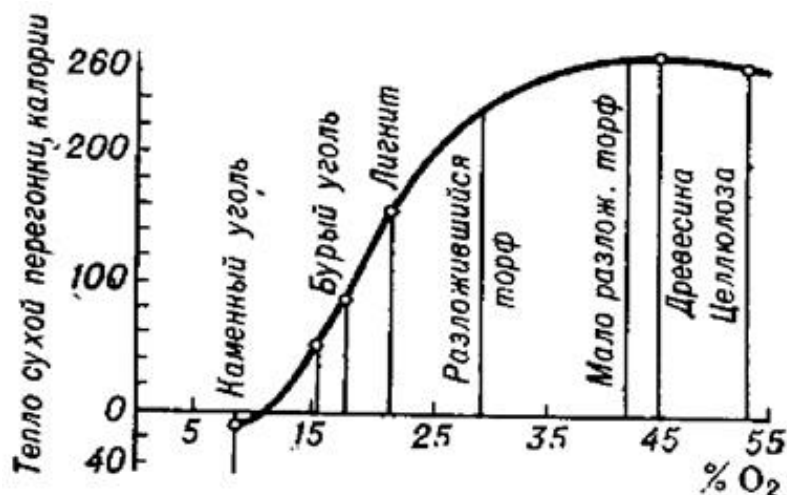


Рисунок 1.13 – Диаграмма Штрахе [156]

Похожие данные получены другими исследователями. Согласно [157] после нагрева сырья до 300°C процесс полукоксования идет с выделением теплоты до резкого сокращения или полного окончания выделения CO_2 . По данным ряда исследователей была построена похожая на диаграмму Штрахе зависимость для разложения целлюлозы, древесины и торфа (рис. 1.14). Максимальное значение теплового эффекта, равное 270 ккал/кг ($\sim 1200 \text{ кДж/кг}$), соответствует древесине, содержание кислорода в которой составляет 45%. Согласно кривой, не учитывающей теплоту парообразования и показывающей значения при условии отвода жидких продуктов в парообразном состоянии (рис. 1.14, кривая 2), разложение топлива с содержанием $\sim 17\% \text{ O}_2$ в составе, сопровождается нулевым тепловым эффектом, т.е. происходит без поглощения и выделения теплоты. Экзотермичность пиролиза сырья с бóльшим содержанием кислорода связывают с изменением структуры компонентов растительного сырья, сопровождающейся образованием кислородсодержащих соединений, таких как CO и CO_2 [151].

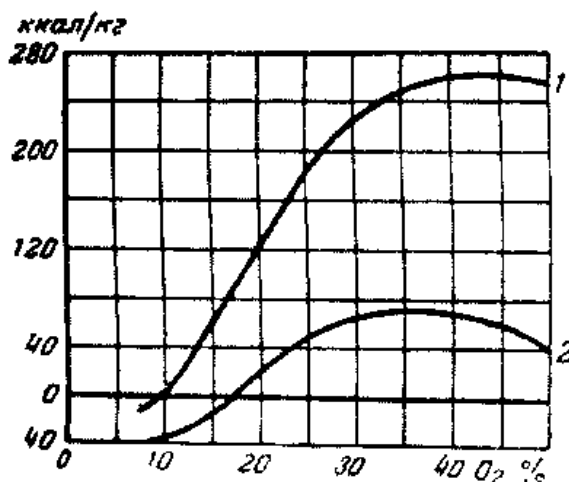


Рисунок 1.14 – Тепловой эффект процесса полукоксования: 1 – с учетом теплоты парообразования; 2 – без учета теплоты парообразования [157]

В связи с тем, что древесина используется для получения энергии на протяжении долгого времени, процесс ее разложения наиболее изучен среди всех видов биомассы. Многие исследователи сходятся во мнении, что процесс пиролиза протекает со значительным тепловыделением в интервале температур $270\text{--}450^{\circ}\text{C}$ [123, 158, 159]. Согласно [151] в экзотермический тепловой эффект разложения

древесины основной вклад вносят реакции перестройки структуры углеродистого остатка с образованием полиядерных ароматических систем. Величина теплоты разложения, выделяемой в ходе пиролиза древесины, равная $\sim 1,2$ МДж/кг, получена многими авторами в прошлом веке [150, 151, 160] и приобрела справочное значение [161], которое находит свое подтверждение в современных исследованиях в этой области [90, 162-165].

Кроме того, в последние годы публикуется все больше работ, направленных на изучение более молодых видов растительной биомассы. Например, в [166] рассмотрена скорлупа ореха и косточки плодов различных растений. В данной работе экспериментально показано, что при нагреве сырья до температуры 300°C наблюдается самопроизвольный разогрев до $350\text{--}490^{\circ}\text{C}$, при этом для всех видов рассматриваемого сырья данное значение выше аналогичного для пеллет из буковой древесины (рис. 1.15).

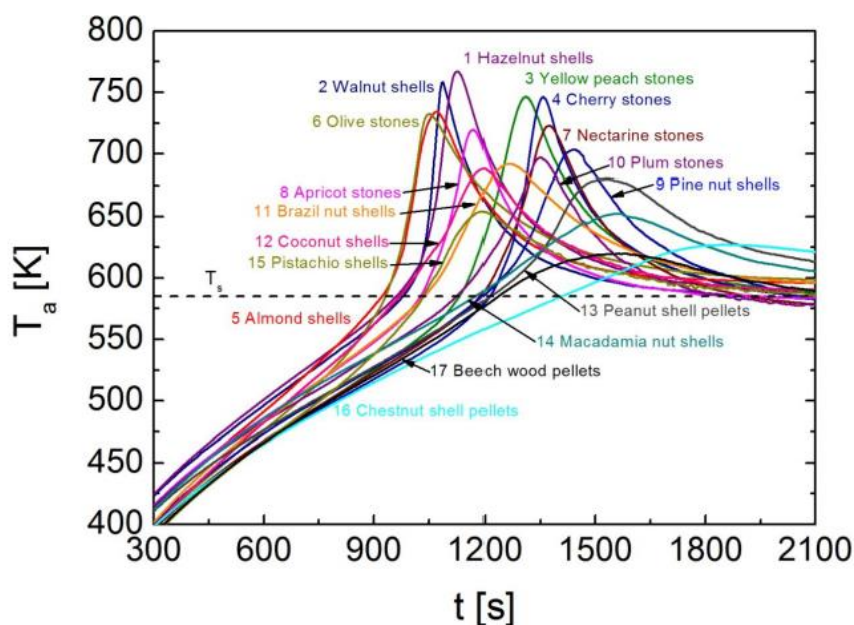


Рисунок 1.15 – Изменение температуры различных видов биомассы после нагрева реактора до 300°C [166]

В другой работе [167] проведены эксперименты по пиролизу пеллет из лузги подсолнечника и хвойной древесины. Биомасса подвергалась нагреву бескислородным теплоносителем с максимальной температурой 400°C , при этом температура в слое биомассы достигала 500°C . Также установлено, что скорость

прогрева пеллет из лузги почти в два раза превышает скорость прогрева древесных пеллет, что говорит о большей интенсивности экзотермических реакций.

Для расширения знаний о механизме протекания тепловых эффектов в растительной биомассе актуально изучение разложения отдельных компонентов в ее составе. Согласно литературным данным [151], образование углеродистого остатка, сопровождающееся значительным тепловым эффектом в процессе пиролиза биомассы, связано в основном с разложением лигнина – так, при его деструкции выход полукокса составляет 55%, что в 1,5 раза превышает значения для целлюлозы и гемицеллюлозы [122]. Несмотря на то, что в процессе распада лигнина протекают и эндотермические реакции, связанные с его «плавлением» [168], наблюдается преобладание экзотермических реакций, связанных с преобразованием исходного сырья в углеродистый остаток [117]. Согласно [128, 169] реакции разложения лигнина становятся экзотермическими при 270°C, а пик выделения теплоты приходится на 365°C. Похожие данные приведены в работах [170, 171], согласно которым разложение лигнина сопровождается двумя экзотермическими пиками – первым в интервале температур 290-390°C и вторым, имеющим максимум при 420°C и заканчивающимся при нагреве свыше 500°C.

Формирование углеродистого остатка, связанное с разложением целлюлозы, также сопровождается экзотермическими реакциями. Авторами [172] по обобщенным данным получена зависимость суммарной теплоты реакций процесса пиролиза от выхода углеродистого остатка для различного растительного сырья (рис. 1.16).

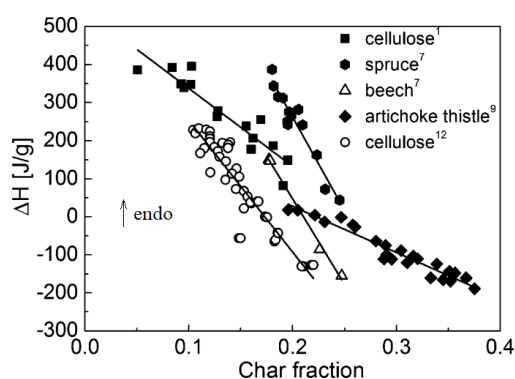


Рисунок 1.16 – Зависимость теплового эффекта процесса пиролиза от величины образующегося углеродистого остатка [172]

Похожая зависимость получена для биомассы с различным содержанием целлюлозы в работе [173]. Исходя из этих данных можно сделать вывод о том, что при выходе углеродистого остатка до 20% преобладают эндотермические реакции, выше этого значения – экзотермические. Более того, увеличение выхода полукокса всего на 3% (с 36 до 39%) приводит к увеличению суммарной теплоты на 200 Дж/г (рис. 1.17).

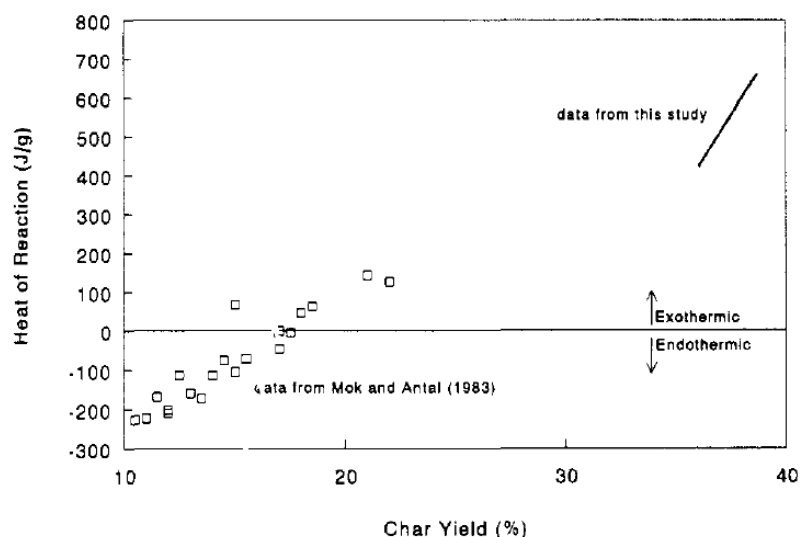


Рисунок 1.17 – Влияние выхода углеродистого остатка на теплоту реакций пиролиза [173]

Данное предположение подтверждается в работе [174], согласно которой при предварительной сушке сырья и высоком выходе углеродистого остатка выделяемой теплоты достаточно для инициации реакций карбонизации. Кроме того, образование полукокса сопровождается выделением CO_2 [175], в связи с чем сделан вывод о том, что конечный выход углеродистого остатка, образование углекислого газа и общая теплота процесса пиролиза биомассы находятся в прямой зависимости друг от друга. Согласно другому выводу, сделанному в данной работе, древесная биомасса, отличающаяся более высоким содержанием лигнина по сравнению с однолетней травянистой биомассой, разлагается с бóльшим выделением теплоты.

Образование другого продукта пиролиза биомассы, связанного с разложением целлюлозы – левоглюкозана, являющегося основным компонентом

пиролизной смолы (согласно [176] его доля может достигать 75%), сопровождается значительным экзотермическим эффектом в интервале температур 320-350°C [122].

В целом данные по тепловому эффекту пиролиза целлюлозы разнятся. Некоторые исследователи приводят данные о сильной эндотермичности реакций разложения целлюлозы [128]. Однако, согласно [122, 167] в температурном интервале от 270-300°C до 400-450°C целлюлоза разлагается с выделением теплоты и образованием газообразных и жидких продуктов распада. В работе [177] установлено, что реакции разложения целлюлозы сопровождаются тепловым эффектом 560-710 Дж/г.

Обобщая вышеотмеченное, можно прийти к выводу о том, что величина теплового эффекта сильно зависит от условий проведения эксперимента. Авторами [178] выявлено три основных тепловых эффекта при разложении целлюлозы: эндотермическое испарение влаги, заканчивающееся при 120°C, значительная экзотермическая реакция, которая протекает в интервале температур 280-360°C, и меньшая по величине эндотермическая реакция, протекающая в интервале температур 300-340°C. При этом в работах [179, 180] сделан вывод о том, что разложение левоглюкозана при термическом воздействии может протекать как с поглощением теплоты, так и с ее выделением. Первый вариант соответствует случаю, когда среда пиролиза способствует выходу летучих веществ, в случае же ограничения массообмена протекают вторичные реакции разложения левоглюкозана в углеродистый остаток с экзотермическим эффектом. Более того, если организовать пиролиз в вакууме, то протекание вторичных процессов сводится к минимуму и процесс является эндотермическим [151]. Также на процесс разложения пиролизной смолы влияние оказывает скорость нагрева [110]. При высокой скорости нагрева образовавшиеся смолы испаряются с образованием метана, водорода и паров воды, а при медленной – трансформируются в углеродистый остаток.

Образовавшиеся в ходе разложения сырья газы, контактируя с углеродистым остатком, адсорбируются на его поверхности, что приводит к

протеканию различных реакций. Наиболее характерными являются эндотермическая реакция взаимодействия углерода (C) и углекислого газа (CO_2) и экзотермические реакции между углеродом (C) и водородом (H_2), оксидом углерода (CO) и парами воды (H_2O), оксидом углерода (CO) и кислородом (O_2) [181]. Данные реакции еще раз подтверждают факт влияния кислорода в составе топлива на величину тепловых эффектов. Кроме того, согласно [182] реакция образования пирогенетической воды происходит с выделением теплоты, что также увеличивает экзотермичность процесса.

В работе [175] также обсуждается влияние вторичных реакций между летучими веществами и углеродистым остатком на знак тепловых эффектов процесса. Авторами установлено, что пиролиз образцов биомассы, состоящих из более крупных частиц, сопровождается экзотермическими реакциями, что связано с более длительным контактом паров, выделяющихся в ходе разложения, с образующимся твердым веществом. При увеличении времени контакта летучих с первичным полукоксом также наблюдается преобладание экзотермических реакций. На примере целлюлозы в [151] показано, что ее активный распад протекает сначала с поглощением тепла, а после основной потери массы переходит в экзотермический с максимумом выделения тепла при температуре $\sim 365^\circ\text{C}$. Положительный тепловой эффект связан с протеканием вторичных реакций распада уже образовавшихся продуктов.

Данная гипотеза находит подтверждение в [183]. Авторами получены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии для четырех различных видов биомассы в среде азота при давлении 1 МПа и скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. При этом, для проведения экспериментов использовались открытые тигли, а также тигли с крышками, имеющими отверстие, для увеличения времени пребывания летучих веществ в слое биомассы. В результате количество выделившейся теплоты выше при нагреве биомассы с использованием тиглей с проколотыми крышками (рис. 1.18). Также в данной работе сделан вывод о влиянии давления на величину теплового эффекта – при его увеличении снижается скорость испарения летучих

веществ, что ведет к увеличению выхода углеродистого остатка и экзотермичности процесса.

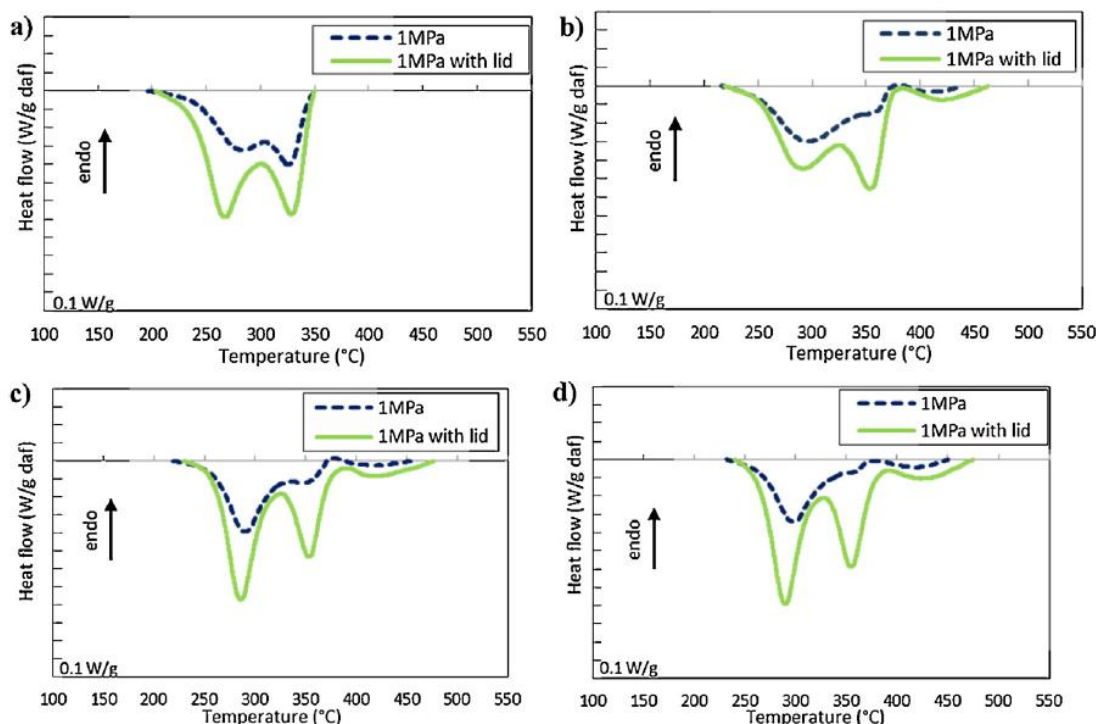


Рисунок 1.18 – ДСК-кривые пиролиза в тиглях с открытой крышкой (пунктир) и с крышкой, имеющей отверстие (сплошная линия): а – стебли кукурузы; б – тополь; в – просо Alama; г – просо Trailblazer [183]

Еще одним фактором, оказывающим влияние на протекание реакций пиролиза, является влажность исходного сырья. Как видно из рисунка 1.19, при увеличении влажности величина экзотермического эффекта пиролиза целлюлозы уменьшается и смещается в область более низких температур [173]. Комплексное изучение влияния испарения влаги, содержащейся в топливе, на процесс пиролиза представлено в работе [184].

Кроме того, на суммарное количество теплоты, необходимое для протекания процесса пиролиза, важное влияние оказывает скорость нагрева. На примере соломы сахарного тростника в работе [185] показано, что при увеличении скорости нагрева с 5 до 20 °С/мин количество теплоты, необходимой для нагрева сырья до 500 °С, снижается в 2,5 раза.

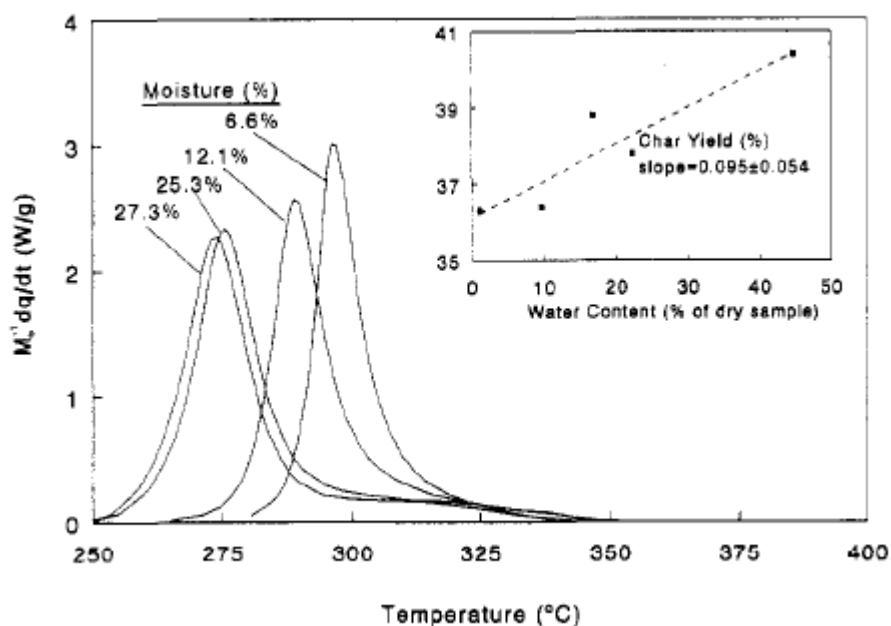


Рисунок 1.19 – Влияние влажности сырья на тепловой эффект пиролиза [173]

В процессе разложения торфа также протекают экзотермические реакции, самым простым подтверждением чему являются торфяные пожары. Согласно [186] с выделением теплоты разлагаются практически все компоненты в составе торфа. Деструкция гуминовых кислот происходит в интервале температур 300-400°C с суммарным положительным тепловым эффектом, что связано с разрывом связей гетероциклического характера, который при высокой температуре происходит с выделением значительного количества тепла. Водорастворимые и легкогидролизуемые соединения разлагаются с выделением теплоты в интервале температур 240-310°C, а негидролизуемый остаток – при температурах 470-490°C. Согласно [187] в температурном интервале 280-330°C происходит разложение полисахаридов или других термолабильных компонентов торфа, а также гуминовых кислот, сопровождающееся сильным экзотермическим эффектом. Однако, из-за высокой зольности и большей степени метаморфизма торфа по сравнению с молодой растительной биомассой, количество выделившейся теплоты составляет меньшее значение.

Например, в работе [83] методом дифференциального термического анализа исследован торф в исходном виде, а также торф после обработки методами торрефикации и гидротермальной карбонизации. Суммарный тепловой эффект,

учитывающий эндотермическое испарение влаги при температуре ниже 130°C и экзотермическое разложение органической части торфа при нагреве выше 250°C , составил 156 Дж/г. Значения теплового эффекта для биоугля, полученного из торфа вышеприведенными методами, составили от 161 до 305 Дж/г. Однако, процесс предварительной переработки сырья требует дополнительных затрат энергии, в связи с чем наиболее целесообразна гидротермальная карбонизация при температуре 230°C . В процессе пиролиза биоугля, полученного таким способом, выделяется в 2 раза больше теплоты, чем при пиролизе исходного сырья.

1.5 Реализация пиролиза в промышленных технологических установках

На сегодняшний день в мире получили распространение различные технологии пиролиза и, как следствие, конфигурации реактора. Одними из наиболее эффективных и изученных являются реакторы с псевдоожиженным кипящим слоем, в которых нагрев частиц биомассы происходит путем их смешивания с высокотемпературным потоком частиц песка (рис. 1.20) [188].

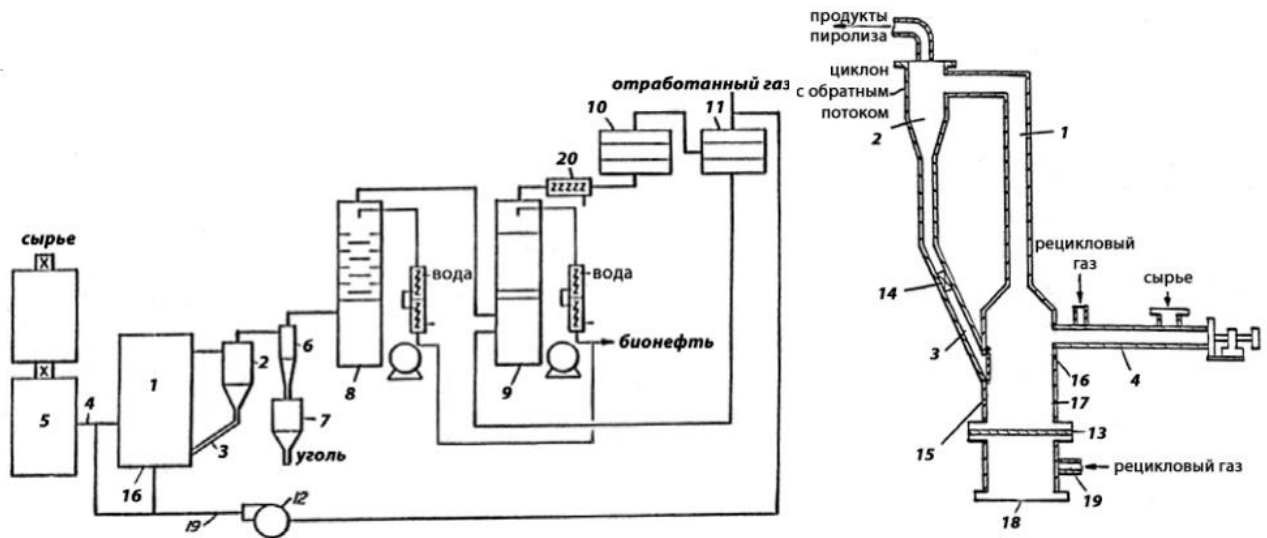


Рисунок 1.20 – Технология пиролиза биомассы в псевдоожиженном кипящем слое: 1 – реактор; 2, 3 – система рециркуляции песка; 4 – шнек; 5 – бункер; 6 – циклон; 7 – улавливатель твердых остатков; 8, 9 – конденсаторы; 10 – каплеотбойник; 11 – фильтр; 12 – компрессор; 13 – сетчатая пластина; 14 – ограничитель потока; 15 – зона вторичного сжатия; 16 – зона высокотемпературного смешения; 17 – зона подогрева; 18 – газовая горелка; 19 – линия рециркуляции газа; 20 – теплообменник

Один из крупных проектов с реакторами такого типа реализован компанией «Ensyn» и находится в Канадском Онтариио (рис. 1.21) – там функционируют два завода, перерабатывающие суммарно 300 тонн опилок в сутки [189].



Рисунок 1.21 – Промышленный завод быстрого пиролиза биомассы, перерабатывающий 100 тонн биомассы в сутки (Онтариио, Канада)

Крупнейший в мире завод пиролиза биомассы в кипящем слое, перерабатывающий 200 тонн сырья в день, спроектирован компанией «Dynamotive Energy Systems» и также расположен в Канаде (рис. 1.22).

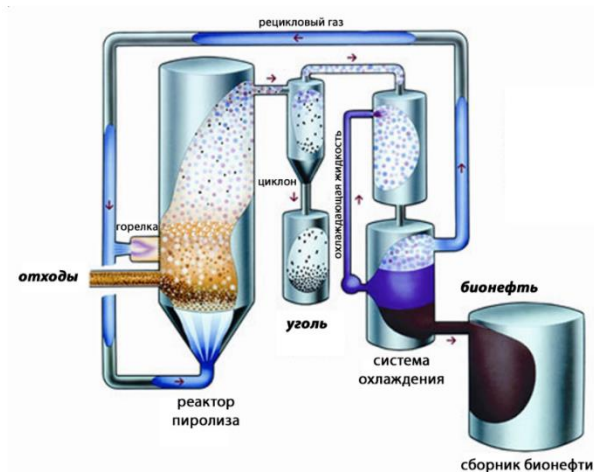


Рисунок 1.22 – Промышленный завод быстрого пиролиза компании «Dynamotive Energy Systems» и схема процесса

Наряду с Канадой технологии быстрого пиролиза в кипящем слое широко развиты в Финляндии. На рис. 1.23 представлен завод Fortum по переработке лесных отходов в био-нефть производительностью 50000 тонн в год, расположенный в городе Йоэнсуу.



Рисунок 1.23 – Завод по производству био-нефти (Йоэнсуу, Финляндия)

Другой распространенной технологией является абляционный пиролиз, при котором нагрев сырья происходит от контакта со стенками реактора, данная технология позволяет перерабатывать сырье крупных размеров и обеспечивает хорошее истирание полученного углеродистого остатка. Реакторы такого типа функционируют в Германии (рис. 1.24) и Нидерландах (рис. 1.25), существуют зарегистрированные патенты в данной области и в РФ [190-192].



Рисунок 1.24 – Мобильная установка абляционного пиролиза биомассы мощностью 100 кг/ч (Fraunhofer UMSICHT, Германия) [193]

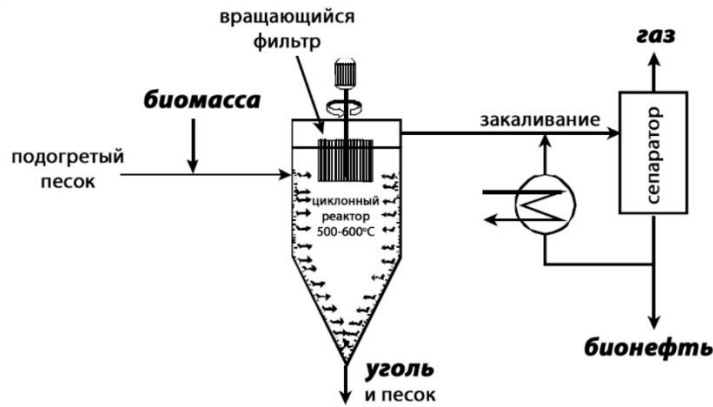


Рисунок 1.25 – Схема работы абляционного реактора (университет Twente, Нидерланды)

Также существуют реакторы с вращающимися конусами, в которых биомасса поднимается вверх по нагретым стенкам конуса за счет центробежной силы. Преимуществом таких технологий является отсутствие транспортирующего газа, что уменьшает эксплуатационные расходы. Экспериментальная установка, перерабатывающая таким способом отходы производства пальмового масла, производительностью ~1,2 тонны в час по бионефти, функционирует в Малайзии [194].

Помимо исследований технологий стационарной переработки биомассы, актуальна разработка и внедрение мобильных систем, которые можно транспортировать в места расположения запасов биомассы. В таких системах переработка сырья осуществляется непосредственно возле его источника, а готовый энергетический продукт используется для обеспечения энергией близлежащих потребителей или для транспортировки. Преимуществом такого метода, помимо существенного снижения стоимости топлива за счёт уменьшения транспортных издержек, является увеличение доли полезного использования биомассы [195]. Для таких целей применяются пиролизные реакторы со шнековым транспортером, обогреваемым снаружи. С помощью шнека выполняется сразу две задачи – смешивается сырье и обеспечивается контроль над временем нахождения биомассы в реакторе [188], мобильность установок обеспечивается их компактностью. Один из таких проектов функционирует в Индии и обеспечивает

непрерывное питание энергией одной из школ [196], а Канадской компанией ABRI-Tech разработаны технологии быстрого пиролиза для производства жидкого топлива, реализованные в г. Намюр (Квебек) в стационарном (рис. 1.26) и мобильном исполнениях (рис. 1.27).



Рисунок 1.26 – Промышленная установка быстрого пиролиза биомассы мощностью 50 тонн в день компании ABRI-Tech



Рисунок 1.27 – Мобильная установка быстрого пиролиза биомассы мощностью одна тонна в день компании ABRI-Tech

В 2020 году по лицензии компании ABRI-Tech в России в районе пгт. Актюбинский Азнакаевского района Республики Татарстан произведена сборка первой блочно-модульной перемещаемой установки быстрого пиролиза биомассы FP-50 для получения бионефти и углеродистого остатка (рис. 1.28) [197].



Рисунок 1.28 – блочно-модульная установка быстрого пиролиза биомассы
компании ABRI-Tech в России

Другой канадской компанией Agri-Therm разработаны мобильные реакторы быстрого пиролиза биомассы в псевдоожиженном слое (рис. 1.29) [103].



Рисунок 1.29 – Мобильная установка быстрого пиролиза биомассы Agri-Therm
мощностью 10 тонн в день

В таблице 1.2 сведены существующие в мире крупные проекты на основе пиролизных установок с различным типом реакторов.

Таблица 1.2 – Установки по пиролизу биомассы [188]

Страна	Компания	Тип реактора	Мощность, кг/ч	Статус
Канада	ABRITech/ Advanced Biorefinery Inc., Forespect	Шнековый	70-700 2000	Действующая Ввод в эксплуатацию
	Agri-Therm/ University of Western Ontario	Кипящий слой	420	Усовершенствование
Канада, США	Ensyn several	Циркулирующий кипящий слой	3-3100	Действующая
Чили	UDT	Кипящий слой	15	Действующая
Китай	University of Science & Technology of China, Hefei	Кипящий слой	120	Действующая
Финляндия	Fortum	Кипящий слой	10000	Строящаяся
	VVT	Кипящий слой	20	Действующая
	Metso	Кипящий слой	300	Действующая
Германия	Fraunhofer UMSICHT	Абляционный	250	Ввод в эксплуатацию
	KIT	Сдвоенный шнековый	200	Действующая
	Pytec	Абляционный	250	Ввод в эксплуатацию
Малайзия	Genting	Вращающийся конус	2000	Бездействующая
Нидерланды	BTG BioLiquids EMPYRO	Вращающийся	6500	Проектирование
Южная Корея	Korea University of Science and Technology	С наклонной заслонкой	12,5	Действующая
Великобритания	Biomass Engineering Ltd.	Кипящий слой	420	Усовершенствование

США	GTI	Гидропиролиз	50	–
	Iowa State University	Кипящий слой	10	Действующая
	Mississippi State University	Шнековый	200	Строительство
	National Renewable Energy Laboratory	Кипящий слой	12	Действующая
	Red Arrow/ Ensyn several	Циркулирующий кипящий слой	128-1250	Действующая
	Renewable Oil International LLC	Шнековый	105	Действующая
	RTI International	Каталитический быстрый пиролиз	40	Строительство
	UOP	Циркулирующий кипящий слой	40	Строительство
	Virginia Tech	Кипящий слой	250	Действующая

В Российской Федерации технологии пиролиза биомассы еще не получили широкого распространения, однако следует отметить ряд проектов. Крупнейший в России пиролизный завод расположен в Тюменской области [198] – на заводе производится 60 тонн древесноугольных брикетов и 100 тонн древесного березового угля в месяц, которые находят применение как в бытовых печах и каминах, так и в промышленных энергетических установках.

В Иркутской области на «Шелеховском» деревообрабатывающем заводе реализована технология переработки отходов древесины в древесно-угольные брикеты (рис. 1.30). На первом этапе происходит процесс брикетирования опилок, после чего полученные брикеты подвергаются карбонизации. При этом процесс карбонизации протекает за счет экзотермического выделения от разложения древесины, а выделяющийся газ сжигается и используется для сушки исходного сырья [199].



Рисунок 1.30 – Древесно-угольные брикеты, производящиеся на «Шелеховском» деревообрабатывающем заводе

Одним из лидеров производства пиролизных установок в РФ является компания TT Group LTD, производящая установки ФОРТАН и ФОРТАН-М (рис. 1.31), входящие в разработанный Минприроды РФ Справочник наилучших доступных технологий «Обезвреживание отходов термическим способом». Производительность установок составляет до 4 и до 50 тонн по готовому сырью соответственно [200].



Рисунок 1.31 – Пиролизная установка ФОРТАН (Россия)

Производственно-торговая компания «Пиролиз-Экопром» с 2015 года осуществляет производство пиролизного оборудования «Т-ПУ1», работающего по схеме низкотемпературного пиролиза (рис. 1.32). Данная установка позволяет

получить в зависимости от вида отходов и количества циклов пиролиза от 4 до 8 м³ пиролизного газа в сутки. В случае параллельной работы двух или более установок нагрев каждой последующей осуществляется за счет сжигания пиролизного газа, полученного в предыдущей. Таким образом использование энергии твердого топлива необходимо лишь для начального запуска установки и нагрева до температуры, при которой выделяется достаточное количество пиролизного газа. Пример такой технологической линии из шести установок представлен на рис. 1.33. Монтаж данных установок осуществлен в нескольких регионах РФ (Московская, Смоленская, Курская области, республика Татарстан и др.) [201].

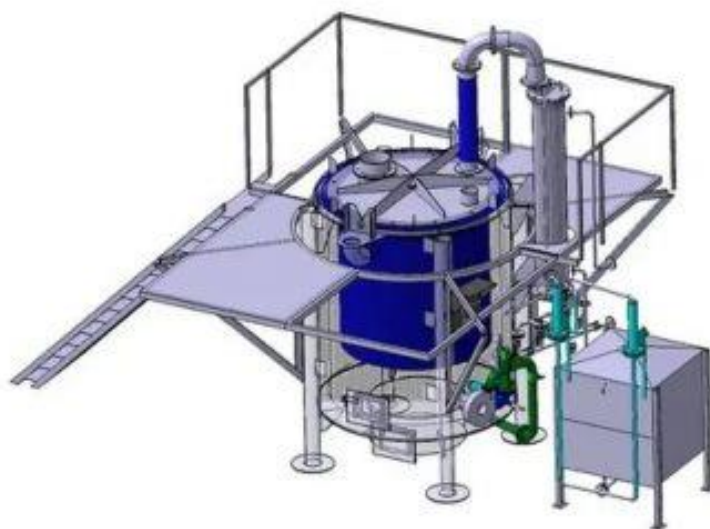


Рисунок 1.32 – Конструкция установки пиролиза Т-ПУ1



Рисунок 1.33 – Технологическая линия из шести установок Т-ПУ1 в Нижегородской области (г. Кстово)

Российской компанией «ЭнергоЛесПром» в 2015 году разработан проект производственного комплекса производительностью 500 кг/ч на основе установки быстрого пиролиза биомассы FPP 02, позволяющего получить твердые и жидкие продукты пиролиза с низшей теплотой сгорания 20-33 и >15 МДж/кг соответственно (рис. 1.34, 1.35) [202]. В 2020 году компания успешно выполнила обязательства экспортного контракта и поставила установку быстрого пиролиза FPP 02 в Германию.

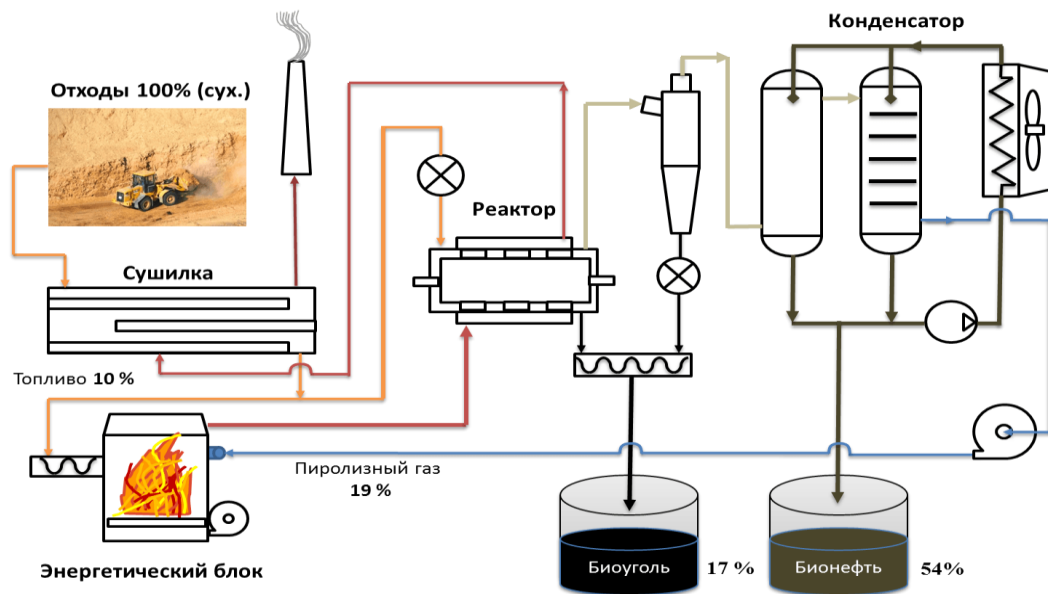


Рисунок 1.34 – Принципиальная схема установки быстрого пиролиза FPP 02 компании «ЭнергоЛесПром»



Рисунок 1.35 – Общий вид пиролизной установки FPP 02

Обзор рассмотренных энергоустановок показывает, что реализация пиролиза в различных технологиях в основном осуществляется за счет использования электроэнергии или сжигания части перерабатываемого сырья, а также в замкнутом режиме путем использования теплоты побочных продуктов процесса.

1.6 Постановка задач исследований

Проведенный обзор литературы, включающий состояние исследований и мировые тенденции в области возобновляемой энергетики, в частности, в секторе биоэнергетики, существующие технологии по переработке растительной биомассы, а также подходы к изучению протекающих в ходе ее термического разложения процессов, позволяет сделать следующие выводы:

1. ухудшение ситуации с экологической обстановкой, связанное с деятельностью энергетического сектора, заставляет задуматься об увеличении доли экологически чистых технологий производства энергии, в том числе основанных на ВИЭ;
2. проблема накопления различных ресурсов биомассы, использующихся малоэффективно или вообще подвергающихся захоронению, требует решения, в связи с чем актуально их использование для нужд энергетики, особенно в децентрализованных и отдалённых районах;
3. повышения эффективности использования биомассы можно добиться за счет ее переработки в энергетически ценные продукты путем различных теплотехнологий, в том числе и пиролиза;
4. для повышения эффективности пиролизных установок и составления их тепловых балансов необходимо знать изменение теплофизических характеристик перерабатываемого сырья в процессе пиролиза;
5. реализация пиролиза требует подвода теплоты для покрытия затрат на проведение процесса, при этом до сих пор не существует единого мнения о суммарной теплоте процесса;

6. существующие подходы к изучению тепловых эффектов пиролиза не дают полной картины, описывающей механизм для всех видов биомассы из-за широкого разнообразия ее ресурсов, в связи с чем в каждом конкретном случае необходимо проведение экспериментов.

Для широкомасштабного внедрения топливно-энергетических ресурсов, основанных на использовании ВИЭ, на рынок энергетической продукции их стоимость должна быть конкурентоспособной со стоимостью традиционных источников энергии. Учитывая, что для осуществления термической переработки биомассы необходим подвод тепловой энергии [160], реализация пиролиза в автотермическом режиме позволит добиться снижения затрат на его проведение, что положительно скажется на стоимости продукции и, следовательно, ее конкурентоспособности.

Исходя из вышеизложенного, для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. изучить теплотехнические характеристики ресурсов биомассы, распространенной в Томской области и близрасположенных районах, и обосновать выбор объекта исследования;
2. обосновать методику и экспериментальную базу для исследования пиролитической переработки различных видов биомассы;
3. осуществить экспериментальную переработку биомассы для установления влияния условий процесса и состава сырья на тепловой эффект;
4. определить теплофизические характеристики исследуемого сырья и углеродистого остатка после его термической переработки при различной температуре;
5. разработать универсальную методику, позволяющую оценить возможность проведения пиролиза различных видов биомассы за счет тепловыделения в процессе разложения;
6. оценить эффективность реализации пиролиза в автотермическом режиме.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

2.1 Исследуемая биомасса и ее характеристики

В качестве объекта исследования рассмотрены ресурсы биомассы, распространенные в Томской области и близлежащих регионах (рис. 2.1): пшеничные отруби, солома злаковых культур, отходы животноводства (ОЖ), сосновые опилки, скорлупа кедрового ореха и торф.



Рисунок 2.1 – исследуемая биомасса: а – отруби; б – солома; в – отходы животноводства; г – опилки; д – скорлупа кедрового ореха; е – торф

Пшеничные отруби являются отходами одного из крупнейших мукомольных предприятий Кемеровской области. Данный вид отходов в основном

используется в качестве корма для скота, однако количество невостребованных отрубей велико (среднее годовое накопление отходов зерновых культур в СФО составляет в зависимости от региона до 1620 тонн условного топлива [46]), что по ряду причин позволяет рассматривать определенную их часть в качестве некондиционного сырья. Во-первых, для приготовления кормовых смесей влажность отрубей должна составлять менее 15% [203], так как при более высоких значениях они слеживаются за относительно короткий срок (около месяца) и становятся труднодоступными для использования. Обеспечение таких условий затруднительно, так как оболочка отрубей обладает капиллярно-пористой структурой, в связи с чем им присуща высокая гигроскопичность и зависимость от окружающей среды хранения [204]. Кроме того, пшеница перед процессом переработки специально увлажняется для повышения эффективности размола [205]. Во-вторых, отруби, в том числе и из-за повышенной влажности, являются благоприятной средой для размножения грибной микрофлоры, и, как следствие, обладают высокой склонностью к токсичности. Например, при обследовании комбикормовых предприятий «ВНИИ комбикормовой промышленности», проведенном в 1980-е гг., токсичность II и III степени была обнаружена в 73% проб отрубей [204]. В-третьих, отруби являются поверхностной составляющей зерна, которая наиболее подвержена накоплению солей тяжелых металлов и вредных химических элементов (ртуть, кадмий, свинец, мышьяк и др.). Например, концентрация свинца в отрубях в 2-10 раз выше, чем в зерне [206]. Все вышеперечисленное приводит к ограничениям широкого использования отрубей в качестве добавки к корму (обычно не превышает 25-30% [207]) и негативно сказывается на окружающей среде из-за появления неприятного запаха и вредного воздействия на почву при гниении. В связи с этим актуален вопрос об утилизации некондиционных отрубей, занимающих полезные площади и наносящих вред окружающей среде.

Солома и ОЖ являются отходами сельскохозяйственного производственного кооператива, расположенного в 30 км от г. Томск и занимающегося развитием молочного животноводства и производством зерновых

культур, и также требуют принятия мер по их утилизации. Накопление соломы злаковых и крупяных культур в РФ составляет 80-100 млн т ежегодно, при этом доля полезного использования равна ~10%, а основная часть сжигается на полях [208]. На долю продуктов жизнедеятельности крупного рогатого скота приходится до 80% от общего количества отходов животноводческих и птицеводческих предприятий (более 200 млн т ежегодно) [209]. Данный вид биомассы используется в основном в качестве удобрения для почвы, однако в этом случае необходимо создание навозохранилищ и естественное перепревание отходов в течение нескольких месяцев для выведения вредных веществ (патогенных микроорганизмов и тяжелых металлов) [210]. Эффективным методом использования таких отходов являются различные технологии термической переработки, позволяющие получить не только удобрения, но и биогаз, пригодный для преобразования в тепло- и электроэнергию.

Сосновые опилки являются отходами одного из деревоперерабатывающих предприятий Томской области. По литературным данным, ежегодно в России образуется 35,5 млн м³ древесных отходов [211], при этом в секторе лесопиления и механической обработки древесины доля готовой продукции составляет лишь 45-55% от исходного сырья [212].

Суммарное количество отходов сельского и лесного хозяйств в нашей стране увеличилось за период с 2005 по 2017 гг. втрое (с 14,3 до 41,5 млн т), при этом ~20% не были подвержены утилизации или обезвреживанию [213].

Утилизация скорлупы кедрового ореха также является актуальной задачей для Сибирского региона. На территории СФО расположено до 60% запасов кедровой сосны и до 80% запасов сибирской кедровой сосны от общемирового количества. Благодаря этому производство кедрового ореха в Сибири составляет в среднем 10-12 млн т ежегодно, при этом на скорлупу, являющуюся отходом, приходится до 60% от веса самого ореха [214].

Торф отобран на месторождении Суховское, расположенном в 220 км от областного центра вблизи села Бакчар (Томская область). Данное месторождение является перспективным для разработки в энергетических целях и обладает

запасами в 55,5 млн т [215]. Согласно справочным данным [216] торфяная залежь относится к низинному типу со средней зольностью 14%, средней степенью разложения 27% и характерной для всех видов торфа высокой влажностью в естественном состоянии (88%).

В таблице 2.1 приведены теплотехнические характеристики всех видов исходного сырья после достижения ими воздушно-сухого состояния. Зольность и влажность биомассы, представленной отходами агропромышленного комплекса, определены согласно ГОСТ Р 56881-2016 и ГОСТ 33503-2015, зольность и влажность торфа – согласно ГОСТ 11306-2013 и ГОСТ 11305-2013. Выход летучих веществ определен согласно ГОСТ Р 55660-2013. Теплота сгорания определена на бомбовом калориметре АБК-1 (РЭТ, Россия) согласно ГОСТ 147-2013.

Таблица 2.1 – Теплотехнические характеристики исследуемого сырья [219]

Характеристика	Биомасса					
	Отруби	Солома	Опилки	Скорлупа ореха	Торф	ОЖ
Влажность W^a , %	8,6	7,0	7,0	13,0	9,9	7,0
Зольность на сухую массу A^d , %	6,9	2,8	1,6	1,0	22,8	9,8
Выход летучих веществ V^{daf} , %	81,0	78,5	83,4	69,7	74,8	77,8
Низшая теплота сгорания Q_i^r , МДж/кг	16,6	17,7	18,1	18,1	11,8	17,9

Следует отметить, что характеристики исследуемого сырья соотносятся со значениями, приведенными в главе 1. Все рассмотренные пробы обладают высоким выходом летучих веществ (69,7-83,4%), зольность всех видов растительной биомассы за исключением отрубей ниже среднего литературного значения [62]. Зольность суховского торфа составляет 22,8%, что соответствует участку залежи с повышенной зольностью на южной окраине месторождения [216], а также части торфяных месторождений, расположенных в Республике Беларусь [217]. В связи с этим теплота сгорания торфа имеет низкое значение (11,8 МДж/кг). Теплота сгорания остальных проб биомассы имеет значения 16,6-18,1 МДж/кг, что сопоставимо с литературными данными [218]. Как было отмечено в главе 1,

недостатки, присущие переработке биомассы традиционными методами, делают затруднительным ее использование в исходном виде.

В таблице 2.2 представлен элементный состав исследуемого сырья, определенный на анализаторе Vario Micro Cube (Elementar, Германия). Содержание серы в образцах не превышает 0,25%, что свидетельствует о минимальных ожидаемых выбросах оксидов серы при переработке исследуемого сырья.

Таблица 2.2 – Элементный состав исследуемого сырья [219]

Биомасса	Элементный состав на горючую массу, %				
	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S ^{daf}	O ^{daf}
Отруби	49,14	6,66	3,30	0,07	40,83
Солома	50,20	6,36	1,09	следы	42,35
Опилки	52,50	6,58	0,22	следы	40,70
Скорлупа ореха	51,81	6,39	0,24	следы	41,56
Торф	52,06*	6,31	3,58	0,20	37,85*
Отходы животноводства	47,87	6,16	1,94	0,25	43,78

* Значения приведены с учетом массовой доли диоксида углерода карбонатов в исходном торфе, равной 9,82%.

Следует отметить, что содержание углерода и кислорода в составе торфа приведено с учетом массовой доли диоксида углерода карбонатов в сырье, определенной согласно [220]. Суть метода заключается во взаимодействии исходного сырья с соляной кислотой, в ходе протекающих при этом химических реакций выделяется диоксид углерода, который вытесняет запирающую жидкость, находящуюся в бюретке. Разница уровней жидкости до и после эксперимента является объемом диоксида углерода карбонатов.

2.2 Лабораторная база для термической переработки

Проведение физических экспериментов по пиролизической переработке исследуемого сырья осуществляли на следующих лабораторных установках.

Установка для определения материального баланса пиролиза

Количественный выход продуктов пиролиза определяли на установке (рис. 2.2а), изготовленной согласно ГОСТ 3168-93.

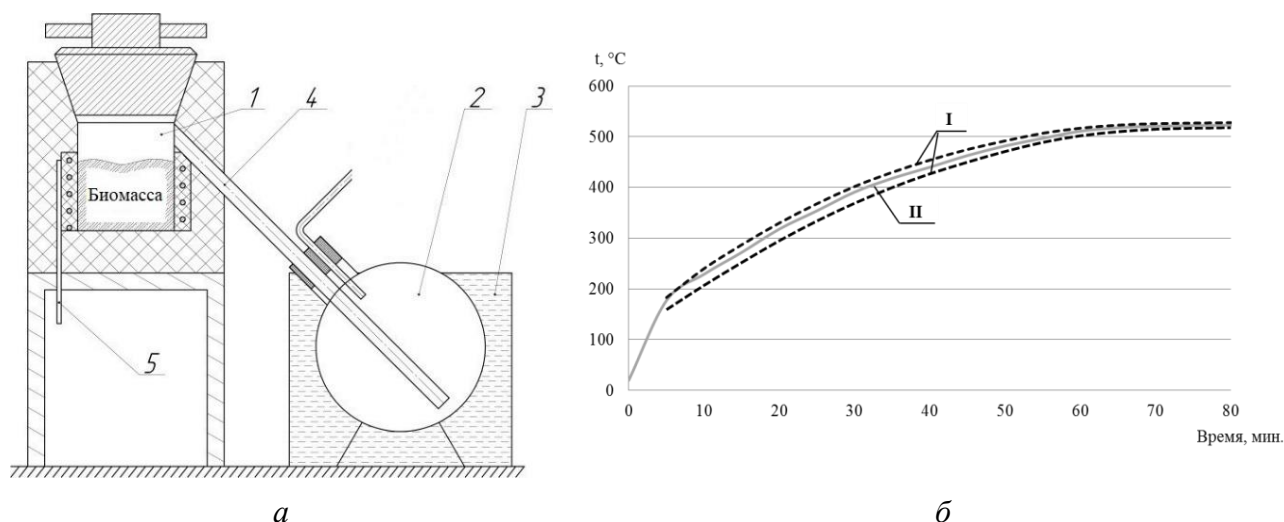


Рисунок 2.2 – Лабораторная установка для определения выхода продуктов пиролиза (а) и график ее нагрева согласно ГОСТ 3168-93 (б): 1 – реактор, 2 – колба-приемник, 3 – сосуд для охлаждения (наполнен водой), 4 – соединительная трубка, 5 – термопара, I – пределы нагрева, II – температура нагрева

Перед проведением эксперимента исследуемое сырье измельчали на мельнице VLM-25 (Вилитек, Россия) и просеивали на вибрационном ситовом грохоте Analysette 3 SPARTAN (Fritsch, Германия) с целью отделения фракции 0,2-1,0 мм. Подготовленное сырье взвешивали, определяли его влажность на анализаторе влажности Элвиз-2С (Элиза, Россия) и загружали в реактор, нагрев которого проводили согласно графику нагрева (рис. 2.2б).

Материальный баланс пиролиза биомассы составляли на основе закона сохранения масс, согласно которому масса исходного сырья равна сумме масс продуктов, образующихся в процессе переработки (углеродистого остатка, пирогенетической воды, смолы и неконденсирующегося газа). Для возможности сравнения результатов, полученных для различных видов сырья, материальный баланс составляли относительно сухой массы.

Формула для вычисления сухой массы сырья:

$$m_c = \left(\frac{100 - W^a}{100} \right) \cdot m_0, \text{ кг}, \quad (2.1)$$

где W^a – влажность аналитической пробы сырья, %;

m_0 – масса засыпки сырья при проведении эксперимента, кг;

m_c – сухая масса сырья, кг.

Массу образовавшегося твердого продукта (углеродистого остатка) (m_{yo}) определяли путем его взвешивания после окончания процесса и охлаждения установки до комнатной температуры.

Для определения выхода пиролизного конденсата по окончании эксперимента взвешивали массу колбы-приемника с образовавшимися в ней жидкими продуктами ($m_{к+жп}$). Массу пиролизного конденсата ($m_{пк}$) определяли по следующей формуле:

$$m_{пк} = m_{к+жп} - m_k - \frac{W^a}{100} \cdot m_0, \text{ кг}, \quad (2.2)$$

где $m_{к+жп}$ – масса колбы-приемника с жидкими продуктами после эксперимента, кг;

m_k – масса пустой колбы-приемника до эксперимента, кг;

$\frac{W^a}{100} \cdot m_0$ – масса влаги в исходной пробе, кг.

Полученный пиролизный конденсат состоит из подсмольной пирогенетической воды ($m_{пв}$) и отстойной (водонерастворимой) смолы пиролиза ($m_{см}$). Составляющие отделяли друг от друга с помощью фильтровальной бумаги, после чего взвешивали. Массу газообразных продуктов определяли по следующей формуле:

$$m_{г} = m_c - m_{yo} - m_{пк}, \text{ кг}. \quad (2.3)$$

Материальный баланс термической переработки записывали в виде суммы процентных соотношений каждого из продуктов пиролиза (углеродистого остатка, пирогенетической воды, смолы и газа) к сухой массе сырья:

$$\left(\frac{m_{yo}}{m_c} + \frac{m_{cm}}{m_c} + \frac{m_{пв}}{m_c} + \frac{m_{г}}{m_c}\right) \cdot 100 = 100\% . \quad (2.4)$$

Теплотехнические характеристики полученного углеродистого остатка и смолы определяли аналогично с исходным сырьем.

Установка для определения состава газа, выделяемого из сырья в процессе пиролиза

Изучение состава газообразных продуктов, выделяющихся в процессе пиролиза исследуемого сырья, осуществляли на лабораторной установке, представленной на рис. 2.2, которую дополнительно оснащали системой холодильников (5, 6) и фильтров (7-10), а также газоанализатором ТЕСТ-1 (БОНЭР, Россия) (рис. 2.3).

Перед началом эксперимента проводили градуировку установки для получения температурного графика нагрева со скоростью 10°С/мин. Данная скорость близка к средней скорости нагрева согласно ГОСТ 3168-93 (рис. 2.2б), используемой при определении материального баланса сырья. Скорость нагрева является важным фактором, влияющим на проведение процесса пиролиза [185], поэтому необходимо соблюдение идентичных условий в отдельных опытах.

Для проведения эксперимента фракцию сырья с размерами 0,2-1,0 мм загружали в реактор, нагрев которого осуществляли с приведенной выше скоростью. Движение газа осуществлялось принудительным путем с помощью насоса, встроенного в газоанализатор. Для очистки от жидких продуктов пиролиза газ проходил через систему холодильников и фильтров, после чего подавался на вход газоанализатора. Расход всасываемого газа составлял 0,3 л/мин. Запись на газоанализаторе включали при достижении температуры 200°С, которая согласно литературным данным [109, 122] соответствует началу активного разложения биомассы, и вели до окончания процесса. После достижения 500°С сырье выдерживали при этой температуре в течение 10 минут для окончания выхода летучих продуктов.

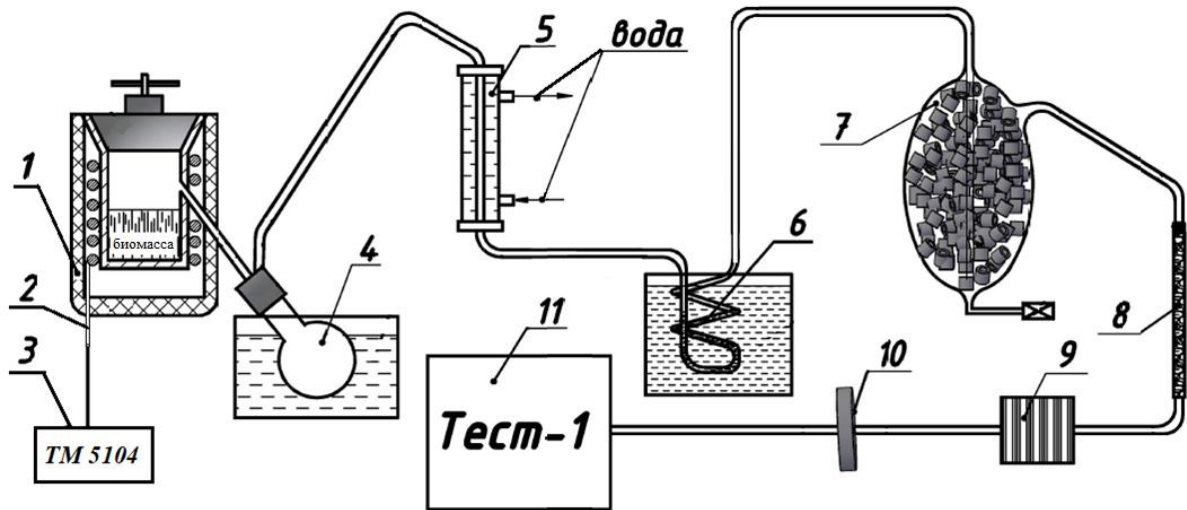


Рисунок 2.3 – Лабораторная установка для определения состава пиролизного газа:

- 1 – реактор, 2 – термопара ХА, 3 – высокоточный многоканальный измеритель температур ТМ 5104 (Элемер, Россия), 4 – охлаждаемая колба,
 5 – проточный холодильник, 6 – спиральный холодильник, 7 – фильтр со стеклянными трубками, 8 – фильтр с активированным углем, 9 – ватный фильтр,
 10 – фильтр из фторопласта, 11 – газоанализатор

В ходе нагрева фиксировали значения нескольких компонент в составе пиролизного газа – H_2 в диапазоне от 0 до 40%, CO в диапазоне от 0 до 50%, CO_2 и CH_4 в диапазоне от 0 до 100%. По полученным данным строили график зависимости состава пиролизного газа от температуры процесса, после чего определяли его теплоту сгорания согласно формуле смешения [119]:

$$Q = (H_2 \cdot Q(H_2) + CH_4 \cdot Q(CH_4) + CO \cdot Q(CO)) / 100, \text{ МДж / м}^3, \quad (2.5)$$

где $Q(H_2) = 10,79 \text{ МДж/м}^3$, $Q(CH_4) = 35,88 \text{ МДж/м}^3$, $Q(CO) = 12,64 \text{ МДж/м}^3$ – значения теплоты сгорания отдельных компонентов в составе газа [119].

Установка для определения динамики выхода жидких продуктов пиролиза

Изучение динамики выхода жидких продуктов в процессе пиролиза проводили на модернизированной лабораторной установке, представленной на рис. 2.4, нагрев которой производили также со скоростью 10°C/мин .

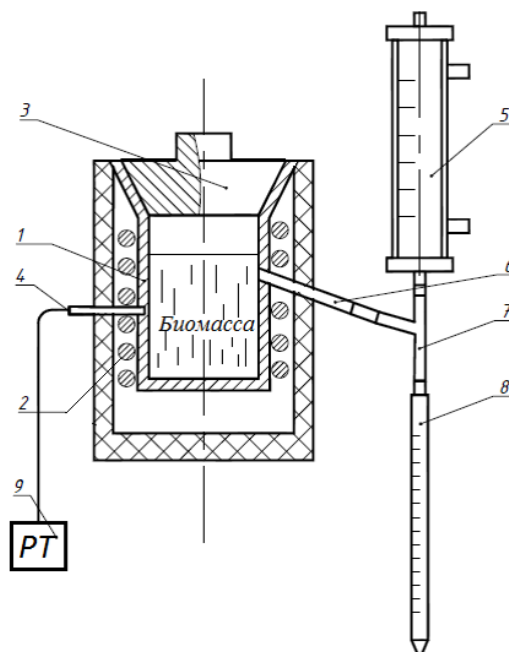


Рисунок 2.4 – Установка для определения динамики выхода пиролизного конденсата: 1 – реактор, 2 – нагревательный элемент, 3 – крышка реактора, 4 – термопара, 5 – холодильник, 6 – патрубок для отвода летучих продуктов пиролиза, 7 – тройник, 8 – емкость с мерной шкалой, 9 – высокоточный многоканальный измеритель температур ТМ 5104 (Элемер, Россия)

Для проведения эксперимента навеску сырья из фракции с размерами 0,2-1,0 мм взвешивали, загружали в реактор и нагревали до 500°C. Образующиеся жидкие и газообразные продукты пиролиза выделялись из реактора по отводной трубке (6), газ охлаждался в холодильнике (5) и выходил в атмосферу, пиролизный конденсат скапливался в мерном цилиндре (8).

Объем жидких продуктов в мерном цилиндре записывали после достижения 200°C (аналогично эксперименту с определением состава газообразных продуктов) и до окончания нагрева с интервалом в 25°C. По окончании эксперимента определяли суммарные объем и массу пиролизного конденсата и рассчитывали его плотность по формуле:

$$\rho_{\text{ПК}} = \frac{m_{\text{ПК}}}{V_{\text{ПК}}}, \text{ кг / м}^3. \quad (2.6)$$

Зная плотность пиролизного конденсата, в каждом интервале температур рассчитывали его выход относительно суммарного количества выделившихся жидких продуктов.

Установка для регистрации тепловых эффектов, протекающих в ходе разложения сырья

Для регистрации температуры сырья во время нагрева лабораторную установку, представленную на рис. 2.2, дополнительно оснащали системой термопар (ТХА) (4), их держателем (5) и регистратором температур (3) (рис. 2.5).

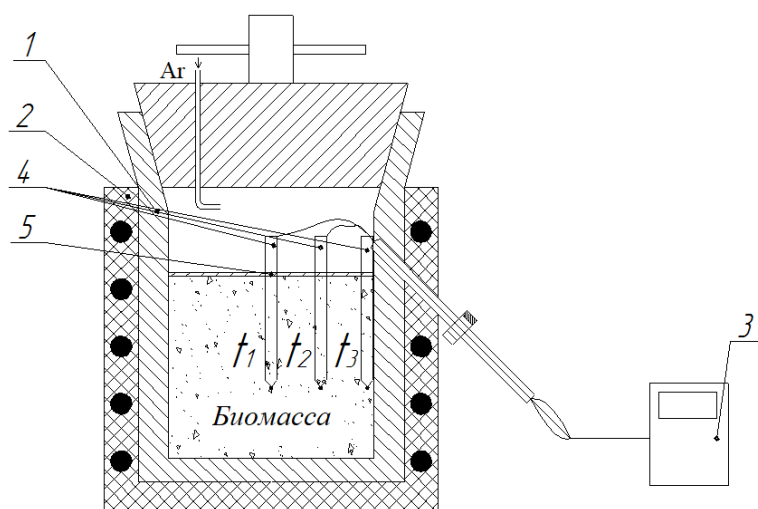


Рисунок 2.5 – Лабораторная установка для регистрации тепловых эффектов пиролиза: 1 – реактор, 2 – нагревательный элемент, 3 – высокоточный многоканальный измеритель температур ТМ 5104 (Элемер, Россия), 4 – система термопар, 5 – держатель термопар

Измельченное до размеров 0,2-1,0 мм сырье загружали в реактор, который предварительно заполняли аргоном в течение пяти минут для создания инертной атмосферы. После этого проводили нагрев реактора также со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, в ходе которого регистрировали четыре значения температуры – температуру нагревательного элемента (t_4), температуру внутренней стенки реактора (t_3), температуры центрального слоя засыпки (t_1) и промежуточного слоя засыпки между центром и стенкой реактора (t_2). Скорость нагрева контролировали по термопаре t_3 . Фактом протекания экзотермических реакций в сырье во время

разложения являлось превышение температурой сырья (t_1 и t_2) температуры нагревательного элемента (t_4).

2.3 Определение теплофизических характеристик исследуемых веществ

Определение теплофизических характеристик сырья, таких как температуропроводность, теплопроводность и удельная теплоемкость, проводили методом лазерной вспышки на анализаторе температуропроводности DLF-1200 (TA Instruments, США). Суть определения температуропроводности заключается в воздействии коротким импульсом на лицевую часть образца и записи результата в виде температурной кривой на тыльной стороне образца. Значение теплопроводности соответствует отношению величины теплового потока к температурному градиенту, а измерение теплоемкости основано на регистрации абсолютной разницы между начальной и конечной температурами тыльной стороны образца [221]. Данный метод успешно используется для исследования теплофизических характеристик твердых органических топлив [222, 223], что является обоснованием его выбора для использования в данной работе.

Для проведения эксперимента из фракции исследуемого сырья с размерами 0,2-1,0 мм формировали навески массой $\sim 0,2$ г, которые помещали в пресс-форму и спрессовывали при давлении 640 МПа на гидравлическом прессе T61220F (AE&T, США). Размеры полученных образцов измеряли с помощью рычажного микрометра 02005 (ЛИЗ, Россия), имеющего пределы допускаемой абсолютной основной погрешности ± 2 мкм – диаметр (d) составил 12,5 мм, высота (h) $\sim 1,5$ мм в зависимости от вида сырья, а также определяли их массу (m) на лабораторных аналитических весах. Плотность образцов определяли по формуле:

$$\rho = \frac{4 \cdot m}{\pi \cdot d^2 \cdot h}, \text{ кг / м}^3. \quad (2.7)$$

Полученные образцы покрывали тонким слоем графита для оптимизации поглощения импульса. Для воспроизводимости результатов в прибор помещали три образца исходного сырья, а также стандартный образец ругех 7740 (Netzsch) с известными теплофизическими характеристиками для оценки достоверности

получаемых результатов. В таблице 2.3 приведены пределы воспроизводимости и сходимости получаемых результатов согласно инструкции прибора по эксплуатации [224].

Таблица 2.3 – Пределы воспроизводимости и сходимости результатов, полученных на приборе DLF-1200

Воспроизводимость	Диапазон	Сходимость	Диапазон
Температуропроводность	$\pm 2,0\%$	Температуропроводность	$\pm 2,3\%$
Теплоемкость	$\pm 3,5\%$	Теплоемкость	$\pm 4,0\%$
Теплопроводность	$\pm 4,0\%$	Теплопроводность	$\pm 5,0\%$

Для проведения эксперимента в программное обеспечение прибора задавали необходимые параметры каждого образца – массу, диаметр, высоту и плотность, а также значения температур, при которых производится лазерная вспышка. Определение теплофизических характеристик исходной биомассы проводили при температуре 100°C с целью исключения влияния влажности и окружающего воздуха, которые могли впитать образцы при подготовке к анализу, на полученные результаты.

Следует отметить, что полученные результаты характерны для спрессованных образцов. Для определения истинных значений теплофизических характеристик использовали подход, представленный в [225], согласно которому теплопроводность вещества может быть представлена как сумма теплопроводностей его компонентов с учетом их объемной доли в составе:

$$\lambda_{\text{вещ}} = \sum_{i=1}^n (\lambda_t)_i \cdot \omega_i, \text{ Вт / (м} \cdot \text{К)}, \quad (2.8)$$

где $(\lambda_t)_i$ – истинная теплопроводность i -го компонента в составе вещества, $\text{Вт/(м} \cdot \text{К)}$;

ω_i – объемная доля i -го компонента в составе вещества.

Данный подход может быть применен и к удельной теплоемкости вещества. Если принять, что образцы биомассы состоят из твердой фазы и воздуха, то для определения истинной теплоемкости можно записать уравнение вида:

$$C_{\text{прес}} = C_{\text{ист}} \cdot \omega_{\text{тф}}^{\text{прес}} + C_{\text{возд}} \cdot \omega_{\text{возд}}^{\text{прес}}, \text{Дж} / (\text{кг} \cdot \text{К}). \quad (2.9)$$

С учетом того, что объемная доля воздуха равна $(1 - \omega_{\text{тф}}^{\text{прес}})$, формула для определения истинной теплоемкости имеет вид:

$$C_{\text{ист}} = \frac{C_{\text{прес}} - C_{\text{возд}} \cdot (1 - \omega_{\text{тф}}^{\text{прес}})}{\omega_{\text{тф}}^{\text{прес}}}, \text{Дж} / (\text{кг} \cdot \text{К}), \quad (2.10)$$

где $C_{\text{прес}}$ – теплоемкость спрессованного образца, Дж/(кг·К);

$C_{\text{возд}}$ – теплоемкость воздуха, равная 1009 Дж/(кг·К) [226];

$\omega_{\text{тф}}^{\text{прес}}$ – объемная доля твердой фазы в спрессованном образце, %, которая может быть определена из следующего уравнения:

$$\rho_{\text{прес}} = \rho_{\text{ист}} \cdot \omega_{\text{тф}}^{\text{прес}} + \rho_{\text{возд}} \cdot \omega_{\text{возд}}^{\text{прес}}, \text{кг} / \text{м}^3. \quad (2.11)$$

При условии $\omega_{\text{возд}}^{\text{прес}} = (1 - \omega_{\text{тф}}^{\text{прес}})$ формула для определения имеет вид:

$$\omega_{\text{тф}}^{\text{прес}} = \frac{\rho_{\text{прес}} - \rho_{\text{возд}}}{\rho_{\text{ист}} - \rho_{\text{возд}}}, \%, \quad (2.12)$$

где $\rho_{\text{прес}} = \frac{m \cdot 4}{\pi \cdot d^2 \cdot h}$ – плотность спрессованного образца, кг/м³;

$\rho_{\text{возд}}$ – плотность воздуха при температуре определения теплофизических характеристик (100°C), равная 0,9461 кг/м³ [226];

$\rho_{\text{ист}}$ – истинная плотность, кг/м³ (определена методом азотной пикнометрии).

По аналогичной схеме может быть определена теплоемкость биомассы в насыпном состоянии:

$$\omega_{\text{тф}}^{\text{насып}} = \frac{\rho_{\text{насып}} - \rho_{\text{возд}}}{\rho_{\text{ист}} - \rho_{\text{возд}}}, \%, \quad (2.13)$$

$$C_{\text{насып}} = C_{\text{ист}} \cdot \omega_{\text{тф}}^{\text{насып}} + C_{\text{возд}} \cdot (1 - \omega_{\text{тф}}^{\text{насып}}), \text{Дж} / (\text{кг} \cdot \text{К}), \quad (2.14)$$

где $\omega_{\text{тф}}^{\text{насып}}$ – объемная доля твердой фазы в насыпном образце, %;

$\rho_{\text{насып}}$ – плотность образца в насыпном состоянии, кг/м³;

Таким образом, определив значения плотности биомассы в каждом из состояний и теплофизические характеристики спрессованных образцов, можно определить значения теплофизических характеристик любой фракции биомассы.

Углеродистый остаток для определения теплофизических характеристик получали на лабораторной установке, представленной на рис. 2.6. Установка состоит из реактора с внутренним диаметром 20 мм (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).

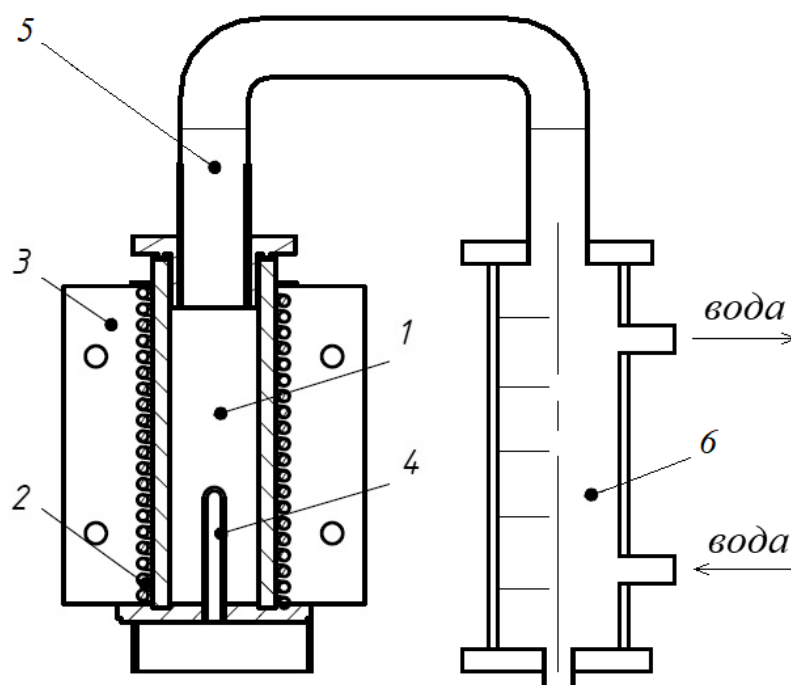


Рисунок 2.6 – Лабораторная установка для получения углеродистого остатка:

- 1 – реактор, 2 – нагревательный элемент, 3 – защитный кожух,
4 – термопара, 5 – силиконовый шланг, 6 – холодильник

В ходе разложения жидкие и газообразные продукты выделялись из реактора и конденсировались на стенках холодильника, газ выделялся в атмосферу. 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, во всем объеме загрузки.

Для проведения эксперимента измельченное до фракции 0,2-1,0 мм сырье взвешивали, определяли его влажность и загружали в реактор, который нагревали со скоростью 10°С/мин до значений температуры 200, 300, 400 и 500°С, после чего выдерживали до окончания визуального выхода летучих продуктов.

Подготовку образцов к проведению экспериментов по определению теплофизических характеристик проводили аналогично с исходным сырьем. Полученный углеродистый остаток измельчали и просеивали, при этом для лучшего связывания частиц для прессования использовали фракцию <0,2 мм. Так как в процессе получения углеродистого остатка при 500°С происходит практически полное разложение органики, обеспечивающей формирование образцов, то для его прессования добавляли отруби в количестве 4% масс. Определение теплофизических характеристик углеродистого остатка проводили аналогично с исходным сырьем – при 100°С.

2.4 Составление теплового баланса термической переработки

Тепловой баланс термической переработки исследуемой биомассы составляли на основании закона сохранения энергии – теплоту разложения органической массы определяли путем вычитания из теплоты сгорания сухой исходной биомассы суммы значений теплоты сгорания каждого из продуктов, перемноженных на их выход в процессе пиролиза:

$$Q_{\text{разл}} = (Q_i^d)_{\text{биомасс}} - \sum W_{\text{прод}} \cdot (Q_i^d)_{\text{прод}}, \text{ кДж / кг.} \quad (2.15)$$

Выход продуктов, а также теплоту сгорания углеродистого остатка и смолы принимали согласно результатам полученных экспериментов (раздел 2.2). Для пирогенетической воды принята теплота парообразования, равная 2,258 МДж/кг. Теплота сгорания газа, рассчитанная по формуле смешения, представленной в разделе 2.2 настоящей работы, не может использоваться в данном расчете, так как различная динамика выхода газообразных продуктов не позволяет получить

усредненные значения. В связи с этим для составления тепловых балансов проведены дополнительные эксперименты на установке по определению материального баланса (рис. 2.2). При этом, в ходе эксперимента выделяющиеся в интервале температуре 200-500°C газообразные продукты собирали в пробоотборный пакет. После чего анализ состава всего собранного объема газа проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» (Хроматэк, Россия). Теплоту сгорания рассчитывали по формуле смешения [119].

2.5 Дифференциальный термический анализ

Для изучения тепловых эффектов, протекающих в сырье во время пиролиза, проводили термогравиметрический и дифференциальный термический анализ (ТГ+ДТА) на микротермоанализаторе STA 449 Jupiter (Netzsch, Германия). Для анализа выбрана инертная среда (гелий), позволяющая исключить влияние окислительных реакций на результаты исследования. Скорость нагрева составляла 10°C/мин, что соответствует скорости нагрева лабораторных установок, температурный диапазон – от 20 до 600°C, в котором происходит основная потеря массы сырья, масса навески – 20 мг. В качестве образца сравнения использовали оксид алюминия, в котором не происходит никаких фазовых изменений в выбранном температурном интервале.

Величину тепловыделения в процессе разложения сырья определяли 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:

$$Q_{\text{экзо}} = Q_{\text{эндо}} \cdot \frac{S_{\text{экзо}}}{S_{\text{эндо}}}, \text{ кДж / кг}, \quad (2.16)$$

где $Q_{\text{эндо}}$ – величина эндотермического пика, определенная по формуле:

$$Q_{\text{эндо}} = c_p \cdot m \cdot \Delta t + m \cdot r, \text{ кДж / кг}, \quad (2.17)$$

где c_p – теплоемкость водяных паров, равная 4,187 кДж/(кг·К) [227];

m – масса влаги в сырье, кг;

Δt – температурный диапазон нагрева сырья от комнатной температуры до полностью высушенного состояния, К;

r – теплота парообразования, равная 2258,2 кДж/кг [227].

2.6 Оценка погрешности измерений

При многократном измерении какой-либо величины имеет место систематическая и случайная погрешность. Систематическая погрешность остается постоянной при повторных измерениях одной и той же величины, либо изменяется по определенной закономерности. Зачастую систематическая погрешность может быть сведена к минимуму поверкой приборов, их тщательной установкой, анализом необходимых поправок и т.п. В связи с тем, что все эксперименты выполнены на поверенном оборудовании, при оценке погрешности измерений величин, выполненных в лабораторных условиях, анализ систематической погрешности не производится [228].

Случайные погрешности вызваны неконтролируемыми причинами, оказывающими влияние на процесс измерения, в связи с чем при многократном измерении одной и той же величины получается ряд значений, отличающихся от истинного значения случайным образом. Для оценки случайной погрешности измерений в работе использован статистический метод оценки погрешности, суть которого заключается в выполнении следующих действий [229]:

1. исключение грубых погрешностей;
2. вычисление среднего арифметического оставшихся результатов;
3. вычисление средней квадратичной погрешности (стандартного отклонения);
4. вычисление доверительного интервала случайной погрешности;
5. запись окончательного результата для измеряемой величины.

Среднее арифметическое результатов измерений вычисляли по формуле:

$$\bar{a} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n}, \quad (2.18)$$

где a_n – результат однократного измерения;

n – количество результатов измерений.

Значение средней квадратичной погрешности определяли по формуле:

$$S(\bar{a}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (a_i - \bar{a})^2}{n \cdot (n - 1)}}. \quad (2.19)$$

Границы доверительного интервала вычисляли по формуле:

$$\Delta = t \cdot S(\bar{a}), \quad (2.20)$$

где t – коэффициент Стьюдента, принимаемый в зависимости от доверительной вероятности и количества результатов измерений согласно [230].

Значения среднего арифметического результатов измерений и доверительного интервала округляли до одного разряда единиц, и записывали в виде:

$$\bar{a} \pm \Delta. \quad (2.21)$$

Оценку погрешности результатов измерений, полученных по нормативным методикам ГОСТ, производили с учетом показателя воспроизводимости [230]. Доверительный интервал в этом случае определяли по формуле:

$$\Delta = \pm 1,96 \cdot \sigma_{R_m}, \quad (2.22)$$

где σ_{R_m} – показатель воспроизводимости, определяемый по формуле:

$$\sigma_{R_m} = \frac{R_m}{Q(P, n)}, \quad (2.23)$$

где R_m – показатель воспроизводимости определенной методики анализа (прописан в тексте нормативного документа), представляющий собой предельно допускаемое абсолютное расхождение между двумя результатами испытаний;

$Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от количества измерений и доверительного интервала, согласно [230] при $P=0,95$ и $n=2$ равный 2,77.

Конечный результат записывали аналогично результатам определения случайной погрешности. Проведенные расчеты представлены в приложении А.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

3.1 Материальный баланс термической переработки

Материальный баланс пиролиза исследуемого сырья представлен на рис. 3.1.

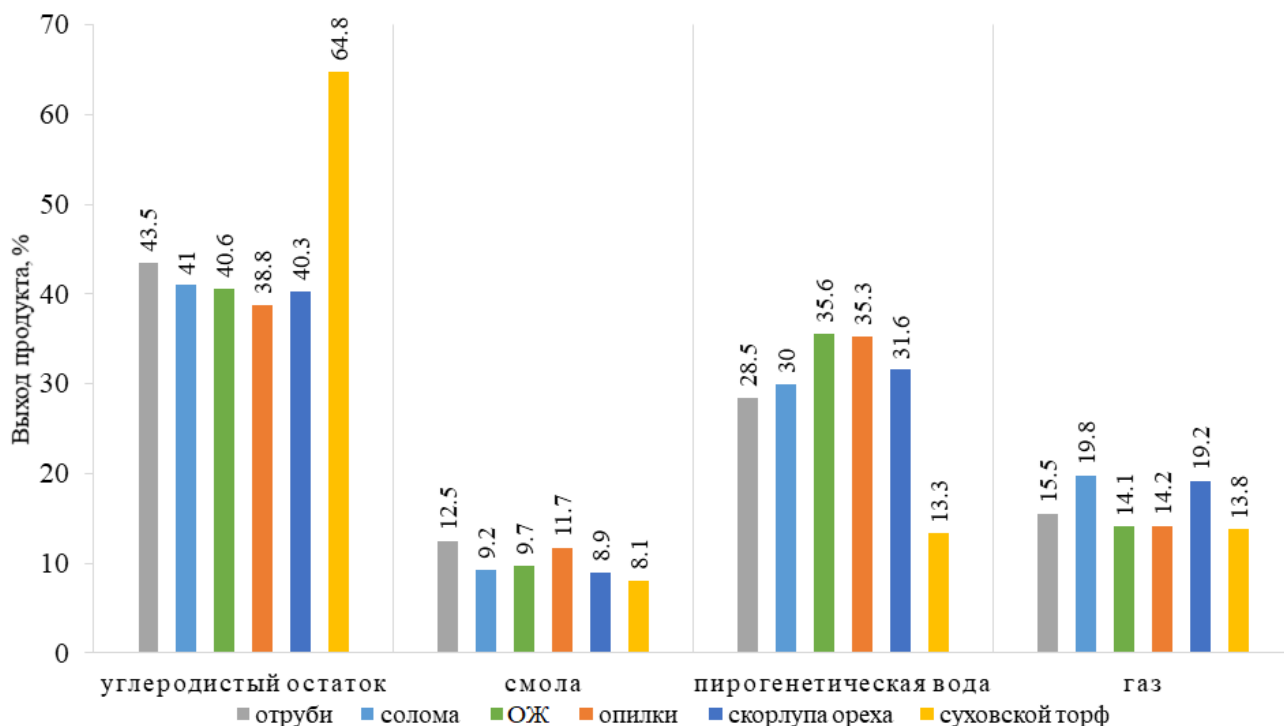


Рисунок 3.1 – Материальный баланс пиролиза исследуемой биомассы

Следует отметить, что при переработке всех видов биомассы преимущественный выход имеет твердый продукт – углеродистый остаток. При переработке суховского торфа выход углеродистого остатка составил 64,8%, что в 1,5-1,7 раз больше выхода углеродистого остатка из «молодых» видов биомассы (38,8-43,5%). Данный факт объясняется тем, что торф является продуктом неполного распада растений и обладает определенной степенью метаморфизма, в связи с чем процесс его пиролиза по образующимся продуктам близок к процессу пиролиза углей. Кроме того, торф обладает более высокой зольностью (22,8%) по сравнению с остальными видами исследуемой биомассы (1,0-9,8%). В связи с вышеперечисленным выход пирогенетической воды из торфа (13,3%) ниже, чем из остальных видов биомассы (28,5-35,6%). Выход смолы и газообразных продуктов

пиролиза из всех видов исследуемого сырья имеет близкие значения – 8,1-12,5% и 13,8-19,8% соответственно.

В ходе экспериментов по определению динамики выхода жидких продуктов пиролиза получено, что внешняя влага, содержащаяся в сырье, выделяется до 250°C, что связано с неравномерным прогревом слоев сырья, в разной степени удаленных от нагревательного элемента. После нагрева свыше этой температуры начинается выход пирогенетической воды. Выделение смолы в условиях экспериментов наблюдалось в температурном диапазоне 300-325°C. Данный факт связан с началом активной стадии разложения лигнина, при этом согласно [110, 231] одним из продуктов протекающих при этом реакций является смола. На рисунках 3.2-3.7 представлены результаты, отражающие выход жидких продуктов пиролиза биомассы в зависимости от температуры нагрева. Для возможности сравнения результатов, полученных для различных видов биомассы, выход пересчитан на один грамм исходного сырья.

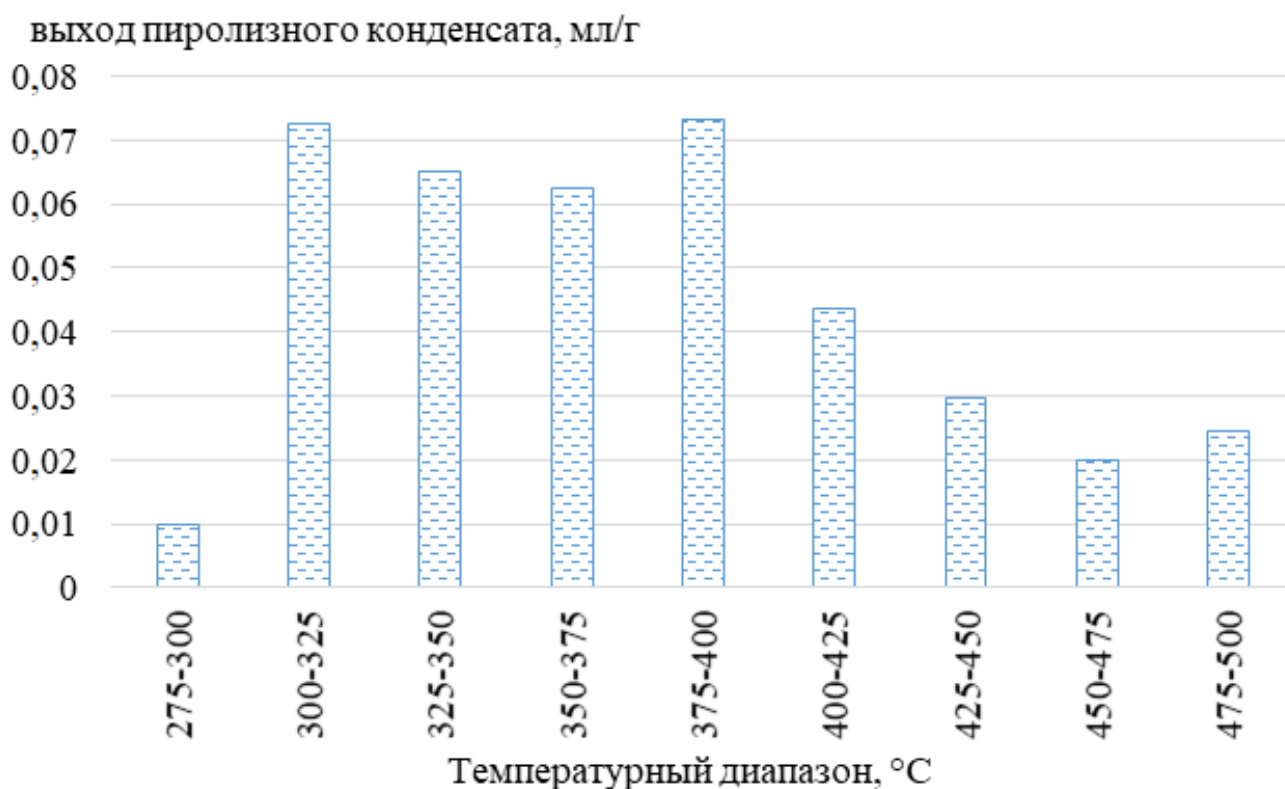


Рисунок 3.2 – Выход пиролизного конденсата в процессе переработки отрубей

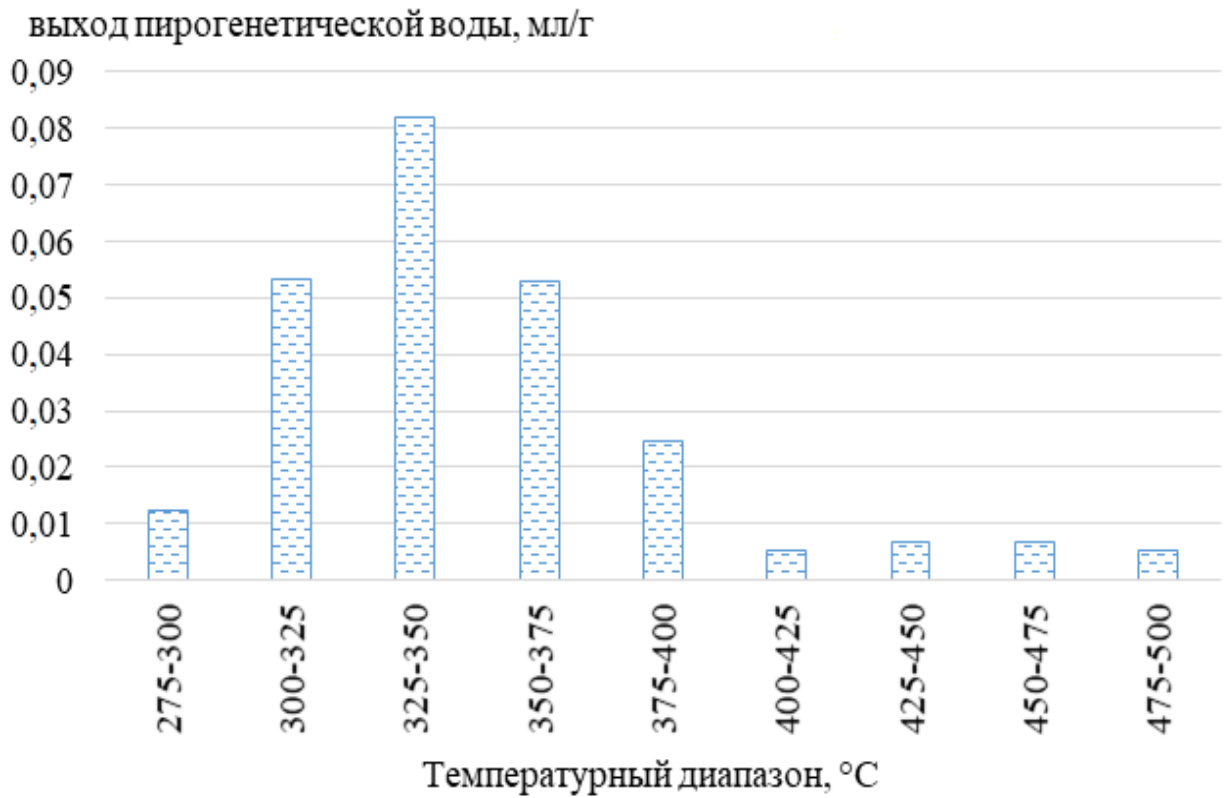


Рисунок 3.3 – Выход пирогенетической воды в процессе пиролиза соломы

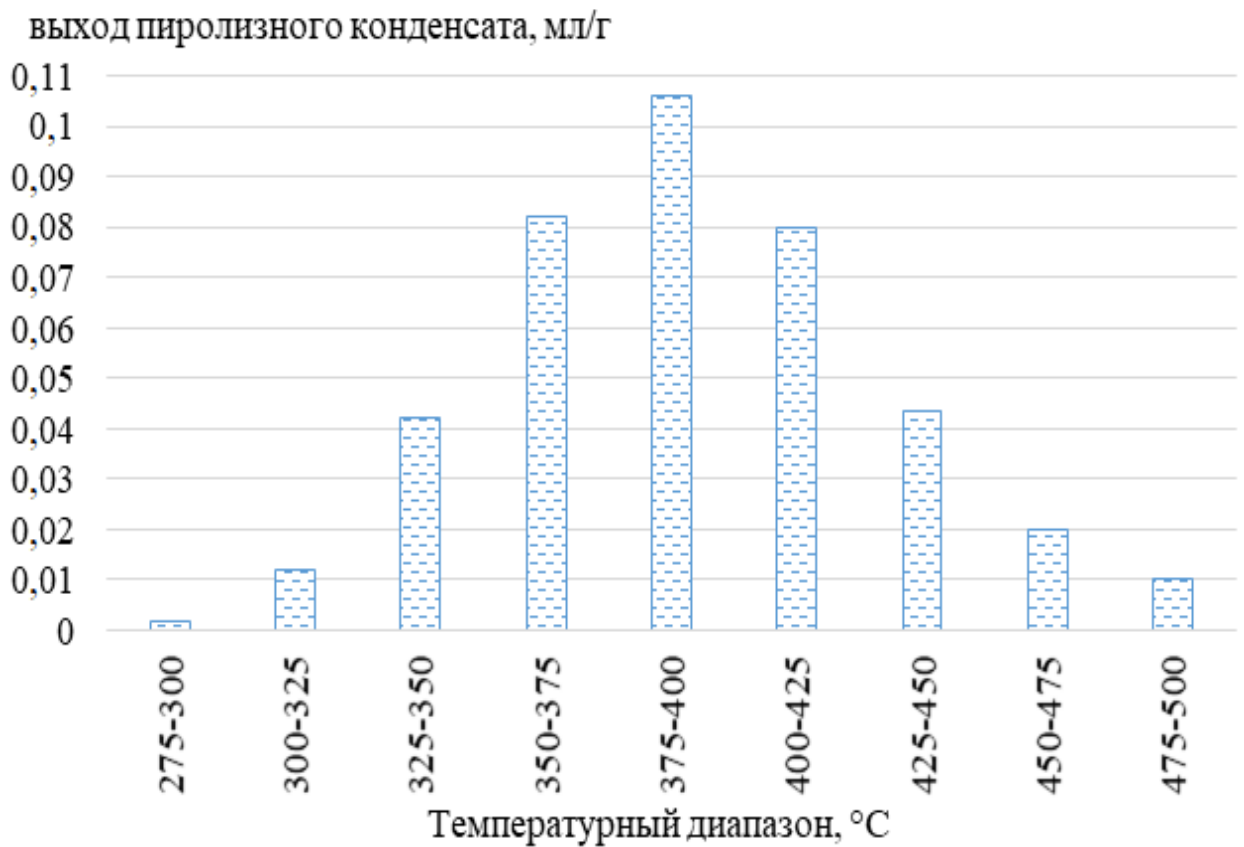


Рисунок 3.4 – Выход пиролизного конденсата в процессе переработки опилок

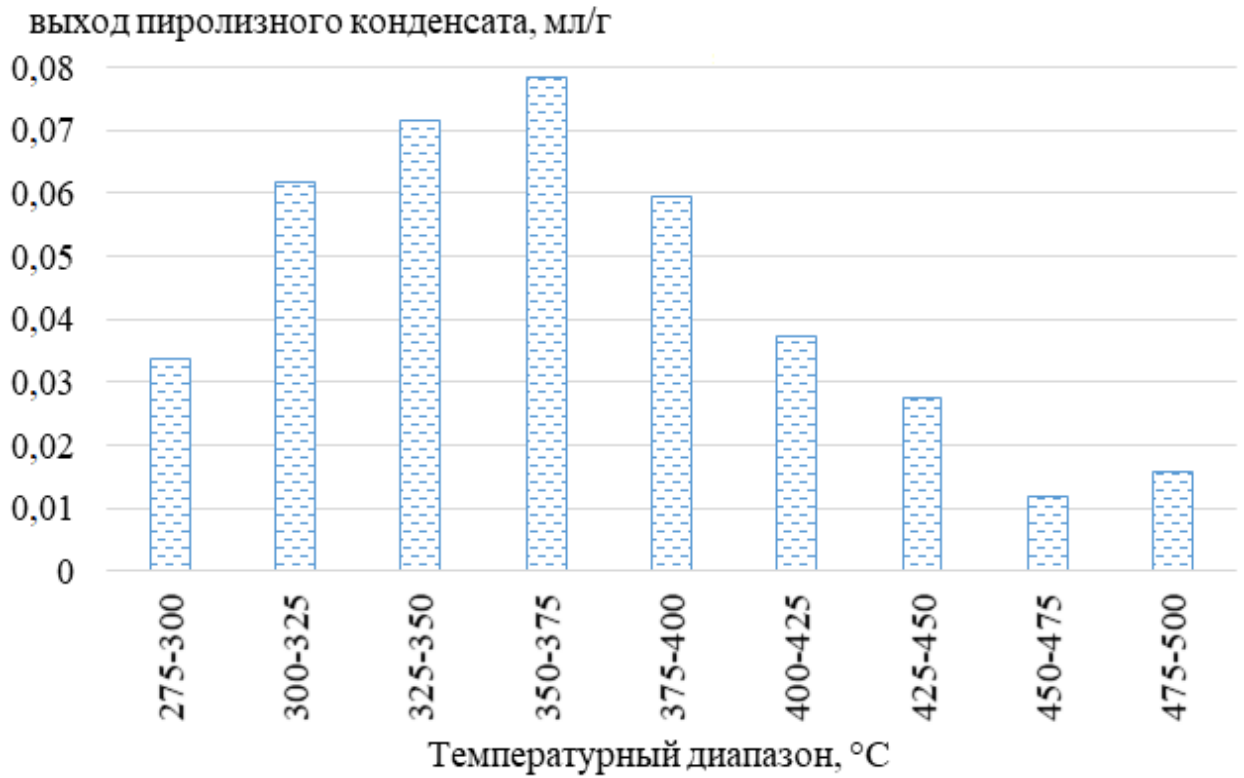


Рисунок 3.5 – Выход пиролизного конденсата в процессе переработки скорлупы орехов

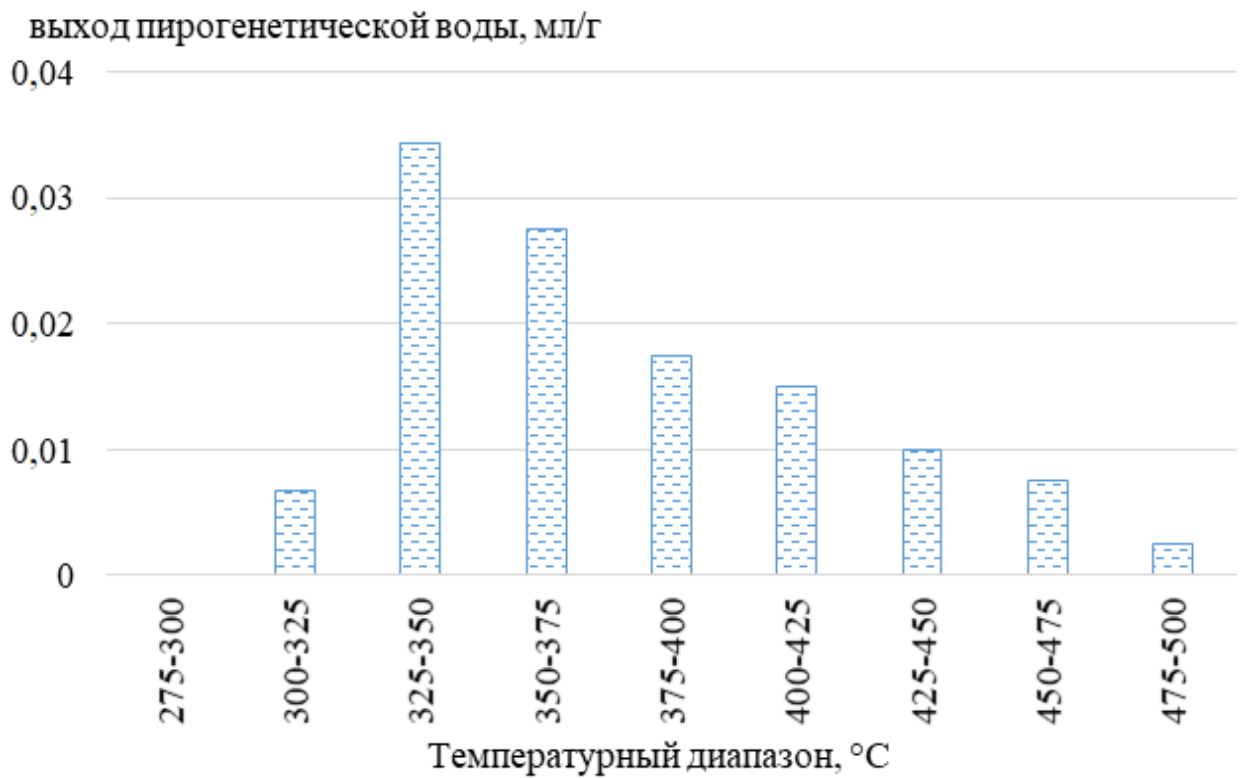


Рисунок 3.6 – Выход пирогенетической воды в процессе переработки суховского торфа



Рисунок 3.7 – Выход пирогенетической воды в процессе переработки ОЖ

Стоит отметить, что смола, выделяемая в процессе пиролиза отрубей, скорлупы кедровых орехов и опилок являлась менее вязкой и скапливалась вместе с пирогенетической водой в мерном цилиндре, образуя пиролизный конденсат. Более вязкая смола пиролиза характерна для соломы, торфа и отходов животноводства. Данный тип смолы после выделения оставался на стенках цилиндра поверх пирогенетической воды. В связи с этим для пиролиза отрубей, скорлупы кедровых орехов и опилок приведены результаты относительно пиролизного конденсата, а для остальных топлив – относительно пирогенетической воды.

Полученные значения плотности жидких продуктов пиролиза исследуемой биомассы (табл. 3.1) соответствуют значениям, полученным в ранее проведенных исследованиях [232-234]. В таблице 3.2 сведены выходы жидких продуктов (относительно их суммарного количества) в различных температурных диапазонах нагрева. Следует отметить, что для всех видов исследуемого сырья основная часть жидких продуктов (61,0-85,2%) выделяется при температурах 300-400°C, так как в

данном температурном интервале происходит разложение всех основных компонентов в составе биомассы.

Таблица 3.1 – Плотность жидких продуктов пиролиза биомассы

Биомасса	Плотность пиролизного конденсата, кг/м ³	Биомасса	Плотность пиролизного конденсата, кг/м ³
Отруби	1030,9	Скорлупа ореха	1100,5
Солома	1024,3*	Торф	1125,7*
Опилки	1215,9	ОЖ	1009,1*

* указана плотность пирогенетической воды

Таблица 3.2 – Выход жидких продуктов пиролиза в зависимости от температурного диапазона

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
ОЖ*	19,8	38,7	26,7	10,2	4,6

* указан выход пирогенетической воды

На рисунках 3.8-3.13 представлен состав газообразных продуктов пиролиза исследуемой биомассы – на полученных зависимостях отображено 2 пика. Первый пик приходится на температурный интервал 300-425°C и связан с максимальной концентрацией CO и CO₂ в пиролизном газе, причем для пиролизного газа, выделяющегося при переработке опилок, пик смещен на более высокие температуры (400-425°C), а при переработке суховского торфа – наоборот, на более низкие (300-325°C). Второй пик связан с максимальной концентрацией метана и соответствует температурам свыше 400°C. Концентрация водорода в пиролизном газе исследуемого сырья минимальна – ее максимум составляет 4,6% для пиролизного газа, получаемого при переработке суховского торфа, 3,1% – при переработке отходов животноводства. Для пиролизного газа остальных топлив концентрация H₂ не превышает 1%.

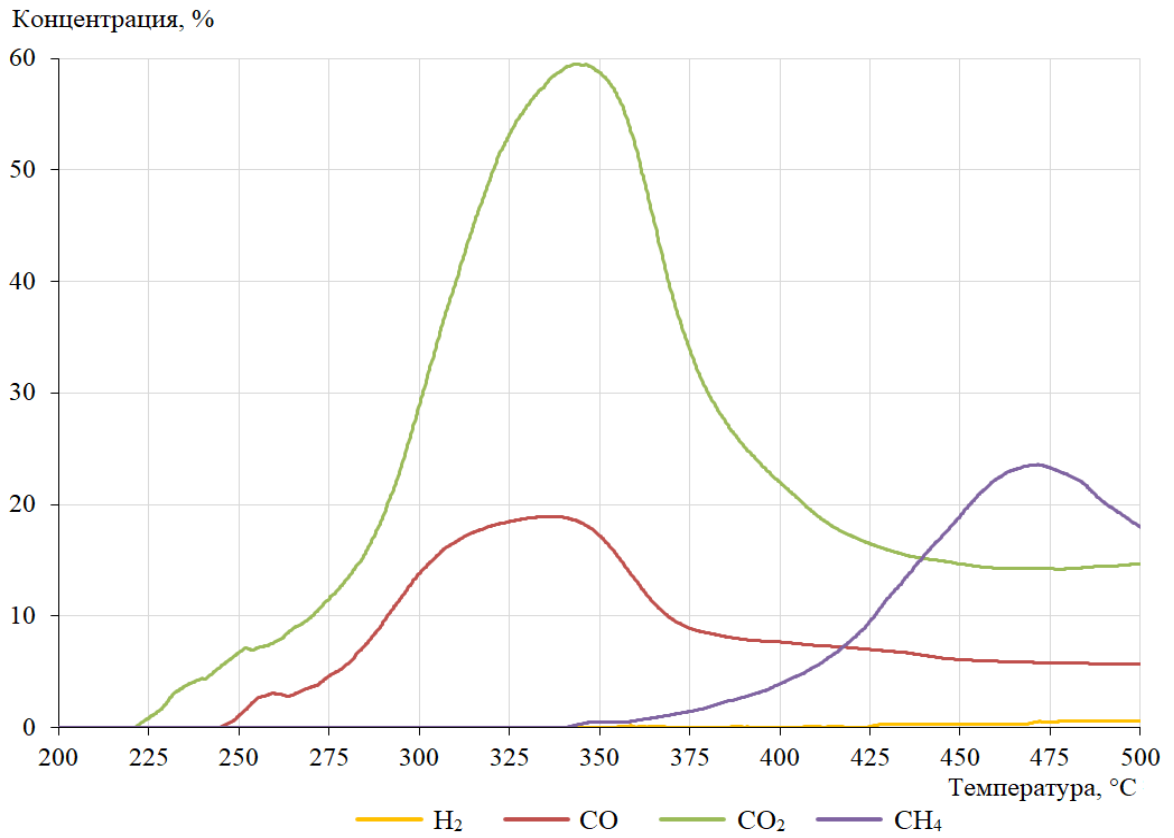


Рисунок 3.8 – Состав пиролизного газа, получаемого при переработке отрубей

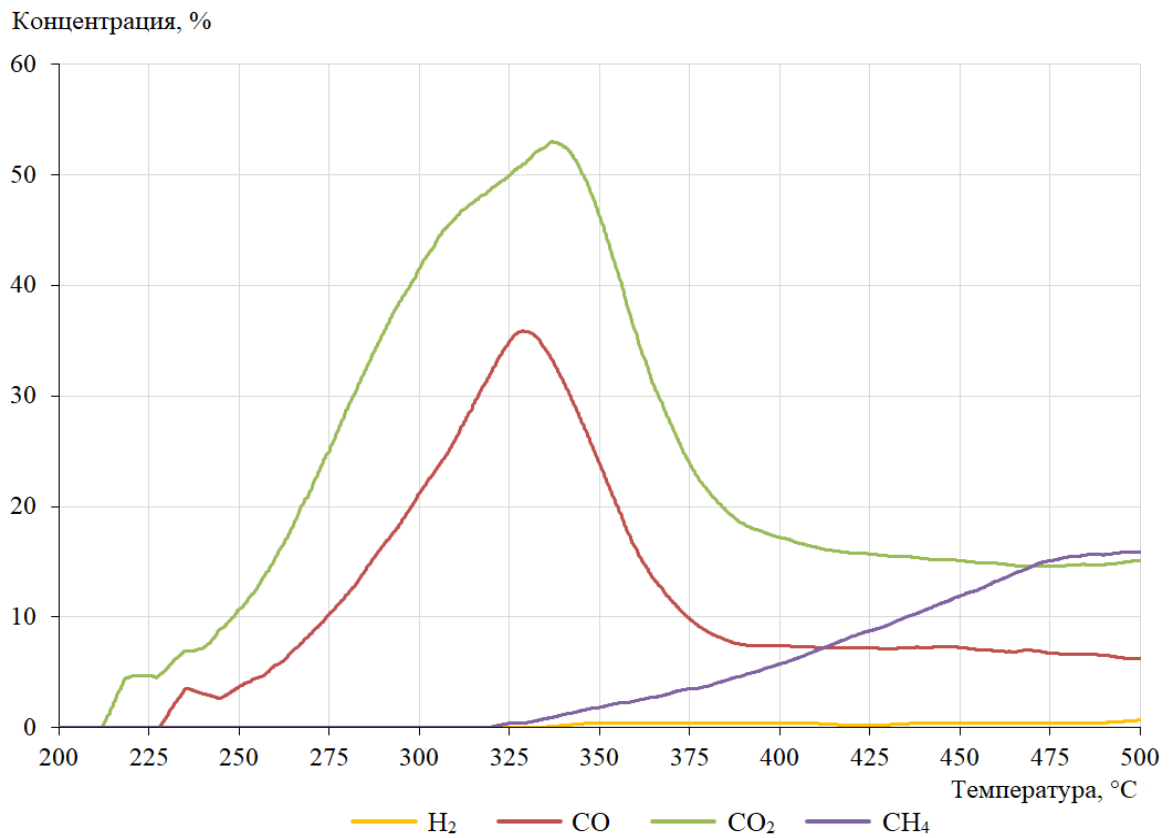


Рисунок 3.9 – Состав пиролизного газа, получаемого при переработке соломы

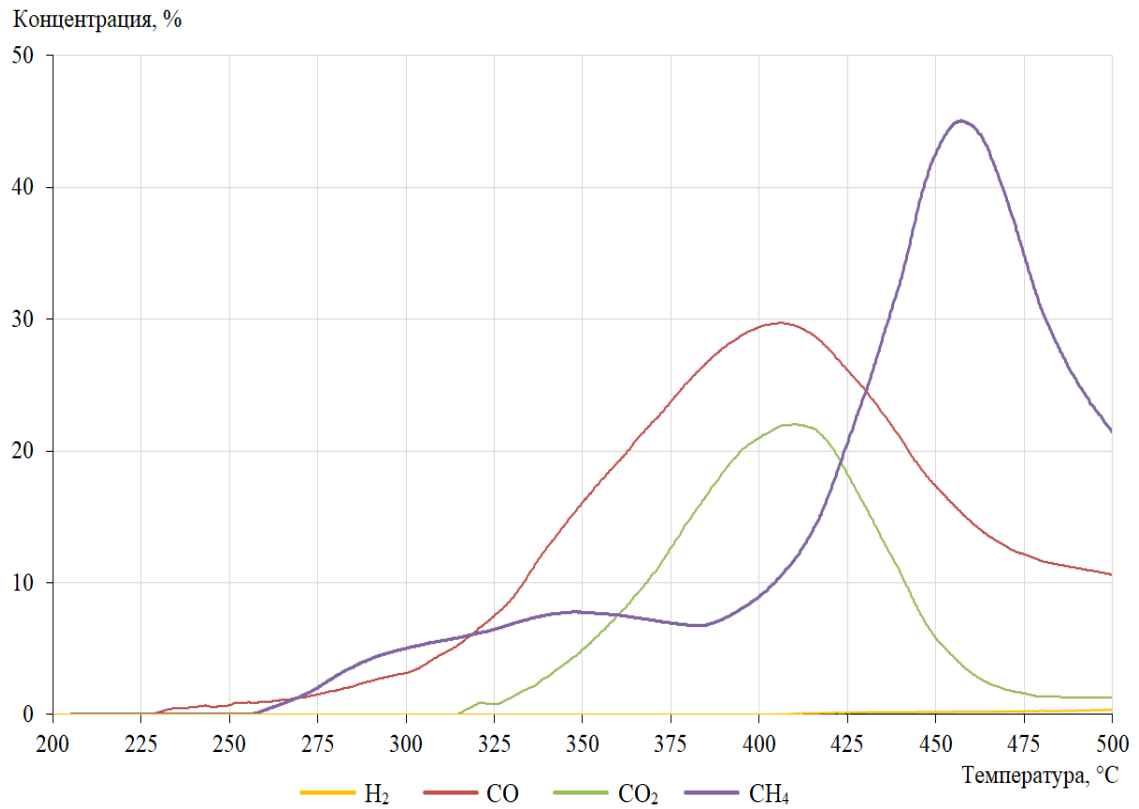


Рисунок 3.10 – Состав пиролизного газа, получаемого при переработке опилок

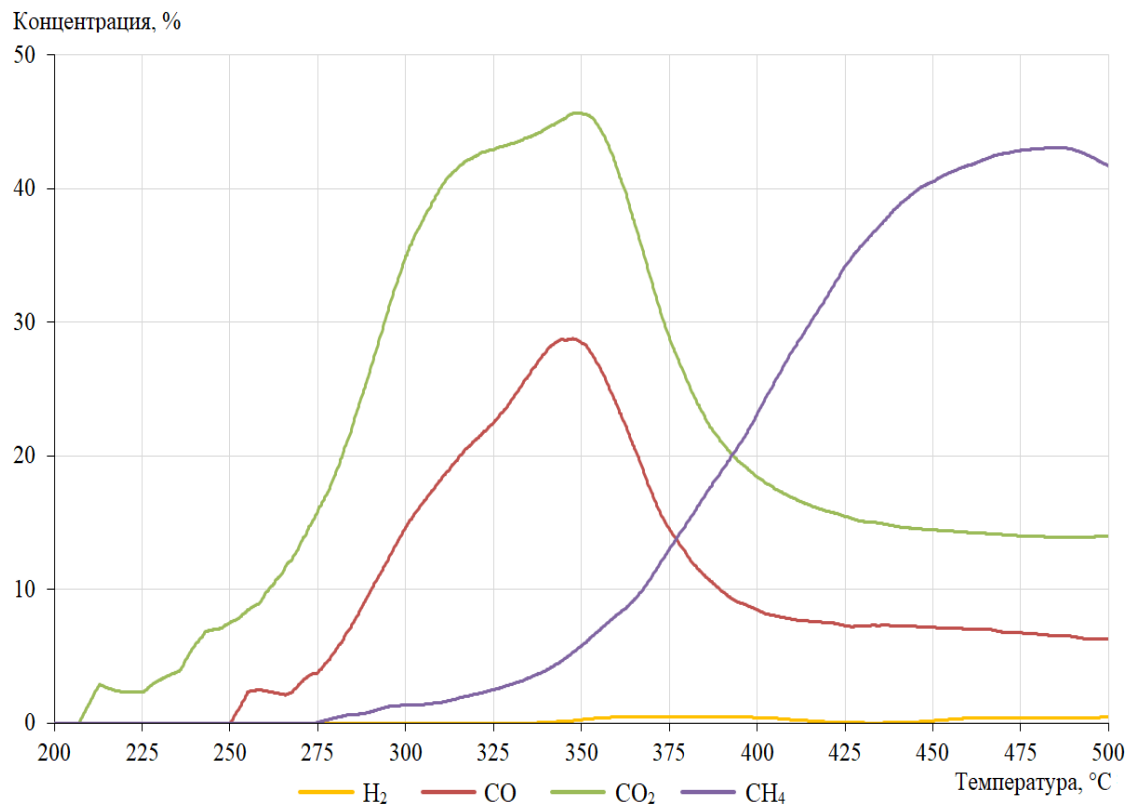


Рисунок 3.11 – Состав пиролизного газа, получаемого при переработке скорлупы ореха

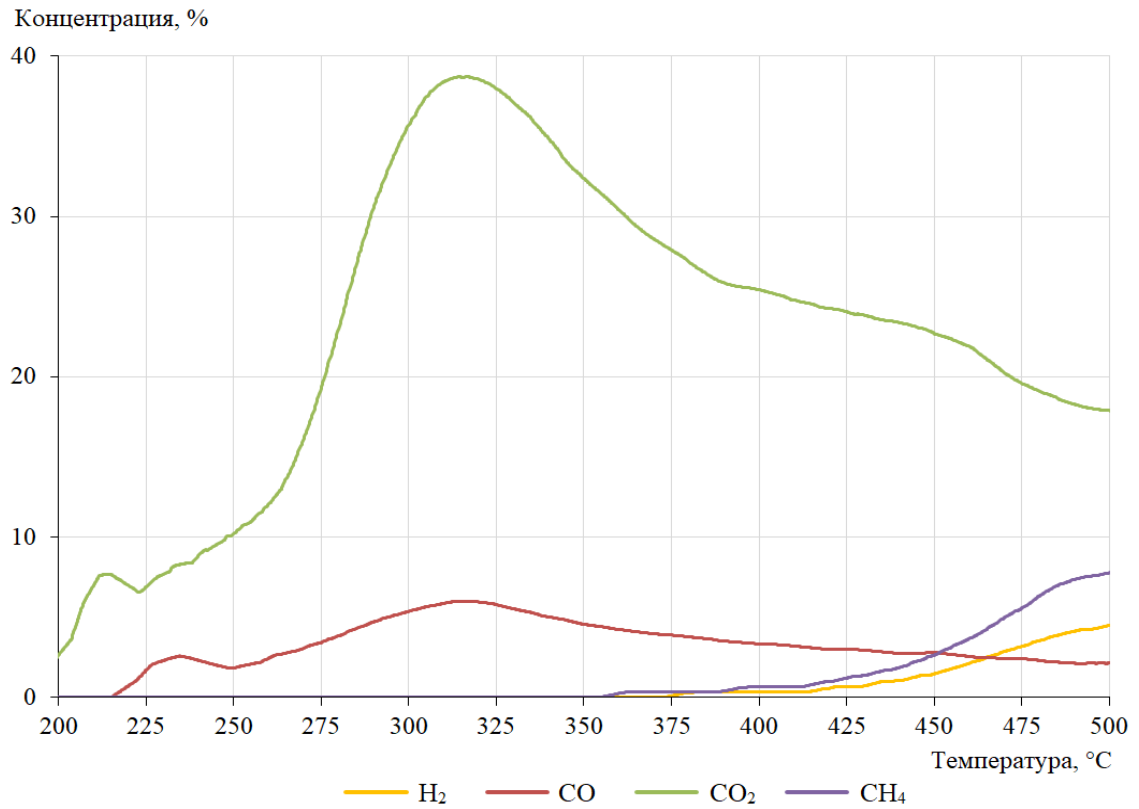


Рисунок 3.12 – Состав пиролизного газа, получаемого при переработке сухового торфа

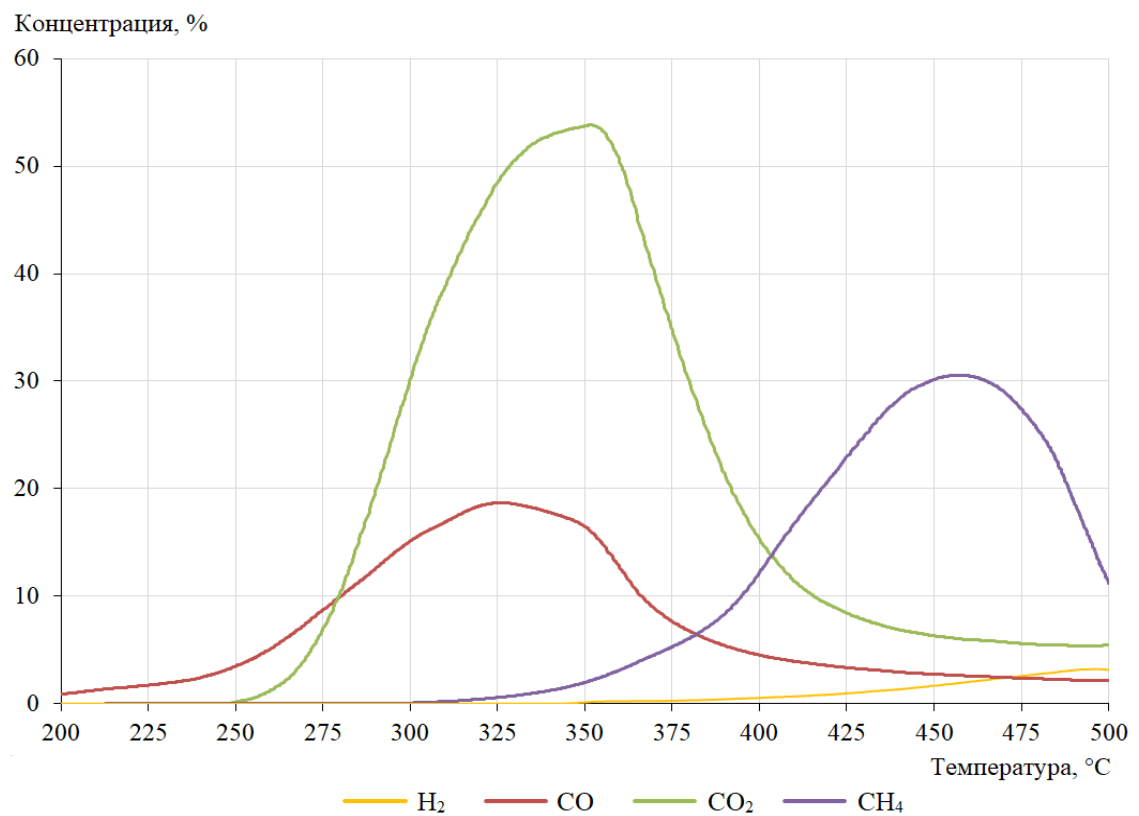


Рисунок 3.13 – Состав пиролизного газа, получаемого при переработке ОЖ

3.2 Теплотехнические характеристики продуктов термической переработки

В таблицах 3.3-3.4 приведены теплотехнические характеристики и элементный состав углеродистого остатка и смолы, полученных в процессе пиролиза исследуемого сырья.

Таблица 3.3 – Характеристики углеродистого остатка пиролиза биомассы [219]

Характеристика	Биомасса, при переработке которой получен углеродистый остаток					
	Отруби	Солома	Опилки	Скорлупа ореха	Торф	ОЖ
Влажность W^a , %	1,8	2,2	2,9	2,2	4,1	3,8
Зольность на сухую массу A^d , %	16,6	7,0	2,7	1,5	33,9	33,7
Выход летучих веществ V^{daf} , %	36,0	33,0	26,7	22,0	42,7	31,0
Низшая теплота сгорания Q_i^r , МДж/кг	26,1	27,5	28,1	28,3	13,5	19,2
Элементный состав на сухую беззольную массу						
C^{daf}	78,54	79,49	78,97	82,37	78,06*	79,30
H^{daf}	5,05	4,42	3,12	3,70	4,24	2,64
N^{daf}	5,29	1,88	0,11	0,53	5,28	3,63
S^{daf}	следы	следы	следы	следы	следы	0,66
O^{daf}	11,12	14,21	17,80	13,40	12,42*	13,77

* Значения приведены с учетом массовой доли диоксида углерода карбонатов в углеродистом остатке, равной 14,23%.

Таблица 3.4 – Характеристики смолы пиролиза биомассы [219]

Характеристика	Биомасса, при переработке которой получена смола					
	Отруби	Солома	Опилки	Скорлупа ореха	Торф	ОЖ
Низшая теплота сгорания Q_i^r , МДж/кг	25,4	31,7	29,1	27,5	33,1	29,3
Элементный состав на сухую беззольную массу						
C^{daf}	65,79	67,58	66,09	64,60	70,72	67,87
H^{daf}	8,39	8,09	7,59	7,06	8,91	8,00
N^{daf}	3,55	1,54	0,06	0,64	6,84	5,68
S^{daf}	0,12	следы	следы	следы	следы	0,37
O^{daf}	22,15	22,79	26,26	27,70	13,53	18,08

Из результатов следует отметить, что теплота сгорания продуктов пиролиза выше, чем исходного сырья, при этом зольность углеродистого остатка также больше, чем зольность биомассы в естественном виде. Кроме того, следует отметить высокое содержание углерода (78,06-82,37%) и низкое содержание летучих веществ (22-42,7%) в твердых продуктах пиролиза по сравнению с исходной биомассой.

Результаты расчета теплоты сгорания пиролизного газа по формуле смешения в зависимости от температуры процесса представлены на рисунке 3.14. В связи с тем, что метан является наиболее калорийным компонентом в составе пиролизного газа, максимальная теплота сгорания последнего приходится на температуры свыше 400°C и составляет 3,6-18,2 МДж/м³.

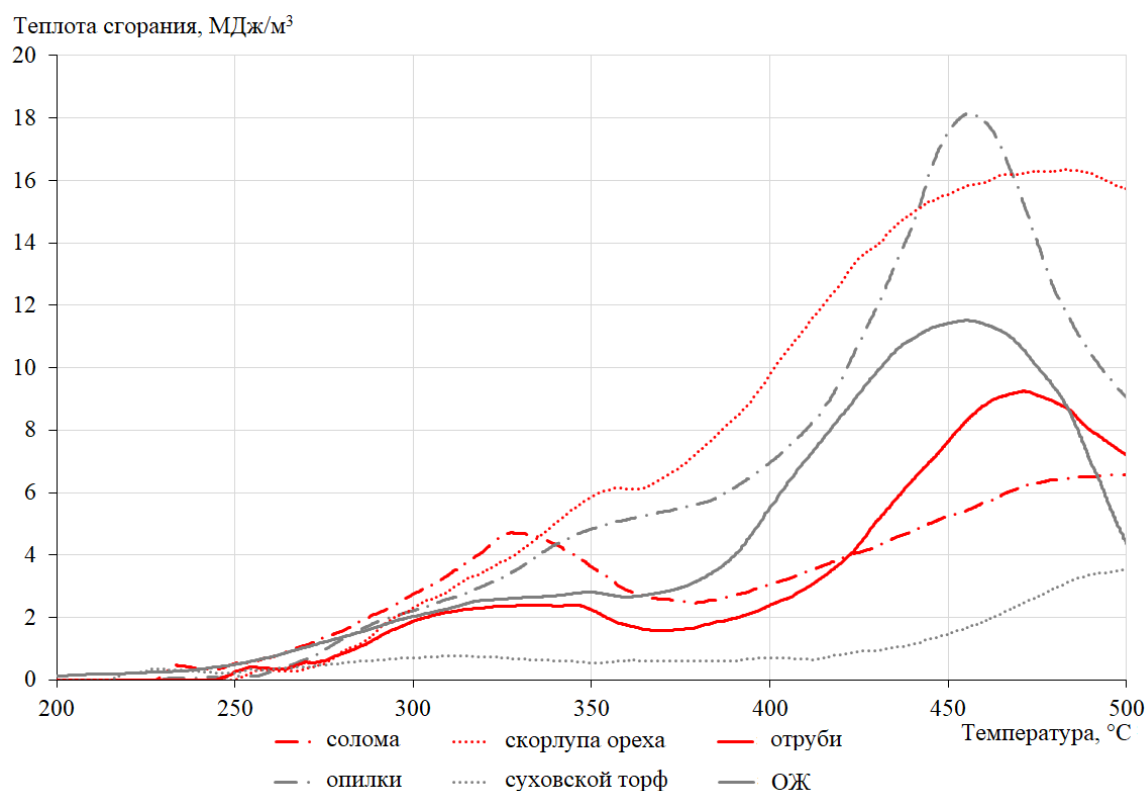


Рисунок 3.14 – Зависимость теплоты сгорания пиролизного газа от температуры процесса

3.3 Теплофизические характеристики исследуемых веществ

В таблицах 3.5-3.7 представлены теплофизические характеристики исходного сырья с различной степенью минерализации – солома (низкозольное,

2,8%), отруби (среднезольное, 6,9%), торф (высокозольное, 22,8%), а также углеродистого остатка, полученного после его переработки при температурах 200-500°C.

Таблица 3.5 – Теплофизические характеристики отрубей и углеродистого остатка (спрессованные образцы) после их термической переработки

Характеристика (при 100°C)	Исходные отруби	Углеродистый остаток, полученный при t переработки			
		200°C	300°C	400°C	500°C
Температуропроводность, см ² /с	0,0007	0,0006	0,0006	0,0007	0,0012
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,2128	0,1487	0,1524	0,1463	0,1725
Удельная теплоёмкость, Дж/(кг·К)	2323,8	2455,7	2710,6	1810,3	1981,7

Таблица 3.6 – Теплофизические характеристики соломы и углеродистого остатка (спрессованные образцы) после ее термической переработки

Характеристика (при 100°C)	Исходная солома	Углеродистый остаток, полученный при t переработки			
		200°C	300°C	400°C	500°C
Температуропроводность, см ² /с	0,0006	0,0007	0,0009	0,0010	0,0012
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,1733	0,1402	0,1690	0,1466	0,2054
Удельная теплоёмкость, Дж/(кг·К)	2343,1	2092,4	2216,8	1846,9	2297,2

Таблица 3.7 – Теплофизические характеристики торфа и углеродистого остатка (спрессованные образцы) после его термической переработки

Характеристика (при 100°C)	Исходный торф	Углеродистый остаток, полученный при t переработки			
		200°C	300°C	400°C	500°C
Температуропроводность, см ² /с	0,0012	0,0010	0,0011	0,0011	0,0009
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,2250	0,1978	0,1703	0,1733	0,1433
Удельная теплоёмкость, Дж/(кг·К)	1445,4	1419,8	1223,5	1152,5	1131,3

Обобщая значения для исходного сырья с данными, представленными в работе [235] для других видов биомассы, можно получить зависимость величины ее теплоемкости от элементного состава (рис. 3.15). Видно, что с ростом Н/С теплоемкость биомассы увеличивается, при этом функция может быть описана следующим уравнением:

$$C_{\text{рб}} = 3,1056 \cdot (H/C)^2 - 6,0602 \cdot (H/C) + 4,2579. \quad (3.1)$$

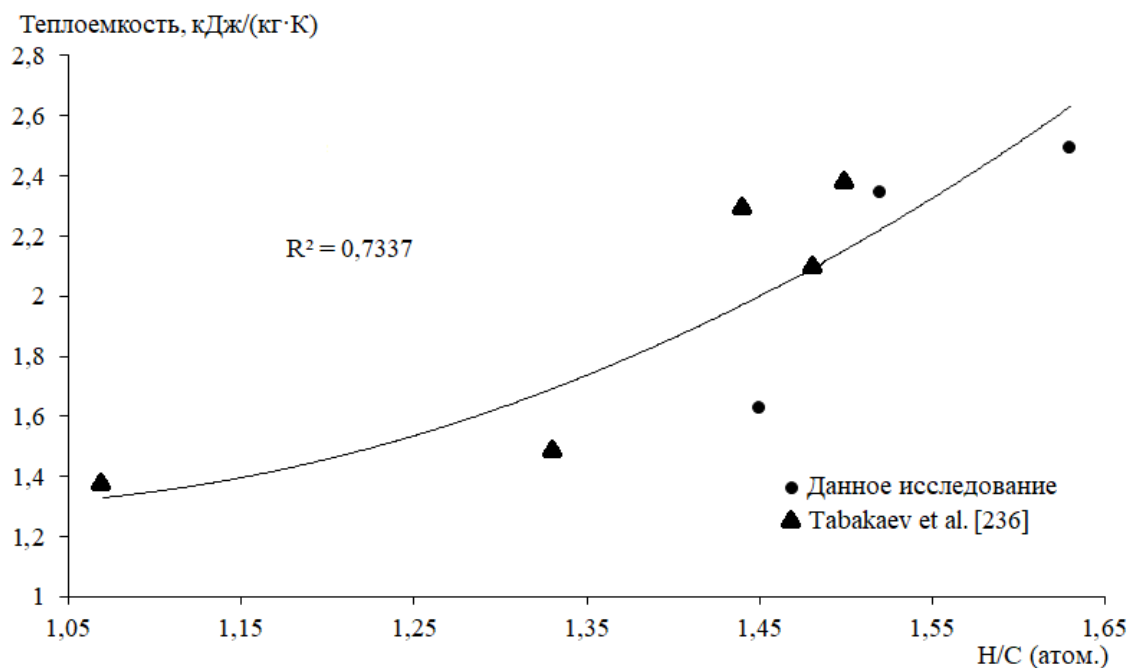


Рисунок 3.15 – Влияние состава биомассы на величину ее теплоемкости

3.4 Тепловой баланс термической переработки

На основании составленных материальных балансов исследуемого сырья (рис. 3.1), а также полученных данных по теплоте сгорания исходной биомассы и продуктов ее термического разложения построены тепловые балансы пиролиза (рис. 3.16), которые позволили определить теплоту разложения органической части сырья. Для удобства все значения теплоты сгорания исходного сырья и продуктов пиролиза сведены в таблицу 3.8.

Таблица 3.8 – Теплота сгорания сухой исходной биомассы и продуктов ее пиролизической переработки

Биомасса	Теплота сгорания			
	исходное сырье Q_i^d , МДж/кг	смола Q_i^d , МДж/кг	полукокс Q_i^d , МДж/кг	газ* Q_i^d (мас.), МДж/кг
Отруби	18,2	25,4	26,6	7,4
Солома	19,0	31,7	28,1	8,2
Опилки	19,5	29,1	28,9	7,5
Скорлупа ореха	20,8	27,5	28,9	9,9
Торф	13,1	33,1	14,1	4,9
ОЖ	19,3	29,3	20,0	7,2

* Теплота сгорания газа рассчитана по формуле смешения [119] согласно составу газа, определенному на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» (Хроматэк, Россия)

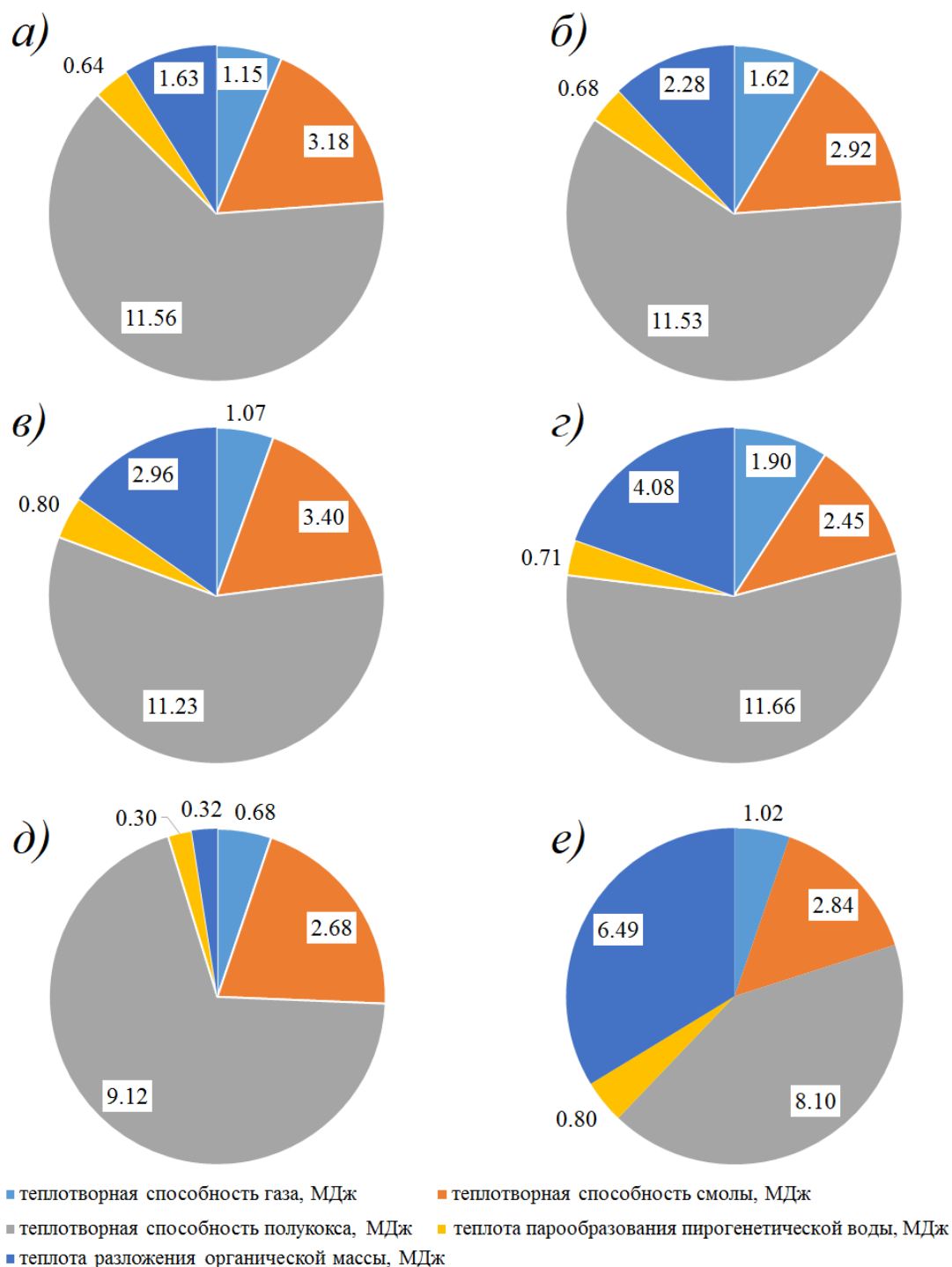


Рисунок 3.16 – Распределение потенциального тепловыделения между продуктами переработки 1 кг высушенной биомассы: а – отруби; б – солома; в – опилки; г – скорлупа ореха; д – суховской торф; е – ОЖ

3.5 Анализ результатов

По результатам определения материального баланса следует отметить, что максимальный выход среди продуктов пиролиза всех видов исследуемого сырья

приходится на углеродистый остаток. Это обусловлено несколькими факторами. Как было показано в первой главе, одним из факторов, оказывающих влияние на выход углеродистого остатка, является длительность его взаимодействия с летучими продуктами. Эксперименты выполнены в реакторе с неподвижным слоем при малой скорости нагрева ($10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), что свидетельствует о длительном взаимодействии образующихся летучих продуктов с углеродистым остатком – пары смолы конденсируются на поверхности углеродистого остатка и полимеризуются, тем самым увеличивая его выход [236]. Кроме того, на выход углеродистого остатка влияние оказывает масса и, соответственно, высота слоя засыпки. При увеличении слоя засыпки увеличивается время нахождения летучих в слое перерабатываемого сырья и также возрастает массовый выход твердого продукта. При проведении экспериментов высота засыпки составляла около 5 см.

В первой главе показано, что процесс пиролиза биомассы зависит от реакций взаимодействия отдельных органических компонентов в ее составе. В связи с этим в таблице 3.9 приведен средний компонентный состав исследуемой биомассы согласно литературным данным [69, 129, 139, 231, 237-253]. Из таблицы видно, что содержание лигнина выше в биомассе, формирующейся в течение нескольких лет (опилки и скорлупа ореха), и составляет 29,5 и 39% соответственно. Так, древесное вещество формируется в течение многолетнего цикла, а скорлупа кедрового ореха – в течение двух лет. Однако, по данным разных исследователей [129, 188, 214, 244] содержание лигнина в составе скорлупы кедровых орехов имеет большой разброс в значениях (от 28 до 53%). В однолетних отходах биомассы (солома и отруби) содержание лигнина ниже и составляет в среднем $\sim 20\%$, основным компонентом в составе этих видов сырья является целлюлоза.

В отходах животноводства содержание лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы находится приблизительно в сопоставимых соотношениях. В составе торфа преобладающим компонентом являются гуминовые и фульвовые кислоты, а также легкогидролизуемые вещества. При этом в торфе низинного типа со степенью разложения, сходной со степенью разложения исследуемого торфа, их содержание может достигать 59 и 34,9% соответственно [251-253].

Таблица 3.9 – Компонентный состав исследуемой биомассы [69, 129, 139, 231, 237-253]

Сырье	Среднее содержание		
	лигнин	целлюлоза	гемицеллюлоза
Солома злаковых культур	18,0	35,5	28,5
Различные отходы хвойной древесины	29,5	42,5	23,5
Продукты переработки зерновых культур (отруби и т.п.)	20,0	32,0	21,5
Скорлупа различных орехов	39,0	27,5	24,5
Отходы животноводства	16,0	23,5	20,5
Торф	легкогидролизуемые вещества	гуминовые и фульвовые кислоты	лигнин и целлюлоза
	32,6	46,7	15,0

Основным компонентом в составе биомассы, отвечающим за образование углеродистого остатка, является лигнин [254]. Так, согласно [127, 231, 255] выход углеродистого остатка при разложении лигнина при температуре 500°C составляет 45-65%, а при разложении целлюлозы и гемицеллюлозы ~20%. Это может быть связано с более высоким содержанием углерода в составе лигнина по сравнению с целлюлозой и гемицеллюлозой [255]. Образование углеродистого остатка при разложении целлюлозы связано с реакцией дегидратации левоглюкозана, являющегося составляющей пиролизной смолы, которая протекает при медленных скоростях нагрева и относительно низких температурах пиролиза [256]. В связи с тем, что целлюлоза и лигнин разлагаются с образованием углеродистого остатка, выход последнего составляет наибольшие значения среди всех продуктов пиролиза, что подтверждается материальными балансами переработки исследуемого сырья (рис. 3.1).

Пирогенетическая вода образуется в основном при разложении целлюлозы [257], а при разложении лигнина выход жидких продуктов составляет ~20% [231]. Лигнин, ввиду ароматического характера своей структуры, является основным источником образования высокомолекулярных смол [110]. Согласно [231] выход смолы в процессе пиролиза лигнина достигает 15%. Выход смолы при переработке исследуемой биомассы составил 8,1-12,5%. Гемицеллюлоза в процессе пиролиза разлагается с наиболее высоким среди всех компонентов выделением газообразных

продуктов [110], что подтверждается полученными результатами – наибольший выход газообразных продуктов характерен для соломы и скорлупы ореха (рис. 3.1), обладающих наибольшим содержанием гемицеллюлозы в своем составе (табл. 3.9).

В ходе разложения торфа воднорастворимые и легкогидролизуемые вещества, а также фульвовые кислоты разлагаются с большой скоростью и высоким выходом летучих веществ, а битумы, гуминовые кислоты и негидролизуемый остаток лимитируют скорость выделения летучих и ответственны за образование углеродистого остатка [258]. Кроме того, одним из продуктов разложения гуминовых кислот является пирогенетическая вода [259].

Основной интервал выхода пирогенетической воды при переработке соломы приходится на температурный диапазон 300-375°C (рис 3.3), в котором параллельно разлагаются все основные компоненты в ее составе, после чего выход снижается и связан только с распадом лигнина. При разложении скорлупы кедрового ореха и опилок высокий выход пиролизного конденсата характерен до 450°C, что связано с высоким содержанием в их составе лигнина, разлагающегося в широком диапазоне температур. Выход жидких продуктов при пиролизе отрубей и отходов животноводства происходит равномерно в интервалах температур 300-425°C и 275-400°C соответственно, что связано с приблизительно одинаковым содержанием в их составе целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Для торфа максимальный выход жидких продуктов при температурах 300-400°C обусловлен разложением в этом интервале воднорастворимых и легкогидролизуемых веществ, гуминовых и фульвовых кислот, а также началом разложения битумов [186]. При нагреве свыше 400°C разлагается только негидролизуемый остаток, а также заканчивается разложение битумов, в связи с чем выход пирогенетической воды снижается.

Анализ полученных составов газов пиролиза растительных видов биомассы и отходов животноводства (рис. 3.8-3.11, 3.13) показывает, что в интервале температур 300-400°C преобладающими компонентами являются CO и CO₂. При этом при переработке однолетних отходов (отруби и солома) максимальная суммарная концентрация этих газов достигает больших значений (80-85%), чем для

остальных видов, что связано с более высоким содержанием целлюлозы и гемицеллюлозы в их составе (табл. 3.9), которые разлагаются в данном температурном диапазоне. В отходах животноводства содержится часть подстилочной массы, которая зачастую является соломой, что повышает содержание целлюлозы в конечном продукте.

Полученные результаты подтверждают, что полимеры в составе растительной биомассы (целлюлоза и гемицеллюлоза) разлагаются с выделением окиси и двуокиси углерода. Углекислый газ (CO_2) образуется в основном в ходе крекинга и риформинга функциональных групп $\text{C}=\text{O}$ и COOH , а CO – в ходе крекинга карбонильных ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) и карбоксильных групп ($\text{C}=\text{O}$) [127]. Также стоит отметить, что при переработке однолетних растительных отходов (солома, отруби) пик концентрации CO_2 и CO в составе пиролизного газа приходится на температуры 325-350°C, а в ходе пиролиза отходов древесины, содержащих в составе значительное количество лигнина, пик сдвигается на температурный интервал 400-425°C.

В составе торфа со значительным выделением углекислого газа протекает разложение водорастворимых и легкогидролизуемых веществ при температурах до 340°C [260], что подтверждается полученными результатами (рис. 3.12) – температуре 320°C соответствует максимальная концентрация CO_2 , после чего наблюдается ее снижение.

После нагрева свыше 350-400°C начинается рост концентрации метана в пиролизном газе всех исследуемых видов биомассы, а пик приходится на температурный интервал 425-475°C. Наибольшая концентрация метана наблюдается в газообразных продуктах пиролиза опилок и скорлупы кедровых орехов, что связано с высоким содержанием лигнина в их составе (табл. 3.9). Концентрация водорода незначительна (<1%) для пиролизного газа, получаемого при переработке исследуемых образцов за исключением торфа и отходов животноводства (~5%), и начинает увеличиваться при высоких температурах (450-500°C).

Выделение метана и водорода в ходе переработки растительных видов биомассы связано с разложением лигнина, который обладает в своем составе высоким содержанием ароматических соединений и 10-20% функциональных групп $\text{O}-\text{CH}_3$ (метоксила). Метан выделяется в ходе реакций крекинга метоксила, а водород является результатом реакций крекинга и разрушения групп $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ [128]. При этом низкая концентрация водорода в пиролизном газе растительных видов биомассы обусловлена выбранной температурой процесса (500°C). Согласно [128] максимальная концентрация водорода в пиролизном газе, получаемом при разложении каждого из основных компонентов в ее составе (гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина), приходится на температуру 600°C .

В составе торфа после нагрева до температуры свыше 400°C протекают реакции крекинга, сопровождающиеся выделением метана, максимум выделения водорода приходится на 500°C [260], что подтверждается полученными результатами (рис. 3.12).

Из сопоставления зависимостей выхода жидких продуктов (рис. 3.2-3.7) в ходе пиролиза исследуемого сырья и выделяющихся при этом газов (рис. 3.8-3.13) можно сделать вывод, что выход CO_2 и CO прямопропорционален количеству выделившегося пиролизного конденсата или пирогенетической воды. Данная зависимость для переработки соломы представлена на рис. 3.17 и показывает, что разложение гемицеллюлозы и целлюлозы сопровождается выделением жидких продуктов и выходом окиси и двуокиси углерода. Для остальных видов исследуемого сырья получены аналогичные зависимости, схожая зависимость для разложения торфа получена авторами в работе [261].

В связи с тем, что для всех исследуемых видов биомассы (рис. 3.8 – 3.13) основным компонентом в составе пиролизного газа в интервале температур $200-400^\circ\text{C}$ является негорючий углекислый газ, средние значения его теплоты сгорания являются достаточно низкими ($1,0-7,0 \text{ МДж/м}^3$). Несмотря на невысокую теплоту сгорания, полученный газ может быть использован для поддержания процесса пиролиза или получения тепловой энергии для близрасположенных

объектов [158], а также в качестве дополнительного топлива в газомазутных котельных установках [63].

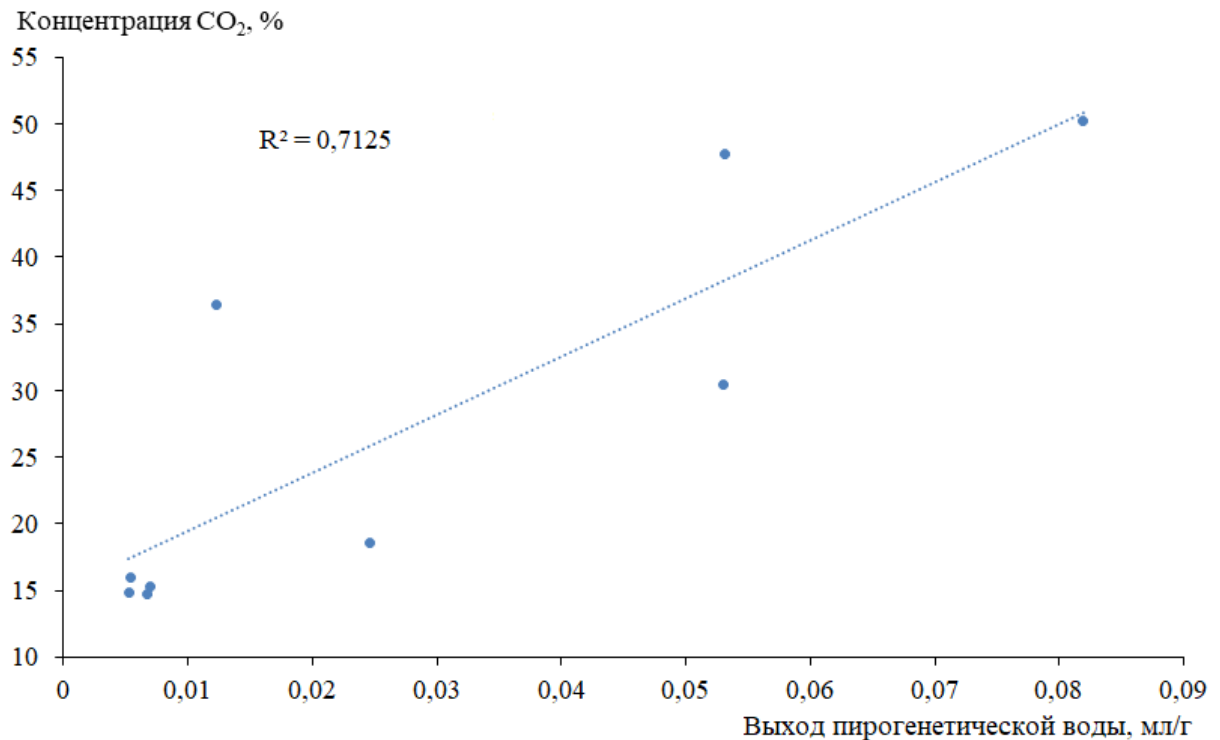


Рисунок 3.17 – Зависимость концентрации диоксида углерода в пиролизном газе от выхода пирогенетической воды при термической деструкции соломы (по данным рисунков 3.3 и 3.9)

Оптимальными температурами для получения пиролизного газа являются значения 440-470°C, при которых максимальна концентрация метана и, соответственно, теплота сгорания газа – наибольшие значения характерны для газа, полученного при переработке опилок и скорлупы кедровых орехов (18,2 и 16,4 МДж/м³ соответственно). Кроме того, графики изменения теплоты сгорания газа, полученного из всех видов сырья за исключением торфа, имеют еще один максимум (2,6-6,2 МДж/м³) при температурах 300-400°C, связанный с максимальной концентрацией СО. Наиболее отчетливо два пика различимы для теплоты сгорания газа, полученного при переработке соломы, так как концентрация СО в его составе достигает 35% (рис. 3.9). Теплота сгорания газа из суховского торфа не изменяется до 400°C, так как концентрация СО остается

постоянной, после нагрева свыше 400°C возрастает концентрация метана и, соответственно, теплота сгорания.

На основании результатов элементного анализа сырья, исследуемого в данной работе (табл. 2.2) и работе [219], а также литературных данных [110, 231, 238, 254, 262-270] построены зависимости выхода газообразных, жидких и твердых продуктов пиролиза биомассы от соотношения Н/С в ее составе (рис. 3.18), которые могут быть описаны следующими уравнениями:

$$gaseous = 14,807 \cdot (H / C)^{0,9424}; \quad (3.2)$$

$$liquid = 23,576 \cdot (H / C)^{1,4786}; \quad (3.3)$$

$$solid = -44,982 \cdot (H / C) + 100,44. \quad (3.4)$$

Полученные зависимости показывают, что при увеличении соотношения Н/С в составе биомассы уменьшается выход углеродистого остатка и увеличивается выход летучих продуктов (жидких и газообразных) в ходе ее пиролиза. Данный факт связан с уменьшением содержания углерода в исходной биомассе, являющегося основным элементом, ответственным за образование углеродистого остатка. Выражения (3.2)-(3.4) позволяют приблизительно оценить материальный баланс пиролиза органического сырья с различным элементным составом, не прибегая к проведению трудозатратных экспериментов.

Среди теплотехнических характеристик углеродистых остатков (табл. 3.3), полученных при переработке исследуемой биомассы, следует отметить более высокую теплоту сгорания (13,5-28,3 МДж/кг) по сравнению с исходным сырьем. Более того, теплота сгорания углеродистых остатков из растительных видов биомассы (отруби, опилки, солома, скорлупа ореха) имеет значения 26,1-28,3 МДж/кг, превышающие значения для каменных углей многих месторождений [119]. Наряду с низкой зольностью данных углеродистых остатков (1,5-7,0%) за исключением углеродистого остатка из отрубей, обладающего зольностью (16,6%), этот факт позволяет рассматривать твердые продукты пиролиза в качестве перспективного топлива для получения энергии.

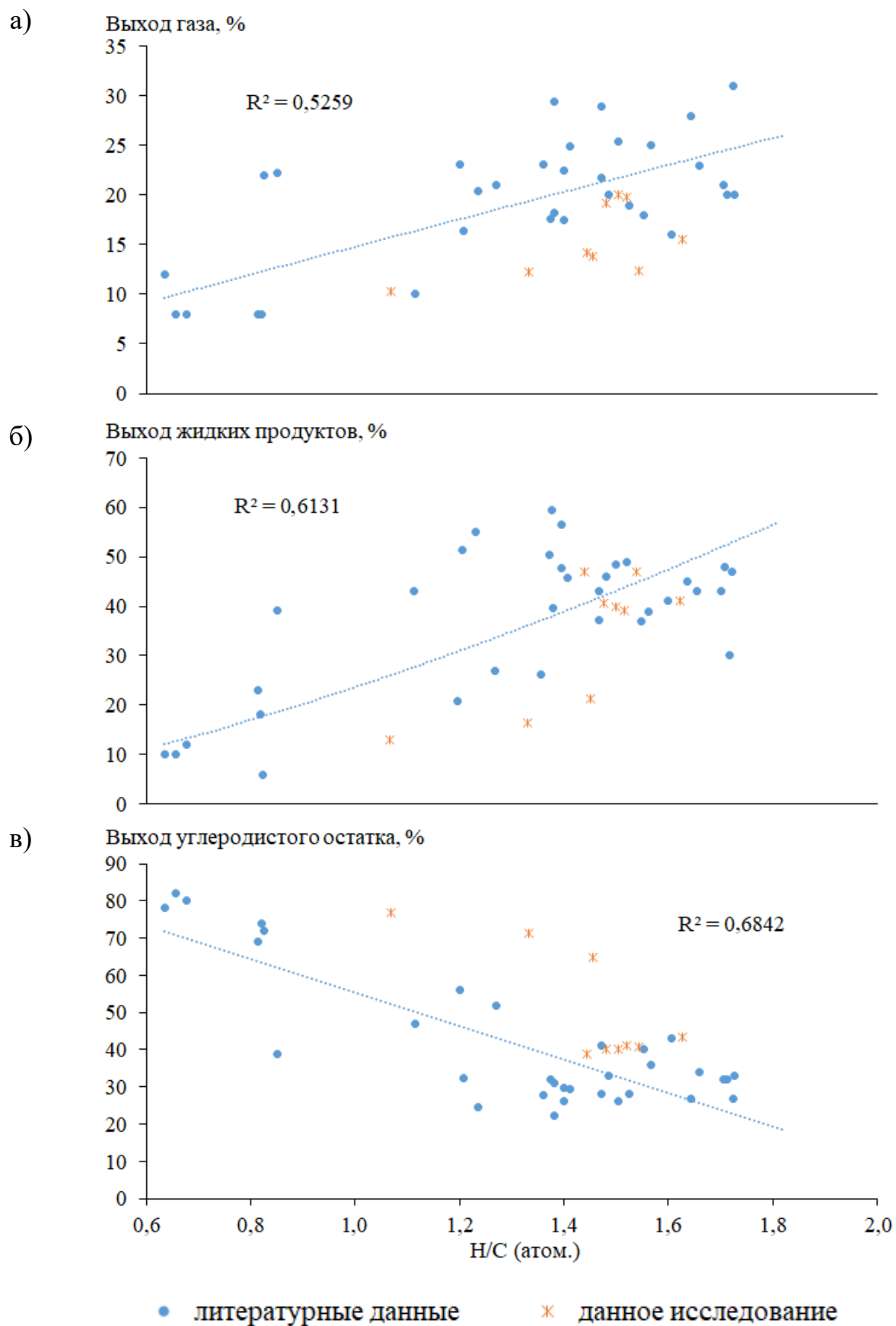


Рисунок 3.18 – Выход продуктов пиролиза в зависимости от соотношения Н/С (атом.) в составе сырья

Углеродистые остатки, полученные при переработке торфа и отходов животноводства, обладают высокой зольностью (33,9 и 33,7% соответственно). Сжигание такого топлива приведет к образованию большого количества золы и шлака, и, как следствие, высоким эксплуатационным затратам. Однако, как показано в работе [271], высокозольные углеродистые остатки после химической обработки могут быть использованы в качестве эффективных сорбентов, обладающих высокой рыночной стоимостью, одним из направлений применения которых может быть очистка дымовых газов от вредных примесей.

Также следует отметить, что выход летучих веществ из углеродистого остатка в 1,8-3,2 раз меньше, чем из исходной биомассы, что свидетельствует о снижении риска самовозгорания при хранении.

Изменение теплофизических характеристик углеродистых остатков из отрубей и соломы с ростом температуры их получения подтверждает температурные интервалы разложения основных компонентов. Наименьшей теплоемкостью обладают углеродистые остатки, полученные при температуре 400°C. Данный факт указывает на то, что до этой температуры разлагается значительная часть органических соединений, присутствующих в составе сырья и обладающих высокой удельной теплоемкостью. Теплоемкость углеродистого остатка, полученного при 500°C, незначительно возрастает, что может быть связано с добавлением отрубей в исходном виде, использующихся в качестве связующего при подготовке образцов.

Значения теплопроводности и теплоемкости, полученные в данной работе, имеют бóльшие значения по сравнению с встреченными литературными данными [272, 273]. Данный факт объясняется тем, что в представленных работах значения теплофизических характеристик приведены для насыпного состояния сырья, в то время как экспериментальные результаты настоящего исследования получены для спрессованных образцов. В связи с этим, согласно методике, описанной в разделе 2.3, рассчитаны значения истинной теплопроводности и теплоемкости биомассы, а также значения для насыпного состояния. В таблицах 3.10-3.12 приведены значения истинной плотности, плотности в спрессованном и насыпном состояниях,

а также рассчитанные объемные доли твердой фазы и воздухозаполненных пор в образцах биомассы и углеродистых остатков после ее термической переработки при различной температуре. Значения для исходной биомассы приведены после ее сушки при температуре 100°C.

Таблица 3.10 – Плотность и объемные доли макроструктурных компонентов в отрубях и их углеродистом остатке после термической переработки

Температура, °C	Твердая фаза			Спрессованный образец			Порошкообразный образец (фракция менее 200 мкм)		
	$\rho_{\text{ист}}$, кг/м ³	$\omega_{\text{тф}}^{\text{ист}}$	$\omega_{\text{возд}}^{\text{ист}}$	$\rho_{\text{прес}}$, кг/м ³	$\omega_{\text{тф}}^{\text{прес}}$	$\omega_{\text{возд}}^{\text{прес}}$	$\rho_{\text{насып}}$, кг/м ³	$\omega_{\text{тф}}^{\text{насып}}$	$\omega_{\text{возд}}^{\text{насып}}$
100	1461,1	1,00	0,00	1155,6	0,79	0,21	293,9	0,20	0,80
200	1472,8	1,00	0,00	1060,0	0,72	0,28	407,8	0,28	0,72
300	1429,4	1,00	0,00	926,0	0,65	0,35	345,3	0,24	0,76
400	1444,7	1,00	0,00	1039,5	0,72	0,28	370,3	0,26	0,74
500	1548,2	1,00	0,00	741,7	0,48	0,52	343,5	0,22	0,78

Таблица 3.11 – Плотность и объемные доли макроструктурных компонентов в соломе и ее углеродистом остатке после термической переработки

Температура, °C	Твердая фаза			Спрессованный образец			Порошкообразный образец (фракция менее 200 мкм)		
	$\rho_{\text{ист}}$, кг/м ³	$\omega_{\text{тф}}^{\text{ист}}$	$\omega_{\text{возд}}^{\text{ист}}$	$\rho_{\text{прес}}$, кг/м ³	$\omega_{\text{тф}}^{\text{прес}}$	$\omega_{\text{возд}}^{\text{прес}}$	$\rho_{\text{насып}}$, кг/м ³	$\omega_{\text{тф}}^{\text{насып}}$	$\omega_{\text{возд}}^{\text{насып}}$
100	1444,4	1,00	0,00	950,6	0,66	0,34	112,3	0,08	0,92
200	1375,6	1,00	0,00	1051,5	0,76	0,24	255,1	0,18	0,82
300	1382,2	1,00	0,00	866,3	0,63	0,37	197,0	0,14	0,86
400	1427,8	1,00	0,00	828,7	0,58	0,42	205,6	0,14	0,86
500	1480,3	1,00	0,00	714,2	0,48	0,52	236,7	0,16	0,84

Таблица 3.12 – Плотность и объемные доли макроструктурных компонентов в торфе и его углеродистом остатке после термической переработки

Температура, °С	Твердая фаза			Спрессованный образец			Порошкообразный образец (фракция менее 200 мкм)		
	$\rho_{\text{ист}}$, кг/м ³	$\omega_{\text{тф}}^{\text{ист}}$	$\omega_{\text{возд}}^{\text{ист}}$	$\rho_{\text{прес}}$, кг/м ³	$\omega_{\text{тф}}^{\text{прес}}$	$\omega_{\text{возд}}^{\text{прес}}$	$\rho_{\text{насып}}$, кг/м ³	$\omega_{\text{тф}}^{\text{насып}}$	$\omega_{\text{возд}}^{\text{насып}}$
100	1695,9	1,00	0,00	1435,1	0,85	0,15	223,2	0,13	0,87
200	1711,0	1,00	0,00	1378,4	0,81	0,19	216,3	0,13	0,87
300	1740,1	1,00	0,00	1340,7	0,77	0,23	212,1	0,12	0,88
400	1821,6	1,00	0,00	1391,9	0,76	0,24	199,7	0,11	0,89
500	1958,2	1,00	0,00	1362,7	0,70	0,30	228,8	0,12	0,88

Следует отметить, что наибольшее значение истинной плотности присуще углеродистым остаткам, полученным при 500°С. Эти результаты близки к значениям, приведенным в литературе [274-276]. Результаты пересчета теплофизических характеристик биомассы на насыпное и истинное состояния представлены в табл. 3.13-3.15.

Таблица 3.13 – Значения теплофизических характеристик пшеничных отрубей и их углеродистого остатка

Температура, °С	Истинные значения		Порошкообразный образец (фракция менее 200 мкм)	
	$C_{\text{ист}}$, Дж/(кг·К)	$\lambda_{\text{ист}}$, Вт/(м·К)	$C_{\text{насып}}$, Дж/(кг·К)	$\lambda_{\text{насып}}$, Вт/(м·К)
100	2671,2	0,2606	1342,5	0,0779
200	3019,6	0,1941	1564,8	0,0769
300	3636,6	0,2179	1642,4	0,0769
400	2122,9	0,1909	1294,0	0,0727
500	3040,7	0,3254	1458,8	0,0970

* теплопроводность воздуха принята равной 0,0321 Вт/(м·К) [226]

Таблица 3.14 – Значения теплофизических характеристик соломы и ее углеродистого остатка

Температура, °C	Истинные значения		Порошкообразный образец (фракция менее 200 мкм)	
	$C_{ист}$, Дж/(кг·К)	$\lambda_{ист}$, Вт/(м·К)	$C_{насып}$, Дж/(кг·К)	$\lambda_{насып}$, Вт/(м·К)
100	3036,8	0,2467	1165,4	0,0486
200	2426,6	0,1735	1271,1	0,0583
300	2936,9	0,2506	1282,6	0,0631
400	2453,3	0,2295	1216,2	0,0604
500	3680,8	0,3915	1434,8	0,0894

* теплопроводность воздуха принята равной 0,0321 Вт/(м·К) [226]

Таблица 3.15 – Значения теплофизических характеристик торфа и его углеродистого остатка

Температура, °C	Истинные значения		Порошкообразный образец (фракция менее 200 мкм)	
	$C_{ист}$, Дж/(кг·К)	$\lambda_{ист}$, Вт/(м·К)	$C_{насып}$, Дж/(кг·К)	$\lambda_{насып}$, Вт/(м·К)
100	1524,8	0,2601	1076,6	0,0620
200	1519,0	0,2378	1073,2	0,0580
300	1287,4	0,2115	1042,8	0,0539
400	1196,8	0,2169	1029,5	0,0523
500	1184,8	0,1919	1029,5	0,0507

* теплопроводность воздуха принята равной 0,0321 Вт/(м·К) [226]

Установленные значения теплофизических характеристик углеродистых остатков согласуются с литературными данными. В [272] приведены результаты определения теплоемкости углеродистых остатков, получаемых в ходе быстрого пиролиза измельченной биомассы при температурах 200-500°C, которая составляет 1350,2-1770,2 Дж/(кг·К). Данные значения отличаются от результатов настоящей работы не более, чем на 20%, что может быть связано с различным типом пиролиза – в работе [272] рассмотрен быстрый тип пиролиза, в связи с чем углеродистые остатки, образующиеся в ходе переработки, имеют бóльшую удельную поверхность за счет пористости. Рассчитанные величины теплопроводности входят

в диапазон, представленный в литературе – 0,09-0,24 Вт/(м·К) для исходной биомассы [274, 277]; 0,0027-0,95 Вт/(м·К) для углеродистых остатков [277, 278].

На основании результатов определения теплофизических характеристик биомассы и углеродистых остатков (табл. 3.5-3.7, 3.13-3.15) построены зависимости их теплоемкости и теплопроводности от температуры получения для сырья в различных состояниях (рис. 3.19-3.21).

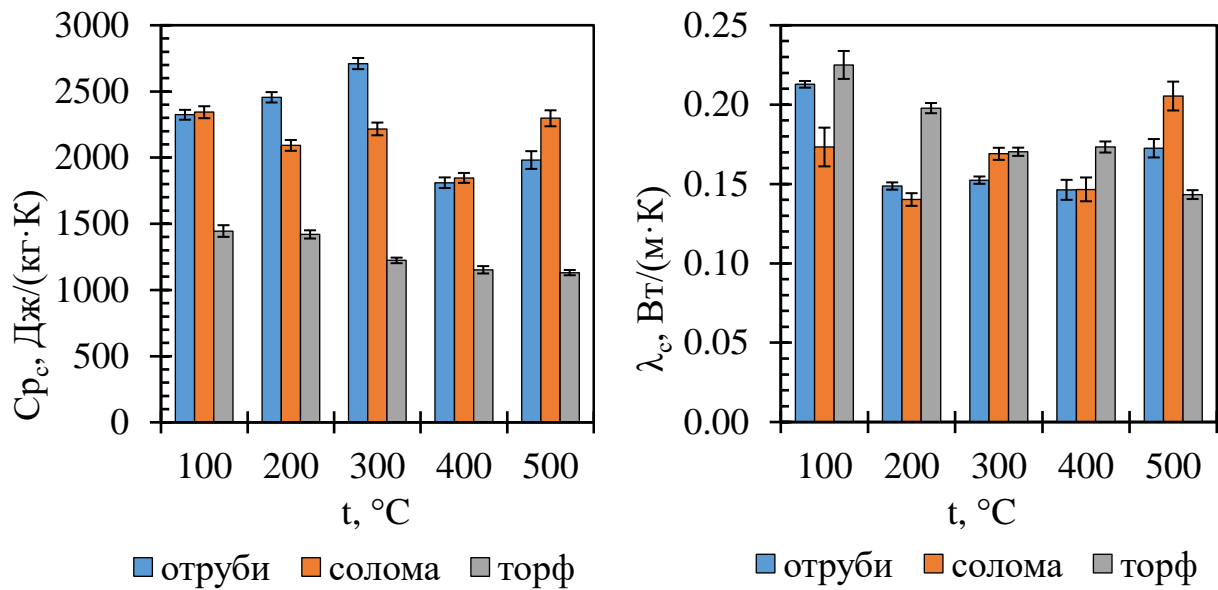


Рисунок 3.19 – Теплоемкость и теплопроводность образцов в спрессованном состоянии

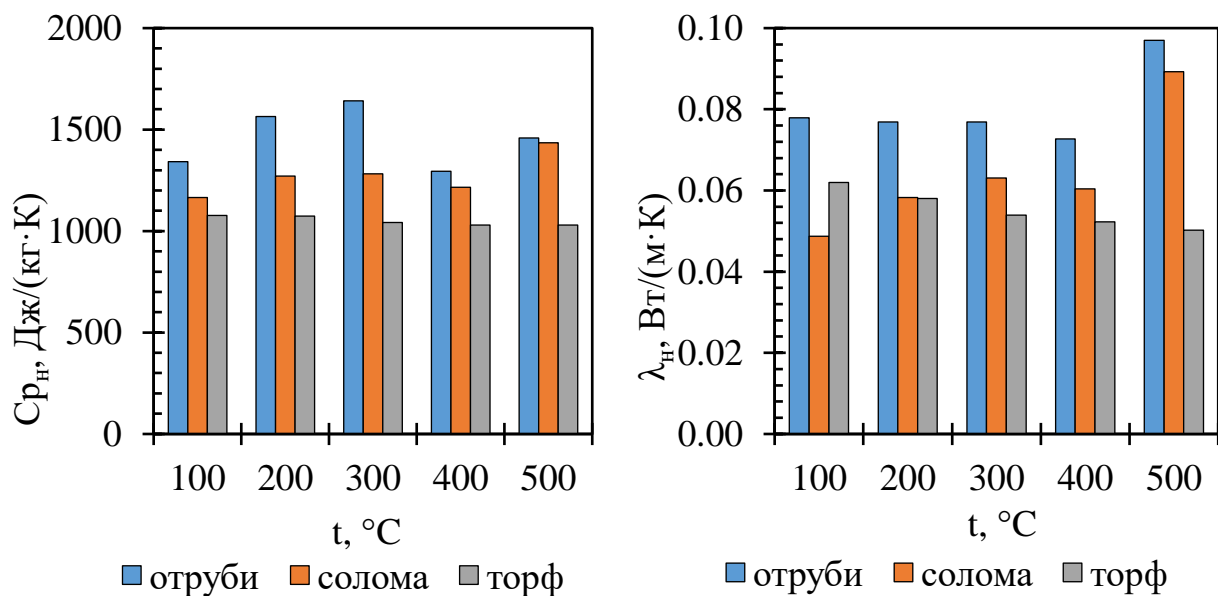


Рисунок 3.20 – Теплоемкость и теплопроводность образцов в насыпном состоянии

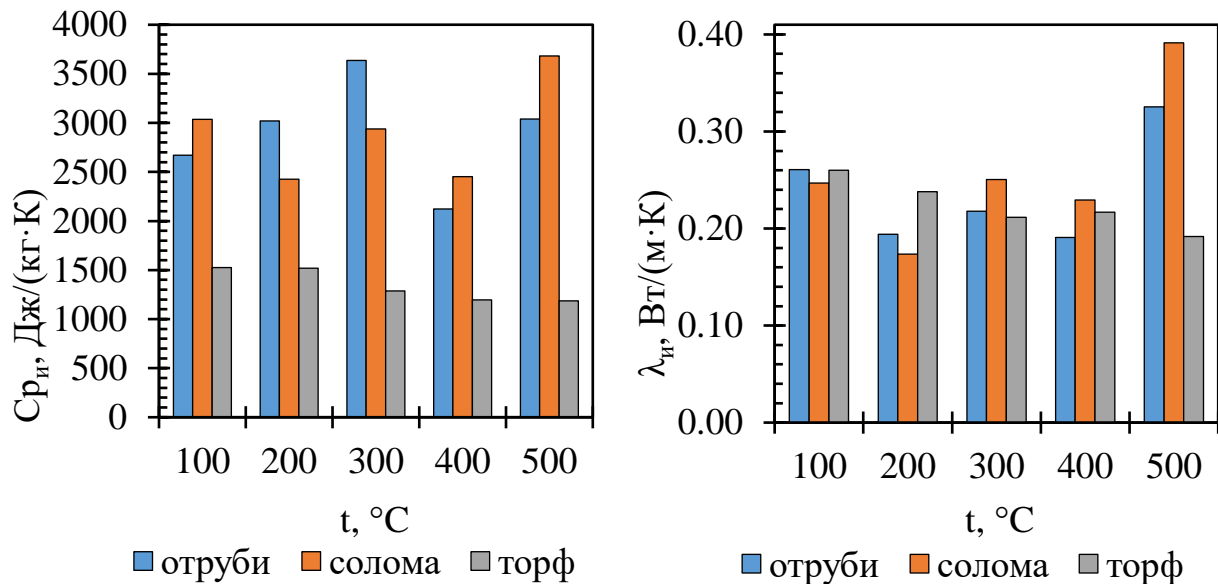


Рисунок 3.21 – Теплоемкость и теплопроводность образцов в истинном состоянии

Результаты показывают, что зависимости для различных состояний топлива имеют одинаковый вид, при этом теплоемкость и теплопроводность углеродистых остатков в насыпном состоянии практически не зависят от температуры их получения. Данный факт связан с большим содержанием воздуха в составе насыпных образцов по сравнению со спрессованными.

Кроме того, стоит отметить, 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. При этом теплоемкость углеродистого остатка после переработки соломы снижается существеннее. Это обусловлено различной зольностью, а также компонентным составом сырья – солома содержит в своем составе большее количество целлюлозы и гемицеллюлозы, тогда как отруби характеризуются более высоким значением зольности, а также содержат в среднем на 10% меньше целлюлозы и гемицеллюлозы (табл. 3.9).

Теплоемкость углеродистых остатков из торфа постепенно снижается с увеличением температуры их получения. Данный факт свидетельствует о том, что основной вклад при этом вносит минеральная составляющая сырья.

Зависимость теплотемкости биомассы от ее состава (рис. 3.15) показывает, что при увеличении Н/С значение теплотемкости возрастает. При этом следует отметить, что наибольшие значения характерны однолетним отходам биомассы (солома, отруби), а наименьшие – торфу, подверженному метаморфизму.

Смола, выделяющаяся в процессе термической переработки отрубей, характеризуется высокой калорийностью (25,4-33,1 МДж/кг), а также отсутствием или минимальным содержанием серы в составе (0,12% для смолы отрубей и 0,37% для смолы отходов животноводства) и высоким содержанием водорода (7,06-8,91%). Перечисленные факторы позволяют рассматривать смолу как перспективное сырье для использования в энергетическом секторе [279], а также в различных видах промышленности (например, химической [280] или строительной [281]).

Согласно полученным тепловым балансам в процессе термического разложения 1 кг сухой биомассы наибольшее количество теплоты приходится на углеродистый остаток (42,1-69,6% от теплоты сгорания исходного сырья). Теплота разложения органической части биомассы составляет 0,3-6,5 МДж. При этом наибольшие значения характерны для разложения скорлупы ореха и отходов животноводства, что в первом случае связано с высокой теплотой, заложенной в исходное сырье, а во втором случае – с низкой калорийностью твердых и газообразных продуктов пиролиза. Положительные значения тепловых эффектов разложения органической части указывают на экзотермический характер протекания процесса пиролиза. Данное предположение является основой в главе 4.

ГЛАВА 4. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

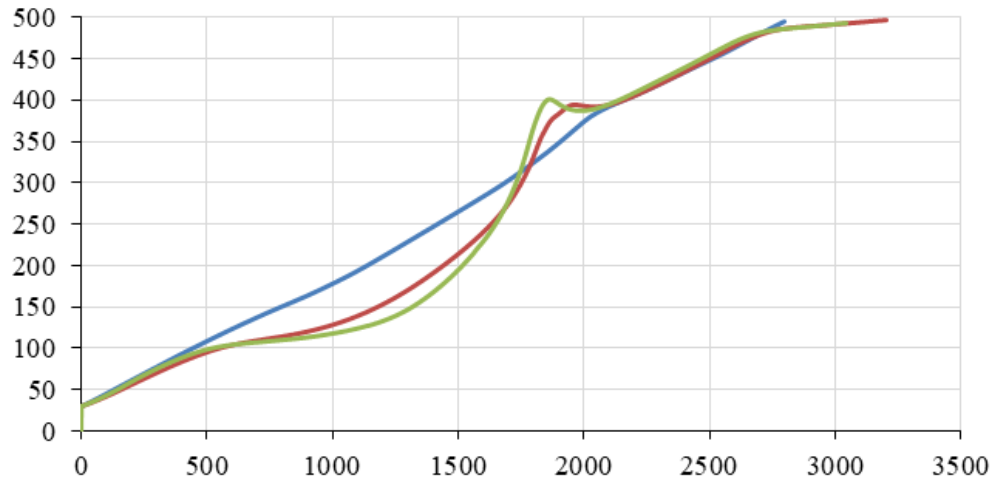
4.1 Результаты экспериментального определения тепловых эффектов разложения сырья

Согласно методике, описанной в разделе 2.2, проведены эксперименты, результаты которых в виде изменения температуры исследуемого материала в ходе нагрева реактора при пиролизической переработке малозольных видов изучаемой биомассы (соломы, опилок и скорлупы кедровых орехов) представлены на рис. 4.1. Следует отметить, что температура в центре слоя соломы (t_1) превышает температуру нагрева реактора (t_3) в интервале 330-390°C (рис. 4.1а), а соответствующая температура для скорлупы орехов при нагреве реактора до 500°C продолжает расти и достигает 515°C (рис. 4.1в). Температура в центре слоя опилок (t_1) сравнивается с температурой нагрева реактора (t_3) при значении 460°C (рис. 4.1б). Данный факт свидетельствует о протекании экзотермических реакций в ходе разложения органической части биомассы.

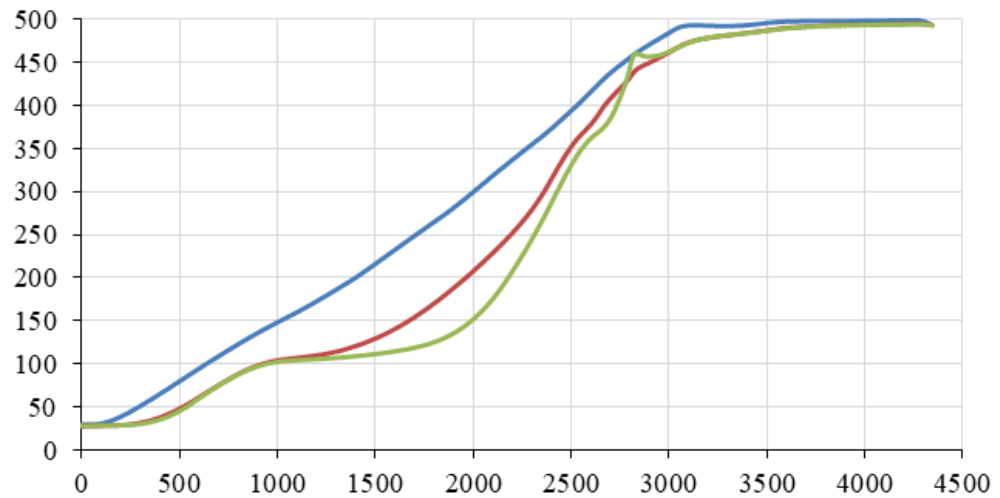
На графиках нагрева высокозольного (торф) и средnezольных (отруби, отходы животноводства) видов биомассы превышения температурой в центре слоя сырья (t_1) температуры нагрева реактора (t_3) не наблюдается (рис. 4.2). Однако, после окончания процесса испарения влаги скорость нагрева сырья возрастает и достигает бóльшего значения, чем скорость нагрева реактора. Кроме того, при переработке отходов животноводства значения температур в промежуточном слое сырья (t_2) и стенки реактора (t_3) совпадают в температурном интервале 320-500°C.

В связи с тем, что наиболее явное протекание экзотермических реакций можно наблюдать при нагреве соломы (рис. 4.1а), проведен ряд экспериментов по ее переработке с нагревом реактора до различных значений температур с последующим отключением и наблюдением за изменениями температуры в слое сырья (рис. 4.3).

а) Температура, °C



б)



в)

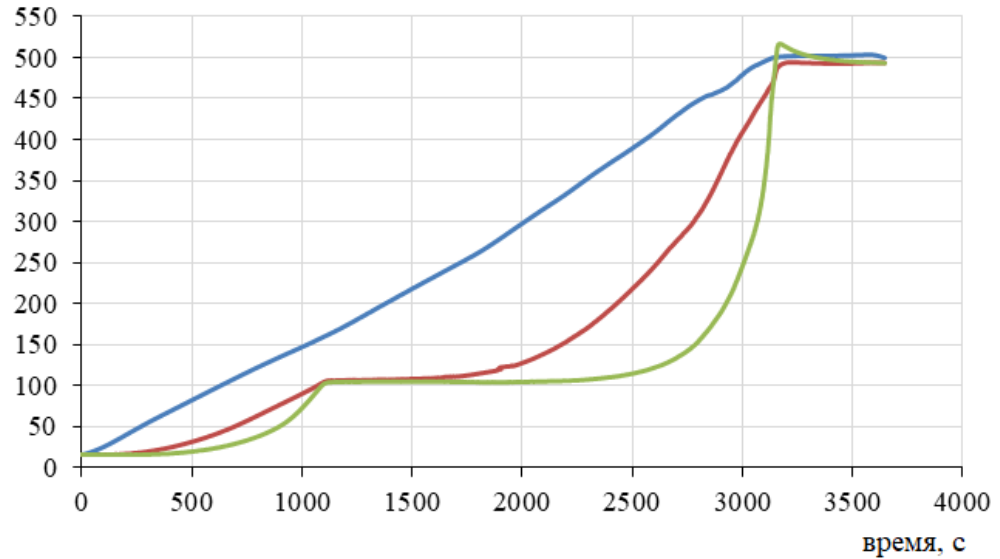
— температура стенки реактора (t_3)— температура в промежуточном слое сырья (t_2)— температура в центре слоя сырья (t_1)

Рисунок 4.1 – Распределение температур в слое биомассы при нагреве реактора до 500°C: а – солома; б – опилки; в – скорлупа ореха

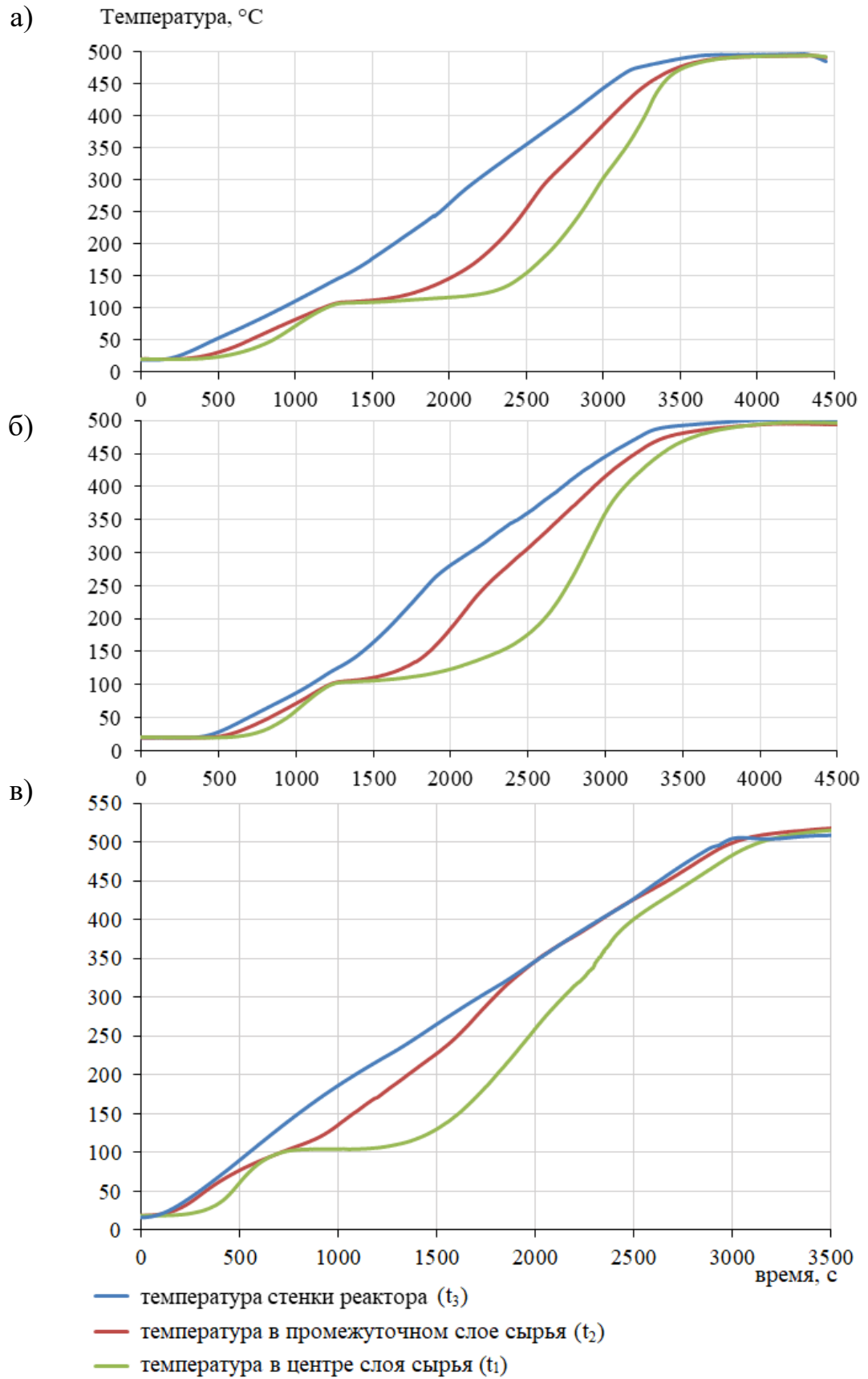


Рисунок 4.2 – Распределение температур в слое биомассы при нагреве реактора до 500°C: а – отруби; б – суховской торф; в – ОЖ

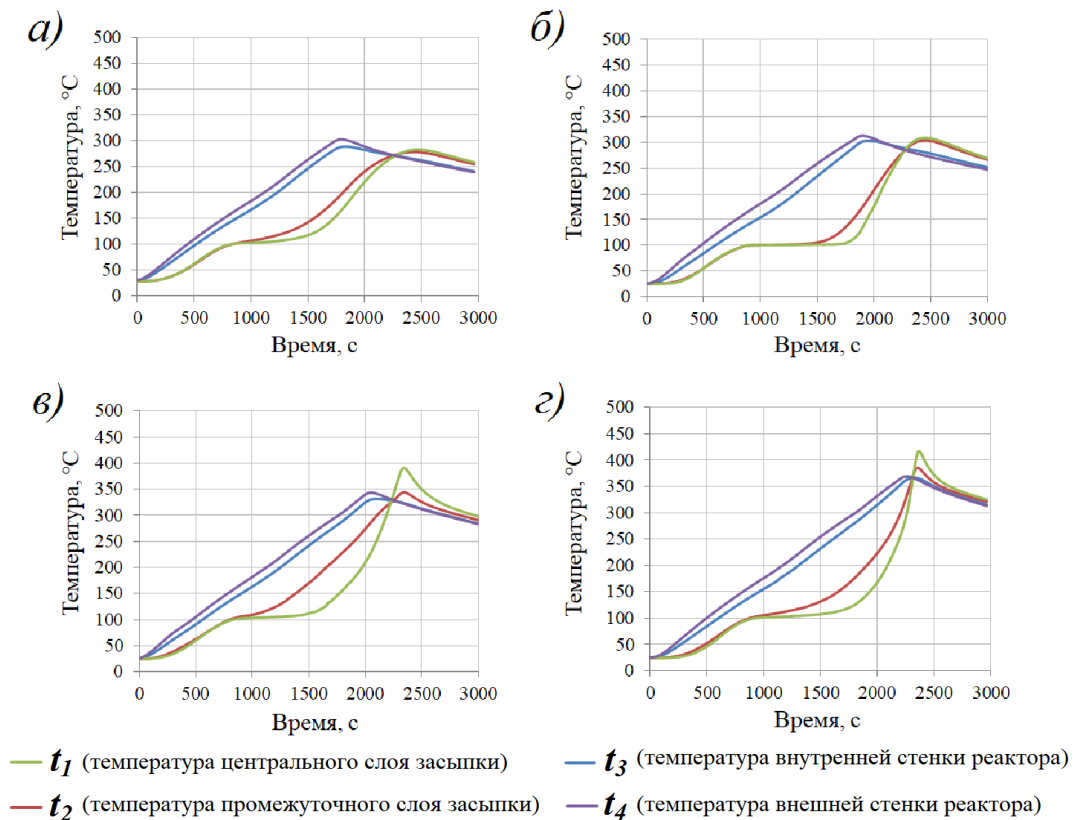


Рисунок 4.3 – Распределение температур в слое соломы при нагреве реактора до:
 а – 290°C; б – 303°C; в – 330°C; г – 365°C

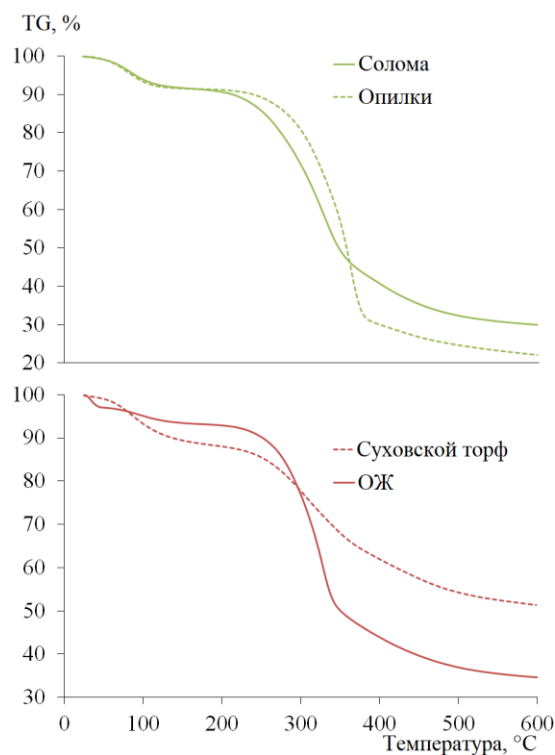
Полученные результаты свидетельствуют о том, что при нагреве реактора до 290°C температура сырья достигает лишь 278°C (рис. 4.3а). При нагреве до более высоких температур (рис. 4.3б-г) наблюдается проявление экзотермических тепловых эффектов – превышение температурой сырья температуры нагрева реактора составило 6°C при нагреве до 303°C, 61°C при нагреве до 330°C, 52°C при нагреве до 365°C.

4.2 Оценка тепловых эффектов методом дифференциального термического анализа

На рисунках 4.4 и 4.5 представлены результаты ДТА-анализа исследуемых видов биомассы. Горизонтальный характер ДТА-кривых образцов биомассы, представленных на рис. 4.4, свидетельствует об окончании протекания экзотермических реакций разложения сырья до температуры 600°C. В связи с тем, что экзотермические реакции, наблюдаемые при пиролизе отрубей и скорлупы

кедровых орехов, протекают при температурах свыше 600°C , температурный интервал проведения дифференциального термического анализа для этих топлив расширен до 900°C (рис. 4.5).

а)



б)

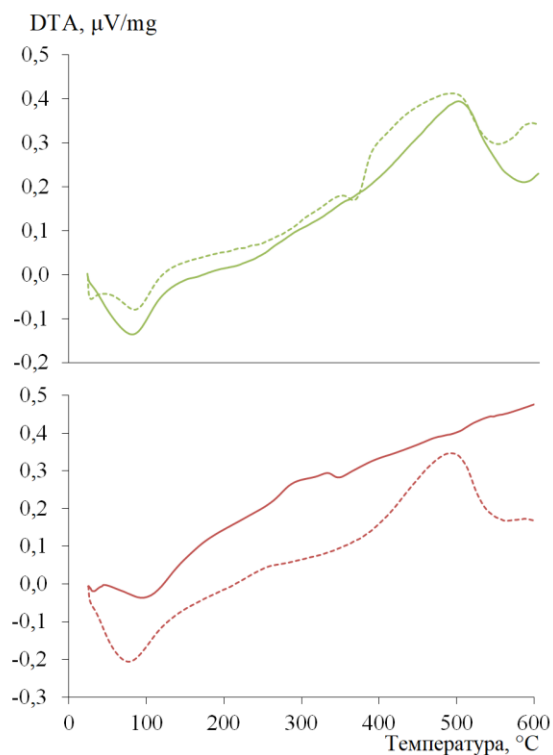
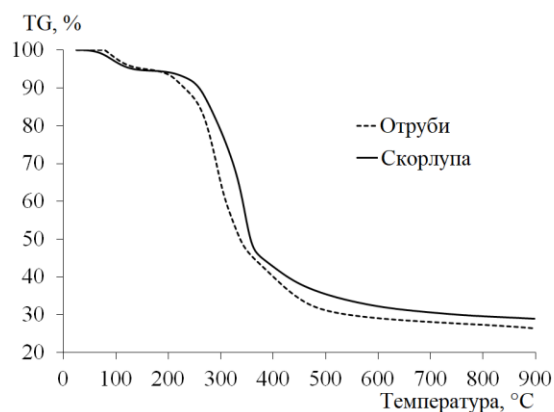


Рисунок 4.4 – Результаты ДТА-анализа до 600°C :

а – ТГ-кривые; б – ДТА-кривые

а)



б)

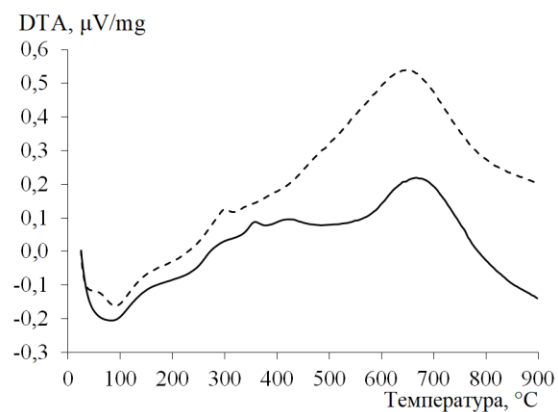


Рисунок 4.5 – Результаты ДТА-анализа до 900°C :

а – ТГ-кривые; б – ДТА-кривые

На основании результатов ДТА-анализа проведена оценка величины тепловых эффектов разложения биомассы согласно методике, описанной в пункте 2.5. Ниже представлен пример расчета теплового эффекта разложения опилок:

$$Q_{\text{эндо}} = c_p \cdot m \cdot \Delta t + m \cdot r = \frac{W \cdot m_{\text{пробы}}}{100} \cdot (c_p \cdot \Delta t + r) \cdot 1000, \text{ Дж}, \quad (4.1)$$

где $W = 8,1\%$ – влажность опилок согласно ТГ-кривой (рис. 4.4а);

$m_{\text{пробы}} = 50 \cdot 10^{-6}$ кг – масса пробы для анализа;

Δt – интервал от комнатной температуры (20°C) до температуры сушки сырья (110°C).

Подставив значения, получено $Q_{\text{эндо}} = 10,67$ Дж. Измеренные посредством программного обеспечения КОМПАС площади эндотермического и экзотермического пиков на ДТА-кривой (рис. 4.4б) составили 795,6 и 3631,4 мм² соответственно. Величина экзоэффекта определена по следующей формуле:

$$Q_{\text{экзо}} = \frac{S_{\text{экзо}}}{S_{\text{эндо}}} \cdot \frac{Q_{\text{эндо}}}{m_{\text{пробы}}} \cdot \left(\frac{100}{100 - W} \right) / 1000 = 1062 \text{ кДж / кг}. \quad (4.2)$$

Полученное значение согласуется со справочными данными [161], в связи с чем данный подход может быть использован для расчета тепловых эффектов разложения остальных видов исследуемой биомассы. При этом следует отметить, что зольный остаток биомассы при температурах ниже 515°C практически не претерпевает изменений в своем составе [145], поэтому источником возникновения тепловых эффектов является органическая часть сырья. Учитывая различное содержание минеральной части в составе исследуемой биомассы (табл. 2.1), полученные значения величин тепловых эффектов разложения пересчитаны на сухую беззольную массу и отображены в виде зависимости от состава сырья (рис. 4.6), которая может быть выражена следующим уравнением:

$$Q_{\text{ТЭ}}^{\text{daf}} = 5776,7 \cdot (\text{H/C})^2 - 12686 \cdot (\text{H/C}) + 7325,2. \quad (4.3)$$

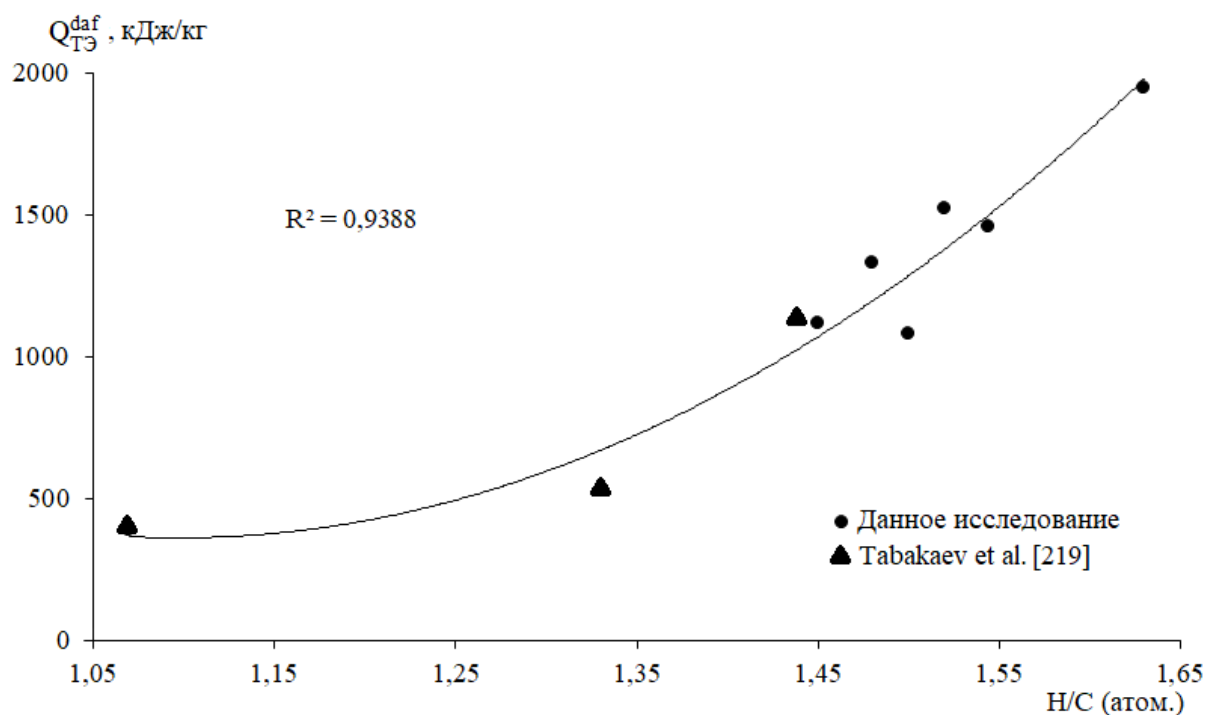


Рисунок 4.6 – Влияние состава биомассы на величину теплового эффекта пиролиза (по данным настоящего исследования и [219])

4.3 Анализ результатов

Результаты экспериментов, отражающих изменение температуры исследуемых видов биомассы в процессе нагрева, свидетельствуют о протекании экзотермических реакций при разложении органической части сырья. При достижении температуры $\sim 100^\circ\text{C}$ происходит процесс испарения влаги, чему соответствует временной диапазон, в котором температура сырья не изменяется. После окончания данного процесса скорость нагрева сырья увеличивается и превышает скорость нагрева реактора, равную $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, что свидетельствует о наличии теплоты, выделяющейся при возникновении экзотермических реакций. В табл. 4.1 представлены значения скоростей нагрева в промежуточном слое сырья и в центре слоя сырья в температурном интервале $150\text{--}450^\circ\text{C}$, в котором происходит наиболее интенсивное разложение органической части биомассы.

Привлекает внимание тот факт, что при переработке малозольных видов сырья (рис. 4.1) увеличение скорости нагрева приводит к превышению температурой в слое (t_1, t_2) температуры нагрева реактора (t_3). При этом наибольшее

превышение зафиксировано при переработке соломы и составляет 60°C в центре слоя (t_1), 25°C – в промежуточном слое (t_2). Начало проявления экзотермических реакций при переработке соломы приходится на температуру 320°C, что связано с преимущественным содержанием целлюлозы и гемицеллюлозы в ее составе.

Таблица 4.1 – Значения скоростей нагрева биомассы в температурном интервале 150-450°C

Сырье	Скорость нагрева, °C/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
ОЖ	11,3	15,2

При переработке скорлупы орехов температура сырья (t_1) начинает превышать температуру нагрева реактора (t_3) при значении последней 500°C, при этом максимальная разница составляет 15°C. Температуры стенки реактора (t_3) и слоя опилок (t_2) в процессе пиролиза сравниваются при нагреве до 460°C. Большие относительно нагрева соломы значения связаны в этом случае с высоким содержанием лигнина в составе опилок и скорлупы ореха, который разлагается с выделением теплоты при более высоких температурах. Также стоит отметить, что из-за наибольшей исходной влажности скорлупы орехов среди всех исследуемых видов биомассы процесс испарения влаги длится дольше всего, после чего происходит наиболее интенсивный нагрев сырья.

Схожие результаты получены другими авторами в своих исследованиях – например, Зайченко В.М. при изучении процесса торрефикации различных видов биомассы. В работе [90] при отключении электронагревателей после достижения температуры реактора 240-250°C температура древесных пеллет продолжала расти и достигала 420°C. При использовании в качестве теплоносителя выхлопных газов с температурой 300°C, полученных в газо-поршневой установке, температура пеллет из древесины и лузги подсолнечника достигала 400 и 430°C соответственно.

Среди зарубежных ученых данный эффект подробно рассмотрен С. Di Dasi – в работе [166] получено его подтверждение для 17 различных видов биомассы (рис. 1.15).

При переработке среднезольных и высокозольных видов биомассы эффект экзотермических реакций проявляется в меньшей степени и отражается только в большей величине скорости нагрева сырья по сравнению со скоростью нагрева реактора.

Результаты проведенных на примере переработки соломы экспериментов по нагреву реактора до различных температур с последующим отключением нагрева свидетельствуют о том, что нагрев до 290°C не сопровождается проявлением тепловых эффектов разложения – температура сырья достигает лишь 278°C (рис. 4.3а). Первые проявления экзотермических реакций наблюдаются при температуре нагрева 303°C – температура центрального слоя засыпки составила 309°C (рис. 4.3б). Максимальная разница между значениями температур сырья и реактора наблюдается при нагреве до 330°C и составляет 61°C (рис. 4.3в). При этом заметное увеличение скорости нагрева слоя сырья происходит после нагрева до 200°C. Увеличение температуры нагрева приводит к снижению разницы температур и уменьшению экзотермического теплового эффекта (рис. 4.3г).

Результаты проведенного ДТА-анализа исследуемых образцов биомассы подтверждают экспериментально полученные данные. На ДТА-кривых, представленных на рисунках 4.4б, 4.5б, в интервале температур 20-120°C наблюдается эндотермический пик, связанный с испарением влаги. Экзотермические пики на ДТА-кривых исследуемых видов биомассы расположены в температурных интервалах от 180-240 до 550-600°C, что сопровождается основной потерей массы сырья согласно ТГ-кривым (рисунки 4.4а, 4.5а). Расчет величины тепловых эффектов преобразования различных видов биомассы и соответствующая зависимость (рис. 4.6) позволяют сделать вывод, что величина экзотермического эффекта разложения увеличивается по мере возрастания соотношения Н/С и перехода от торфа к более «молодым» видам растительной биомассы.

ГЛАВА 5. ПАРАМЕТРЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ В АВТОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

5.1 Тепловые затраты на осуществление процесса и величина суммарного теплового эффекта термической переработки

Тепловые затраты, необходимые для проведения процесса пиролиза биомассы, можно оценить на основе схемы, представленной на рис. 5.1.



Рисунок 5.1 – Схема распределения теплоты в процессе пиролиза биомассы

Согласно данной схеме подведенная к сырью теплота (Q) расходуется на испарение влаги (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). Величина теплового эффекта пиролиза ($Q_{ТЭ}$) соответствует значению, рассчитанному в разделе 4.2.

Величины тепловых затрат рассчитывали по следующим формулам:

$$Q_1 = \frac{W^a}{100} \cdot [C_{\text{PH}_2\text{O}} \cdot (t_d - t_0) + r], \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad (5.1)$$

где W^a – влажность сырья, доведенного до воздушно-сухого состояния (согласно ТГ-кривым на рис. 4.4а, 4.5а при температуре полного испарения влаги), %;

$C_{\text{pH}_2\text{O}}$ – средняя теплоемкость воды, равная 4,187 кДж/(кг·°C) [227];

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 [227].

$$Q_2 = (1 - \frac{W^a}{100}) \cdot C_{\text{pb}} \cdot (t_1 - t_0) \cdot \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad (5.2)$$

где C_{pb} – удельная теплоемкость биомассы, определенная экспериментально согласно методике, представленной в разделе 2.3, кДж/(кг·°C);

t_1 – температура начала активного разложения биомассы (согласно ТГ-кривым на рис. 4.4а, 4.5а в момент возрастания скорости убыли массы).

$$Q_3 = 0,5 \cdot (1 - \frac{W^a}{100}) \cdot (t_p - t_1) \cdot C_{\text{pch}} \cdot (\omega_{\text{ch1}} + \omega_{\text{ch2}}) \cdot \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad (5.3)$$

где t_p – температура окончания процесса пиролиза, °C;

C_{pch} – удельная теплоемкость углеродистого остатка, кДж/(кг·°C);

ω_{ch1} , ω_{ch2} – выход углеродистого остатка при температурах t_1 и t_p соответственно (согласно ТГ-кривым на рисунках 4.4а, 4.5а).

$$Q_4 = 0,5 \cdot (1 - \frac{W^a}{100}) \cdot (t_p - t_1) \cdot C_{\text{pvol}} \cdot (\omega_{\text{vol1}} + \omega_{\text{vol2}}) \cdot \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad (5.4)$$

где ω_{vol1} , ω_{vol2} – выход летучих продуктов при температурах t_1 и t_p соответственно (согласно ТГ-кривым на рис. 4.4а, 4.5а);

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

C_{pvol} – средняя теплоемкость летучих продуктов, определяемая согласно [283] по формуле:

$$C_{\text{pvol}} = 0,85 \cdot C_{\text{ptar}} + 0,15 \cdot C_{\text{pg}}, \text{ кДж/(кг·°C)}, \quad (5.5)$$

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

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

Величину суммарного теплового эффекта ($\sum Q$) вычисляли путем вычитания из теплового эффекта разложения сырья ($Q_{\text{ТЭ}}$) суммарных тепловых затрат на проведение процесса (Q_{1-4}).

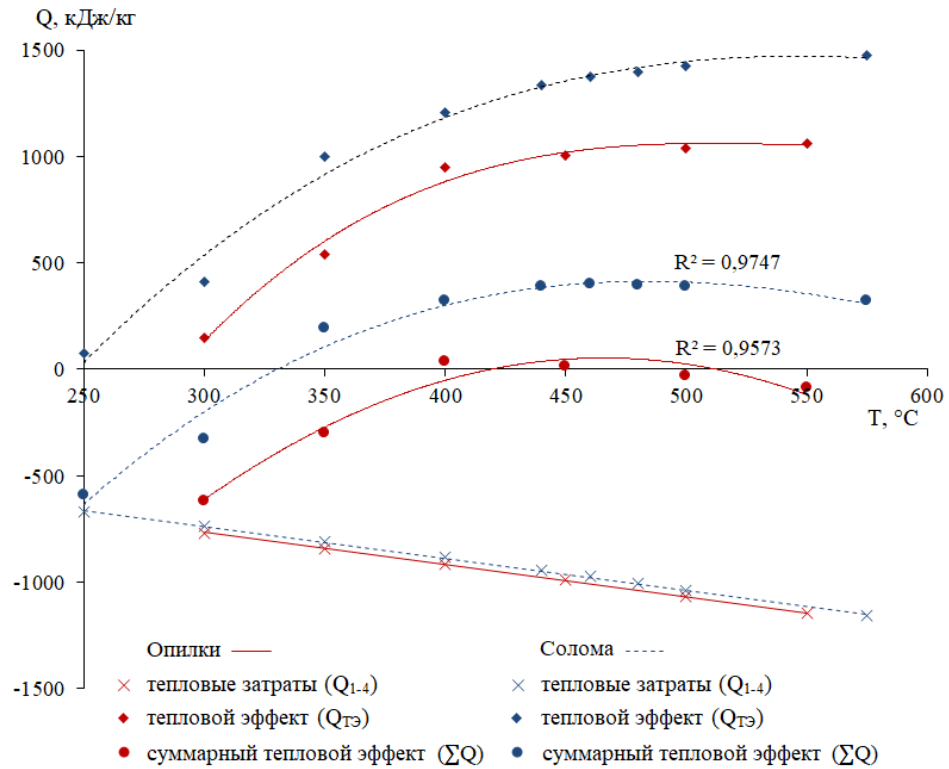
На рис. 5.2 представлены результаты расчета тепловых затрат и суммарных тепловых эффектов пиролиза исследуемых видов биомассы при различных температурах окончания процесса. Исходные данные для расчета представлены в таблице 5.1. Теплоемкость углеродистого остатка (C_{pch}) принята равной среднему значению насыпной теплоемкости при различных температурах из табл. 3.15 для расчета тепловых затрат переработки торфа, табл. 3.13-3.14 – для расчета тепловых затрат остальных видов биомассы.

Таблица 5.1 – Исходные данные для расчета тепловых затрат

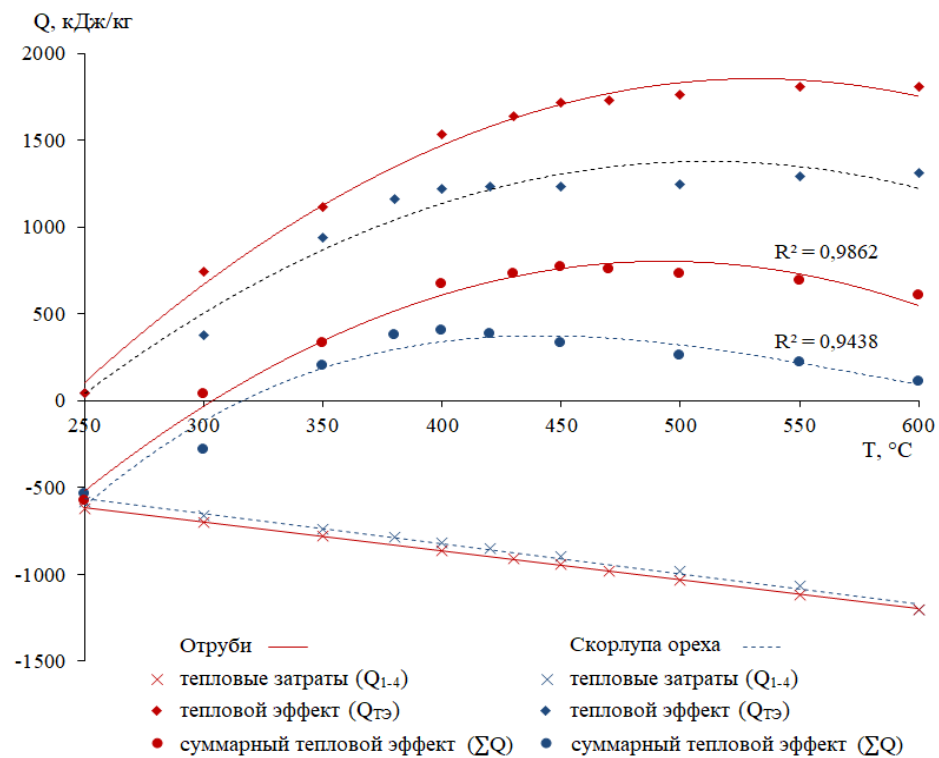
Сырье	Характеристика			
	W ^a , %	t ₁ , °C	C _{pb} , кДж/кг	t _{экзо} ^н – t _{экзо} ^к , °C
Отруби	4,5	200	2,337	240 – 460 480 – 600
Солома	8,5	180	2,343	220 – 575
Опилки	8,0	230	2,377	240 – 550
Скорлупа ореха	5,0	230	2,103	225 – 410 480 – 600
Суховской торф	7,0	180	1,624	210 – 340 385 – 570
Отходы животноводства	6,0	230	2,305	180 – 340 440 – 600

Для расчета выход углеродистого остатка при температуре t_1 (ω_{ch1}) принят равным $(100-W^a)$, выход летучих продуктов (ω_{vol1}) – равным нулю; выход углеродистого остатка при температуре t_p (ω_{ch2}) определяли согласно ТГ-кривым (рис. 4.4а, рис. 4.5а), выход летучих продуктов (ω_{vol2}) принят равным $\omega_{ch1} - \omega_{ch2}$.

а)



б)



в)

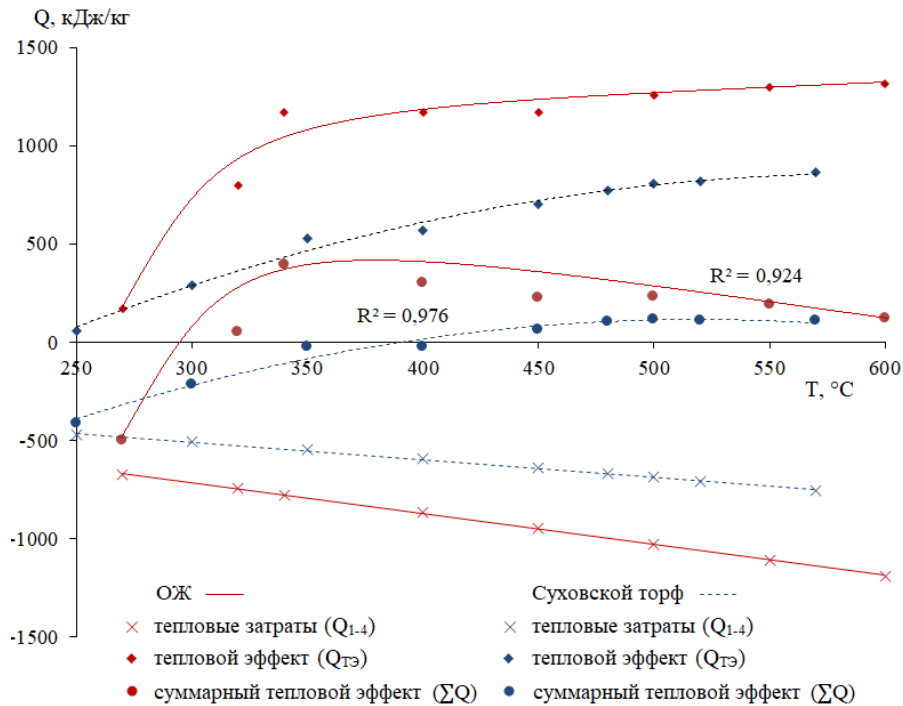


Рисунок 5.2 – Схема распределения теплоты пиролиза исследуемой биомассы в зависимости от температуры процесса (при влажности W^a)

В таблице 5.2 для каждого вида исследуемого сырья приведены температуры пиролиза, при которых значение суммарного теплового эффекта имеет наибольшее значение. Кроме того, в таблице представлены максимальные значения влажности и зольности, при которых суммарный тепловой эффект имеет положительное значение при этой температуре, т.е. возможна переработка биомассы в автотермическом режиме.

Таблица 5.2 – Параметры автотермической переработки биомассы

Сырье	Температура	Влажность	Зольность
Солома	460	30,5	31,1
Отруби	450	48,1	48,7
Опилки	400	9,9	5,3
Скорлупа ореха	400	26,1	33,7
Суховской торф	500	12,6	33,9
Отходы животноводства	340	25,9	40,2

В связи с тем, что зольность соломы, отрубей, скорлупы кедровых орехов и отходов животноводства всегда имеет значения ниже полученных, можно сделать

вывод, что возможность реализации автотермической переработки зависит только от влажности исходного сырья.

5.2 Влияние исходных характеристик сырья на величину суммарного теплового эффекта термической переработки

Для оценки влияния совокупности исходных характеристик биомассы, таких как влажность, зольность и молярное соотношение водорода и углерода в ее составе, на возможность автотермического проведения процесса, использованы следующие параметры, обобщающие методику расчета тепловых затрат:

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

C_{pb} – удельная теплоемкость биомассы в зависимости от молярного соотношения Н/С (рис. 3.15), 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;

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

$\omega_{ch2} = -44,982 \cdot (H/C) + 100,44$ – выход углеродистого остатка при температуре t_p (согласно зависимости, представленной на рис. 3.18);

$\omega_{vol1} = 0$ – выход летучих продуктов при температуре t_1 ;

$\omega_{vol2} = 14,807 \cdot (H/C)^{0,9424} + 23,576 \cdot (H/C)^{1,4786}$ – выход летучих продуктов при температуре t_p (согласно зависимости, представленной на рис. 3.18);

Величину теплового эффекта разложения биомассы рассчитывали с учетом зольности сырья (A^d) и зависимости от Н/С (рис. 4.6) по формуле:

$$Q_{TЭ} = \left(\frac{100 - A^d}{100} \right) \cdot Q_{TЭ}^{daf}, \text{ кДж / кг.} \quad (5.6)$$

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

$$Q_{ТЭ} \geq Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4. \quad (5.7)$$

Следует отметить, что данная методика представлена для всех видов исследуемой биомассы за исключением торфа, теплофизические характеристики которого, как и его продуктов, показали существенное отличие от характеристик других видов биомассы из-за высокой доли минеральной части в составе.

Результаты проведенного расчета для различных значений влажности, зольности и соотношения Н/С приведены на рис. 5.3 в виде тройной диаграммы, отражающей область характеристик биомассы (выделенную зеленым фоном), при которых возможен автотермический процесс пиролиза.

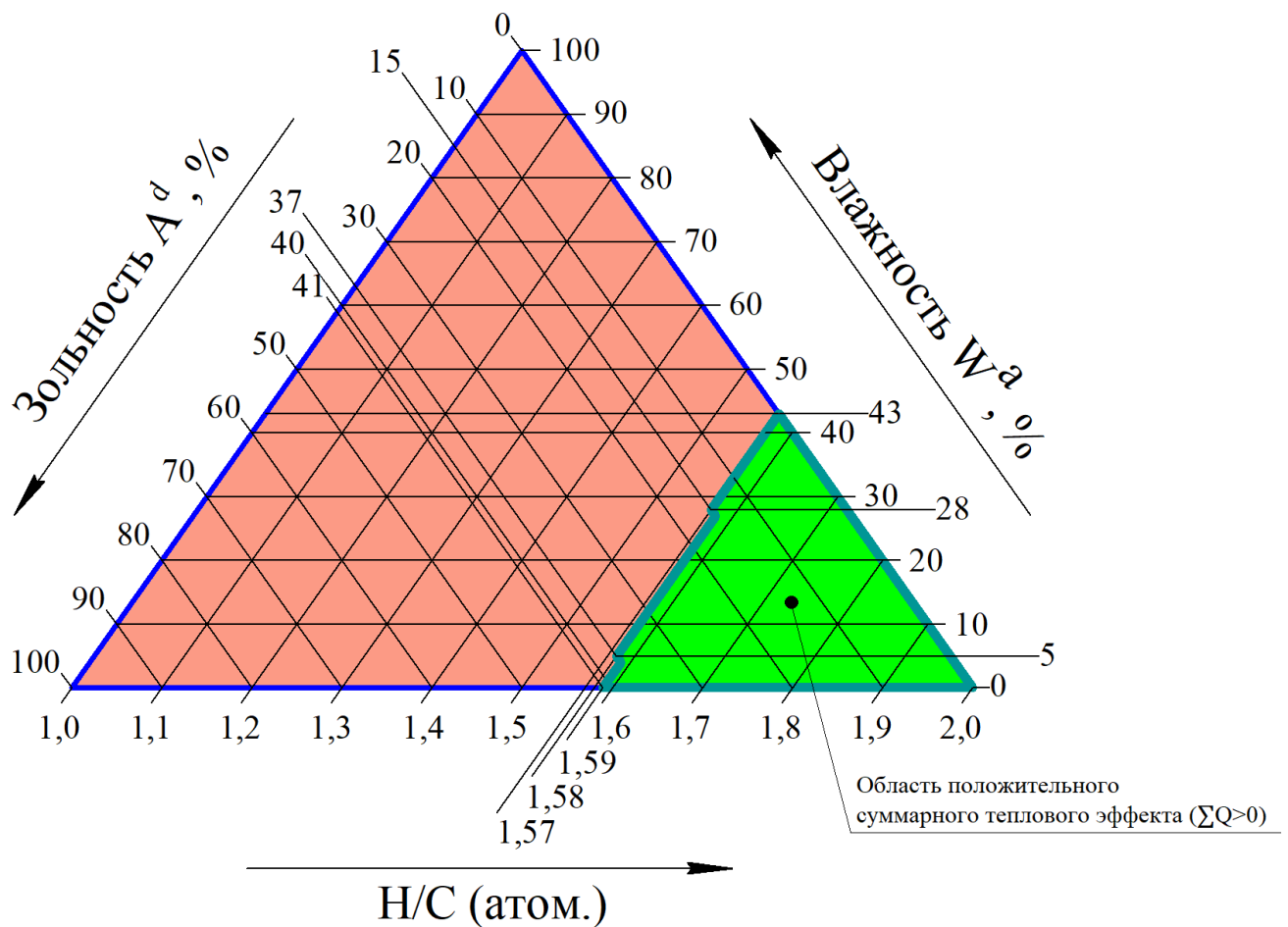


Рисунок 5.3 – Область пиролитической переработки биомассы (до 520°C) за счет собственного тепловыделения, наблюдаемого в процессе разложения

5.3 Анализ результатов

По результатам расчета тепловых затрат (рис. 5.2) следует отметить, что для переработки 1 кг биомассы, представленной отходами агропромышленного комплекса, необходимо затратить в зависимости от конечной температуры пиролиза 600-1200 кДж энергии (без учета потерь). Максимальная величина тепловых затрат при переработке суховского торфа составляет 750 кДж/кг (при температуре 570°C). Меньшая величина по сравнению с остальными видами исследуемой биомассы связана с тем, что исходный торф и полукокс, получаемый при его переработке, обладают меньшей удельной теплоемкостью, в связи с чем для термического разложения необходимо затратить меньшее количество теплоты. Однако, ввиду низинного типа образования и, как следствие, высокой зольности исследуемого торфа, величина теплового эффекта разложения также составляет меньшее значение. В связи с этим наибольшее количество теплоты, составляющее 115,9 кДж/кг, можно получить при переработке торфа до 500°C.

Максимальный суммарный тепловой эффект пиролиза среди исследуемых видов биомассы характерен для отрубей (771,3 кДж/кг при 450°C), что связано с высоким значением теплоты, выделяющейся в ходе реакций разложения сырья. Для остальных видов биомассы максимальный суммарный тепловой эффект находится приблизительно на одном уровне (около 400 кДж/кг) за исключением опилок (36,3 кДж/кг), что связано с низким тепловым эффектом разложения и большей влажностью в исходном состоянии.

Также следует отметить, что для всех видов исследуемого сырья максимальный тепловой эффект достигается при температуре пиролиза выше 400°C, за исключением переработки отходов животноводства (340°C). Данный факт связан с тем, что во время их пиролиза основная потеря массы сырья происходит при более низких (до 350°C) температурах по сравнению с остальными видами биомассы (рисунки 4.4а, 4.5а).

Анализ схем распределения теплоты пиролиза биомассы в зависимости от температуры процесса (рис. 5.2) позволил выделить температурные интервалы, в

которых процесс сопровождается положительным суммарным тепловым эффектом (табл. 5.3).

Таблица 5.3 – Температурные интервалы автотермической переработки биомассы (согласно рис. 5.2)

Сырье	Температурный интервал, °С	Сырье	Температурный интервал, °С
Солома	330 – 575	Скорлупа ореха	320 – 600
Отруби	300 – 600	Суховской торф	400 – 570
Опилки	420 – 510	ОЖ	300 – 600

Проведенный тепловой расчет пиролиза по обобщенной для растительных видов биомассы схеме позволил построить область ее исходных характеристик, в которой тепловой эффект разложения превышает величину тепловых затрат (рис. 5.3). В связи с тем, что на тройной диаграмме могут быть определены не все точки пересечения трех характеристик биомассы, в табл. 5.4 приведены минимальные молярные отношения водорода к углероду и соответствующие им влажность и зольность, при которых возможна пиролитическая переработка биомассы в автотермическом режиме.

Таблица 5.4 – Граничные параметры автотермической переработки биомассы

H/C	W ^a , %	A ^d , %
1,41	0	<3,0
1,5	0	<26,7
1,5	<22,5	1

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, что наглядно проиллюстрировано на рис. 5.4.

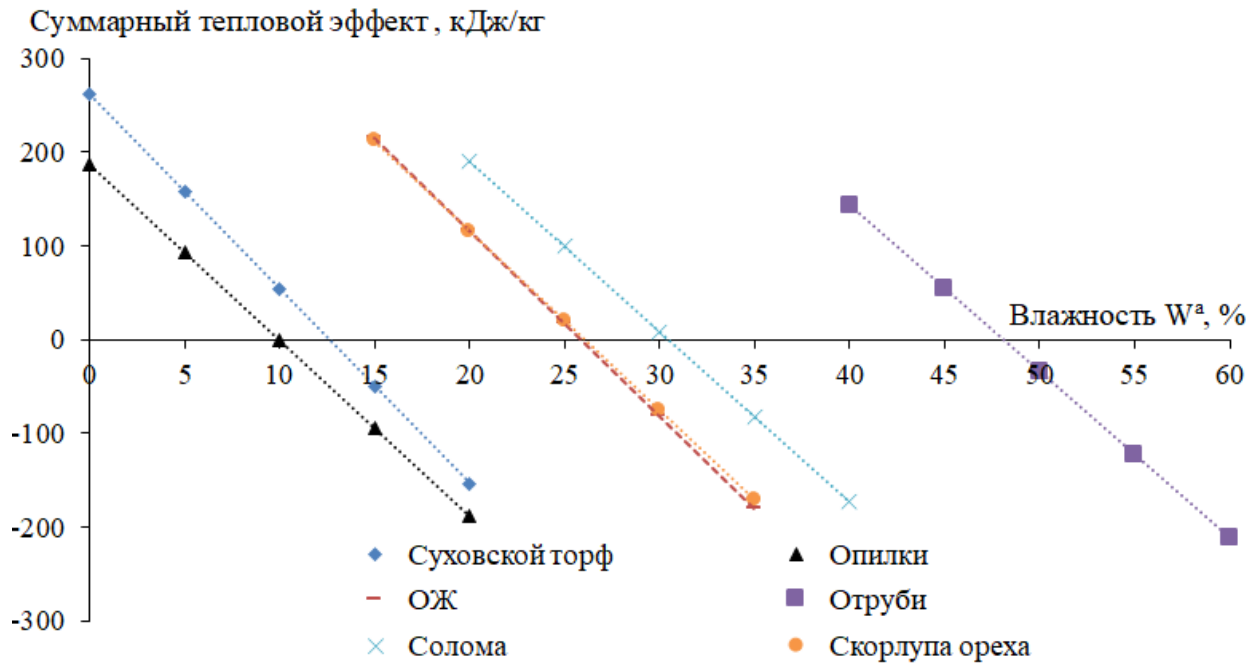


Рисунок 5.4 – Зависимость суммарного теплового эффекта пиролиза от влажности исходного сырья

5.4 Оценка экономической эффективности реализации пиролиза биомассы в автотермическом режиме

Для определения экономической эффективности технологии автотермического пиролиза биомассы проведено сравнение затрат на ее осуществление с другими способами обеспечения тепловых затрат процесса, такими как:

- 1) подвод электроэнергии;
- 2) сжигание части перерабатываемого сырья;
- 3) использование теплоты побочных продуктов пиролиза (рис. 5.5).

В таблице 5.5 для каждого из рассматриваемых вариантов представлены затраты на организацию процесса. При этом категории затрат, не приведенные в данной таблице, такие как заработная плата обслуживающего персонала, инвестиционные затраты на установку пиролиза и др., для упрощения оценки приняты равными вне зависимости от вида переработки. Для проведения оценки выбран наиболее доступный и изученный вид биомассы – опилки.

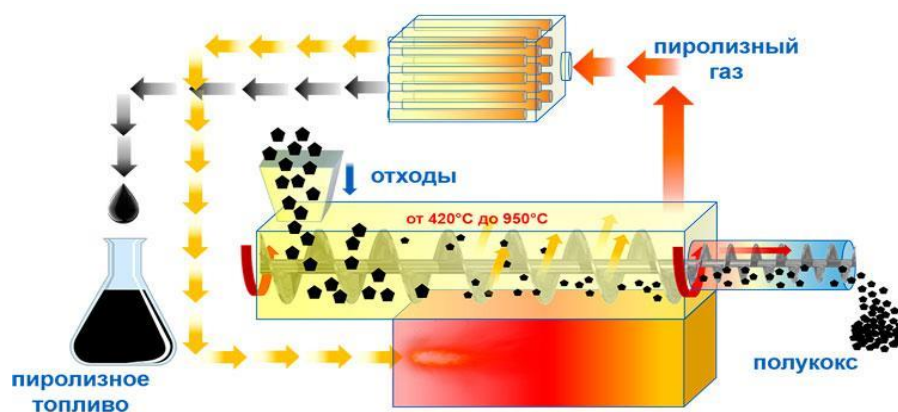


Рисунок 5.5 – Схема покрытия тепловых затрат пиролиза с помощью сжигания пиролизного газа

Таблица 5.5 – Тепловые затраты на проведение процесса

Технология пиролиза	Затраты
Подвод электричества для реализации процесса	Электроэнергия для проведения процесса
Реализация процесса за счет сжигания части перерабатываемого сырья	Котел для сжигания топлива Дополнительное сырье для обеспечения работы котла
Реализация процесса за счет сжигания побочного продукта пиролиза (газа)	Газовая линия
Инициация процесса за счет подвода электроэнергии, поддержание процесса за счет собственного тепловыделения	Электроэнергия на инициацию процесса <i>Покрытие необходимых затрат за счет реализации избыточной теплоэнергии, выделяемой в процессе разложения</i>

На рисунке 5.6 представлены результаты расчета стоимости переработки одной тонны биомассы по каждой из рассматриваемых технологий. Полный расчет приведен в приложении В.

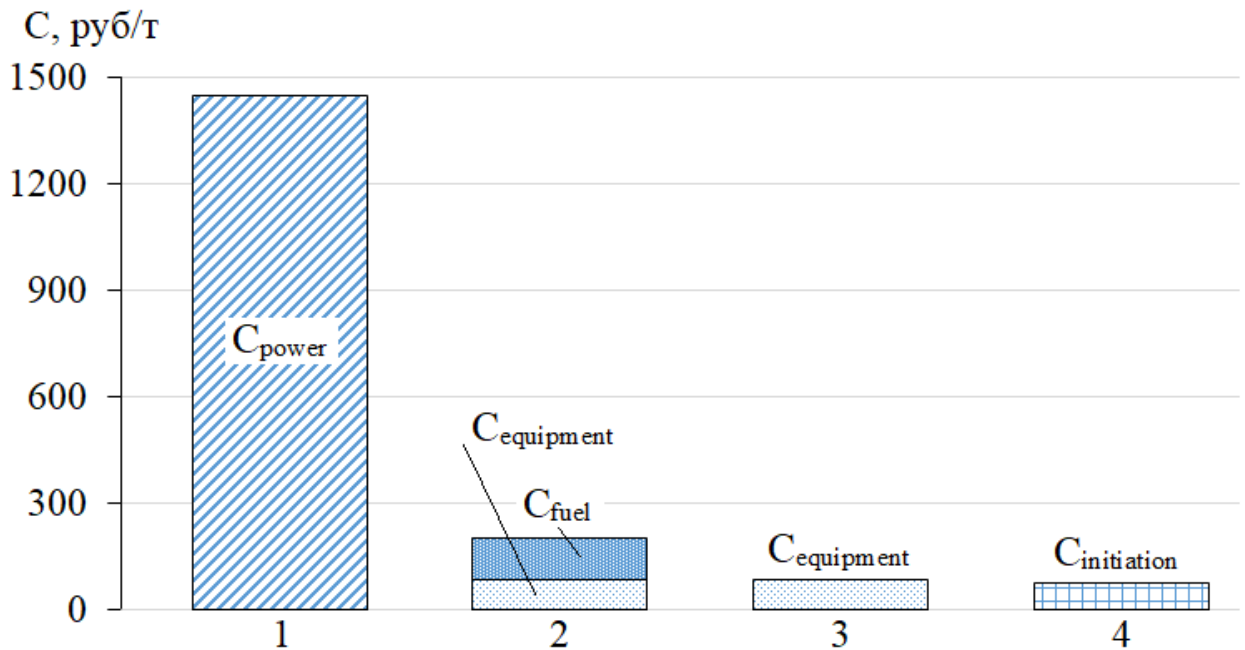


Рисунок 5.6 – Составляющие стоимости переработки тонны опилок различными способами пиролиза: 1 – за счет подвода электричества; 2 – за счет сжигания части перерабатываемого сырья; 3 – за счет сжигания пиролизного газа, являющегося побочным продуктом процесса; 4 – за счет собственного тепловыделения (C_{power} – составляющая на электроэнергию; $C_{equipment}$ – составляющая на оборудование; C_{fuel} – составляющая на топливо; $C_{initiation}$ – составляющая на электроэнергию для инициации процесса)

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что процесс пиролиза биомассы в автотермическом режиме является наиболее экономичным среди рассмотренных. Экономические затраты на осуществление такого процесса в 1,1-20,0 раз меньше по сравнению с затратами на существующие способы обеспечения тепловых затрат пиролиза. Из рис. 5.6 видно, что наиболее конкурентоспособным с точки зрения затрат является реализация пиролиза за счет сжигания побочного продукта (газа). Однако, при автотермическом ведении процесса можно добиться дополнительной экономической эффективности за счет утилизации получаемого пиролизного газа. Подобная технология успешно реализована на примере переработки угля компанией «Термококс» [284].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены вопросы пиролизической переработки нескольких видов биомассы, обладающих различным компонентным составом (некондиционные пшеничные отруби, солома злаковых культур, скорлупа кедрового ореха, сосновые опилки, отходы животноводства, суховской торф), с целью повышения конкурентоспособности ее использования и снижения экономических затрат по сравнению с традиционными технологиями получения энергии.

На основании аналитического обзора охарактеризовано состояние области исследований, сформулирована цель и поставлены задачи настоящей работы. Для проведения физических экспериментов создан ряд установок, а для проведения тепловых расчетов пиролиза обоснована методика, позволяющая оценить возможность автотермической переработки биомассы.

В ходе экспериментов получены закономерности выхода продуктов пиролиза различных видов биомассы в зависимости от температуры процесса, а также определены их теплотехнические и теплофизические характеристики и элементный состав. На основании этих характеристик составлены тепловые балансы разложения сырья, результаты которых показывают, что в условиях экспериментов процесс сопровождается положительной теплотой разложения органической части сырья. Построена зависимость удельной теплоемкости биомассы от состава сырья (соотношения Н/С), значения теплоемкости углеродистых остатков после термической переработки при различной температуре отражают интервалы основного разложения органической части биомассы.

Экспериментально установлен экзотермический характер разложения биомассы во время ее пиролизической переработки, данный факт подтвержден с помощью дифференциального термического анализа. На основании оценки величины тепловых эффектов построена зависимость тепловыделения, наблюдаемого в ходе разложения сырья, от молярного соотношения углерода и

водорода в его составе. Проведен расчет тепловых затрат пиролиза всех видов исследуемой биомассы и определены характеристики сырья, при которых их пиролитическая переработка может быть организована в автотермическом режиме.

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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. BP Statistical Review of World Energy 2019 | 68th edition [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>.
2. World energy balances and statistics (International Energy Agency) [Электронный ресурс]. Режим доступа: [https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=Total%20energy%20supply%20\(TES\)%20by%20source](https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=Total%20energy%20supply%20(TES)%20by%20source).
3. Renewables 2020 Global Status Report [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2020_full_report_en.pdf.
4. Ellabban O., Abu-Rub H., Blaabjerg F. Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology // Renewable and sustainable energy reviews. – 2014. – Vol. 39. – P. 748-764.
5. Статистика Международного агентства по возобновляемой энергии [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.irena.org/bioenergy>.
6. Pachauri R.K., Meyer L.A. eds. Climate Change 2014: Synthesis Report. Geneva, 2014. – 151 р. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://epic.awi.de/37530/1/IPCC_AR5_SYR_Final.pdf.
7. Грачев В.А., Плямина О.В. Экологические характеристики разных способов производства электроэнергии // Атомная энергия. – 2017. – Т. 123, вып. 3. – С. 160-164.
8. Елистратов В.В. Использование возобновляемых источников энергии – путь к устойчивому развитию и энергоэффективности // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. – 2012. – №. 3-1 (154). – С. 77-83.
9. Howarth R.W., Santoro R., Ingraffea A. Methane and the greenhouse-gas footprint of natural gas from shale formations // Climatic Change. – 2011. – Т. 106. – Vol. 4. – P. 679-690.

10. Жизнин С.З., Тимохов В.М. Влияние энергетики на устойчивое развитие // Мировая экономика и международные отношения. – 2017. – Т. 61. – №. 11. – С. 34-42.
11. Макаров И.А., Степанов И.А. Парижское соглашение по климату: Влияние на мировую энергетику и вызовы для России // Актуальные проблемы Европы. – 2018. – №. 1. – С. 77-97.
12. Перспективы энергетических технологий 2010. Сценарии и стратегии до 2050 года. Russian Translation. International Energy Agency. Paris, France, 2010.
13. Bakhtyar B., Fudholi A., Hassan K., Azam M., Lim C.H., Chan N.W., Sopian K. Review of CO₂ price in Europe using feed-in tariff rates // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Vol. 69. – P. 685-691.
14. Gabbard A. Coal combustion: nuclear resource or danger // Oak Ridge National Laboratory Review. – 1993. – Т. 26. – Vol. 3&4. – P. 1-19.
15. Бушуев В.В., Мастепанов А.М., Куричев Н.К., Белогорьев А.М., Громов А.И. Глобальная энергетика и устойчивое развитие. Под ред. В.В. Бушуева (ИЭС), В.А. Каламанова (МЦУЭР). – М.: ИД «Энергия», 2011. – 360 с.
16. Ульянин Ю.А., Харитонов В.В., Юршина Д.Ю. Прогнозирование динамики истощения традиционных энергетических ресурсов // Проблемы прогнозирования. – 2018. – №. 2 (167). – С. 60-71.
17. Тимохов В.М., Жизнин С.З. Ресурсы мировой энергетики // Вестник Московского Гуманитарно-экономического Института. – 2018. – №2. – С. 115-124.
18. Мудрецов А.Ф., Тулупов А.С. Вопросы развития альтернативной энергетики в России // Вестник Томского государственного университета. Экономика. – 2016. – №4 (36). С. 38-45.
19. Uranium 2016: Resources, Production and Demand. OECD Nuclear Energy Agency, International Atomic Energy Agency. <http://www.oecd-neo.org/ndd/pubs/2017/7388-uranium-2016-es.pdf>
20. Manos M.J., Kanatzidis M.G. Layered metal sulfides capture uranium from seawater // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – Т. 134. – Vol. 39. – P. 16441-16446.

21. Klinkhammer G.P., Palmer M.R. Uranium in the oceans – where it goes and why // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1991. – Т. 55. – Vol. 7. – P. 1799-1806.
22. Шумилин М.В. Нетрадиционные источники урана и их возможная роль в будущем // *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*. – 2016. – №. 4. – С. 24-26.
23. Маркитанова Л.И. Проблемы обезвреживания радиоактивных отходов // *Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Экономика и экологический менеджмент»*. – 2015. – №. 1. – С. 140-146.
24. Енговатов И.А. Проблемы реконструкции и вывода из эксплуатации блоков АС // *Вестник МГСУ*. – 2009. – №. S2. – С. 190-198.
25. Тихонов М.Н., Муратов О.Э. Проблемы вывода АЭС из эксплуатации // *Экологические системы и приборы*. – 2009. – №. 4. – С. 33-44.
26. Зайченко В.М., Чернявский А.А., Кувшинов В.В., Какушина Е.Г., Абейдулин С.А. Направления развития энергетики // *Энергетические установки и технологии*. – 2019. – Т. 5. – №. 3. – С. 53-61.
27. Энергетика. История, настоящее и будущее. Книга 5. Электроэнергетика и охрана окружающей среды. Функционирование энергетики в современном мире (<http://energetika.in.ua/ru/books/book-5/part-1/section-2/2-8>).
28. Лабейш В.Г. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: Учеб. Пособие. – СПб.: СЗТУ, 2003. – 79с.
29. Вафина Ю.А. Энергосбережение за счет использования альтернативных источников энергии и вторичных энергоресурсов: Россия и мировой опыт // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – № 9. – С. 265-272.
30. Strebkov D.S., Vobovnikov N.Y. Technical and Economic Indicators of Solar Power Plants // *Applied Solar Energy*. – 2018. – Т. 54. – Vol. 6. – P. 456-460.
31. Gsanger S., Pitteloud J.D. World energy association. 2015 Annual report. Energy sector – 2016.
32. Зимаков А.В. Трансформация энергетики в Германии: судьба атомной и угольной отрасли // *Современная Европа*. – 2017. – №5 (77). – С. 74-85.

33. EY renewable energy country attractiveness index 2019 [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.ey.com/en_gr/recal.
34. Болдырева Н.С., Тихонова Н.С. Состояние ветроэнергетики в России // Сборник материалов конференции «Роль и значение науки и техники для развития современного общества – 2018». – С. 52-56.
35. Давыдов Г.И. Гибридная энергетика в децентрализованной зоне // Colloquium Journal. – 2019. – №26. – С. 58-61
36. Иванова И.Ю., Ноговицын Д.Д., Тугузова Т.Ф., Шеина З.М., Сергеева Л.П. Анализ функционирования солнечных электростанций в децентрализованной зоне Республики Саха (Якутия) // Альтернативная энергетика и экология. – 2018. – №. 10-12. – С. 12-22.
37. Попель О.С., Ермоленко Б.В., Ермоленко Г.В. и др. Атлас ресурсов возобновляемой энергии на территории России. Научное издание. Географический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Институт энергетики НИУ ВШЭ, Объединенный ИВТАН - РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2015. – 160 с.
38. Клименко В.В., Терешин А.Г., Федотова Е.В. Рост потенциала возобновляемых источников энергии в России в условиях глобального потепления // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. – 2019. – Т. 25. – №. 3. – С. 6-27.
39. Энергетическая стратегия России на период до 2030 года. Утверждено распоряжением Правительства РФ от 13.11.2009 г. №1715-р.
40. Основы государственной политики в области экологического развития Российской Федерации на период до 2030 года. Утверждено Президентом РФ 30.04.2012 г.
41. Распоряжение Правительства РФ от 08.01.2009 N 1-р (ред. от 19.07.2019) <Об основных направлениях государственной политики в сфере повышения энергетической эффективности электроэнергетики на основе использования возобновляемых источников энергии на период до 2024 года>
42. Кабдуалиева М.М., Алин Б.С. Биомасса и энергия // Наука и техника Казахстана. – 2003. – №3. – С. 83-93.

43. Renewable Capacity Highlights, Int. Renew. Energy Agency, Abu Dhabi, United Arab Emirates, 2018.
44. Ермоленко Г.В. и др. Справочник по возобновляемой энергетике Европейского союза. – М.: ЗАО "Печатный дом "Канонь", 2016. – 96 с.
45. Производство энергии из соломы. Положение, технологии и инновации в Дании [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.slideshare.net/ecs3/straw-toenergydemark>.
46. Saenger M. Combustion of coffee husks / M. Saenger, E.-U. Hartge, J. Werther, T. Ogada, Z. Siagi // Renewable Energy. – 2001. – Vol. 23. – P. 103-121.
47. Линник В.Ю., Линник Ю.Н. Состояние и перспективы развития биоэнергетики // Вестник университета. – 2019. – № 10. – С. 59-66.
48. Anil Kumar, Nitin Kumar, Prashant Baredar, Ashish Shukla. A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – Vol. 45. – P. 530-539.
49. Беляев С.В., Левина М.С. О роли биомассы в повышении топливно-энергетического потенциала регионов // Resources and Technology. – 2019. – Т. 16. – Vol. 4. – P. 25-36.
50. Исмаилов Э.Ш. и др. Экономическая безопасность при использовании биомассы в энергетике // Горизонты экономики. – 2019. – № 1. – С. 40-44.
51. Попель О.С., Фортов В.Е. Возобновляемая энергетика в современном мире. Учебное пособие. – М.: Издательский дом МЭИ, 2018. – 450 с.
52. Андрейченко А.В. Идеология обращения с отходами в АПК: национальное и глобальное измерения // Sciences of Europe. – 2018. – Vol. 24-3 (24). – P. 7-12.
53. Кузнецов Б.Н. Актуальные направления химической переработки возобновляемой растительной биомассы // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – №19. – С. 77-85.
54. Арбузова Е.В., Щеклеин С.Е., Холмаков А.А., Гладиков И.А., Шастин А.Г. Технологические аспекты повышения эффективности использования

энергетического потенциала биомасс России // Альтернативная энергетика и экология. – 2012. – №.3 (107). – С. 82-88.

55. Рахманкулов Д.Л., Вильданов Ф.Ш., Николаева С.В., Денисов С.В. Успехи и проблемы производства альтернативных источников топлива и химического сырья. Пиролиз биомассы // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15. – №. 2. – С. 36-52.

56. Вомперский С.Э., Сири́н А.А., Сальников А.А., Цыганова О.П., Валяева Н.А. Оценка площади болотных и заболоченных лесов России // Лесоведение. – 2011. – №. 5. – С. 3-11.

57. Медведева Е.А., Женихов Ю.Н., Урванцев И.В., Цыба В.Е. Перспективы использования торфа и продуктов его переработки в коммунальной энергетике сельских и отдаленных районов // Теплоэнергетика. – 2017. – №6. – С. 14-21.

58. Потенциал и возможности использования торфа. Некоммерческое партнерство «Российское торфяное и биоэнергетическое общество» [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://rostorf.ru/files/prezentaciya_universal.pdf

59. Беляев С.В., Давыдков Г.А. Проблемы и перспективы развития биоэнергетики // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. – 2019. – Т. 7. – №. 4. – С. 4-10.

60. Uddin M.N. et al. An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies // Energies. – 2018. – Т. 11. – Vol. 11. – P. 1-24.

61. Кузьмина Р.И., Штыков С.Н., Панкин К.Е., Иванова Ю.В., Панина Т.Г. Пирогенетическая переработка некоторых древесных отходов и отходов лущения семян // Химия растительного сырья. – 2010. – №3. – С. 61-65.

62. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G. An overview of the chemical composition of biomass // Fuel. – 2010. – Vol. 89. – P. 913-933.

63. Попель О.С. Энергия биомассы // Энергия: экономика, техника, экология. 2016. №11. С. 2–11.

64. Cohen D., Dunn C.E. Form and distribution of trace elements in biomass for power generation. Research report 48 of the cooperative research centre for coal in

sustainable development, University of New South Wales, QCAT Technology Transfer Centre, Technology Court Pullenvale, Australia; 2004. 58 p.

65. Prabir Basu. Biomass gasification and pyrolysis. Practical design and theory. Elsevier Inc., USA (2010). 363 p.

66. Штин С.М. Применение торфа как топлива для малой энергетики // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011. – № 7. – С. 82-96.

67. Хорошавин Л.Б., Медведев О.А., Беляков В.А., Михеева Е.В., Руднов В.С. Торф: возгорание торфа, тушение торфяников и торфокомпози́ты. – М.: МЧС России. ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), 2013. – 256 с.

68. Алехнович А.Н., Богомолов В.В., Артемьева Н.В. Совместное факельное сжигание биомасс с углем // Теплоэнергетика. – 2001. – №. 2. – С. 26-33.

69. Saidur R. et al. A review on biomass as a fuel for boilers // Renewable and sustainable energy reviews. – 2011. – Т. 15. – Vol. 5. – P. 2262-2289.

70. Карницкий Н.Б., Замара С.М. Проблемы сжигания местных видов топлива в котлах со слоевыми топками // Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. – 2011. – №. 5. – С. 47-55.

71. Кузьмин С.Н., Ляшков В.И., Кузьмина Ю.С.. Биоэнергетика. учебное пособие. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2011. – 80 с.

72. Niu Y. et al. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures // Progress in Energy and Combustion Science. – 2016. – Vol. 52. – P. 1-61.

73. Бобров А.В., Тремясов В.А. Возобновляемые источники энергии. Учеб.-метод. пособие. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2013. – 215 с.

74. Мини-ТЭЦ на биотопливе от MW Power. Статья в журнале «ЛесПромИнформ». – 2009. – №3 (61) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://lesprominform.ru/jarticles.html?id=654>.

75. Robinson A.L. et al. Fireside consideration when cofiring biomass with coal in PC boilers // Conference «Impact of Mineral Impurities in Solid Fuel Combustion». – Springer, Boston, MA, 2002. – P. 247-258.

76. Nikolaisen L., Nielsen C., Larsen M.G. et al. Straw for Energy Production. Technology – Environment – Economy // The Centre for Biomass Technology, Denmark. 1998.

77. Коринчук Д. Неизотермический анализ компонентов композиционных топлив на основе торфа и биомассы // Энергетика и автоматика. – 2018. – №1. – С. 56-71.

78. Tabakaev R.B. et al. The study of highly mineralized peat sedimentation products in terms of their use as an energy source // Fuel. – 2020. – Vol. 271. – P. 1-11.

79. Energy End Use Options Module. Intermediate or Final Products Sub-Module. Section 1: Briquettes. User Manual // Bioenergy and food security rapid appraisal (BEFS RA) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.fao.org/3/a-bp845e.pdf>.

80. Ушаков Д.Е., Карелин Д.В., Бычков А.Л. Получение топливных брикетов из растительной биомассы // Химия твердого топлива. – 2017. – №. 4. – С. 46-50.

81. Исламова С.И. Методы термической переработки и утилизации древесных отходов // Труды Академэнерго. – 2015. – №2. – С. 88-97.

82. Куницкая О., Тюрикова В. Производство торефицированных пеллет. Статья в журнале «Лесная индустрия». – 2017. – №9 (113) [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.lesindustry.ru/issues/li_113/Proizvodstvo_torrefitsirovannih_pellet_1505.

83. Зайченко В.М., Князева М.И., Крылова А.Ю., Крысанова К.О., Куликов А.Б. Физико-химические свойства биоугля, полученного мягким пиролизом торфа // Химия твердого топлива. – 2019. – №3. – С. 34-40.

84. Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Попова Е.И., Есеев М.К., Любов В.К. Изотермическое и морфологическое исследования процесса торрефикации древесины ели // Химия твердого топлива. – 2018. – №3. – С. 13-23.

85. Патент РФ № RU2692250C2. Способ и система для торрефикации биомассы с низким потреблением энергии / Бурман Й. Олофссон И. и др.

[Электронный ресурс]. Режим доступа:
https://yandex.ru/patents/doc/RU2017127942A_20190225.

86. Leontiev A., Kichatov B. et al. Oxidative torrefaction of briquetted birch shavings in the bentonite // *Energy*. – 2018. – Vol. 165, Part A. – P. 303-313.

87. Зайченко В.М. и др. Торрефикация – способ улучшения потребительских характеристик гранулированного топлива из биомассы // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. – 2012. – №.5. – С. 37-41.

88. Антропов А.П., Батенин В.М., Зайченко В.М. Новые технологии распределенной энергетики // *Теплофизика высоких температур*. – 2015. – Т. 53. – №.1. – С. 111-116.

89. Патент РФ № RU2596743C2. Способ и устройство для обработки биомассы / Бергман П. [Электронный ресурс]. Режим доступа:
<https://patents.google.com/patent/RU2596743C2/ru>.

90. Зайченко В.М., Сычев Г.А., Шевченко А.Л. Экзотермические эффекты низкотемпературного пиролиза биомассы // *Сборник статей по материалам научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017»*. – С. 494-497.

91. Алешина А.С., Сергеев В.В. Газификация твердого топлива. Учебное пособие. – СПб.: Политехнический университет, 2010. – 202 с.

92. Demirbas A. Sustainable cofiring of biomass with coal // *Energy conversion and management*. – 2003. – Vol. 44. – P. 1465-1479.

93. Faaij A. Energy from biomass and waste. Doctoral dissertation, Utrecht University, 1997.

94. McKendry P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies // *Bioresource technology*. – 2002. – Т. 83. – Vol. 1. – P. 55-63.

95. Гафуров Н.М., Хисматуллин Р.Ф. Общие сведения о технологии газификации биомассы // *Инновационная наука*. – 2016. – №5-2. – С. 63-64.

96. Мурзин Д.Ю., Симакова И.Л. Катализ в переработке биомассы // *Катализ в промышленности*. – 2011. – №3. – С. 8-40.

97. Катылымов А.В., Кобыаков А.И. Переработка твeрдого топлива. Учебное пособие. – Калуга.: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 247 с.
98. Газификация топлива в потоке по методу “Shell” // Энергетика. ТЭС и АЭС [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://tesiaes.ru/?p=8124>.
99. Горлов Е.Г., Шумовский А.В. Синтетические жидкие топлива – новые возможности и перспективы // Деловой журнал «Neftegaz.RU». – 2019. – №. 9. – С. 108-113.
100. Тихонов А.В. и др. Пиролиз как современный метод получения альтернативных источников энергии // Вестник Тверского государственного университета. – 2015. – №. 2. – С. 45-51.
101. Чуханов З.Ф., Хитрин Л.Н. Энерготехнологическое использование топлива. – М.: Изд-во АН СССР. – 1956. – С. 33-41.
102. Jahirul M.I. et al. Biofuels production through biomass pyrolysis – A technological review // Energies. – 2012. – Т. 5. – Vol. 12. – P. 4952-5001.
103. Rosendahl L. Direct thermochemical liquefaction for energy applications. Part 1.1. Fast pyrolysis (Pattiya A.). Woodhead Publishing, 2017 – 380 p.
104. De Wild P., Reith H., Heeres E., Biomass pyrolysis for chemicals // Biofuels. – 2011. – Vol. 2. – P. 185-208.
105. Feroso J., Coronado J.M., Serrano D.P., Pizarro P. Pyrolysis of microalgae for fuel production // Microalgae-based biofuels and bioproducts. – Woodhead Publishing, 2017. – P. 259-281.
106. Полсонгкрам М. Физико-химические превращения при регулируемом термическом разложении древесной биомассы: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск, 2012. – 116 с.
107. Мишустин О.А., Желтобрюхов В.Ф., Грачева Н.В., Хантимирова С.Б. Обзор развития и применения технологий пиролиза для переработки отходов // Молодой ученый. – 2018. – №45 (231). – С. 42-45.
108. Montoya J.I. et al. Fast pyrolysis of biomass: A review of relevant aspects. Part I: Parametric study // Dyna. – 2015. – Т. 82. – Vol. 192. – P. 239-248.

109. Demirbas A. Combustion characteristics of different biomass fuels // Progress in Energy and Combustion Science. – 2004. – Vol. 30. – P.219-230.

110. Лиштван И.И., Дударчик В.М., Крайко В.М., Ануфриева Е.В., Смолячкова Е.А. Энерготехнологическое использование биомассы // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2017. – №. 4. – С. 91-101.

111. Табакаев Р.Б. Теплотехнология получения твёрдого композитного топлива из низкосортного органического сырья: Дисс. ... канд. тех. наук. – Томск, 2015. – 144 с.

112. Ahmad M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review // Chemosphere. – 2014. – Vol. 99. – P. 19-33.

113. Цыганова С.И., Мазурова Е.В., Бондаренко Г.Н., Фетисова О.Ю. Влияние модификаторов на структурные особенности углеродсодержащих композиционных материалов при карбонизации древесины сосны // Химия растительного сырья. – 2016. – №4. – С. 143-150.

114. Bridgwater A.V. The production of biofuels and renewable chemicals by fast pyrolysis of biomass // International Journal of Global Energy Issues. – 2007. – Т. 27. – Vol. 2. – P. 160-203.

115. Батенин В.М., Бессмертных А.В., Зайченко В.М., Косов В.Ф., Синельщиков В.А. Термические методы переработки древесины и торфа в энергетических целях // Теплоэнергетика. – 2010. – №11. – С. 36-42.

116. Кузнецов Б.Н. и др. Выделение, изучение и применение органосольвентных лигнинов // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2016. – Т. 9. – №. 4. – С. 454-482.

117. Fagbemi L., Khezami L., Capart R. Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar // Applied energy. – 2001. – Т. 69. – Vol. 4. – P. 293-306.

118. Левин А.Б., Малинин В.Г., Хроменко А.В. Афанасьев Г.Н. Оценка эффективности технологий конверсии древесной биомассы в топливо с

улучшенными потребительскими свойствами // The scientific heritage (Budapest, Hungary). – 2017. – №. 17. – P. 54-59.

119. Тепловой расчет котлов (нормативный метод). 3-е изд., перераб. и доп. СПб.: Изд-во НПО ЦКТИ, 1998. – 258 с.

120. Левин А.Б. и др. Трансформация древесины при термической деструкции в инертной среде // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». – 2018. – Т. 2. – С. 209-212.

121. Yang H.P., Yan R., Chin T., Liang D.T., Chen H.P., Zheng C.G. Thermogravimetric Analysis-Fourier Transform Infrared Analysis of Palm Oil Waste Pyrolysis // Energy & fuels. – 2004. – Т. 18. – Vol. 6. – P. 1814-1821.

122. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: Учебник для вузов. СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.

123. Тимербаев Н.Ф. Комплексная энерготехнологическая переработка древесных отходов с применением прямоточной газификации: Автореферат дисс. ... докт. тех. наук. – Казань, 2012. – 39 с.

124. Hosoya T., Kawamoto H., Saka S. Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature // Journal of analytical and applied pyrolysis. – 2007. – Vol. 78, Issue 2. – P. 328-336.

125. Yang H., Yan R., Chen H., Zheng C., Ho Lee D., Tee Liang D. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin // Energy & Fuels. – 2006. – Vol. 20. – P. 388-393.

126. Di Blasi C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis // Progress in energy and combustion science. – 2008. – Т. 34. – Vol. 1. – P. 47-90.

127. Quan C., Gao N., Song Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2016. – Vol. 121. – P. 84-92.

128. Yang H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis // Fuel. – 2007. – Vol. 86. – P. 1781-1788.

129. Wang S. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2017. – Vol. 62. – P. 33-86.
130. Van de Velden M., Baeyens J., Brems A., Janssens B., Dewil R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction // *Renewable Energy*. – 2010. – Vol. 35. – P. 232–242.
131. Boukis I. Fast pyrolysis of biomass in a circulating fluidized bed reactor. Doctoral dissertation. Birmingham: University of Aston, 1997.
132. Anca-Couce A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2016. – Vol. 53. – P. 41-79.
133. Shafizadeh F. Introduction to pyrolysis of biomass // *Journal of analytical and applied pyrolysis*. – 1982. – T. 3. – Vol. 4. – P. 283-305.
134. Pine C.S., Birch S. Chemical composition of wood [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.580.8864&rep=rep1&type=pdf>.
135. Demirbas A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass // *Energy conversion and management*. – 2000. – T. 41. – Vol. 6. – P. 633-646.
136. Zhou S., Pecha B., van Kuppevelt M., McDonald A.G., Garcia-Perez M. Slow and fast pyrolysis of Douglas-Fir lignin: importance of liquid-intermediate formation on the distribution of products // *Biomass and bioenergy*. – 2014. – Vol. 66. – P. 398-409.
137. Wu C. et al. Conventional and microwave-assisted pyrolysis of biomass under different heating rates // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2014. – Vol. 107. – P. 276-283.
138. El-Hendawy A.-N.A. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2006. – T. 75. – Vol. 2. – P. 159-166.

139. Burhenne L., Messmer J., Aicher T., Laborie M.-P. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. – Vol. 101. – P. 177-184.
140. Giudicianni P., Cardone G., Ragucci R. Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. – Vol. 100. – P. 213-222.
141. Hong Z., Naian L. Thermal decomposition of biomass and shallow soil mixtures // *Fire Safety Journal*. – 2020. – Vol. 113. – P. 1-11.
142. Guo X. et al. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis // *Journal of fuel chemistry and technology*. – 2010. – Vol. 38, Issue 1. – P. 42-46.
143. Melzer M. et al. Pyrolysis of extractive rich agroindustrial residues // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. – Vol. 104. – P. 448-460.
144. Vassilev et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification // *Fuel*. – 2013. – Vol. 105. – P. 40-76.
145. Козлов А.Н., Свищев Д.А. Превращение минеральной части древесного топлива в процессах термохимической конверсии // *Химия твердого топлива*. – 2016. – №4. – С. 22-27.
146. Zhao D. et al. Effect of potassium inorganic and organic salts on the pyrolysis kinetics of cigarette paper // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. – Vol. 102. – P. 114-123.
147. Liu D. et al. Contribution of dehydration and depolymerization reactions during the fast pyrolysis of various salt-loaded celluloses at low temperatures // *Fuel*. – 2014. – Vol. 136. – P. 62-68.
148. Carvalho W.S. et al. Thermal decomposition profile and product selectivity of analytical pyrolysis of sweet sorghum bagasse: Effect of addition of inorganic salts // *Industrial Crops and Products*. – 2015. – Vol. 74. – P. 372-380.
149. Козлов В.Н., Нимвицкий А.А. Технология пирогазетической переработки древесины. – М.: Гослесбумиздат, 1954. – 620 с.

150. Roberts A.F. The heat of reaction during pyrolysis of wood // Combustion and Flame. – 1971. – Vol. 17. – P. 79-86.

151. Выродов В.А., Кислицын А.Н., Глухарева М.И. Технология лесохимических производств. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 352 с.

152. Промышленная теплоэнергетика и теплотехника: Справочник / Под общ. ред. чл.-корр. РАН А.В. Клименко и проф. В.М. Зорина. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Издательство МЭИ, 2004. – 632 с.

153. Табакаев Р.Б., Казаков А.В. Оценка тепловых энергозатрат в технологии получения твёрдого композитного топлива из низкосортного сырья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – №. 7. – С. 110-117.

154. Тимербаев Н.Ф., Сафин Р.Г., Хуснуллин И.И. Современное состояние процесса пирогазетической переработки органических веществ // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №3. – С. 169-174.

155. Таймаров М.А., Лавирко Ю.В. Теплогенерирующий агрегат с выработкой пиролизного газа // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – №3 (41). – С 158-166.

156. Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. – Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1960. – 371 с.

157. Шишаков Н.В. Основы производства горючих газов: Учебник для энергет. вузов. – Москва; Ленинград: Изд. и тип. Госэнергоиздата, 1948. – 479 с.

158. Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А. Комплексная химическая переработка древесины: учебное пособие. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2016. – 74 с.

159. Белый В.А., Удоратина Е.В. Влияние неорганических солей на кинетику каталитического пиролиза древесины // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 34. – №. 6. – С. 57-64.

160. Левин Э.Д. Теоретические основы производства древесного угля. – М.: Лесная промышленность, 1980. – 151 с.

161. Чудинов С.В. и др. Справочник лесохимика. Издание 2-е, перераб. и доп. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 271 с.
162. Ramzan N., Ashraf A., Naveed S., Malik A. Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen plus: A comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste // *Biomass and Bioenergy*. – 2011. – Vol. 35. – P. 3962-3969.
163. Lou R., Wu S. Products properties from fast pyrolysis of enzymatic/mild acidolysis lignin // *Applied Energy*. – 2011. – Vol. 88. – P. 316-322.
164. Shen Y., Yoshikawa K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2013. – Vol. 21. – P. 371-392.
165. Uisung L., Elango B., Chung J.N. An experimental evaluation of an integrated biomass gasification and power generation system for distributed power applications // *Applied Energy*. – 2013. – Vol. 101. – P. 699-708.
166. Di Blasi C., Galgano A., Branca C. Exothermic events of nut shell and fruit stone pyrolysis // *Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2019. – Vol. 7 (9). P. 9035-9049.
167. Шевченко А.Л., Зайченко В.М., Сычев Г.А. Получение биоугля с использованием экзотермической реакции // Сборник статей по материалам научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2019». – С. 1779-1783.
168. Лобода Е.Л., Касымов Д.П., Якимов А.С. Моделирование теплофизических процессов при зажигании деревянной доски // *Инженерно-физический журнал*. – 2015. – Т. 88. – № 1. – С. 111-121.
169. Химия древесины. Под редакцией Б.Л. Браунинга. – М.: Лесная промышленность, 1967. – 415 с.
170. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review // *Energy & Fuels*. – 2006. – Vol. 20. – P. 848-889.
171. Berkowitz N. – *Fuel*. – 1957. – Vol. 36. – P. 355-373.
172. Di Blasi C. et al. Experimental Analysis of Reaction Heat Effects during Beech Wood Pyrolysis // *Energy & Fuels*. – 2013. – T. 27. – Vol. 5. – P. 2665-2674.

173. Mok W.S.L. Formation of Charcoal from Biomass in a Sealed Reactor // Industrial & engineering chemistry research. – 1992. – Т. 31. – Vol. 4. – P. 1162-1166.

174. Antal M.J., Gronli M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production // Industrial & engineering chemistry research. – 2003. – Т. 42. – Vol. 8. – P. 1619-1640.

175. Gomez C. et al. Influence of Secondary Reactions on the Heat of Pyrolysis of Biomass // Industrial & engineering chemistry research. – 2009. – Т. 48. – Vol. 23. – P. 10222-10233.

176. Дейнеко И.П. Химические превращения целлюлозы при пиролизе // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2004. – №. 4. – С. 96-112.

177. Stenseng M., Jensen A., Dam-Johansen K. Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2001. – Vol. 58. – P. 765-780.

178. Mok W.S.L., Antal M.J. Effects of pressure on biomass pyrolysis. II. Heats of reaction of cellulose pyrolysis // Thermochimica Acta. – 1983. – Vol. 68. – P. 165-186.

179. Arseneau D. Competitive Reactions in the Thermal Decomposition of Cellulose // Canadian Journal of Chemistry. – 1971. – Vol. 49. – P. 632-638.

180. Broido A., Evett M., Hodges C. Yield of 1,6-anhydro-3,4-dideoxy- β -D-glycero-hex-3-enopyranos-2-ulose (levoglucosenone) on the acid-catalyzed pyrolysis of cellulose and 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose (levoglucosan) // Carbohydrate Research. – 1975. – Vol. 44, Issue 2. – P. 267-274.

181. Шапорев В.П., Себко В.В., Михайлюк В.М. Принципиальная схема реакторной установки для пиролиза твердых бытовых отходов в подвижном слое и экспериментально установленные особенности процесса // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2011. – №2. – С. 45-54.

182. Рудыка В.И., Зубилин И.Г. Термодинамический анализ теплового эффекта образования пирогенетической воды в процессе коксования углей // Углекислотный журнал. – 2005. – №5-6. – С. 12-15.

183. Basile L., Tugnoli A., Stramigioli C., Cozzani V. Thermal effects during biomass pyrolysis // *Thermochimica Acta*. – 2016. – Vol. 636. – P. 63–70.

184. Di Blasi C. et al. Analysis of the interactions between moisture evaporation and exothermic pyrolysis of hazelnut shells // *Energy & Fuels*. – 2016. – Т. 30. – Vol. 10. – P. 7878-7886.

185. Ferreira R.A. et al. Heat required and kinetics of sugarcane straw pyrolysis by TG and DSC analysis in different atmospheres // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – Т. 132. – Vol. 3. – P. 1535-1544.

186. Лобзин В.И., Смольянинов С.И. Некоторые особенности термического разложения торфа // *Известия Томского политехнического института*. – 1974. – Т. 198. – С. 38-40.

187. Klavins M., Asone L., Tjutrins J., Silamikele I., Purmalis O. Differential thermal analysis of peat and peat humic acids in relations to their origin. – Riga: University of Latvia Press, 2010. – 216 p.

188. Dhyani V., Bhaskar T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass // *Renewable energy*. – 2018. – Vol. 129. – P. 695-716.

189. Brown R.C. Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels // *Chemicals and Power*. John Wiley & Sons, 2019. – 408 p.

190. Патент РФ № RU2721695C1. Способ переработки органического сырья с получением синтетического высококалорийного газа в установке высокотемпературного абляционного пиролиза / Юрченко Ю.Ф. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://yandex.ru/patents/doc/RU2721695C1_20200521.

191. Патент РФ № RU2281313C1. Абляционный реактор / Стеблинин А.Н. и др. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://yandex.ru/patents/doc/RU2281313C1_20060810.

192. Патент РФ № RU2672363C1. Установка пиролиза отходов / Колесников В.Ю. и др. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://yandex.ru/patents/doc/RU2672363C1_20181114.

193. Conrad S., Schulzke T. Ablative fast pyrolysis – process for valorization of residual biomass // 5th International Conference on Chemical Technology ICCT,

Mikulov, Czech Republic, 10-12 April 2017. Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/317872108_ABLATIVE_FAST_PYROLYSIS_-_PROCESS_FOR_VALORIZATION_OF_RESIDUAL_BIOMASS.

194. BTG-BTL pyrolysis process [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.btg-btl.com/en/technology#process>.

195. Chen X., Zhang H., Xiao R. Mobile autothermal pyrolysis system for local biomass conversion: process simulation and techno-economic analysis // *Energy & Fuels*. – 2018. – Т. 32. – Vol. 4. – P. 4178-4188.

196. Mika L., Antti K., Tapio R. Requirements for transportation of fast pyrolysis bio-oil in Finland // *International Journal of Sustainable Energy*. – 2016. – Т. 35. – Vol. 10. – P. 933-943.

197. Уникальная установка получения био-нефти из растительных отходов построена в Татарстане // ОРГНЕФТЕХИМ Холдинг [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.onh-holding.ru/news/unikalnaya-ustanovka-polucheniya-bio-nefti-iz-rastitelnykh-otkhodov-postroena-v-tatarstane/>.

198. Официальный сайт Тюменского пиролизного завода [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ugol72.ru/>.

199. Шелеховский деревообрабатывающий завод – инновационное производство древесноугольных брикетов // Журнал ЛПК Сибири [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://lpk-sibiri.ru/bioenergetics/pellet-plants/innovatsionnoe-proizvodstvo-drevesnougolnyh-briketov/>.

200. Компания «ТТ GROUP» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://ttgroupworld.com/ru/>.

201. Компания «Пиролиз-Экопром» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://piroliz-ecoprom.ru/>.

202. Компания «ЭЛП Групп» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://energolesprom.ru/tehnologiya/>.

203. ГОСТ 7169-2017. Отруби пшеничные. Технические условия. – [Введ. 2019-01-01. – М.: Стандартинформ, 2018.](#)

204. Рекомендации по сырью // Компания «Агрофоспром 2006» [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.agrofp.narod.ru/>.

205. Перекрест Ф.О. Совершенствование процесса увлажнения зерна в технологии его размола // Автореферат дисс. ... канд. тех. наук. – зерноград, 2012. – 20 с.

206. Соколова О.Я., Стряпков А.В., Антимонов С.В., Соловых С.Ю. Влияние способов экструзионной подготовки отрубей и кормосмеси на содержание в них подвижных форм тяжелых металлов // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2005. – №. 6. – С. 149-153.

207. Жиенбаева С.Т. и др. Инновационные технологии комбикормов с использованием вторичного сырья зерноперерабатывающих производств. Монография. – Алматы: Издательство «Алейрон», 2015. – 159 с.

208. Таранов М.А., Касьянов А.С. Использование соломы зерновых культур в качестве топлива для генерации энергии // Вестник аграрной науки Дона. – 2013. – №1 (21). – С. 67-72.

209. Корзникова М.В., Козлов Ю.П. Использование технологии анаэробного сбраживания в целях минимизации загрязнения окружающей среды отходами животноводства и птицеводства // Вестник РУДН. Серия Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2006. – №1(13). – С. 178-184.

210. Качанова Л.С. Техничко-экономический анализ систем переработки и использования подстилочного (твердого) навоза // Вестник Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный агроинженерный университет им. ВП Горячкина». – 2012. – №. 5 (56). – С. 78-82.

211. Колесникова А.В. Анализ образования и использования древесных отходов на предприятиях лесопромышленного комплекса России // Актуальные вопросы экономических наук. – 2013. – №. 33. – С. 116-120.

212. Мохирев А.П., Безруких Ю.А., Медведев С.О. Переработка древесных отходов предприятий лесопромышленного комплекса, как фактор устойчивого

природопользования // Инженерный вестник Дона. – 2015. – Т. 36. – №. 2-2. – С. 1-13.

213. Лайкам К.Э. и др. Охрана окружающей среды в России: Статистический сборник. – М.: Росстат, 2018. – 125 с.

214. Оффан К.Б., Петров В.С., Ефремов А.А. Закономерности пиролиза скорлупы кедровых орехов с образованием древесного угля в интервале температур 200-500°C // Химия растительного сырья. – 1999. – №2. – С. 61-64.

215. Геоинформационная система «Возобновляемые источники энергии в Томской области» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://green.tsu.ru/tomres>.

216. Инишева Л.И., Архипов В.С., Маслов С.Г., Михантьева Л.С. Торфяные ресурсы Томской области и их использование. – Новосибирск, 1995. – 88 с.

217. Гаврильчик А.П. и др. Резервы торфяного фонда республики Беларусь // Новости науки и технологий. – 2012. – №. 1. – С. 3-12.

218. ГОСТ Р 54220-2010. Биотопливо твердое. Технические характеристики и классы топлива (часть 1). – Введ. 2012-07-01. – М.: Стандартиформ, 2012.

219. 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.

220. ГОСТ 13455-91. «Топливо твердое минеральное. Методы определения диоксида углерода карбонатов». – Введ. 1993-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.

221. TPN-68: Thermal Diffusivity by the Flash Method (Температуропроводность методом вспышки) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ru.scribd.com/document/240648550/TPN-68-Thermal-Diffusivity-by-the-Flash-Method>.

222. Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Experimental and numerical study of coal dust ignition by a hot particle // Applied Thermal Engineering. – 2018. – Vol. 133. – P. 774–784.

223. Kosowska-Golachowska M., Gajewski W., Musiał T. Determination of the effective thermal conductivity of solid fuels by the laser flash method // Archives of Thermodynamics. – 2014. – Vol. 35(3). – P. 3-16.

224. Инструкция по работе с прибором DLF-1200 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.tainstruments.com/dlf-1200>.

225. Гришин А.М. Математическое моделирование лесных пожаров и новые способы борьбы с ними. – Новосибирск.: Наука, 1992. – 404 с.

226. Tsilingiris P.T. Thermophysical and transport properties of humid air at temperature range between 0 and 100 °C // Energy Conversion and Management. – 2008. – Т.49. – Vol. 5. – P. 1098–1110.

227. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 3-е изд., стер., испр. М.: Старс, 2006. – 721 с.

228. Пустовалов Г.Е. Погрешности измерений. Методическая разработка по общему физическому практикуму. – М.: Физический факультет МГУ, 2001. – 17 с.

229. РМГ 61-2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – Введ. 2012-09-01. – М.: Стандартиформ, 2012.

230. ГОСТ Р 8.736-2011. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. – Введ. 2013-01-01. – М.: Стандартиформ, 2013.

231. Demirbas A. Biomass to charcoal, liquid, and gaseous products via carbonization process // Energy Sources. – 2001. – Т. 23. – Vol. 6. – P. 579-587.

232. Bridgwater A.V. A Guide to Fast Pyrolysis of Biomass for Fuels and Chemicals. – PyNe Newsletter Guide, 1999. – 20 p.

233. Забелкин С.А., Грачев А.Н., Нурияхметов Р.А., Гильфанов М.Ф., Варфоломеев М.А. Совместная термическая переработка бионефти с тяжёлой нефтью // Вестник технологического университета. – 2017. – Т.20. – №12. – С. 50-52.

234. Касимов А.М. Совершенствование технологии и оборудования термохимической переработки древесных отходов в высококалорийный

газогенераторный газ // Автореферат дисс. ... канд. тех. наук. – Казань, 2017. – 22 с.

235. 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).

236. Barr M.R. et al. On the suitability of thermogravimetric balances for the study of biomass pyrolysis // Fuel. – 2020. – Vol. 276. – P. 1-6.

237. Di Blasi C. et al. Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1999. – T. 38. – Vol. 6. – P. 2216-2224.

238. Yorgun S., Yıldız D. Slow pyrolysis of paulownia wood: Effects of pyrolysis parameters on product yields and bio-oil characterization // Journal of analytical and applied pyrolysis. – 2015. – T. 114. – P. 68-78.

239. Hartmann H. et al. Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren. – Germany, Berlin.: Springer, 2009. – P. 333–374.

240. Greenhalf C.E. et al. Thermochemical characterisation of straws and high yielding perennial grasses // Industrial crops and products. – 2012. – T. 36. – Vol. 1. – P. 449-459.

241. Demirbas A. Calculation of higher heating values of biomass fuels // Fuel. – 1997. – T. 76. – Vol. 5. – P. 431-434.

242. Nicholson D.J., Leavitt A.T., Francis R.C.A. Three-stage Klason method for more accurate determinations of hardwood lignin content // Cellulose chemistry and technology. – 2014. – T. 48. – P. 53-59.

243. Gismatulina Y.A., Budaeva V.V. Chemical composition of five Miscanthus sinensis harvests and nitric-acid cellulose therefrom // Industrial Crops and Products. – 2017. – T. 109. – P. 227-232.

244. Naduparambath S., Purushothaman E. Sago seed shell: determination of the composition and isolation of microcrystalline cellulose (MCC) // Cellulose. – 2016. – T. 23. – Vol. 3. – P. 1803-1812.

245. Queirós C.S.G.P. et al. Characterization of walnut, almond, and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2020. – Т. 10. – Vol. 1. – P. 175-188.

246. Alves A. et al. Analytical pyrolysis as a direct method to determine the lignin content in wood: Part 1: Comparison of pyrolysis lignin with Klason lignin // *Journal of analytical and applied pyrolysis*. – 2006. – Т. 76. – Vol. 1-2. – P. 209-213.

247. McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass // *Bioresource technology*. – 2002. – Т. 83. – Vol. 1. – P. 37-46.

248. Рамонова Э.В. и др. Биоконверсия навоза крупного рогатого скота с использованием штамма дрожжей *hanseniaspora uvarum* // Материалы конференции «Достижения науки – сельскому хозяйству – 2017». – С. 244-246.

249. Тарасов С.И. Метангенерация бесподстильного навоза, помета. Эффлюент: свойства, эффективность применения // *Вестник Всероссийского научно-исследовательского института механизации животноводства*. – 2018. – №. 4 (32). – С. 139-149.

250. Утилизация твердых отходов. Под ред. Д. Вилсона. – М.: Стройиздат, 1985. – Т. 2. – С. 264-266.

251. Шинкеева Н.А., Маслов С.Г., Архипов В.С. Характеристика группового состава органического вещества отдельных репрезентативных торфов таежной зоны Западной Сибири // *Вестник ТГПУ*. – 2009. – № 3 (81). – С. 116-119.

252. Ларина Г.В., Иванов А.А., Казанцева Н.А. Групповой состав органического вещества торфов Горного Алтая и некоторые структурные характеристики гуминовых кислот // *Вестник ТГПУ*. – 2009. – № 3 (81). – С. 110-115.

253. Архипов В.С., Маслов С.Г. Состав и свойства типичных видов торфа центральной части Западной Сибири // *Химия растительного сырья*. – 1998. – № 4. – С. 9-16.

254. Lee Y. et al. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C // *Bioresource technology*. – 2013. – Т. 148. – P. 196-201.

255. Cagnon B., Py X., Guillot A., Stoeckli F., Chambat G. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors // *Bioresource Technology*. – 2009. – Vol. 100, Issue 1. – P. 292-298.

256. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Наука и техника, 1973. – 278 с.

257. Milosavljevic I., Oja V., Suuberg E.M. Thermal Effects in Cellulose Pyrolysis: Relationship to Char Formation Processes // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1996. – Vol. 35, Issue 3. – P. 653-662.

258. Лозбин В.И., Смольянинов С.И., Кудинов В.П. Влияние компонентов группового состава на термическое разложение торфа // *Известия Томского политехнического института*. – 1977. – Т. 214. – С. 32-34.

259. J. Kučerík, J. Kovář, M. Pekař, Thermoanalytical investigation of lignite humic acids fractions // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2004. Vol. 76. P. 55–65.

260. Смольянинов С.И., Лобзин В.И., Икрин В.М., Белихмаер Я.А. Особенности термического разложения торфа по дериватографическим данным // *Известия Томского политехнического института*. – 1976. – Т. 274. – С. 56-60.

261. Чухарева Н.В., Долгих С.М., Маслов С.Г. Влияние среды и способа термопереработки на изменение группового состава и свойств осокового низинного торфа // *Химия растительного сырья*. – 2004. – № 2. – С. 61-66.

262. Park J. et al. Slow pyrolysis of rice straw: analysis of products properties, carbon and energy yields // *Bioresource Technology*. – 2014. – Т. 155. – P. 63-70.

263. Pütün A.E., Apaydin E., Pütün E. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis // *Energy*. – 2004. – Т. 29. – Vol. 12-15. – P. 2171-2180.

264. Xiao R. et al. Pyrolysis pretreatment of biomass for entrained-flow gasification // *Applied Energy*. – 2010. – Т. 87. – Vol. 1. – P. 149-155.

265. Demiral İ., Şensöz S. Fixed-bed pyrolysis of hazelnut (*Corylus avellana* L.) bagasse: influence of pyrolysis parameters on product yields // *Energy Sources, Part A*:

Recovery, Utilization, and Environmental Effects. – 2006. – T. 28. – Vol. 12. – P. 1149-1158.

266. Encinar J.M. et al. Pyrolysis of maize, sunflower, grape and tobacco residues // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*. – 1997. – T. 70. – Vol. 4. – P. 400-410.

267. Predtechensky M.R. et al. Conversion of coals with various degree of metamorphism in supercritical water with formic acid // *Thermophysics and Aeromechanics*. – 2007. – T. 14. – Vol. 3. – P. 445-454.

268. Pretorius G.N. et al. Evaluation and prediction of slow pyrolysis products derived from coals of different rank // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2017. – T. 128. – P. 156-167.

269. Stefanidis S.D. et al. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin // *Journal of analytical and applied pyrolysis*. – 2014. – T. 105. – P. 143-150.

270. Федосеев С.Д., Чернышев А.Б. Полукоксование и газификация твердого топлива. Учебник для хим.-технол. вузов. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 326 с.

271. Елецкий П.М., Яковлев В.А., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н. Текстурные и адсорбционные свойства микропористых аморфных углеродных материалов, полученных методом химической активации карбонизированной высокозольной биомассы // *Кинетика и катализ*. – 2008. – Т. 49. – №5. – С. 741-753.

272. Dupont C., Chiriac R., Gauthier G., Toche F. Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues // *Fuel*. – 2014. – Vol. 115. – P. 644-651.

273. Gupta M., Yang J., Roy C. Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles // *Fuel*. – 2003. – Vol. 82. – P. 919-927.

274. Raigar R.K., Mishra H.N. Effect of Moisture Content and Particle Sizes on Physical and Thermal Properties of Roasted Bengal Gram Flour // *Journal of Food Processing and Preservation*. – 2015. – T. 39. – Vol. 6. – P. 1839–1844.

275. Soares J.F., Dal Prá V., De Souza M., Lunelli F.C., Abaide E., Da Silva J.R.F., Kuhn R.C., Martínez J., Mazutti M.A. Extraction of rice bran oil using

supercritical CO₂ and compressed liquefied petroleum gas // *Journal of Food Engineering*. – 2016. – Vol. 170. – P. 58–63.

276. Liuzzi S., Rubino C., Martellotta F., Stefanizzi P., Casavola C., Pappaletta G. Characterization of biomass-based materials for building applications: The case of straw and olive tree waste // *Industrial Crops and Products*. – 2020. – Vol. 147. – P. 1-12.

277. Koufopoulos C.A., Papayannakos N., Maschio G., Lucchesi A. Modelling of the pyrolysis of biomass particles. Studies on kinetics, thermal and heat transfer effects // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1991. – Vol. 69. – P. 907–915.

278. Kantorovich I.I., Bar-Ziv E. Heat transfer within highly porous chars: A review // *Fuel*. – 1999. – T. 78. – Vol. 3. – P. 279–299.

279. Паршуков В.И., Ефимов Н.Н., Иконников В.К., Русакевич И.В. Энерготехнологический комплекс на основе технологий переработки отходов // *Технологии и технические средства механизированного производства продукции растениеводства и животноводства*. – 2018. – №95. – С. 66-77.

280. Гафуров Н.М., Хисматуллин Р.Ф. Особенности технологии быстрого пиролиза биомассы // *Инновационная наука*. – 2016. – №5. – С. 65–66.

281. Czernik S., Bridgwater A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil // *Energy & Fuels*. – 2004. – Vol. 18. – P. 590–598.

282. Зайченко В.М. и др. Термические эффекты при торрефикации биомассы // *Химия твердого топлива*. – 2020. – №4. – С. 44-48.

283. 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.

284. Концепция ТЕРМОКОКС компании ООО «Лабораторно-контрольное оборудование» (Красноярск) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://lko24.ru/articles/16-Kontsepsiya-TERMOKOKS>.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Определение погрешности измерений

Таблица А1 – Оценка погрешности измерений теплотехнических характеристик исследуемого сырья

Вид топлива	Среднее значение величины, \bar{a}	Единица измерения величины	Показатель воспроизводимости, σ_{R_m} (P = 0,95; n = 2)	Доверительный интервал, $\pm\Delta$
влажность W^a				
Отруби	8,6	%	0,05	0,11
Солома	7,0			
Опилки	7,0			
Скорлупа ореха	13,0			
ОЖ	7,0			
Торф	9,9		0,11	0,21
зольность на сухую массу A^d				
Отруби	6,9	%	0,13	0,25
Солома	2,8		0,05	0,10
Опилки	1,6		0,03	0,06
Скорлупа ореха	1,0		0,02	0,04
ОЖ	9,8		0,18	0,36
Торф	22,8		0,54	1,06
выход летучих веществ V^{daf}				
Отруби	81,0	%	1,17	2,29
Солома	78,5		1,13	2,22
Опилки	83,4		1,20	2,36
Скорлупа ореха	69,7		1,01	1,97
ОЖ	77,8		1,08	2,12
Торф	74,8		1,12	2,20
Низшая теплота сгорания Q_i^r				
Отруби	16,6	МДж/кг	0,11	0,21
Солома	17,7			
Опилки	18,1			
Скорлупа ореха	18,1			
ОЖ	17,9			
Торф	11,7			

Таблица А2 – Оценка погрешности измерений материального баланса термической переработки исследуемого сырья

Вид топлива	Среднее значение величины, \bar{a}	Единица измерения величины	Показатель воспроизводимости, σ_{R_m} ($P = 0,95; n = 2$)	Доверительный интервал, $\pm\Delta$
<i>выход углеродистого остатка</i>				
Отруби	43,5	%	0,36	0,71
Солома	41,0			
Опилки	38,8			
Скорлупа ореха	40,3			

Торф	64,8			
ОЖ	40,6			
выход смолы				
Отруби	12,5	%	0,25	0,50
Солома	9,2			
Опилки	11,7			
Скорлупа ореха	8,9			
Торф	8,1			
ОЖ	9,7			
выход пирогенетической воды				
Отруби	28,5	%	0,29	0,57
Солома	30,0			
Опилки	35,3			
Скорлупа ореха	31,6			
Торф	13,3			
ОЖ	35,6			
выход газа				
Отруби	15,5	%	0,29	0,57
Солома	19,8			
Опилки	14,2			
Скорлупа ореха	19,2			
Торф	13,8			
ОЖ	14,1			

Таблица А3 – Оценка погрешности измерений теплотехнических характеристик углеродистого остатка и смолы пиролиза биомассы

Вид топлива	Среднее значение величины, \bar{a}	Единица измерения величины	Показатель воспроизводимости, σ_{R_m} (P = 0,95; n = 2)	Доверительный интервал, $\pm\Delta$
влажность углеродистого остатка W^a				
Отруби	1,8	%	0,05	0,11
Солома	2,2			
Опилки	2,9			
Скорлупа ореха	2,2			
ОЖ	3,8			
Торф	4,1			
зольность углеродистого остатка на сухую массу A^d				
Отруби	16,6	%	0,31	0,61
Солома	7,0		0,13	0,26
Опилки	2,7		0,05	0,10
Скорлупа ореха	1,5		0,03	0,06
ОЖ	33,7		0,63	1,24
Торф	33,9		0,64	1,25
выход летучих веществ из углеродистого остатка V^{daf}				
Отруби	36,0	%	0,52	1,02
Солома	33,0		0,48	0,93
Опилки	26,7		0,39	0,76
Скорлупа ореха	22,0		0,32	0,62
ОЖ	31,0		0,45	0,88

Торф	42,7		0,62	1,21
низшая теплота сгорания углеродистого остатка Q_i^r				
Отруби	26,1	МДж/кг	0,11	0,21
Солома	27,5			
Опилки	28,1			
Скорлупа ореха	28,3			
ОЖ	19,2			
Торф	13,5			
низшая теплота сгорания смолы Q_i^r				
Отруби	25,4	МДж/кг	0,11	0,21
Солома	31,7			
Опилки	29,1			
Скорлупа ореха	27,5			
ОЖ	29,3			
Торф	33,1			

Таблица А4 – Оценка погрешности измерений теплофизических характеристик исходной биомассы в спрессованном состоянии

Вид топлива	Среднее значение величины, \bar{a}	Единица измерения величины	Показатель воспроизводимости, σ_{R_m} (P = 0,95; n = 2)	Доверительный интервал, $\pm\Delta$
Теплоемкость				
Отруби	2323,8	Дж/(кг*К)	29,4	57,5
Солома	2343,1		29,6	58,0
Торф	1445,4		18,3	35,8
Теплопроводность				
Отруби	0,2128	Вт/(м*К)	0,0027	0,0053
Солома	0,1733		0,0022	0,0043
Торф	0,2250		0,0028	0,0056

Таблица А5 – Оценка погрешности измерений теплофизических характеристик углеродистого остатка в спрессованном состоянии после термической переработки биомассы при температуре 200°C

Вид топлива	Среднее значение величины, \bar{a}	Единица измерения величины	Показатель воспроизводимости, σ_{R_m} (P = 0,95; n = 2)	Доверительный интервал, $\pm\Delta$
Теплоемкость				
Отруби	2455,7	Дж/(кг*К)	31,0	60,8
Солома	2092,4		26,4	51,8
Торф	1419,8		17,9	35,2
Теплопроводность				
Отруби	0,1487	Вт/(м*К)	0,0019	0,0037
Солома	0,1402		0,0018	0,0035
Торф	0,1978		0,0025	0,0049

Таблица А6 – Оценка погрешности измерений теплофизических характеристик углеродистого остатка в спрессованном состоянии после термической переработки биомассы при температуре 300°C

Вид топлива	Среднее значение величины, \bar{a}	Единица измерения величины	Показатель воспроизводимости, σ_{R_m} (P = 0,95; n = 2)	Доверительный интервал, $\pm\Delta$
Теплоемкость				
Отруби	2710,6	Дж/(кг*К)	34,2	67,1
Солома	2216,8		28,0	54,9
Торф	1223,5		15,4	30,3
Теплопроводность				
Отруби	0,1524	Вт/(м*К)	0,0019	0,0038
Солома	0,1690		0,0021	0,0042
Торф	0,1703		0,0022	0,0042

Таблица А7 – Оценка погрешности измерений теплофизических характеристик углеродистого остатка в спрессованном состоянии после термической переработки биомассы при температуре 400°C

Вид топлива	Среднее значение величины, \bar{a}	Единица измерения величины	Показатель воспроизводимости, σ_{R_m} (P = 0,95; n = 2)	Доверительный интервал, $\pm\Delta$
Теплоемкость				
Отруби	1810,3	Дж/(кг*К)	22,9	44,8
Солома	1846,9		23,3	45,7
Торф	1152,5		14,6	28,5
Теплопроводность				
Отруби	0,1463	Вт/(м*К)	0,0018	0,0036
Солома	0,1466		0,0019	0,0036
Торф	0,1733		0,0022	0,0043

Таблица А8 – Оценка погрешности измерений теплофизических характеристик углеродистого остатка в спрессованном состоянии после термической переработки биомассы при температуре 500°C

Вид топлива	Среднее значение величины, \bar{a}	Единица измерения величины	Показатель воспроизводимости, σ_{R_m} (P = 0,95; n = 2)	Доверительный интервал, $\pm\Delta$
Теплоемкость				
Отруби	1981,7	Дж/(кг*К)	25,0	49,1
Солома	2297,2		29,6	56,9
Торф	1131,3		14,3	28,0
Теплопроводность				
Отруби	0,1725	Вт/(м*К)	0,0022	0,0043
Солома	0,2054		0,0026	0,0051
Торф	0,1433		0,0018	0,0035

Таблица А9 – Оценка погрешности измерений насыпной плотности исходных отрубей и углеродистого остатка после их термической переработки

Результат параллельного измерения, кг/м ³	Среднее арифметическое результатов измерений \bar{a} , кг/м ³	Средняя квадратичная погрешность $S(\bar{a})$, кг/м ³	Доверительный интервал $\pm\Delta$, кг/м ³
Исходные отруби			
285,30	293,88	5,24	14,51
285,84			
293,21			
291,13			
313,94			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при $t=200^{\circ}\text{C}$			
406,54	407,81	5,35	14,81
421,60			
415,46			
405,41			
390,04			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при $t=300^{\circ}\text{C}$			
335,26	345,31	6,91	19,15
332,03			
343,61			
344,35			
371,28			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при $t=400^{\circ}\text{C}$			
362,45	370,35	3,01	8,35
373,60			
366,53			
369,18			
379,98			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при $t=500^{\circ}\text{C}$			
345,54	343,48	2,76	7,64
347,21			
350,52			
336,07			
338,05			

Таблица А10 – Оценка погрешности измерений насыпной плотности исходной соломы и углеродистого остатка после ее термической переработки

Результат параллельного измерения, кг/м ³	Среднее арифметическое результатов измерений \bar{a} , кг/м ³	Средняя квадратичная погрешность $S(\bar{a})$, кг/м ³	Доверительный интервал $\pm\Delta$, кг/м ³
<i>Исходная солома</i>			
108,84	112,27	2,48	6,87
109,60			
107,03			
120,43			

115,46			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при t=200°C			
279,56	255,12	9,25	29,44
244,74			
258,67			
237,52			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при t=300°C			
199,10	196,96	4,77	15,19
208,00			
195,84			
184,89			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при t=400°C			
206,63	205,62	3,90	12,40
216,17			
198,57			
201,11			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при t=500°C			
241,60	236,72	1,35	5,79
234,75			
233,80			

Таблица А11 – Оценка погрешности измерений насыпной плотности исходного торфа и углеродистого остатка после его термической переработки

Результат параллельного измерения, кг/м ³	Среднее арифметическое результатов измерений \bar{a} , кг/м ³	Средняя квадратичная погрешность $S(\bar{a})$, кг/м ³	Доверительный интервал $\pm\Delta$, кг/м ³
Исходный торф			
224,67	223,23	0,73	2,02
222,80			
221,28			
225,12			
222,27			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при t=200°C			
201,36	216,35	5,53	17,60
222,04			
226,78			
215,20			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при t=300°C			
213,16	212,08	1,60	5,08
207,44			
214,74			
213,00			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при t=400°C			
182,77	199,73	6,13	16,98
210,00			
216,25			
190,50			
199,11			

<i>Углеродистый остаток из отрубей, полученный при $t=500^{\circ}\text{C}$</i>			
242,86	227,82	6,43	20,46
212,29			
231,85			
224,29			

Таблица А12 – Оценка погрешности измерений плотности исходных отрубей в спрессованном виде и углеродистого остатка после их термической переработки

Результат параллельного измерения, кг/м ³	Среднее арифметическое результатов измерений \bar{a} , кг/м ³	Средняя квадратичная погрешность $S(\bar{a})$, кг/м ³	Доверительный интервал $\pm\Delta$, кг/м ³
Исходные отруби			
1164,74	1155,85	5,57	13,18
1164,63			
1148,70			
1143,80			
1185,98			
1149,80			
1164,10			
1136,50			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при $t=200^{\circ}C$			
1053,40	1060,01	5,15	12,17
1078,53			
1072,61			
1053,30			
1041,44			
1075,42			
1042,59			
1062,51			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при $t=300^{\circ}C$			
935,97	925,99	6,10	26,25
927,10			
914,91			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при $t=400^{\circ}C$			
978,53	1039,52	2,24	9,61
1037,28			
1041,75			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при $t=500^{\circ}C$			
732,45	741,68	4,03	12,83
750,91			
738,16			
745,20			

Таблица А13 – Оценка погрешности измерений плотности исходной соломы в спрессованном виде и углеродистого остатка после ее термической переработки

Результат параллельного измерения, кг/м ³	Среднее арифметическое результатов измерений \bar{a} , кг/м ³	Средняя квадратичная погрешность $S(\bar{a})$, кг/м ³	Доверительный интервал $\pm\Delta$, кг/м ³
Исходная солома			
947,74	950,59	7,37	17,40
965,02			
925,15			
949,53			
965,49			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при t=200°C			
1049,88	1051,53	2,57	8,19
1058,06			
1052,41			
1045,76			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при t=300°C			
873,82	866,25	4,92	11,62
868,97			
869,53			
872,06			
846,87			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при t=400°C			
801,95	828,72	8,01	18,91
825,27			
851,68			
833,30			
831,42			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при t=500°C			
720,42	714,20	2,78	8,85
711,43			
707,97			
716,97			

Таблица А14 – Оценка погрешности измерений плотности исходного торфа в спрессованном виде и углеродистого остатка после его термической переработки

Результат параллельного измерения, кг/м ³	Среднее арифметическое результатов измерений \bar{a} , кг/м ³	Средняя квадратичная погрешность $S(\bar{a})$, кг/м ³	Доверительный интервал $\pm\Delta$, кг/м ³
<i>Исходный торф</i>			
1437,72	1435,14	1,34	3,71
1430,83			
1433,32			
1437,54			
1436,30			
<i>Углеродистый остаток из отрубей, полученный при t=200°С</i>			

1370,56	1378,37	3,44	10,96
1386,18			
1375,18			
1381,56			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при $t=300^{\circ}\text{C}$			
1336,62	1340,73	1,90	6,05
1338,54			
1342,92			
1344,84			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при $t=400^{\circ}\text{C}$			
1414,08	1391,87	15,41	66,27
1362,26			
1399,28			
Углеродистый остаток из отрубей, полученный при $t=500^{\circ}\text{C}$			
1345,37	1362,73	9,16	39,37
1366,38			
1376,45			

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Документы об использовании результатов работы



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)



УТВЕРЖДАЮ:
Проректор по ОД ТПУ,
кандидат технических наук
М.А. Соловьев
«28» 01 2021 г.

АКТ

**об использовании результатов диссертационной работы Астафьева
Александра Владимировича «Экспериментальное обоснование
автотермического пиролиза органической биомассы применительно к
теплотехнологическому оборудованию» в образовательном процессе,
реализуемом сотрудниками Научно-образовательного центра И.Н.
Бутакова Инженерной школы энергетики ТПУ**

Настоящий акт подтверждает, что выводы и практические рекомендации, приведенные в диссертационной работе аспиранта Астафьева А.В., использованы при разработке рабочей программы дисциплины «Технология сжигания органических топлив» для подготовки бакалавров в рамках ООП «Энергетическое машиностроение», а также рабочих программ дисциплин «Современные проблемы науки и производства в энергетическом машиностроении», «Современные энергетические технологии» для подготовки магистров в рамках ООП «Проектирование и диагностирование энергетических агрегатов».

Наряду с этим Астафьевым А.В. в рамках подготовки диссертации в соавторстве с Табакаевым Р.Б., Казаковым А.В., Завориным А.С. подготовлено учебное пособие «Лабораторный практикум по методам исследований твердого топлива и продуктов его термической переработки», используемое студентами в рамках научных исследований.

Заведующий кафедрой – руководитель НОЦ
И.Н. Бутакова на правах кафедры ИШЭ ТПУ,
д.т.н., профессор

Руководитель ООП «Проектирование и
диагностирование энергетических
агрегатов», к.т.н., доцент НОЦ И.Н. Бутакова
Руководитель ООП «Энергетическое
машиностроение», к.т.н., доцент НОЦ И.Н.
Бутакова

А.С. Заворин

А.В. Гиль

Т.С. Тайлашева



ООО «Алавеста Групп»

650070, Кемеровская область-Кузбасс,
г. Кемерово, ул. Свободы, д.29, оф.53,

Тел. (3842) 78-09-69,

e-mail: company@alavesta.ru



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «Алавеста Групп»
В.Ю. Змеевский
«14» марта 2021г.

АКТ

об использовании результатов кандидатской диссертации

Астафьева Александра Владимировича

«Экспериментальное обоснование автотермического пиролиза органической биомассы применительно к теплотехнологическому оборудованию»

Комиссия в составе: председатель – Генеральный директор Змеевский В.Ю.; члены комиссии – Сорокина Марина Анатольевна, Баландин Сергей Валерьевич, настоящим актом подтверждают, что результаты кандидатской диссертации **Астафьева А.В.** «Экспериментальное обоснование автотермического пиролиза органической биомассы применительно к теплотехнологическому оборудованию» – эмпирические зависимости выхода продуктов полукоксования от состава исходного сырья, а также методика оценки тепловых затрат на осуществление процесса – используются при разработке и проектировании энерготехнологического комплекса по переработке каменного угля Виноградовского разреза (Кемеровская область). Комплекс производительностью (по товарному продукту) 1 тонна в час предназначен для производства углеродного продукта, используемого в энергетической и металлургической отраслях.

Использование данных диссертационной работы и разработанной при её подготовке лабораторной базы, упрощенной методики оценки тепловых затрат на осуществление процесса позволило сократить затраты на проведение опытно-конструкторских работ и отработку технологических режимов, в результате чего достигнут значительный экономический эффект.

Председатель комиссии

Змеевский В.Ю.

Члены комиссии:

Сорокина М.А.

Баландин С.В.



Сибирский
БИОУГОЛЬ

ИНН 7017432114, КПП 402701001
Юридический адрес: РФ, 248000,
Калужская область, г. Калуга,
ул. Воскресенская д. 33, офис 301



АКТ

об использовании результатов диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук

Астафьева Александра Владимировича

«Экспериментальное обоснование автотермического пиролиза органической биомассы применительно к теплотехнологическому оборудованию»

Комиссия в составе: председатель – директор, доктор технических наук, доцент Гаспарян Г.Д.; члены комиссии – руководитель проектов Благова К.А., ведущий инженер-конструктор Щербинин Н.С., настоящим актом подтверждают, что результаты диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук **Астафьева А.В.** «Экспериментальное обоснование автотермического пиролиза органической биомассы применительно к теплотехнологическому оборудованию» – материальные и тепловые балансы термической переработки, данные о величине теплового эффекта термического разложения – используются при разработке и проектировании энерготехнологического комплекса получения углеродных сорбентов из биомассы.

Использование вышеперечисленных результатов диссертационной работы позволило сократить затраты на проведение опытно-конструкторских работ, осуществить технико-экономическое обоснование получения углеродных сорбентов, в результате чего достигнут значительный экономический эффект.

Председатель комиссии

Г.Д. Гаспарян

Члены комиссии

К.А. Благова

Н.С. Щербинин

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Расчет экономической эффективности реализации технологии пиролиза биомассы
в автотермическом режиме

1) Расчетное сырье – опилки;

2) Средняя стоимость тонны сырья (по оценкам исследователей Института систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН Марченко О.В. и Соломина С.В.)

$$C = 2000 \text{ рублей.}$$

3) Температура пиролиза

$$t_p = 400^\circ\text{C.}$$

4) Производительность установки по исходному сырью

$$D = 1 \text{ т/ч.}$$

5) Количество часов работы установки в год

$$h = 6000 \text{ ч.}$$

6) Тепловые затраты на реализацию пиролиза

Согласно рис. 5.2а затраты тепла на пиролиз опилок при температуре 400°C (Q_{1-4}) равны $914,7 \text{ кДж/кг}$. Приняв КПД электрообогрева равным $0,95$, количество необходимой электроэнергии для переработки одной тонны опилок составит:

$$E_{\text{тэ}} = \frac{914,7 \cdot 1000}{3600 \cdot 0,95} = 267,5 \text{ кВт} \cdot \text{ч.}$$

7) Тариф на электроэнергию согласно [1] равен $5,43 \text{ руб/кВт} \cdot \text{ч}$ для малых промышленных предприятий, расположенных в черте города Томск. Однако следует учесть, что зачастую деревообрабатывающие заводы, вблизи которых наиболее целесообразно и экономически эффективно располагать пиролизные установки, находятся за пределами города. При этом величина тарифов для предприятий в изолированных и труднодоступных районах может достигать $70 \text{ руб/кВт} \cdot \text{ч}$ (на примере республики Саха, Якутия) [2].

Соответственно, при минимальной величине тарифа **затраты на переработку тонны опилок с помощью подвода электричества будут равны:**

$$C_{\text{power}} = E_{\text{ТЭ}} \cdot S = 267,5 \cdot 5,43 = 1452,3 \frac{\text{руб}}{\text{т}}.$$

В случае средней стоимости электроэнергии из представленного выше диапазона (35 руб/ кВт·ч) величина затрат составит 9361 руб/т.

8) Стоимость твердотопливного котла, работающего на древесных отходах [3, 4]

$$C_{\text{котла}} = 500000 \text{ рублей};$$

$$\rightarrow C_{\text{equipment}} = C_{\text{котла}} / (h \cdot D) = 500000 / (6000 \cdot 1) = 83,3 \text{ руб} / \text{т}.$$

9) Теплота сгорания опилок

Согласно табл. 2.1 $Q_i^r = 18,1 \text{ МДж} / \text{кг}.$

10) Количество сырья, необходимого для пиролизической переработки тонны опилок (с учетом того, что средний КПД котла, работающего на биомассе, составляет 85% согласно [5, 6])

$$m = \frac{Q_{1-4}}{Q_i^r \cdot \eta} \cdot 1000 = \frac{914,7}{18100 \cdot 0,85} \cdot 1000 = 59,5 \text{ кг} = 0,0595 \text{ т}.$$

11) Топливные затраты на осуществление пиролиза

$$C_{\text{fuel}} = m \cdot C = 0,0595 \cdot 2000 = 118,9 \frac{\text{руб}}{\text{т}}.$$

Таким образом, суммарные затраты на переработку тонны опилок за счет сжигания дополнительного топлива в котле составят 202,2 руб/т.

12) Возможность использования пиролизного газа для проведения процесса пиролиза

- Теплота сгорания пиролизного газа, получаемого при переработке опилок – 7,5 МДж/кг (табл. 3.8);
- Выход пиролизного газа – 14,2 % (рис. 3.1);
- КПД сжигания газа – 0,9 (согласно [7] для газовых котлов Viessmann);
- Количество теплоты от сжигания пиролизного газа, полученного при переработке тонны опилок

$$Q = Q_i^r (\text{газа}) \cdot \eta \cdot W_{\text{газа}} \cdot 1000 = 958,5 \text{ МДж}.$$

Так как $Q > Q_{1-4}$, то является возможным пиролиз опилок за счет теплоты от сжигания газа, образующегося в ходе их переработки.

13) Затраты на газовую линию, необходимую для осуществления такой переработки, приняты аналогичными затратам на твердотопливный котел для сжигания топлива: $C_{\text{equipment}} = 83,3$ руб/т.

14) Возможность использования теплоты разложения органической части биомассы

Согласно рис. 5.2а величина экзотермического теплового эффекта при разложении опилок до температуры, равной 400°C , составляет 951 кДж/кг. При реализации такого подвода теплоты необходимо учесть тепловые потери от наружного охлаждения установки (согласно [8] при производительности установки 1 т/ч или $0,3$ кг/с $q_5=3,5\%$). Таким образом величина тепловыделения составит: $Q_{\text{ТЭ}} = 951 \cdot (1 - 0,035) = 917,7$ кДж / кг. Величина $Q_{\text{ТЭ}}$ больше необходимых затрат на проведение процесса (Q_{1-4}), что означает возможность полного их покрытия за счет собственного тепловыделения после инициации процесса. В том случае если инициация обеспечивается с помощью подвода электричества и для этого необходима переработка 50 кг сырья, затраты составят:

$$E_{\text{initiation}} = \frac{914,7 \cdot 50}{3600 \cdot 0,95} = 13,4 \text{ кВт} \cdot \text{ч}.$$

$$\rightarrow C_{\text{initiation}} = E_{\text{initiation}} \cdot S = 13,4 \cdot 5,43 = 72,8 \frac{\text{руб}}{\text{т}}.$$

15) Количество дополнительной теплоты при реализации автотермического процесса:

$$Q_{\text{доп}} = (Q_{\text{ТЭ}} - Q_{1-4}) \cdot 1000 = (917,7 - 914,7) \cdot 1000 = 3000 \text{ кДж / т}.$$

Таким образом количество сырья для покрытия затрат на инициацию процесса составит:

$$m_{\text{сырья}} = \frac{E_{\text{initiation}}}{Q_{\text{доп}} / 3600} = \frac{13,4}{3000 / 3600} = 16 \text{ т}.$$

На основании результатов проведенного расчета составлен график, отражающий составляющие стоимости пиролитической переработки тонны

опилок в зависимости от способа организации процесса, который приведен в разделе 5.4 настоящей работы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИК К ПРИЛОЖЕНИЮ В

1. Тарифы на электроэнергию для малых предприятий и ИП в 2020-2021 годах [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://time2save.ru/articles/tarify-na-elektroenergiyu-dlya-melkih-predpriyatiy-v-2018>.
2. Энергетический бюллетень. Энергоснабжение изолированных территорий / Под ред. Леонида Григорьева. Август 2017. – 27 с.
3. Котлы на биомассе компании «ПиролизМастер» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://pirolizmaster.ru/>.
4. Котлы на биомассе компании «Гейзер» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://geyser.ru/>.
5. Компания «HERZ Armaturen» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.herz-armaturen.ru/>.
6. Котлы бытовые «Volyn Kalvis» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.volyn-kalvis.com.ua/ru/>.
7. Официальный сайт компании Viessmann. КПД газовых котлов [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.viessmann.ru/ru/prensa/ezednevnaa-pressapublicnye-izdania/Presse-160901.html#>.
8. Тепловой расчет котлов (Нормативный метод). – СПб, 1998. – 256 с.
9. Приказ ДТР ТО № 1-417/9(659) от 18.12.2019 г.