



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Белорусский национальный технический университет



Кафедра ЮНЕСКО «Энергосбережение
и возобновляемые источники энергии»



Н.Г. Хутская, Г.И. Пальченок

**ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ
КОНВЕРСИИ БИОМАССЫ И ЛИГНОКАРБОНАТНЫХ ОТХОДОВ**

Учебно-методическое пособие по дисциплине
«Топливо и его использование»



Минск
БНТУ 2015



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Белорусский национальный технический университет



Кафедра ЮНЕСКО «Энергосбережение
и возобновляемые источники энергии»



Tempus

Н.Г. Хутская, Г.И. Пальченок

**ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ
КОНВЕРСИИ БИОМАССЫ
И ЛИГНОКАРБОНАТНЫХ ОТХОДОВ**

Учебно-методическое пособие по дисциплине
«Топливо и его использование»

для студентов специальности
1-43 01 06 «Энергоэффективные технологии
и энергетический менеджмент»

Рекомендовано учебно-методическим объединением
по образованию в области энергетики и энергетического оборудования

Минск
БНТУ
2015

УДК 662.64/65
ББК 31.35я7
Х98

Хутская, Н.Г.

Х98 Энергосберегающие технологии термохимической конверсии биомассы и лигнокарбонатных отходов: учебно-методическое пособие по дисциплине «Топливо и его использование» для студентов специальности 1–43 01 06 «Энергоэффективные технологии и энергетический менеджмент» / Н.Г.Хутская, Г.И. Пальченок. – Минск: БНТУ, 2014. – 53 с.

ISBN 978-985-550-679-0.

Рассмотрены методы и энергосберегающие технологии термохимической конверсии биомассы и углеродсодержащих отходов.

УДК 662.64/65
ББК 31.35я7

Учебно-методическое пособие составлено в соответствии с учебным планом дисциплины «Топливо и его использование» для студентов специальности 1–43 01 06 «Энергоэффективные технологии и энергетический менеджмент» и является составной частью учебника «Energy Saving Technologies».

Настоящее учебно-методическое пособие подготовлено и издано при финансовой поддержке Европейского Союза. Авторы несут полную ответственность за содержание этого документа. Данная публикация отражает только точку зрения авторов и не может рассматриваться как официальная позиция Европейского Союза.

Пособие разработано в рамках проекта «Разработка тренинг-сети по улучшению образования в области энергоэффективности» (ЭНЕРГИЯ), грант № 530379-TEMPUS-1-2012-1-LVTEMPUS-JPCR.

Проект одобрен Европейской комиссией в рамках программы ТЕМПУС IV – (Программный справочник EACEA/25/2011).

ISBN 978-985-550-679-0

© Хутская Н.Г., Пальченок Г.И., 2015
© Белорусский национальный
технический университет, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ БИОМАССЫ И ЛИГНОКАРБОНАТНЫХ ОТХО- ДОВ.....	4
1. ПИРОЛИЗ.....	10
1.1 Медленный пиролиз.....	14
1.2 Торрефакция	16
1.3 Быстрый пиролиз.....	20
1.4 Мгновенный пиролиз, ультрапиролиз.....	24
1.5 Солнечный пиролиз.....	26
1.5.1 Лабораторная установка и методика измерений.....	29
1.6 Типы реакторов пиролиза.....	38
2 ГАЗИФИКАЦИЯ.....	43
3 ПОЛИГЕНЕРАЦИЯ ТЕПЛОТЫ, ЭНЕРГИИ И БИОТОП- ЛИВА.....	53
Литература.....	57

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ БИОМАССЫ И ЛИГНОКАРБОНАТНЫХ ОТХОДОВ

Основными проблемами для дальнейшего развития человечества являются достижение экономического роста, обеспечение достаточного количества продовольствия и энергетических ресурсов с ростом населения при сохранении окружающей среды [1, 2]. Для решения этих задач необходимо радикальное сокращение использования ископаемого топлива (угля, нефти, природного газа), способствующего глобальному потеплению и загрязнению окружающей среды.

Мир должен двигаться в сторону возобновляемых источников энергии, таких как энергия ветра, солнца, воды и биомассы. В то же время, энергия должна производиться и потребляется более эффективно. Технологии преобразования энергии должны быть оптимизированы для снижения затрат, выбросов и повышения эффективности как для ископаемых видов топлива, так и возобновляемых. Доля возобновляемых источников энергии в общем ее производстве в ЕС должна быть увеличена с 8,5% в 2005 году до 20% в 2020 году [3]. Биомасса является основным возобновляемым источником энергии (доля первичного производства возобновляемой энергии составляла 69% в 2008 году, из них на древесину приходилось 47%, твердые бытовые отходы - 10%, биотопливо - 6,9%, биогаз - 5,1%). Более широкое использование биомассы - чистого, возобновляемого и CO_2 –нейтрального источника энергии позволит продлить жизненный цикл ископаемого топлива, например, с помощью совместного сжигания, тем самым улучшая ситуацию с глобальным потеплением.

Термин биоэнергия используется для энергии биомассы и биотоплива, как её носителя, позволяющего накапливать солнечную энергию в виде химической. Биотопливо можно рассматривать как возобновляемый источник энергии, основанный на устойчивом производстве биомассы.

Биомасса включает все виды материалов, прямо или косвенно полученных относительно недавно с помощью реакций фотосинтеза, сюда относятся древесное топливо, отходы древесины, сельско-

хозяйственные и агропромышленные отходы, отходы животноводства, твердые бытовые отходы и осадки сточных вод и т.д. [2, 4].

Ресурсы биомассы можно подразделить на три категории [5]:

- Продукты лесозаготовки и лесопереработки: деревья, кустарники и древесные отходы, опилки, кора и т.д.,

- Растительные отходы: сельскохозяйственные отходы производства и переработки, остатки растений, размолотые древесные отходы, бытовые древесные и органические отходы;- Энергетические растения: быстрорастущие древесные растения, травы, отходы производства зерновых (кукурузы, пшеницы и ячменя), отходы сахарной свёклы и тростника, масличных культур (сои, подсолнечника).

Состав биомассы может варьироваться в зависимости от возраста, происхождения, местонахождения, сезона и других факторов. Биотоплива отличаются по многим характеристикам, таким, как теплофизические свойства, теплотворная способность, доступность, стоимость, пригодность в качестве топлива для электростанции или реакторов конверсии.

Использование биомассы в качестве сырья для переработки зависит от химических составляющих и физических свойств. Биомасса содержит различные количества целлюлозы (40-50%), гемицеллюлозы (~ 25-30%), лигнина (~ 20-30%), золы (неорганических компонентов, ~ 1,0%), экстрактивных веществ (ароматических соединений, спиртов, кетонов и кислот, сложных эфиров, терпенов), и т.д.

Целлюлоза представляет собой полимер, состоящий из линейных цепочек 1, 4-D- глюкопиранозных единиц, в которых блоки соединены 1-4 в альфа - структуры, со средней молекулярной массой около 100 000 кг / кмоль. Гемицеллюлозы - сложные полисахариды, составляющие стенки клеток, которые состоят из разветвленных структур.

Они представляют собой смесь полисахаридов, почти полностью состоящих из сахаров и кислот со средней молекулярной массой 30 000 кг/кмоль. Лигнин представляет сильно разветвленный ароматический полимер (межклеточное вещество биомассы, особенно древесных пород). Лигнин относится к группе аморфных высокомолекулярных соединений. Строительные блоки из лигнина представ-

ляют трёхуглеродные цепи, прикрепленные к бензольным кольцам, называемые фенил-пропанами [5].

Тепло и электричество - две формы первичной энергии, получаемой из биомассы с помощью прямого сжигания. В отличие от ископаемого топлива, биомассу сложно перерабатывать, хранить и особенно транспортировать. Это приводит к необходимости превращения биомассы в жидкие, газообразные и твердые виды топлива, что может быть достигнуто с помощью одного из двух основных путей - биохимического (ферментации) и термохимического (пиролиза, газификации) (рис. 1).

Из биомассы производится три типа первичного топлива [4]:

- Твердое (уголь, торрефицированная биомасса);
- Газообразное (биогаз (CH_4 , CO_2), генераторный газ (CO , H_2 , CH_4 , CO_2), синтез-газ (CO , H_2), заменитель природного газа (CH_4);
- Жидкое (этанол, биодизельное топливо, метанол, растительное масло, и пиролизное масло).

Из первичных топлив производят следующую продукцию:

- Химические вещества, такие как метанол, удобрения, и синтетические волокна;
- Энергию (тепло и электричество);
- Транспортные топлива, такие как бензин и дизельное топливо.

Использование биомассы для эффективного производства энергии в настоящее время возрастает в развитых странах, поскольку биомасса является CO_2 –нейтральной.

Исторически сложилось так, что пиролиз биомассы для производства древесного угля был первым масштабным применением термохимического процесса конверсии. Технология, в которой производится биоуголь (кокс) и побочные продукты (газы и смолы), называется карбонизацией. Биоуголь является возобновляемым твердым биотопливом, обладающим высокой реакционной способностью и калорийностью, CO_2 – нейтральным. По отношению к ис-

копаемым топливам, уголь практически не содержит серы и очень мало азота и золы.

Биоуголь, полученный в процессе карбонизации, имеет высокую электропроводимость, такую же как и металлы, и высокую удельную площадь поверхности. Это необычное сочетание свойств дает возможность использовать биоуголь в качестве ультрачистого топлива для совместного сжигания (для производства электроэнергии), топлива для приготовления пищи (грили и барбекю), сорбентов (для водоочистки), металла -восстановителя (для производства кремния), биотоплива для углерода топливных элементов (для производства электроэнергии), для улучшения качества почвы ("terra Preta") и связывания углерода [6, 7].

Использование этанола и биодизеля в качестве топлива для транспорта сокращает выбросы CO_2 на единицу производства энергии. Это также уменьшает зависимость от ископаемого углеводородного топлива. Таким образом, энергия, полученная из биомассы, является не только возобновляемой, но также чистой с точки зрения выбросов парниковых газов.

В настоящем разделе биохимические методы конверсии биомассы не рассматриваются, несмотря на их практическое применение для сельскохозяйственных и агропромышленных целей. Обзор термохимических технологий конверсии, продукции и потенциала показан на рис. 2. Выбор процесса преобразования зависит от типа и количества источников биомассы, желаемой формы получения энергии (требования конечного использования), экологических стандартов, экономических условий и специфических факторов. Краткая характеристика этих процессов представлена в [4, 5].



Рис. 1. Биохимические и термохимические методы конверсии биомассы [4]

Сжигание. Биомасса непосредственно сжигается в присутствии окислителя (воздуха, кислорода, оксидов металлов) для преобразования химической энергии, накопленной в биомассе, в тепло, механическую энергию или электроэнергию. В процессах совместного сжигания биомасса частично заменяет основное ископаемое топливо для синергического усиления устойчивости и экологических характеристик процесса.

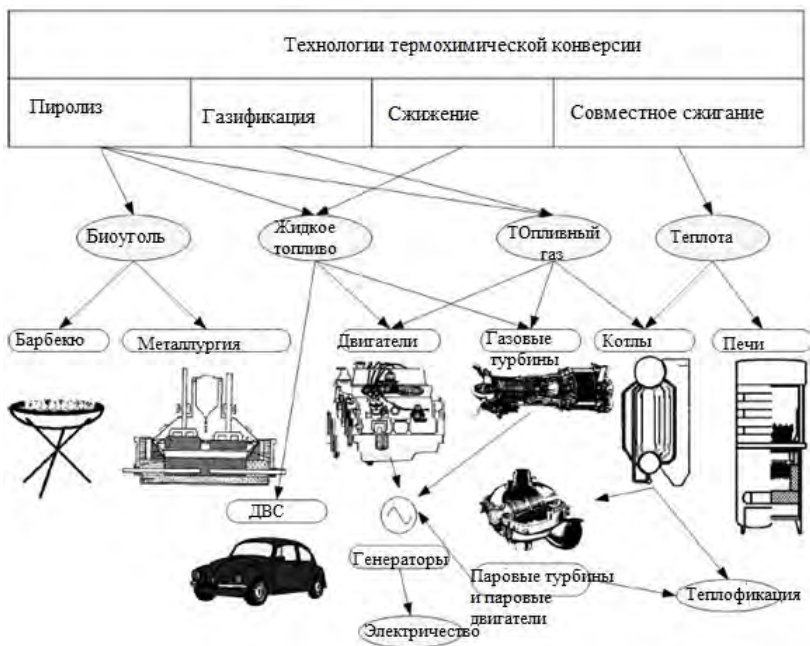


Рис. 2. Технологии термохимической конверсии биомассы

Пиролиз. Биомасса преобразуется непосредственно в твердые, жидкие и газообразные продукты путём термического разложения в отсутствие воздуха / кислорода. Специальные технологии пиролиза допускают наличие водяного пара, CO_2 или водорода. Пиролиз биомассы осуществляется в интервале температур $350\text{-}700^\circ\text{C}$. Мягкий пиролиз, осуществляемый при температурах ниже этого диапазона, называется торрефикацией.

Газификация. Биомасса преобразуется в горючую газовую смесь путем частичного окисления биомассы при более высокой температуре в диапазоне $800\text{-}900^\circ\text{C}$

Сжижение. В этом процессе жидкость получают путем термохимической конверсии при низкой температуре и высоком давлении с использованием катализатора в присутствии водорода. Это является дорогостоящим процессом, продукты представляют смолистые комочки, которые трудно перерабатывать.

Гидрогенизация. Этот процесс предназначен в основном для производства метана гидро-газификацией, когда сначала образуется синтез-газ, а затем СО вступает в реакцию с H_2 с образованием метана.

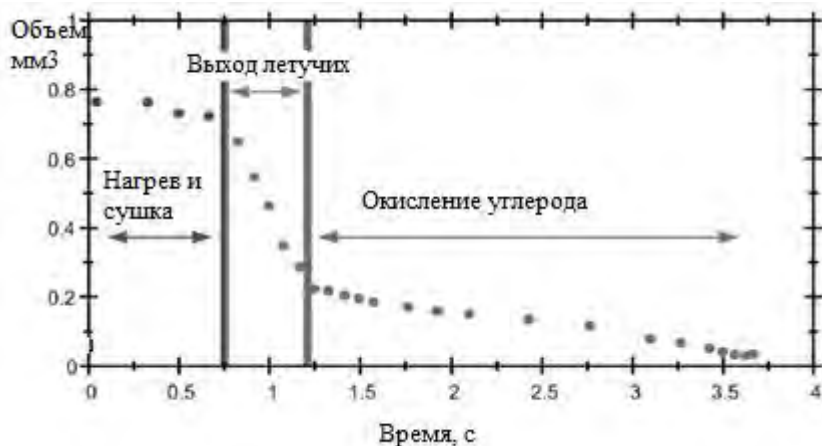


Рис. 3. Стадии нагрева, сушки, пиролиза (выхода летучих), окисления углерода в процессе сжигания малой частицы биомассы

Пиролиз представляет термохимический процесс конверсии, осуществляемый при низких температурах. На рис. 3 показана конверсия малой частицы в процессе пиролиза в зависимости от времени, включающая сначала нагрев и сушку горячей частицы, затем выход летучих, то есть высвобождение газообразных продуктов пиролиза.

В настоящем разделе рассмотрены наиболее перспективные методы термохимической конверсии биомассы: пиролиз, газификация, полигенерация тепла, энергии, биотоплива.

1 ПИРОЛИЗ

Пиролиз является процессом термохимического разложения органического вещества при повышенных температурах в отсутствие кислорода. В процессе пиролиза крупные молекулы углеводов из биомассы расщепляются на более мелкие молекулы углеводоро-

дов. Пиролиз обычно происходит при атмосферном или умеренном давлении (0,1-0,5 МПа) при рабочих температурах 350-700° С в отсутствии кислорода, материал не подвергается сжиганию, но химические соединения (т.е. целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнин), которые составляют этот материал, термически разлагаются на горючие газы и биоуголь (рис. 4).

Значительная часть горючих газов, называемых смолистыми, может быть сконденсирована при температуре окружающей среды с получением горючей жидкости (пиролизного масла или бионефти), но кроме них в процессе пиролиза получают следующие газы: CO₂, CO, H₂, легкие углеводороды. Таким образом, в процессе пиролиза биомассы производятся три конечных продукта: жидкий (бионефть), твердый (уголь или биоуголь), и газообразный (синтез-газ). Удельный вес этих продуктов зависит от ряда факторов, в том числе от состава исходного сырья и технологических параметров.

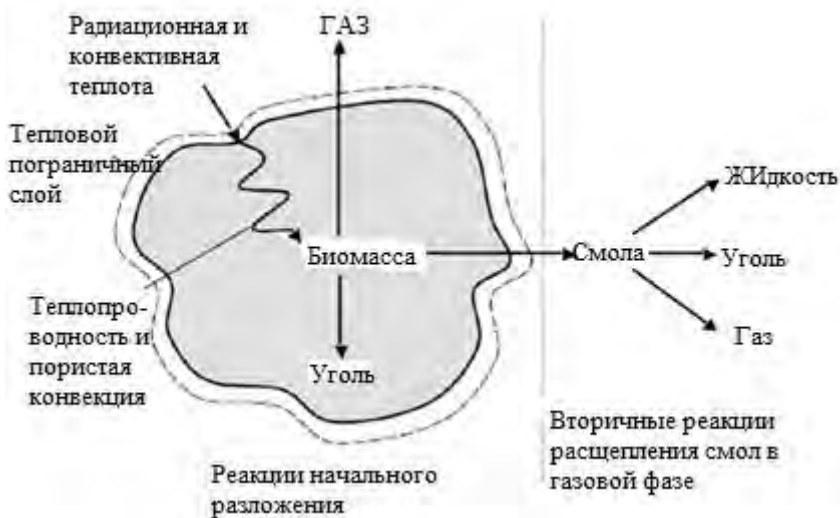


Рис. 4. Пиролиз частицы биомассы

Процесс пиролиза может быть представлен основной реакцией



Последовательность традиционной технологии медленного пиролиза лиственных пород в реторте, в которой собираются жидкости и газы, заключается в следующем [9]: 100% твердого вещества находятся при температуре окружающей среды, с повышением температуры до 250 °С твердое вещество составляет 88%, жидкость - менее чем 10%, газ –только несколько процентов. Между 300 °С и 350 °С масса угля быстро падает до менее чем 60%, жидкость составляет от 20% до 30%, а газы от 15% до 25%. Уголь на этой стадии содержит некоторое количество кислорода и водорода. Дальнейший нагрев угля до 750 °С приведет к снижению его массы, и в то время как его состав приближается к чистому углероду, выход газа увеличивается, а жидкости - уменьшается.

Однако выход бионефти является оптимальным, при прочих равных условиях при температуре пиролиза около 500 °С и при высокой скорости нагрева (1000 К/ мин), что соответствует условиям быстрого пиролиза. При этих условиях выход бионефти составляет 60-70% от влажной биомассы, выход биоугля составляет 15-25%. Оставшиеся 10-15% приходятся на синтез-газ. Процесс с более низкой скоростью нагрева называется медленным пиролизом, основным продуктом такого процесса является, как правило, биоуголь. Процесс пиролиза может быть самоподдерживающимся, так как сжигание синтез-газа и части бионефти или биоугля позволяет обеспечить протекание реакции всей необходимой энергией.

Таблица 1

Типичный выход продуктов (на сухую массу), полученный при различных видах пиролиза и газификации древесины [10]

Режим	Условия	Жидкость	Уголь	Газ
Быстрый	Умеренная температура, около 500 °С, короткое время пребывания паров ~ 1 с	75%	12%	13%

Промежуточный	Умеренная температура, около 500 °С, короткое время пребывания паров ~ 10-20 с	50%	20%	30%
Медленный (карбонизация)	Низкая температура, около 400 °С, очень длительное время пребывания твердого вещества	30%	35%	35%
Газификация	Высокая температура, около 800 °С, длительное время пребывания паров	5%	10%	85%

Процесс пиролиза потребляет энергию за счет потерь теплоты в окружающую среду и с горячими газообразными продуктами, покидающими реактор. Химическая реакция (1) может быть экзотермической или эндотермической в зависимости от условий реакции [6]. Как правило, между теплом реакции пиролиза и наблюдаемым выходом угля существует практически линейная зависимость. Реакция пиролиза является эндотермической при выходе угля менее 16-18% и становится все более и более экзотермической с повышением выхода твердой фазы.

Повышение давления, а также уменьшение расхода газа (например, азота) вызывает изменение значений теплоты реакции пиролиза биомассы от 20 до 100 Дж / г (эндотермическая реакция) до значений теплоты реакции от -20 до -130 Дж / г (экзотермическая). При высокой начальной влажности выход чистой энергии в процессе пиролиза будет очень низким, поскольку теплота, необходимая для процессов пиролиза и газификации, поступает в основном от

сжигания одного или более продуктов пиролиза (например, угля, бионефти / смолы, или горючих газов) или исходного сырья [9].

Так как биомасса, в основном, является гигроскопичной, удаление влаги приводит к еще большей эндотермичности, поскольку требуется энергия, превосходящая энергию активации. Поведение твердой биомассы при нагревании представляет сложное взаимодействие между удалением влаги и процессом пиролиза. Оно еще более усложняется возникновением реакций между продуктами пиролиза и углем.

Когда число Био частицы биомассы очень мала ($Bi < 10^{-3}$), то материал проводит тепло быстро, чтобы обеспечить равномерную температуру. Однако для древесных образцов биомассы число Био часто имеет значения, большие, чем 0,2, и, следовательно, в твердой древесине существуют большие градиенты температуры.

Таким образом, при высоких внешних тепловых потоках с крупными частицами толщиной более 2 см, поверхность быстро достигает внешней температуры, в то время как центр частицы по-прежнему является холодным. Для 1 см^3 древесины, очень малая скорость нагрева порядка $0,01 \text{ }^\circ\text{C} / \text{мин}$ ($Bi = 10^{-5}$) приведет к изотермичности всего куба. В этом случае сушка древесины будет происходить независимо от процесса пиролиза. В условиях, которые часто рассматриваются как быстрый пиролиз, скорости нагрева порядка $100 \text{ }^\circ\text{C} / \text{мин}$. Для того же куба объемом 1 см^3 число $Bi = 0,3$ показывает на высокий градиент температуры.

Прохождение тепловой волны от внешней поверхности частицы к центру занимает относительно много времени, за счет диффузии продукты сушки (водяной пар) и пиролиза (органические молекулы и газы) мигрируют к поверхности. Физически это разделяет процесс сушки и процесс пиролиза, так что каждая небольшая частица древесины полностью высыхает в процессе пиролиза.

1.1. Медленный пиролиз

По скорости нагрева пиролиз может быть классифицирован как медленный и быстрый. Пиролиз считается медленным, если время t_b , необходимое для нагрева топлива до температуры пиролиза, го-

раздо больше характерного времени реакции пиролиза t_r , и наоборот. То есть:

- Медленный пиролиз: $t_h \gg t_r$.
- Быстрый пиролиз: $t_h \ll t_r$.

Эти критерии могут быть определены линейной скоростью нагрева (T_p/t_h , К/с). Характерное время реакции, t_r , для простой реакции определяется как величина, обратная константе скорости K , оцениваемой при температуре пиролиза [4].

Медленный пиролиз является наиболее эффективным методом превращения биомассы в биоуголь и поэтому часто упоминаемым в литературе в качестве наиболее перспективных технологий для производства биоугля. При медленном пиролизе, время пребывания паров в зоне пиролиза составляет минуты или несколько дольше. Этот процесс используется в основном для производства угля и делится на два типа: карбонизацию и обычный пиролиз.

Медленный пиролиз требует низких и средних температур (между 350 и 700 °С) при относительно длительном времени пребывания, как правило, составляющим несколько часов или дней (в зависимости от размера печи). При этом производится три продукта: от 35 до 40% биоугля от первоначального веса биомассы, влагу и синтез-газ. Свойства полученного биоугля и синтез-газа в значительной степени определяются источником материала, температурой и временем пребывания. Как правило, медленный пиролиз проводят в течение часов при максимальной температуре 400-500 °С.

Полученный в процессе медленного пиролиза синтез-газ имеет теплотворную способность 8-10 МДж / кг, и состоит в основном из 10-25% водорода (H_2), 15-25% окиси углерода (CO), 8-15% метана (CH_4) и небольших количеств этана, пропана, этилового спирта и ацетилового спирта. Медленный пиролиз характеризуется нагревом биомассы в среде с ограниченным содержанием кислорода, свойства угля определяются исходной биомассой по мере ее преобразования в процессе перехода в термически модифицированный уголь и образующиеся пары. При повышении температуры происходит дополнительное затвердевание и упрочнение угля, образуется все больше летучих соединений. В этих условиях свойства угля наиболее значительно определяются самой высокой температурой.

Для завершения процесса медленного пиролиза необходимо образование и выход летучих. В то время как образуются летучие в процессе преобразования биомассы в уголь, на последующее испарение летучих веществ могут оказывать влияние многие факторы. Это второй момент, который отличает свойства угля, полученного при медленном пиролизе, от свойств угля, полученного при той же температуре. Это относится к независимому процессу производства угля, называемого "вторичное образование угля". На формирование вторичного образования угля влияют многие факторы, в том числе размер частиц биомассы, давление в реакторе пиролиза и состав паров внутри реактора. Таким образом, может быть представлен диапазон результатов выхода и свойств биоугля, полученных технологией медленного пиролиза при такой же температуре пиролиза, в зависимости от степени образования вторичных частиц биоугля. Только по этой причине для установления фактического качества биоугля все биоугли, полученные при медленном пиролизе, должны иметь измеренную абсорбционную емкость.

Типичный процесс медленного пиролиза, оптимизированный для производства биоугля, может производить 25 кг биоугля и 75 кг газообразных продуктов (летучих) из 100 кг беззольной сухой древесины. Древесный уголь производится из биомассы путем пиролиза в больших печах или ретортах. Побочные продукты представляют пиролигинные жидкости и газы (летучие вещества). Выход различных продуктов реакции изменяется в зависимости от видов биомассы и условий нагрева. Большие размеры частиц и медленный нагрев способствует образованию угля путем повышения времени контакта летучих веществ с твердым углеродом.

1.2. Торрефикация

Торрефикация или обжарка в отличие от карбонизации, которая имеет место при значительно более высокой температуре, является мягким процессом пиролиза и проводится при температуре от 200 до 350 ° C в отсутствии кислорода. Эта термическая переработка биомассы повышает теплотворную способность, снижает относительные кислород-углерод (O/ C), и уменьшает гигроскопичность. Во

время этого процесса биомасса сушится, частично удаляются летучие, уменьшая ее массу при сохранении энергоёмкости.

В процессе торрефакции из биомассы удаляется H_2O и CO_2 . В результате как отношение O / C , так и отношение H / C снижаются. В сырой биомассе высокое содержание кислорода приводит к ее окислению в процессе газификации, имеет место увеличение термодинамических потерь. Торрефакция позволяет уменьшить эти потери за счет снижения кислорода в биомассе. Торрефакция также увеличивает относительное содержание углерода в биомассе. Свойства торрефицированной древесины зависят от температуры времени, и от источника древесины [4].

Примером обжарки является процесс обжига кофейных зерен. Когда зеленые зерна нагревают до 200 до 300 °С, их поверхность темнеет. Цвет изменяется во всех видах биомассы, но в разной степени. Торрефакция также изменяет структуру биомассы, делает ее более рыхлой или хрупкой. Это вызвано процессом деполимеризации гемицеллюлозы. В результате, процесс уменьшения размера упрощается, уменьшается потребление энергии и стоимость обработки. Это облегчает совместное сжигание биомассы с угольной пылью в топке котла или ее газификации в реакторе.

Торрефакция вызывает некоторое уменьшение энергетической составляющей биомассы из-за частичного удаления летучих веществ, но, с учетом значительного снижения массы, теплотворная способность биомассы увеличивается. В таблице 2 показан пример торрефакции. Здесь отметим, что, потеряв только 11 - 17% энергии, биомасса теряет 31 - 38% ее первоначальной массы. Таким образом, происходит увеличение на 29 -33% энергетической плотности (энергия на единицу массы) и повышается высшая теплота сгорания до 20 МДж / кг. Даже если принять во внимание энергию, используемую в процессе торрефакции, мы видим из таблицы 2, что имеет место рост чистой энергии топлива.

Еще одной особенностью торрефакции является то, что уменьшается гигроскопичность биомассы. Поэтому в процессе хранения торрефицированная биомасса поглощает меньше влаги, чем сырая

биомасса. Например, в то время как сырой тростник при погружении в воду в течение двух часов поглощает 186% влаги, он поглощает только 7,6% влаги при тех же условиях после торрефикации в течение 60 минут при 250 ° С. Пониженная гигроскопичность (или увеличение гидрофобности) торрефицированной биомассы избавляет от одного из главных недостатков при энергетическом использовании биомассы

Таблица 2

Изменения свойств биомассы (тростник) после торрефикации при 250 °С [4]

Свойства	Время торрефикации, мин		
	15	30	45
Выход массы (%)	69	68.33	62
Выход энергии (%)	88.86	91.06	83.23
Энергетическая плотность (выход энергии (%)/выход массы (%))	1.29	1.33	1.34
Требуемая энергия (МДж/кг продукта)	2.34	2.58	2.99
Высшая теплотворная способность (МДж/кг продукта)	19.88	20.57	20.72
Повышение высшей теплотворной способности (%)	22.35	24.96	25.51
Высшая теплотворная способность (МДж/кг сырья)	15.44	15.44	15.44
Чистая энергия (МДж/кг продукта)	17.54	17.99	17.73

Торрефакция обладает следующими преимуществами [4]:

- Увеличивается отношение O / C древесины, повышающее эффективность газификации,
- снижается потребление энергии для измельчения частиц и улучшается управляемость процессом,
- предлагается чистое сжигание топлива с небольшим содержанием окислов в дымовых газах,
- торрефицированной древесиной поглощается меньше влаги при хранении,
- позволяет получать при газификации топливный газ с высокой теплотворной способностью
- позволяет производить из биомассы высококалорийные гранулы хорошего качества.

Механизм торрефакции.

В биомассе гемицеллюлоза аналогична цементу в железобетоне, а целлюлоза – стальным стержням. Нити микроволокон (целлюлоза) поддерживаются гемицеллюлозой. Разложение гемицеллюлозы в процессе торрефакции подобно размягчению цемента из железобетона. Таким образом, уменьшение размеров частиц биомассы снижает потребление энергии после торрефакции [4].

Во время торрефакции потеря веса биомассы идет, прежде всего, от разложения составляющих гемицеллюлозы в диапазоне температур от 150 до 280 °С. Лигнин начинает размягчаться выше температуры ~ 130 °С, что способствует уплотнению (гранулированию) торрефицированной биомассы. Удаление летучих компонентов из целлюлозы и карбонизация начинается при температурах выше 250 °С. Во время торрефакции H_2O и CO_2 , которые не вносят никакого вклада в энергетическую составляющую газа, приводят к значительной потере веса. Реакция становится экзотермической при температуре выше 180 °С. Образование угля, CO , CO_2 , H_2O происходит при 250-300 °С. Гигроскопические свойства биомассы частично теряются при торрефакции из-за разрушения радикалов OH , что предотвращает образование водородных связей.

Температура торрефакции ($t_{\text{тор}}$, °С) и время реакции ($\tau_{\text{реакции}}$, с) являются наиболее важными параметрами процесса торрефакции. Условиями торрефакции [4] являются

$$200 \text{ }^{\circ}\text{C} < T_{\text{тор}} < 300 \text{ }^{\circ}\text{C},$$

$$(T_{\text{тор}} - 200) / \tau_{\text{реакции}} < 1 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{с}.$$

В процессе торрефакции теряется больше кислорода и водорода, чем углерода. Следовательно, соотношения Н / С и О / С снижаются. Тем не менее, не следует путать этот процесс с карбонизацией, которая происходит при гораздо более высокой температуре и производит древесный уголь с еще более низкими Н / С и О / С соотношениями.

Торрефицированные гранулы. Процесс уплотнения устраняет некоторые типичные проблемы топлива из биомассы: расходы на транспорт и хранение минимизированы, обработка улучшается, объемная теплотворная способность увеличивается. Гранулирование или брикетирование не могут увеличить плотность энергии на единицу массы, но могут увеличить энергетическую составляющую топлива в единице объема. Например, в то время как плотность энергии на единицу массы для сырой древесины, торрефицированной древесины, древесных гранул, торрефицированных гранул была, соответственно, 10,5, 19,9, 16,2, и 21,6 МДж / кг (низшая теплота сгорания), на единицу объема эти величины составляли, соответственно, 5,0, 4,6, 10,5, и 18,4 ГДж / м³. Таким образом, гранулирование торрефицированной древесины значительно повышает стоимость транспорта и переработки биомассы. Гранулирование торрефицированной биомассы лучше, чем торрефакция гранулированной древесины с точки зрения процесса потребления энергии и стабильности продукта.

1.3. Быстрый пиролиз

Быстрый пиролиз (Рис. 5) – высокотемпературный процесс, в котором сырье биомассы быстро нагревается (~ 300 ° С / мин) до 450-600 ° С в отсутствие воздуха. В этих условиях производятся органические пары, пиролизные газы и древесный уголь. Пары конденсируются в бионефть. Как правило, 60-75 % исходного сырья

превращается в бионефть. Продукты быстрого пиролиза можно найти во всех газовых, жидких и твердых фазах, (таблица 1).

Газообразные продукты включают H_2 , CH_4 , CO , CO_2 и другие газы в зависимости от органической природы биомассы , используемой для пиролиза. Жидкость включает смолы и масла, которые остаются в жидкой форме при комнатной температуре, такие как ацетон, уксусная кислота, и т.д. Твердые продукты в основном состоят полукокса, почти чистого углерода и других инертных материалов.

Целью быстрого пиролиза является производство жидкого топлива из лигноцеллюлозы биомассы, которое может замещать нефть для любых целей. Жидкости также могут быть использованы для получения ряда специальных и товарных химических веществ. Существенными признаками быстрого пиролиза являются очень высокие скорости нагрева и теплопередачи, которые часто требуют сильного измельчения биомассы. Основным продуктом быстрого пиролиза является бионефть, которая получена с выходом до 80% от сухой массы, а также побочные продукты - полукокс и газ, которые используются в процессе для обеспечения подвода тепла, поэтому отсутствуют потери, за исключением потерь с дымовыми газами и золой. Быстрый пиролиз для производства жидких углеводородов в настоящее время представляет особый интерес, поскольку жидкость может храниться и транспортироваться проще и с меньшими затратами, чем твердая биомасса.

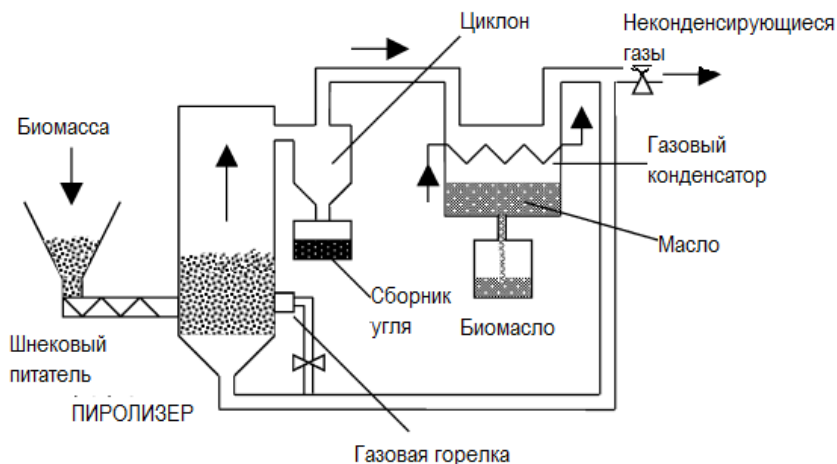


Рис. 5 – Схема процесса быстрого пиролиза в псевдооживленном слое.

Бионефть является плотной сложной смесью кислородсодержащих органических соединений. Она имеет теплотворную способность порядка 50-70% теплотворной способности нефтяных топлив и может быть использована в качестве котельного топлива или транспортного топлива из возобновляемых источников. Её плотность $> 1 \text{ кг / л}$ (значительно больше, чем у исходного сырья из биомассы), что делает бионефть экономически более эффективным для транспорта, чем биомасса.

В процессе быстрого пиролиза, биомасса быстро разлагается, производя пары, аэрозоли, газы и некоторое количество угля. После охлаждения и сбора образуется темно-коричневая жидкость с теплотворной способностью, составляющей около половины теплотворной способности обычного жидкого топлива. Хотя быстрый пиролиз относится к традиционным процессам пиролиза для получения древесного угля, быстрый пиролиз - сложный процесс, который завершается в течение секунд, с тщательно контролируруемыми параметрами, предназначенный для высокого выхода жидкой фазы.

Существенными признаками быстрого пиролиза для производства жидкостей являются:

- Очень высокий уровень скоростей нагрева и теплопередачи в зоне реакции, что, как правило, требует подачи тонко измельченной биомассы.

- Тщательно контролируемая температура реакции пиролиза около 500°C и температура паровой фазы 400-450 ° С. Влияние температуры на выход и спектр получаемых продуктов обсуждается в разделе о пиролизе жидкости ниже.

- Малое время пребывания горячих паров (обычно менее двух секунд.)

- Быстрое охлаждение паров пиролиза с получением бионефти.

Таблица 3

Состав и свойства типичной бионефти, полученной при пиролизе древесины

Свойство	Единицы измерения	Величина
С	Влажн. %	46
Н		7
N		< 0.01
О (баланс)		47
Содержание влаги	Влажн. %	25
Содержание золы		0.02
Твердые примеси		0.04
Низшая теплотворная способность	МДж/кг	16
	МДж/л	19
Плотность	кг/м ³	1170
рН	–	2.9
Кинематическая вязкость (40 °С)	сСт	13

Процесс быстрого пиролиза включает сушку исходного материала (обычно до 10% влажности) с целью сведения к минимуму содержания влаги в жидком продукте, измельчение биомассы (до

размеров частиц примерно 2 мм в случае реакторов с псевдооживленным слоем) с получением достаточно мелких частиц, чтобы обеспечить быструю реакцию пиролиза, разделение твердых веществ (уголь), и сбор жидкого продукта (бионефти).

Виртуально любая форма биомассы может рассматриваться в качестве сырья для быстрого пиролиза. В то время как основные работы были посвящены древесине, что связано с ее достаточно постоянными свойствами, многими лабораториями были испытаны почти 100 различных видов биомассы, начиная от сельскохозяйственных отходов, таких как солома, оливковых косточек и ореховой скорлупы до энергетических культур, таких как мискантус и сорго, отходов лесного хозяйства, таких как кора, и твердых отходов (осадки сточных вод и кожевенного производства).

Благодаря тому, что в бионефти больших количествах присутствуют насыщенные кислородом компоненты, масла не смешиваются с углеводородами. Продукты разложения составляющих биомассы включают органические кислоты (муравьиная, уксусная), что приводит к уменьшению pH масла. Вода является неотъемлемой частью однофазного химического раствора. Бионефть (гидрофильная) имеет влагосодержание, как правило, 15 - 35%. Как правило, когда содержание влаги превышает примерно 30 - 45%, имеет место разделение фаз. В таблице 3 приведены свойства типичной бионефти, полученной при пиролизе древесины.

1.4 Мгновенный пиролиз, ультрапиролиз

Мгновенный пиролиз представляет собой процесс, в котором время реакции составляет всего несколько секунд или даже менее. Скорость нагрева является очень высокой. Это требует особой конструкции реактора. Имеются 2 типа реакторов: поточный реактор и реактор с псевдооживленным слоем. Мгновенный пиролиз биомассы любого вида требует быстрого нагрева и, следовательно, размеры частиц должны быть достаточно малыми, то есть, примерно 105-250 мкм [5].

Мгновенный пиролиз бывает следующих типов:

- Мгновенный гидропиролиз: Гидропиролитический мгновенный пиролиз происходит в атмосфере водорода при давлении до 20 МПа;

- Быстрый термический процесс: Это заслуживающий особого внимания процесс теплопередачи с очень коротким временем нагрева (между 30 мс и 1,5 с). Он осуществляется при температуре от 400 до 950 °С, при этом происходит быстрая деполимеризации и крекинг исходного сырья. Быстрый нагрев устраняет побочные реакции, в результате чего получают продукт, имеющий вязкость, сопоставимую с вязкостью дизельного топлива;

- Солнечный мгновенный пиролиз: концентрированное солнечное излучение может быть использовано для осуществления мгновенного пиролиза. Солнечная энергия может быть получена в солнечных башнях, солнечных концентраторах, солнечных печах и т.д .

- Вакуумный мгновенный пиролиз: В этом процессе пиролиз осуществляется под вакуумом. Это ограничивает вторичные реакции разложения, которые, в свою очередь дают высокий выход жидкой фазы и низкий выход газа.

Вакуум облегчает удаление конденсируемых продуктов из горячей реакционной зоны. Это предотвращает дальнейшее растрескивание и реакции повторной конденсации [5].

Таблица 4

Зависимость выхода продукта от температуры при мгновенном пиролизе смеси отходов древесины [11]

Температура (°С)	Уголь (%)	Жидкость (%)	Газы(%)
400	24.1	65.5	10.2
450	21.4	65.7	11.1
500	18.9	66.0	14.6
550	17.3	67.0	14.9

550	16.7	67.8	15.7
550	17.1	66.2	15.2

Таблица 4 показывает влияние температуры в диапазоне от 400 до 550°C на выход продуктов при мгновенном пиролизе смеси отходов древесины в реакторе псевдоожиженного слоя. Видно, что выход жидкости незначительно увеличивается, в то время как наблюдается значительное увеличение выхода газа. При повышении температуры количество угля уменьшается. Обобщение экспериментальных данных, представленных в [5], свидетельствует, что существует оптимальная температура около 500 ° С, соответствующая максимальному выходу жидкости при мгновенном пиролизе всех исследованных видов биомассы.

Ультра-быстрый пиролиз включает в себя чрезвычайно быстрое перемешивание биомассы с твердым теплоносителем, что приводит к очень высокой теплопередаче и, следовательно, скорости нагрева. За пиролизом следует быстрое охлаждение первичного продукта, происходящее в реакторе. Сепаратор отделяет горячие твердые частицы теплоносителя от неконденсирующихся газов и паров первичных продуктов и возвращает их в смеситель. Затем их нагревают в отдельной камере сгорания. С помощью неокисленного газа горячие твердые частицы перемещаются в смеситель. Важной особенностью ультра-быстрого пиролиза является точно контролируемый короткий промежуток времени пребывания. Для максимального выхода газового продукта температуры пиролиза составляют около 1000 ° С для газа и около 650 ° С для жидкости [4].

1.5 Солнечный пиролиз

Концентрированная солнечная энергия может быть использована для управления термохимическими процессами. Солнечная термохимическая конверсия углеродсодержащих материалов является одним из наиболее часто предлагаемых вариантов. Кроме того, концентрированное излучение может быть также использовано в качестве эффективного лабораторного устройства для изучения ос-

новых приемов кинетики в очень чистых условиях, как, например, первичных стадий тепловой деградации биомассы. Солнечная энергия преобразуется в химическую энергию различных видов топлива, которые можно хранить в течение длительного времени и транспортировать на большие расстояния. Кроме того, солнечная энергия способствует обработке при высоких температурах химического сырья [5, 12].

Термохимическая конверсия биомассы с использованием солнечной энергии имеет следующие преимущества [13]:

- повышается тепловая эффективность сырья, поскольку вся его химическая энергия трансформируется в энергию продуктов конверсии и не расходуется на сжигание с целью обеспечения процесса теплом;
- исключается разбавление продуктов конверсии балластными продуктами сгорания и азотом воздуха;
- исключается эмиссия парниковых газов в атмосферу при переработке биомассы;
- отсутствует необходимость в дополнительных капиталовложениях на оборудование для получения кислорода;
- повышается эксергетический КПД процесса конверсии.

В литературе имеются лишь ограниченные результаты теоретического анализа и лабораторных исследований использования концентрированного теплового излучения, зачастую от искусственных источников (например, ксеноновых ламп), в процессах скоростного пиролиза или газификации угля, кокса и целлюлозы в таких специфических условиях, как в вихревых потоках, конверсия в солевых расплавах, реакторах плотного и кипящего слоя [14]. Данные по пиролизу натуральной и гранулированной древесины и растительной биомассы, особенно крупнодисперсной, в литературе практически отсутствуют.

Предложены две возможных конфигурации, позволяющих интегрировать солнечную энергию в процесс термохимической конверсии: прямой ввод потока концентрированного излучения в герметичный полостной реактор (модель абсолютно черного тела, а.ч.т.), содержащий газозвесь мелкодисперсных частиц биомассы (рисунок 6, а) и непрямой солнечный обогрев сырья, содержащегося

в непрозрачном контейнере-адсорбере, который находится в адиабатном полостном ресивере – модели а.ч.т. (рисунок 6, б) .

В первой конфигурации реактор- а.ч.т. эффективно удерживает излучение, поступающее через прозрачное окно с малой апертурой, что минимизирует тепловые потери. Основным недостатком данного метода – загрязнение входного окна аэрозолями смолы, кокса и золы, образующимися в реакторе.

Вторая конфигурация позволяет избежать проблем очистки оптического окна, поскольку переизлучению от стенок ресивера-оболочки подвергается непрозрачный герметичный трубчатый адсорбер, а сырье нагревается теплопередачей через стенку адсорбера. В [14] с целью масштабного перехода предложено размещение в ресивере нескольких труб-адсорберов.

В первом случае солнечный реактор с прямым проецированием имеет конфигурацию полости. Полость может эффективно поглотить входящее излучение через небольшое отверстие диафрагмы. В связи с многочисленными внутренними отражениями, полость действует как черное тело и поглощает большую часть излучения, снижая до минимума радиационные потери. Тем не менее, основным недостатком является необходимость удержания отверстия диафрагмы прозрачным во время работы реактора при высоком давлении в газообразной среде, в то время как оно может быть загрязнено смолами, частицами кокса или золы.

При использовании непрямого солнечного излучения проблемы загрязнения оптики реактора можно избежать. Это может быть сделано с помощью непрозрачной трубы - приемника, размещенного в полости реакционной камеры. Непрозрачный приемник подвергается воздействию прямого солнечного излучения и излучение от горячей стенки полости передает тепло в реакционную камеру за счет теплопроводности, как показано на рис. 6, а.

Для концентрации солнечного излучения может быть использовано поле зеркал-гелиостатов, сфокусированных на центральном рефлекторе башенного типа, который отражает поток сверху вниз на расположенный под ним реактор. Подобный демонстрационный концентратор мощностью 100 кВт введен в опытную эксплуатацию

на тригенерационной солнечной установке в Масдаре, Абу Даби (Рис. 7).

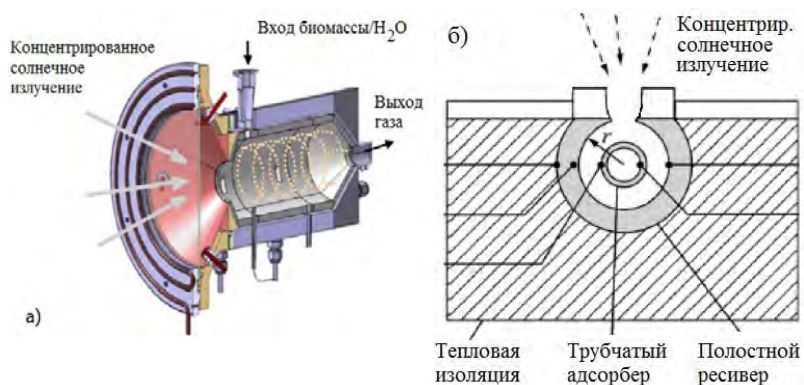


Рис. 6. Реакторы конверсии биомассы с прямым (а) и непрямым подводом концентрированного солнечного излучения

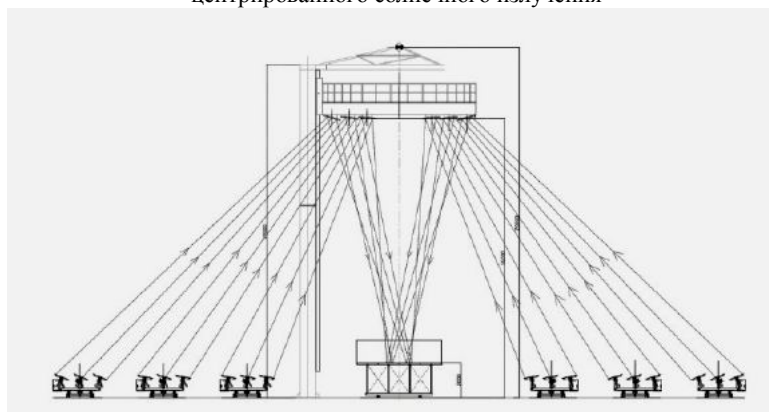


Рис. 7. Солнечный концентратор мощностью 100 кВт в г. Масдар (Абу-Даби)

1.5.1 Лабораторная установка и методика измерений

Основным элементом лабораторной установки является бытовой параболический солнечный концентратор COOKUP 200 (производство IDCOOK, SUNITED Groop, Франция) с диаметром зеркала $D = 1\text{ м}$ и высотой параболы $h = 0.2\text{ м}$ (рисунок 8) [21]. Зеркальный сол-

Внешний рефlector концентратора типа S-REFLECT изготовлен из полимерной (ПЭТ) пленки толщиной 0.175 мм, покрытой тонким слоем полированного алюминия. Отражательная способность зеркала по данным изготовителя превышает 90 %. Концентратор снабжен ручной системой ориентации по высоте солнца и легко перемещается по азимуту.



Рис. 8. Внешний вид солнечного концентратора COOKUP 200

На горизонтальной решетке, расположенной на расстоянии 0.1 м от вершины параболоида, размещались стеклянные реторты с обрабатываемыми частицами древесины, закрытые с обоих торцов (рис. 9). Реторта предотвращала доступ кислорода к обрабатываемой биомассе в процессе пиролиза, а также снижала конвективно-кондуктивные потери тепла. Пробка на одном из торцов была неплотно пригнана, что обеспечивало выход газообразных продуктов конверсии.

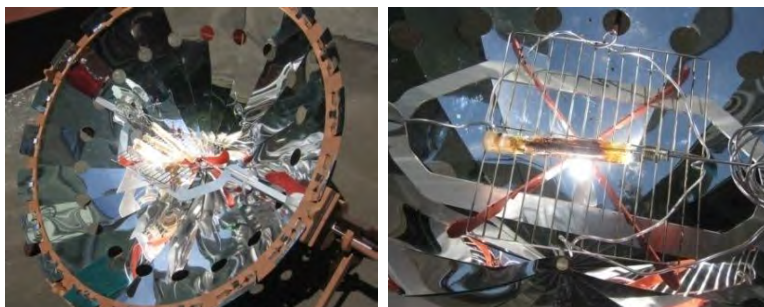


Рис. 9. Стеклянные реторты с модельными образцами биомассы на решетке концентратора

Через пробку в реторту вводилась хромель-копелевая термопара в оплетке с открытым спаем для измерения температуры. Зависимость температуры в реторте от времени регистрировалась измерителем-регулятором температуры "Сосна-002", подключенным к персональному компьютеру. На рис. 10 показаны типичные результаты измерения температуры. Поскольку спай термопары не заделывался в обрабатываемые частицы, а находился между ними, данные измерения можно рассматривать лишь как качественную оценку температуры в реторте. Максимальные значения измеренных температур использовались при обработке опытных данных в качестве оценки конечной температуры пиролиза.

Максимальная температура в реторте составляла от 230 до 340 °С и устанавливалась через 20-40 мин после начала опыта.

Интенсивность падающего (неконцентрированного) солнечного излучения на уровне решетки измерялась пиранометром YD2302.0 (производство Delta OHM SRL, Италия) и составляла в ходе экспериментов от 700 до 780 Вт/м².

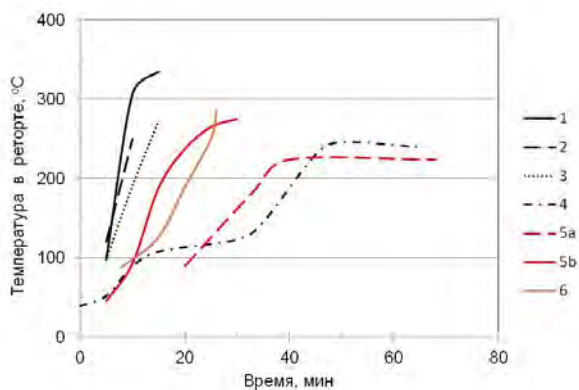


Рис. 10. Результаты измерения температуры в реторте в зависимости от времени

Цифры у кривых – номера модельных образцов биомассы в таблице 5

Массовый выход твердого продукта пиролиза определялся путем взвешивания до и после опыта обрабатываемых частиц. Разница

между массой реторты до и после опыта, равная массе отложений на стенках использовалась для оценки выхода конденсирующихся жидких продуктов (смолы). Как видно на рисунке 9 (справа) смолы конденсировались преимущественно со стороны падающего (неконцентрированного) солнечного излучения, что свидетельствует о существенном охлаждении этой стороны вследствие тепловых потерь излучением. По разнице масс исходного сырья и совокупности твердых и жидких продуктов оценивался выход неконденсирующихся газообразных продуктов.

В качестве сырья в экспериментах использовались четыре типа-размера березовых шкантов (№ 1-4 в таблице 5) – цилиндрических частиц с продольными "рифлями" (бороздками) и снятыми фасками на торцах, древесные топливные гранулы № 5 и дробленые древесные гранулы № 6 – бесформенные частицы размером от 2 до 8 мм, среднеситовый размер 5 мм. На рис. 11 представлены фотографии модельных частиц, а их характеристики приведены в таблице 5.

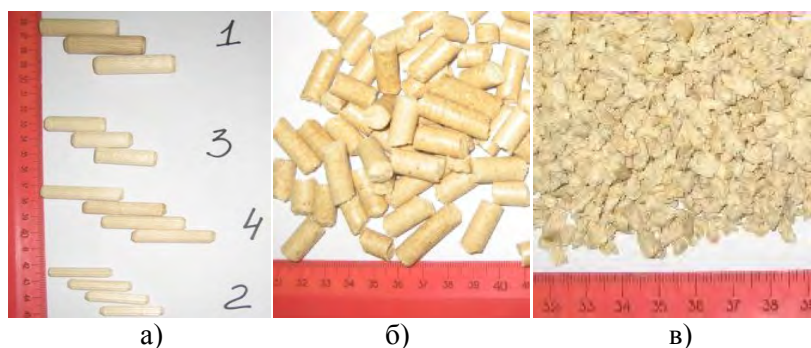


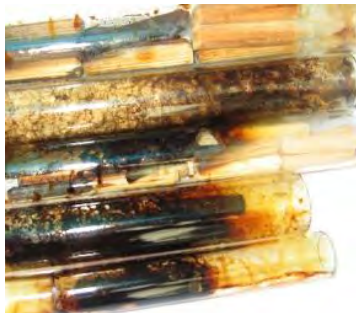
Рис. 11 – Фотографии модельных частиц биомассы
а) березовые шканты, б) топливные древесные гранулы,
в) дробленые древесные гранулы

Таблица 5

Характеристики модельных образцов биомассы

Образец №	Материал	Длина, мм	Диаметр, мм	Влажность, %
1	Березовые шкранты	40	12	3,5
2		30	6,5	8,2
3		30	10	7,7
4		40	8	6,8
5	Древесные топливные гранулы	23	10	6,9
6	Дробленые древесные гранулы	5		8,9

На рис. 12 представлены фотографии продуктов пиролиза. Из рис. 12 а, б следует, что воздействию концентрированного солнечного излучения сырье в длинных ретортах подвергалось неравномерно, особенно при "непрозрачной" укладке в несколько рядов в радиальном направлении. В связи с этим данные для крошки древесных гранул (образец № 6, вторая сверху реторта на рис. 12 а), которая подвергалась минимальной локальной конверсии в плотной засыпке, были исключены из дальнейшего анализа.



а)



б)



в)

г)

Рисунок 12 – Фотографии продуктов солнечного пиролиза биомассы

- а) стеклянные реторты с продуктами пиролиза различных образцов;
 б) твердые продукты пиролиза шкантов № 1; в, г) реторты с отложениями смолы и твердые продукты пиролиза древесных топливных гранул № 5b.

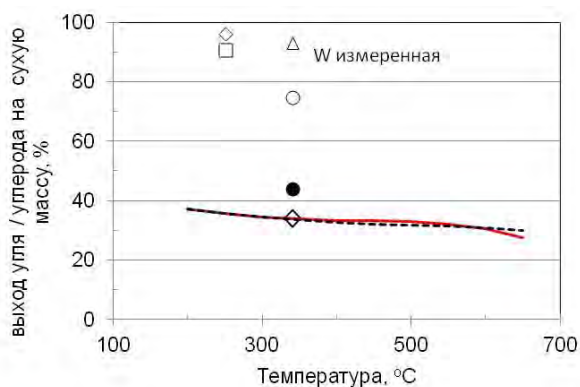
При пиролизе древесных гранул № 5b при относительно высокой температуре (рис. 12 в, г) наблюдались значительные отложения смолы по всей длине стенок реторты, однородно высокая степень конверсии твердого продукта и его минимальный выход (таблица 6). Это может быть связано с уменьшением лучистых потерь тепла из закопченной реторты и соответствующим повышением температуры в ней.

Таблица 6

Массовый выход продуктов пиролиза из модельных образцов биомассы

Об- разец №	Темпера- тура, °С	Твердый остаток	Жидкие продукты	Газ
		% на рабочую массу		
1	340	72.1	4.4	23.5
2	340	85.3	1.2	13.5
3	340	40.5	4.9	54.6
4	250	84.5	1.1	14.4
5a	250	89.5	0.7	9.8
5b	340	31,5	не определялись	

Осредненный состав продуктов солнечного пиролиза различных модельных образцов биомассы приведен в таблице 6. Достоверными являются результаты по выходу твердого остатка, который измерялся непосредственным взвешиванием. Данные по выходу смолы и газов можно считать лишь грубыми оценками. Лишь часть высококипящих смол могла сконденсироваться на достаточно горячей поверхности реторты. Подтверждением последнего служат наблюдавшиеся случаи, когда реторты лопались во время опыта (термостойкость химически стойкого стекла 1 класса и нейтрального стекла составляет соответственно 120 и 160 °С)



PP – равновесные расчеты (цифры у кривых – расчетное давление, МПа); 1–5 – экспериментальные данные для соответствующих образцов сырья в таблице 5

Рис. 13. Сравнение экспериментальных данных по выходу углерода (на сухую массу) при солнечном пиролизе древесины с равновесными расчетами выхода твердого углерода из древесных гранул

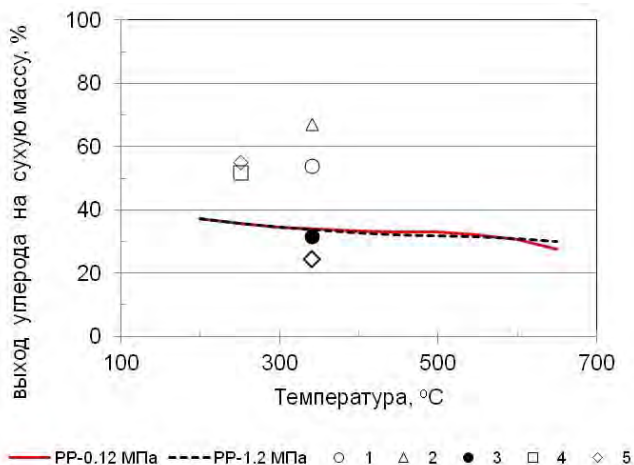


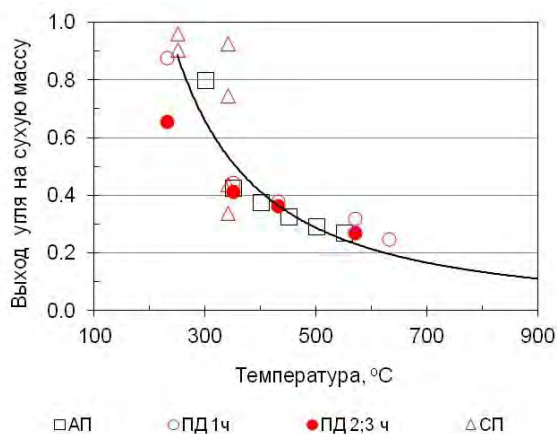
Рис. 14. Сравнение экспериментальных оценок выхода твердого углерода (на сухую массу) при солнечном пиролизе древесины с равновесными расчетами для древесных гранул

На рис. 14 показано сравнение экспериментальных данных по выходу твердого продукта (на сухую массу) при солнечном пиролизе древесины, с равновесным выходом твердого углерода при пиролизе древесных топливных гранул влажностью 8 %, рассчитанным при давлениях 0.12 и 1.2 МПа. Значительное превышение экспериментальных данных над равновесными расчетами указывают на то, что полученный в экспериментах твердый продукт конверсии включает "поздние летучие" и исходную древесину, неразложившуюся вследствие неравномерности обогрева реторты.

Дальнейшие исследования целесообразно проводить с одиночными или уложенными в один соосный ряд частицами биомассы. Характерные времена нагрева одиночных частиц, соответствующих образцам в таблице 5, соответствуют тепловой области конверсии и составляют 1-5 мин, что позволит значительно ускорить проведение опытов и повысить качество измерений. В частности, более точное позиционирование обрабатываемой частицы и измерение температуры с помощью заделанной в нее

термопары позволят точнее определить тепловой режим и граничные условия процесса. Размещение реторты в фокусе параболического концентратора и установка за ней цилиндрического рефлектора позволят расширить исследования на область более высоких температур пиролиза.

На рис. 15 сопоставлены данные по выходу угля при проведенных в БНТУ исследованиях пиролиза древесины в различных условиях: в засыпке мелкодисперсного сырья при атмосферном (АП) и повышенном давлении (ПД)), а также солнечном пиролизе крупнодисперсных частиц и гранул (СП).



Линия – расчеты по зависимости (2);
цифры при ПД – продолжительность пиролиза в часах.

Рис. 15 - Сопоставление данных БНТУ по выходу биоугля при пиролизе древесины при атмосферном (АП), повышенном давлении (ПД) и солнечном пиролизе (СП)

Результаты этих исследований хорошо согласуются между собой и с эмпирической зависимостью (2),

$$m_{y2} / m_o^c = a t^b \quad (2),$$

обобщающей литературные данные по традиционному пиролизу древесной биомассы в различных демонстрационных и промышленных условиях [22].

Здесь $m_{уг}$ – масса угля, m_0^c – сухая масса исходной древесины, t – температура, °C, $a = 7006$, $b = -1.63$

1.6 Типы реакторов пиролиза

Существуют современные реакторы пиролиза различных типов. На основе режима контакта газ - твердое вещество, они классифицированы как реакторы пиролиза с неподвижным слоем и псевдоожиженным слоем, а затем дополнительно подразделены в зависимости от конструктивных особенностей. Ниже приведены некоторые основные конструкции реакторов пиролиза, используемые в настоящее время [4]: с плотным или подвижным слоем; псевдоожиженным слоем (ПС); циркулирующим кипящим слоем (ЦКС); реакторы сверхбыстрого пиролиза; реакторы с вращающимся конусом; абляционные и вакуумные реакторы.

Реакторы с плотным или подвижным слоем

Реакторы пиролиза с плотным слоем являются одними из старейших.

Теплота для термического разложения биомассы подводится либо от внешнего источника, либо за счет процесса горения. Современный реактор непрерывного действия с движущимся слоем, использующий щепу или гранулы, показан на рис. 16.

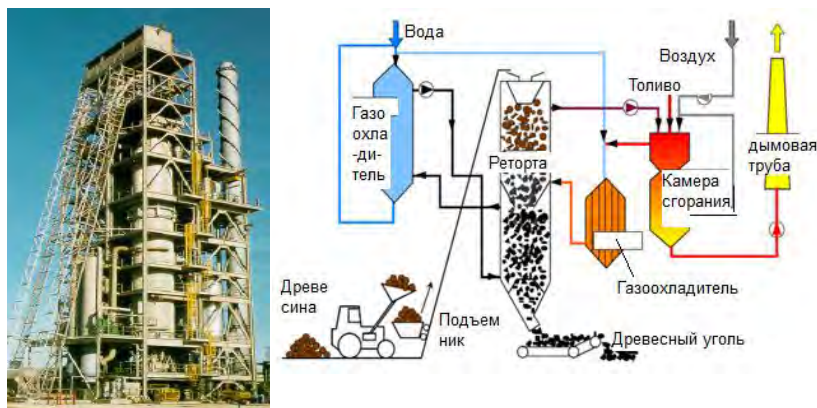


Рис. 16. Завод по производству древесного угля в Банбери, Западная Австралия [16]

Реакторы с кипящим слоем.

На рис. 17,а показан реактор с кипящим слоем. Размолотая биомасса (2-6 мм), подается в кипящий слой горячего песка. Слой псевдоожигается инертным газом, обычно рециркулирующими продуктами сгорания. Интенсивное перемешивание инертных твердых материалов слоя (песок) приводит к равномерному распределению температуры. Время пребывания твердых частиц в реакторе значительно выше, чем газа. Необходимое для пиролиза тепло может быть получено либо путем сжигания в слое части образующегося газа, либо путем сжигания твердого биоугля в отдельной топке и передачи этого тепла в материал слоя (рис. 17б) . Продукты пиролиза, как правило, содержат от 70 до 75% жидкости на сухую массу древесины. Биоуголь в твердом материале слоя действует как катализатор крекинга, так что его необходимо сепарировать, что является важным для избежания вторичного крекинга, с целью увеличения выхода жидких продуктов. Частицы биоугля отделяются от полученного газа с помощью циклонов.

Реакторы циркулирующего кипящего слоя (ЦКС), показанные на рис. 17, б, работают по тому же принципу, что и реакторы с псевдоожигенным слоем, но слой значительно расширен и твердые частицы постоянно перемещаются по внешнему контуру, включающему циклон. Слой работает в особом гидродинамическом режиме, известном как быстрый слой. Это обеспечивает равномерность температуры по всей высоте установки. Скорость газа в ЦКС значительно выше, чем в псевдоожигенном слое. Высокая скорость наряду с очень хорошим перемешиванием позволяет пропускать через реактор большое количество биомассы.

Газ и твердые частицы движутся вверх по реактору. Время пребывания средних частиц биомассы больше, чем у газа, но различие не так велико, как в кипящем слое. Основным преимуществом этой системы является то, что частицы биоугля, уловленные из реактора, легко отделяются и сжигаются во внешнем псевдоожигенном слое. Теплота, выделившаяся при их сгорании, передается инертным твердым материалам слоя, которые возвращаются в реактор по внешнему контуру.



Рис. 17 . Реакторы пиролиза псевдооживленного (а) и циркулирующего кипящего слоя (b)

Быстрый термический пиролиз - коммерческий процесс, разработанный Ensyn, осуществляется в ультра-быстром реакторе пиролиза с псевдооживленным слоем, разработанным в Университете Западного Онтарио в Канаде. Для осуществления процесса используется вертикальный реактор. Биомасса подаётся в установку и быстро нагревается до 500°C закрученным восходящим потоком горячего песка; затем охлаждается в течение нескольких секунд. Скорость нагрева составляет около $1000^{\circ}\text{C}/\text{с}$, а время пребывания в реакторе - от нескольких сотен миллисекунды до максимум 5 секунд, что дает выход жидких продуктов для древесины примерно 83% [4].

Ультрабыстрый реактор пиролиза . Ультрабыстрый реактор пиролиза , показанный на рис. 18 а, разработан в Университете Западного Онтарио. Он обеспечивает чрезвычайно быстрое смешение (10-20 мс), пребывание в реакторе (70-200 мс), и резкое охлаждение (~ 20 мс). Поскольку температура в реакторе также невысока ($\sim 650^{\circ}\text{C}$), можно достичь выхода жидких продуктов до 90% [4]. Инертный газ (азот) нагревают на 100°C выше температуры в реакторе и подают с очень высокой скоростью в реактор для контакта с потоком вводимой в реактор биомассы. В реакторе может быть использован твердый теплоноситель такой как предварительно нагретый песок, который контактирует с потоком биомассы в виде

множества струй. Такое воздействие высокой скорости в реакторе приводит в исключительно высокой скорости нагрева. Биомасса, таким образом, нагревается до температуры пиролиза в течение нескольких миллисекунд. Продукты пиролиза выходят из нижней части реактора и немедленно охлаждаются, для подавления вторичной реакции крекинга паров масла. Следовательно, этот процесс способен увеличить выход жидких продуктов в процессе пиролиза.

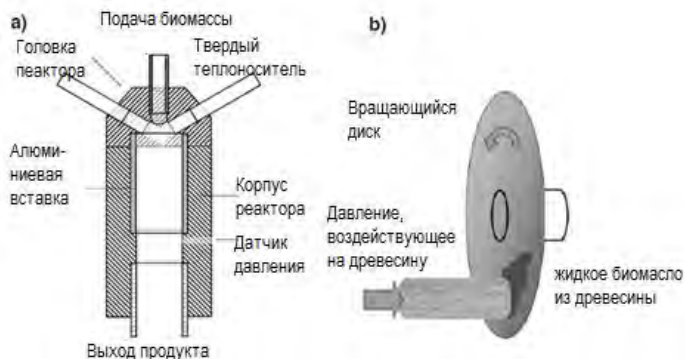


Рис. 18 – Ультра-быстрый (а) и абляционный (б) реакторы пиролиза

Абляционный реактор пиролиза .

Процесс, показанный на рис. 18 б, основан на создании высокого давления между частицей биомассы и горячей стенкой реактора. Это способствует беспрепятственной передаче тепла от стенки реактора к биомассе, в результате чего жидкий продукт выталкивается из биомассы, как замороженное сливочное масло, которое плавится, попадая на горячую сковороду. Биомасса скользит по стенке, оставляя за собой пленку жидкости, которая испаряется и выходит из зоны пиролиза, находящейся между биомассой и стенкой. В результате высокой теплоотдачи и короткого времени пребывания газа, выход жидких продуктов превышает 80%. Давление между биомассой и стенкой создается либо с помощью механических средств, либо под действием центробежной силы. В механической системе крупные частицы биомассы прижимаются к вращающейся горячей пластине.

Реактор пиролиза с вращающимся конусом.

В этом процессе частицы биомассы подаются в нижнюю часть вращающегося конуса (360-960 об / мин) вместе с дополнительными частицами твердого теплоносителя (рис. 19 а).

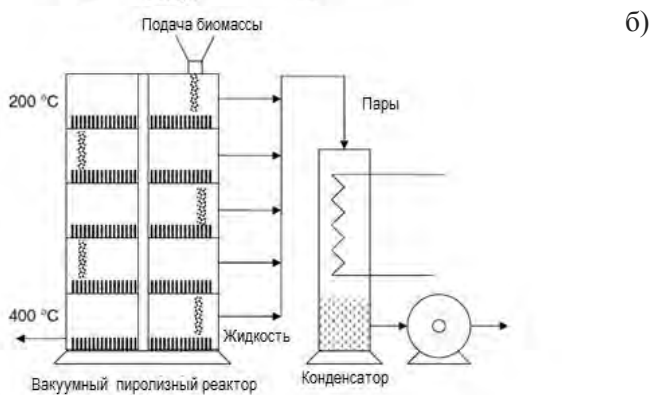
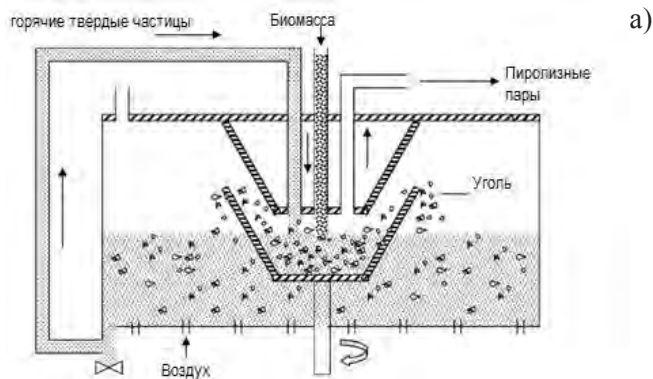


Рис. 19 – Реакторы пиролиза с вращающимся конусом (а) и вакуумный (б) [4]

Центробежная сила отталкивает частицы от горячей стенки; частицы движутся вверх по спирали вдоль стенки. Благодаря исключительному перемешиванию, биомасса быстро нагревается (5000 К / с) и подвергается пиролизу в небольшом кольцевом объеме. Полученный газ, содержащий пары био-нефти, выходит через другую

трубку, в то время как твердый биоуголь и песок стекают на верхний обод вращающегося конуса в окружающий его псевдооживленный слой (рис. 19 а) . Биоуголь сжигается в псевдооживленном слое, процесс горения позволяет нагреть конус, а также твердые вещества, рециркулирующие для подачи тепла для осуществления процесса пиролиза. Специфической особенностью этого реактора является очень короткое время пребывания твердых частиц (0,5 секунды) и малое время пребывания газовой фазы (0,3 секунды). Это обычно обеспечивает выход жидких продуктов от 60 до 70% на сухую массу. Еще одним преимуществом этого процесса является отсутствие газа-носителя. Сложная геометрия системы может вызвать некоторые проблемы масштабирования.

Вакуумный реактор пиролиза, показанный на рис. 19 б, состоит из набора сложных нагреваемых круглых пластин. Верхняя пластина находится при температуре около 200 ° С, а нижняя - около 400 ° С. Биомасса подается на верхнюю пластину и поступает последовательно на нижние пластины с помощью скребковых питателей. Биомасса при движении над пластинами подвергается сушке и пиролизу. В этом реакторе пиролиза не требуется газа-носителя. Когда биомасса достигает нижней пластины, остается только уголь. Хотя скорость нагрева биомассы относительно невелика, время пребывания паров в зоне пиролиза является малым. В результате, выход жидких продуктов в этом процессе относительно невелик, примерно от 35 до 50% на сухую массу, выход угля достаточно высок. Эта конструкция реактора пиролиза достаточно сложна, особенно с учетом возможного засорения вакуумного насоса.

2. ГАЗИФИКАЦИЯ

Газификация – это процесс конверсии биомассы в горючую газовую смесь за счет частичного окисления биомассы при высокой температуре

(800–900° С). Типичный процесс газификации в целом соответствует последовательности, схематично показанной на рисунке 20.

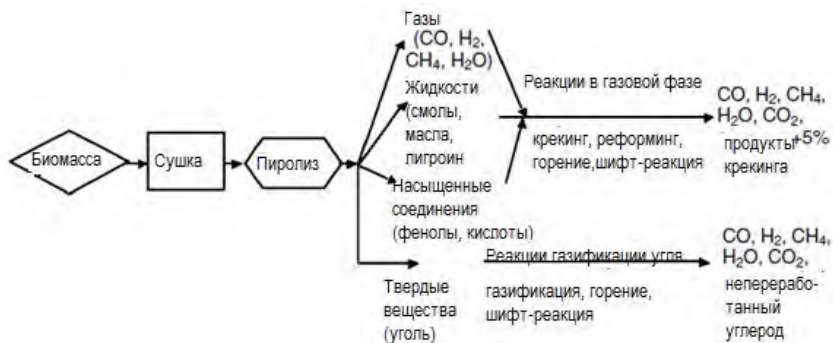
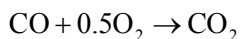
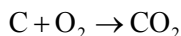
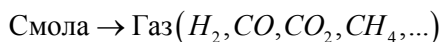


Рис. 20 – Возможные способы газификации биомассы

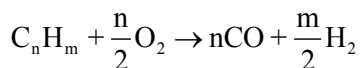
После короткой стадии начального нагрева и сушки биомасса подвергается процессу пиролиза, описываемого общей реакцией (1), и удаления летучих компонентов. Угольные остатки и газообразные продукты, включающие пары воды, затем вступают в следующие гетерогенные и гомогенные реакции:



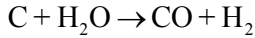
Соединения смол термически или каталитически (в присутствии углерода) расщепляются с производством газов



Реакция образования водорода



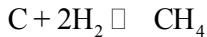
Реакция водяного газа



Шифт-реакция водяного газа для производства водорода



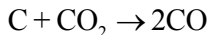
Образование метана



Реакции паровой и CO_2 - конверсии метана (подобные реакции могут быть записаны для гидрокарбонатов и смол)



Реакция Будуара



В паровой и воздушной газификации все эти реакции протекают так, что эндотермическая реакция конверсии водяного газа и реакция Будуара объединяются в экзотермическую реакцию образования метана. Соединение эндотермических и экзотермических реакций является очень привлекательным для достижения высокой термодинамической эффективности [1].

Были разработаны несколько типов газогенераторов; обзор показан на рис. 21. Эти газогенераторы имеют различную гидродинамику (особенно путь, по которому контактируют твердое топливо и агент газификации), агенты газификации (воздух, кислород и / или пар) и условия эксплуатации, такие как температура и давление. Наиболее распространенные - газогенераторы с неподвижным слоем, работающие в режиме противотока, прямотока или перекрестного тока, газогенераторы с кипящим слоем и газогенераторы погружного потока.

Большинство газогенераторов представляют реакторы частичного окисления, в которых только определенное количество воздуха

или кислорода вводится для сжигания части входящей биомассы для обеспечения подвода теплоты с целью осуществления процессов пиролиза и газификации. Теплотворная способность топливного газа, полученного при воздушной газификации, находится в интервале от 4-6 МДж / м³ на сухую массу. Это значение может быть повышено для сухого сырья, таким образом, сводится к минимуму потребность в теплоте для процесса газификации и необходимое количество окислителя.

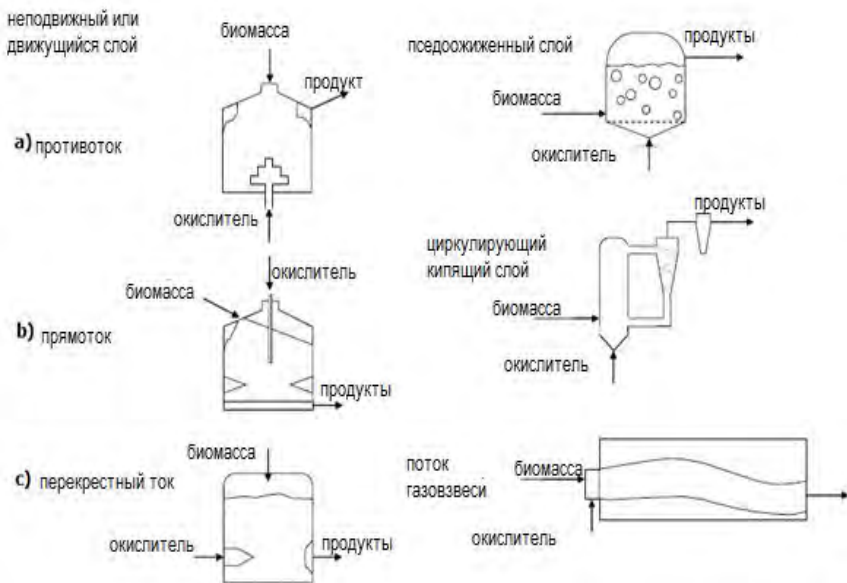


Рис. 21 – Обзор видов газогенераторов [1]

Газогенератор восходящего потока с неподвижным или движущимся слоем. Биомасса подается в верхнюю часть газогенератора, а газифицирующий агент, как правило, воздух (с паром), подают снизу (противоток). Синтез- газ выходит из верхней части, а твердые частицы падают на дно. Наиболее высокая температура имеет место близко к решетке, где осуществляется контакт кислорода с коксом и происходит процесс горения кокса. Горячий газ поднимается вверх, обеспечивая теплоту для эндотермической реакции газификации и контактирует с пиролизующейся биомассой при низкой темпера-

туре (200-500 ° С). В этом диапазоне температур образуются первичные смолы. Смола движется вверх через холодные участки и поэтому не имеет возможности превращаться в газы и вторичные смолы. По этой причине газогенераторы с восходящим потоком производят наибольшее количество смол - как правило, от 10 до 20% на рабочую массу [4]. Для применения в двигателях газ должен быть очищен и охлажден до температуры окружающей среды. Обычно это делается скрубберной системой.

Газогенератор нисходящего потока. Здесь и газ и биомасса движутся вниз (в режиме прямотока). Наибольшая температура имеет место в нижней части в зоне горения. Смолы образуются после сушки в области низких температур (200-500 ° С). Кислород воздуха, а также смолы перемещаются вниз в горячую зону. Благодаря наличию кислорода и высокой температуры, смолы легко сгорают в пламени, поднимая температуру газа до 1000 ° С – 1400 ° С. Пламя возникает в промежутках между частицами биомассы, имеющих температуру от 500 до 700 ° С. Это явление называется пламенным пиролизом. Так как продукты пиролиза – смолы - контактируют с кислородом, проходя через зону высоких температур, есть большая возможность их превращения в неконденсирующиеся газы. По этой причине газогенератор нисходящего потока имеет самое низкое смолообразование ($<1 \text{ г / м}^3$) [4].

Газ с низкой теплотворной способностью, производимый при воздушной газификации биомассы, можно использовать непосредственно для сжигания в котлах, а также печах и двигателях внутреннего сгорания. Газ с высокой теплотворной способностью, полученный при кислородной (14-18 МДж / м³) и паровой газификации (10-18 МДж / м³), имеет более широкий спектр применения: производство электроэнергии в газотурбинных установках, производство химических веществ, производство биогаза (метана), жидких топлив и водорода. Они производятся из синтез-газа после его очистки, путем каталитической конверсии или метанаии.

Несмотря на многолетний опыт эксплуатации газогенераторов биомассы с неподвижным слоем, надежность и масштабность эксплуатации по-прежнему страдает от ряда проблем. Так как трудно масштабировать газогенераторы восходящего тока с неподвижным слоем на большую мощность, большинство крупномасштабных

газогенераторов биомассы базируются на технологии псевдооживленного слоя или циркулирующего кипящего слоя (ЦКС) (таблица 7). В качестве материала слоя и теплоносителя используется песок. Рабочая температура ограничена 900-950 ° С для предотвращения спекания золы. При таких относительно низких температурах газификации образуются смолистые соединения. При охлаждении газообразного продукта, конденсация этих смол может привести к загрязнению оборудования и трубопроводов. Хотя было разработано множество технологий для решения проблем смолы, таких как физическая сепарация, термический и каталитический крекинг (например, с использованием доломита в качестве материала слоя с / или вместо песка), эти методы повышают сложность и стоимость [1].

Таблица 7

Тепловая мощность различных конструкций газогенераторов

Конструкция газогенератора	Тепловая мощность
С нисходящим неподвижным слоем	1кВт – 1МВт
С восходящим неподвижным слоем	1– 12 МВт
С псевдооживленным слоем	1–50 МВт
С циркулирующим кипящим слоем	10–200 МВт

Наилучшим решением задачи газификации биомассы, твердых бытовых отходов (ТБО) и мусора (RDF) является использование газогенераторов с псевдооживленным (кипящим) слоем. В типичном газогенераторе псевдооживленного слоя или циркулирующего кипящего слоя воздух поступает снизу, а подача топлива осуществ-

вляется сбоку или сверху. В любом случае, топливо непосредственно перемешивается по всему слою. Таким образом, кислород воздуха, поступающего под решетку, вступает в непосредственный контакт с частицами биомассы, подвергающимися пиролизу, а также с частицами полукокса из биомассы, которые некоторое время находились в слое. За счет контакта кислорода с частицами поступающей биомассы сгорают образующиеся смолы, а его контакт с частицами полукокса приводит к горению последних. Твердые вещества перемешиваются, а газы перемещаются вверх. Это означает, что в дальнейшем в слое ни поступившие ранее, ни свежие частицы биомассы не вступают в контакт с кислородом. Любые образующиеся смолы движутся вверх - в слой и покидают его вместе с синтез - газом. По этой причине, образование смол в газогенераторе с псевдооживленным слоем находится между двумя крайностями, представленными газогенераторами восходящего потока и нисходящего потока, в среднем около 10 мг / м^3 [4, 17].

В газогенераторах с потоком газозвеси проблемы очистки газа от загрязнения в значительной степени удается избежать, потому что биомасса газифицируется при повышенных температурах от 1000 до 1700°C . Тем не менее, это требует использования чистого кислорода и удаления расплавленной золы. Хотя эта технология была продемонстрирована при газификации угля в Нидерландах, свойства биомассы приводят к появлению специфических проблем. Во-первых, низкая теплотворная способность и гигроскопичность биомассы (что приводит к высокому содержанию влаги, даже после сушки) оказывает негативное влияние на эффективность газификации. Во-вторых, волокнистая структура древесины затрудняет измельчение материала до нужного размера. Для совместного сжигания биомассы с углем на тепловых электростанциях, биомасса должна подаваться отдельно, поскольку биомасса не может быть достаточно хорошо измельчена [1, 4].

Технология сдвоенного реактора псевдооживленного слоя (DFB) была разработана для обеспечения непрямого подвода теплоты в реактор газификации за счет циркуляции горячего материала слоя, нагретого в отдельном реакторе циркулирующего кипящего слоя за счет сгорания остаточного полукокса биомассы и любого вспомогательного топлива. В отличие от рассмотренных

выше газогенераторов с прямым подводом теплоты за счет частичного окисления биомассы в камере газогенератора, система двойного реактора псевдоожиженного слоя производит газ с высокой теплотворной способностью, не разбавленный азотом N_2 , хотя воздух используется для получения теплоты, необходимой для газификации, за счет процесса сгорания топлива [18].

На рис. 22 показана схема принципиального процесса паровой газификации (двойной реактор с псевдоожиженным слоем).



Рис. 22 – Схема (DFB) паровой газификации биомассы с прямым подводом тепла в двойном реакторе псевдоожиженного слоя [18]

Биомасса входит в псевдоожиженный слой зоны газификации, где сушка, выход летучих веществ и частично гетерогенная газификация угля происходят при температурах слоя около 850 °C. Остаточный кокс биомассы покидает зону газификации вместе с материалом слоя по направлению к зоне горения, работающей при приблизительно 920 °C. Зона горения служит для нагрева материала слоя, который затем поступает обратно в газогенератор. Воздух используют в качестве оживающего агента в зоне горения. Разность температур между зонами горения и газификации определяется на основе энергии, необходимой для газификации, а также скорости циркуляции материала слоя. На температуру газификации можно влиять путем добавления топлива в камеру сгорания. Давление в обеих зонах (газификации и сжигания) близко к атмосферному.

Процесс заканчивается появлением двух отдельных газовых потоков - генераторного газа высокого качества и обычных дымовых газов при высоких температурах. Генераторный газ, как правило, характеризуется относительно низким содержанием конденсируемых высших углеводородов (2-10 г/м³ смол), низким содержанием азота N₂ (<1 объемных % на сухую массу) и высоким содержанием водорода H₂ -35-40% по объему на сухую массу. Процесс используется в коммерческих целях с демонстрацией комбинированного производства тепловой и электроэнергии в Гюссинге (Австрия) топливной мощностью 8 МВт.

Технология абсорбционного усиленного реформинга (AER)

Использование материала слоя, который является не только теплоносителем, но также влияет на процесс газификации, позволяет получить генераторный газ, обогащенный водородом. Добавление карбонатов (известняка, доломита) в материал слоя и соответствующая корректировка рабочих температур в реакторах позволяют провести селективную адсорбцию CO₂ из генераторного газа, тем самым обеспечивая абсорбционный усиленный реформинг (AER). В результате, содержание водорода повышается до 75% по объему на сухую массу [18]



Рисунок 23 – Схема AER-DFB паровой газификации с селективной абсорбцией CO₂

Процесс абсорбционного усиленного реформинга (AER) (рис. 23) является более эффективным, чем обычной газификации с нисходящим газовым потоком и последующей очисткой газа. Это связано с подводом теплоты реакции, выделяющейся за счет абсорбции CO_2 и теплоты реакции водяного газа (обе реакции изотермические) в зону газификации. При этом осуществляется внутренний реформинг первичных и вторичных смол, который позволяет избежать образования высокомолекулярных смол. Таким образом, химическая энергия смол остается в генераторном газе. Генераторный газ после удаления загрязнений может быть непосредственно использован в газовых двигателях и при производстве электроэнергии без дополнительной очистки от смол. Вследствие низкой рабочей температуры (до 700°C), и в связи с тем, что материал слоя содержит CaO -, процесс AER позволяет использовать проблемное сырьё, такое как биомасса с высоким содержанием минеральных примесей и влаги (солома, осадки сточных вод и т.д.), что приводит к увеличению потенциального рынка для процессов газификации биомассы.

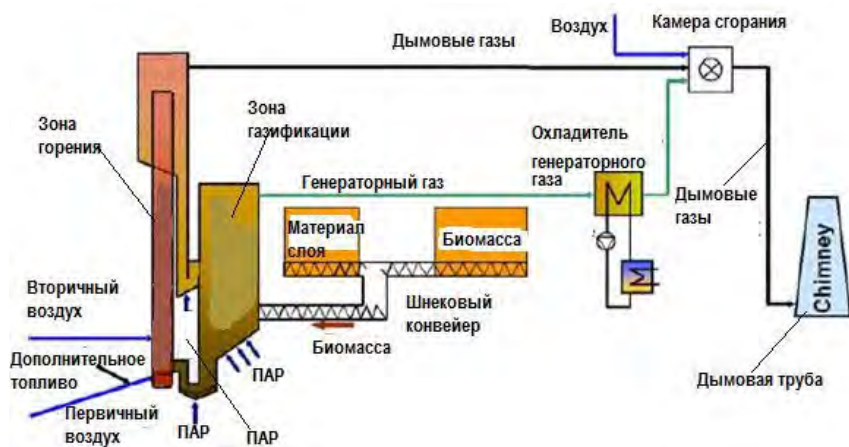


Рис. 24 – Принципиальная схема установки 100 кВт в Венском технологическом университете [18]

Экспериментальное подтверждение процесс AER получено на газогенераторе DFB мощностью 100 кВт в Венском технологическом университете (Рис. 24). В таблице 8 приведены основные компоненты генераторного газа, полученного на основе AER-DFB - процесса или обычного DFB – процесса

Таблица 8

Сравнение концентраций генераторного газа (мольные %) для двух процессов [18]

Вид процесса	DFB	AER-DFB
Температура газификации(°C)	850	645
H ₂	37.7	73.9
CO	29.1	6.1
CO ₂	19.6	6.0
CH ₄	10.4	11.7
C ₂ H ₄	2.8	0.7
C ₂ H ₆	0.3	1.3
Гидрокарбонаты C ₃ –C ₅	0.1	1.1

3 ПОЛИГЕНЕРАЦИЯ ТЕПЛОТЫ, ЭНЕРГИИ И БИОТОПЛИВА

Технология газификации в кипящем слое объединяет камеру окисления с циркулирующим кипящим слоем с паровым газогенератором с кипящим слоем для обеспечения непрямого подвода теплоты для осуществления эндотермического процесса газификации

В этом случае тепловые мощности камер окисления и газификации должны быть сбалансированы, что необходимо контролиро-

вать, особенно принимая во внимание довольно неопределенные свойства биомассы. Единственным полезным продуктом такой системы является генераторный газ.

Тюнман и др. [19] предложили модернизировать существующие котлы с ЦКС, интегрированные в схему с непрямой газификацией с кипящим слоем в циркуляционный контур материала слоя котла вместо или параллельно с внешним охладителем частиц (рисунок 25).

Горячий материал слоя выгружается из котла и передаётся в газогенератор, обеспечивая теплоту для производства генераторного газа, свободного от азота. Древесный кокс возвращается вместе с материалом слоя в котел и подвергается конверсии. Биомасса может поступать в обе камеры - котел (камера окисления) и газогенератор (камера газификации). Газогенератор отделен от котла двумя петлями уплотнений и распределителем частиц, направляя частицы либо обратно в котел или в газогенератор. По этой причине котел с ЦКС может работать даже после модернизации самостоятельно, как и раньше, или в комбинированном режиме горения / газификации. Такая модернизация является простым способом расширить потенциальные возможности котла с ЦКС к полигенерации (тепла, электроэнергии, биотоплива) и выйти на новые рынки. Известно, что котлы с ЦКС имеют значительно большую тепловую мощность (от десятков до сотен МВт), чем газогенераторы, и баланс между теплоснабжением и теплоснабжением в процессе интегрированной газификации всегда выполняется.

Характерной особенностью топок с ЦКС является их легкая приспособляемость к различным топливам. Это означает, что интегрированная полигенерирующая система может быть использована для эффективной и надежной совместной конверсии различных топлив. Например, котел, работающий на низкосортном угле или любом другом проблемном топливе, может подавать тепло на газификацию высоковлажной биомассы, обеспечивая замену внешнего пара для непрямой конверсии биомассы и получая поток абсолютно сухого древесного угля с высокой реакционной способностью вместе с рециркуляцией материала слоя из газогенератора. Таким образом, процесс горения проблемного топлива становится устойчивым. Кроме того, огромный потенциал теплоты, получае-

мой от котла, стабилизирует процесс газификации любой проблемной биомассы и отходов.

Предлагаемая концепция полигенерации была реализована в Технологическом университете Чалмерса, Гетеборг, Швеция, где 2-4 МВт блок непрямой газификации был интегрирован в циркуляционный контур материала существующего 8-12 МВт котла с циркулирующим псевдоожиженным слоем, в 2007 г. [19, 20]. На рис. 25 показан котел с ЦКС в Чалмерсе до (слева) и после (справа) модернизации.

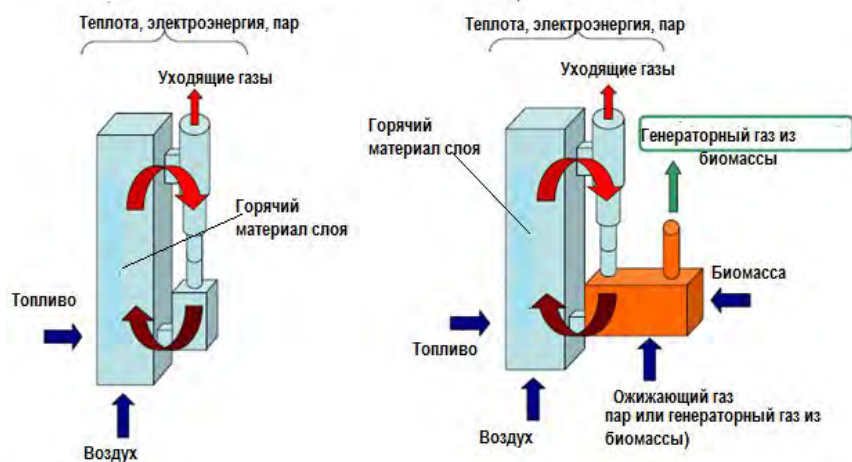


Рис. 25 – Котел с ЦКС в Чалмерсе (отдельный) (слева) и интегрированный в схему с газогенератором с псевдоожиженным слоем (справа) [18]

На рис. 26 показана схема интегрированной полигенерирующей системы. Предполагается возможность использования пара, N_2 или дымовых газов в качестве псевдоожижающего агента в газогенераторе, чтобы проверить различные условия конверсии биомассы от пиролиза до парового реформинга.

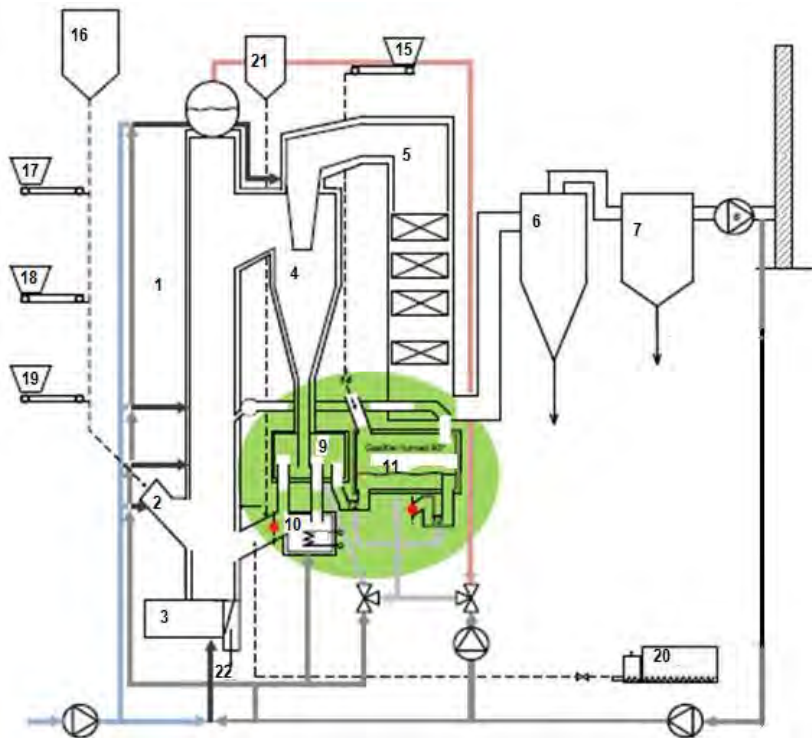


Рис. 26 –Схема котла с циркулирующим кипящим слоем (ЦКС) в Чалмерсе с интеграцией в схему газогенератора биомассы. Закрашенная часть включает существующий циклон, охладитель частиц 10, новый распределитель частиц 9 и газогенератор 11.

Генераторный газ из газогенератора поступает в топку котла в качестве вспомогательного топлива. Рассмотренная установка - одна из крупнейших европейских (за исключением газогенератора в Гюссинге в Австрии) пилотных установок по газификации биомассы. На этой установке были протестированы отдельные части и устройства с целью анализа протекающих процессов. Это является подготовительной частью строительства первого завода мощностью 20 МВт, который будет построен в Гетеборге для производства синтез-газа из отходов биомассы.

Литература

1. Prins, M.J. Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction. Doctor Thesis. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005.
2. The handbook of biomass combustion and co-firing / Sjaak van Loo and Jaap Koppejan eds. Earthscan: London - Sterling, VA, 2008.
3. Renewables make the difference European Commission. Luxembourg: Publications Office of the EU, 2010. 23 pp.
4. Basu, P. Biomass gasification and pyrolysis : practical design and theory. Published by Elsevier Inc., 2010.
5. Goyal, H.B., Diptendu, Seal, Saxena, R.C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12, 504–517.
6. Antal, M. J., Jr. and Grønli, M. The art, science, and technology of charcoal production. Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42, 1619-1640.
7. Yoshida, T., Antal, M.J., Jr. Sewage Sludge Carbonization for Terra Preta Applications. Energy Fuels, 2009, 23, 5454–5459.
8. De Nevers, N. Air Pollution Control Engineering, McGraw-Hill, Inc., 1995.
9. Overend, R.P. Thermochemical conversion of biomass / in Renewable Energy Sources Charged with Energy from the Sun and Originated from Earth-Moon Interaction, Evald E. Shpilrain ed., in Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), developed under the Auspices of the UNESCO. Eolss Publishers, Oxford, 2004, www.eolss.net.
10. IEA Bioenergy 2006 Annual Report. The International Energy Agency, Rotorua, New Zealand, 2006.
11. Horne, P.A. and Williams, P.T. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. Fuel, 1996, 75(9), 1051–1059.
12. Lede J, Bouton O. Flash pyrolysis of biomass submitted to a concentrated radiation. Application to the study of the primary steps of cellulose thermal decomposition. In: Division of fuel chemistry; Reprints of Symposia, Vol. 44(2), 217th ACS meeting, 21–25 March, Anaheim, USA, 1999.

13. Trommer, D. Thermodynamic and kinetic analyses of the solar thermal gasification of petroleum coke. Doctor Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2006.

14. Melchior, T., Perkins, Ch., Lichty, P., Weimer, A.W., and Steinfeld, A. Solar-driven biochar gasification in a particle-flow reactor. *Chemical Engineering and Processing*, 2009, 48, 1279–1287.

15. Janajreh, I., Syed, S., Qudaih, R., and Talab. Solar Assisted Gasification: Systematic Analysis and Numerical Simulation. *Int. J. of Thermal & Environmental Engineering*, 2010, 1(2), 81–90.

16. Garcia-Perez M., T. Lewis, C. E. Kruger. Methods for Producing Biochar and Advanced Biofuels in Washington State. Part 1: Literature Review of Pyrolysis Reactors. First Project Report. Department of Biological Systems Engineering and the Center for Sustaining Agriculture and Natural Resources, Washington State University, Pullman, WA, 2010.

17. Klein, A. and Themelis, N.J. Energy Recovery from Municipal Solid Wastes by Gasification. Proceedings of the 11th North American Waste to Energy Conference (NAWTEC 11), ASME International, Tampa, FL, 2003, 241-252.

18. Pfeifer, C., Puchner, B., and Hofbauer, H. Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO₂. *Chem. Eng. Sci.*, 2009, 64, 5073-5083.

19. Thunman, H.S., Amand, L.E., Leckner, B., and Jonsson, F. A cost effective concept for generation of heat, electricity and transport fuel from biomass in fluidized bed boilers – using existing energy infrastructure. Proceedings of the 15th European Biomass Conference & Exhibition, Biomass for Energy, Industry and Climate Protection. Berlin, 2007.

20. Gunnarsson, I. Efficient transfer of biomass to bio-SNG of high quality: The GoBiGas-project. Nordic Baltic BIOENERGY 2013, Oslo 21-22 May. Göteborg Energi AB, 2013.

21. Solar barbecue COOKUP 200 / IDCOOK, SUNITED Groop, France // <http://www.idcook.com/en/solar-barbecue-and-solar-grill/7-solar-barbecue-cookup200.html?pi=5> .

22. Макрокинетика и тепломассоперенос в процессах термомической конверсии биомассы / Пальченко Г.И., Хутская Н.Г., Янцевич И.В. и др. // Возобновляемые источники энергии: потенциал,

достижения, перспективы: материалы Междунар. семинара экспертов (Минск, 22-24 февр. 2011 г.) / под ред. А.А. Михалевича. – Минск: Беларус. навука, 2011. – С. 206–220.

Учебное издание

Хутская Наталья Геннадьевна
Пальчёнок Геннадий Иванович

**ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ
КОНВЕРСИИ БИОМАССЫ
И ЛИГНОКАРБОНАТНЫХ ОТХОДОВ**

Учебно-методическое пособие
по дисциплине «Топливо и его использование»

для студентов специальности
1-43 01 06 «Энергоэффективные технологии
и энергетический менеджмент»

Подписано в печать 08.01.2015.
Формат 60x84 1/16. Бумага тип. № 2. Офсетная печать.
Усл. печ. л. 3,5. Уч. изд. л. 2,6. Тираж 100. Заказ 002.

Белорусский национальный технический университет
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий №1/173
от 12.02.2014г.
Пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск

Отпечатано в РУП «Издательство “Адукацыя і выхаванне”».
Свидетельство о государственной регистрации
Издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№2/17 от 26.11.2013.
Ул. Будённого, 21, 220070, г. Минск