

Г.И. Пальченко,
к.т.н., доктор технологии
(Швеция), доцент



Н.Г. Хутская,
к.т.н., доцент



Н.С. Лейченко,
аспирантка



Кафедра ЮНЕСКО «Энергосбережение и возобновляемые источники энергии», БНТУ

РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

В мировой практике освоены или находятся на стадии исследовательских и демонстрационных проектов многочисленные технологии физической, термохимической и биохимической конверсии биомассы с целью получения энергии или ценных вторичных энергоносителей и продуктов (синтез-газ, биогаз; синтетические жидкие топлива – биодизель, биоэтанол; твердые биоугли, сорбенты и углеродные наноматериалы) [1].

Особый интерес представляет разработка инновационных технологий термохимической конверсии растительной биомассы и углеродсодержащих отходов для получения высококачественных вторичных топлив: высокорекреационного твердого, обладающего низкой зольностью и высокой теплотворной способностью, конкурентоспособного жидкого и среднекалорийного газообразного – и для производства энергии на их основе.

Перспективным является использование процесса пиролиза, позволяющего в зависимости от условий получить высококачественное жидкое и (или) твердое биотопливо. Последнее могло бы эффективно использоваться для совместного сжигания с местными низкосортными бурими углями, например, в топках кипящего слоя. Существующие установки для пиролиза биомассы характеризуются низкими производительностью и эффективностью. Помимо прямого использования в качестве котельного и домашнего топлива древесные топливные гранулы (ДТГ) и древесные топливные брикеты (ДТБ) также представляют интерес как сырьеполуфабрикат для дальнейшей термохимической конверсии с целью получения генераторного газа и древесного угля.



В качестве альтернативного возобновляемого сырья для процессов пиролиза и газификации все более широко используются различные углеродсодержащие отходы: органическая часть твердых бытовых отходов (ТБО), твердые осадки сточных вод (ОСВ), гидролизный лигнин (ГЛ) и т.д. Этот вид сырья характеризуется "отрицательной стоимостью", поскольку требует немалых затрат на менеджмент и захоронение. Производство из него вторичного биотоплива одновременно решает и данную проблему.

Оптимизация существующих и разработка новых способов и устройств для тер-

мохимической переработки древесины и отходов требуют глубокого понимания механизмов и закономерностей процессов конверсии и их взаимосвязи с режимными условиями и составом сырья.

Остановимся на двух видах термохимической конверсии.

Торрефикация (обжарка) древесного топлива представляет собой процесс его мягкого пиролиза при относительно низкой температуре (200–350°C), целью которого является повышение теплотворной способности путем удаления влаги и разложения высокорекреационных компонентов органической массы, главным образом гемицел-

люлозы, имеющих относительно низкую энергетическую ценность [2, 3].

Технологически процесс торрефикации может осуществляться

- в непродуваемом неподвижном слое, например, на горячем поддоне;
- в инфильтруемом движущемся слое, например, на транспортной ленте, в среде "сокового" водяного пара, выделяющегося из обрабатываемого сырья на предварительной стадии сушки или в шнековом транспортере;
- в кипящем слое при использовании в качестве псевдоожигающего агента водяного пара (в том числе, "сокового"), продуктов сгорания части исходной биомассы или газообразных продуктов ее торрефикации.

Организация циркуляции парогазовой смеси по замкнутому контуру между зонами сушки, пиролиза и охлаждения сырья в совокунности с регенерацией теплоты сгорания пиролизических газов позволяют реализовать энергосберегающие экологически безопасные схемы торрефикации. Основной продукт – твердая торрефицированная древесина ("серый" биоуголь) – гидрофобный, устойчивый против гниения, высоко-реакционный полукок с влажностью 0.1–5%, зольностью ~1%, относительно невысоким содержанием связанного углерода 35–40% и теплотой сгорания до 21 МДж/кг.

Перспективным газообразным агентом торрефикации является диоксид углерода CO_2 , применение которого в замкнутом цикле с утилизацией избыточного количества позволяет снизить выбросы этого парникового газа в атмосферу.

Пиролиз биомассы осуществляется при более высоких температурах (350–650°C) и представляет собой процесс термического разложения органической массы без доступа кислорода с образованием конденсирующихся (смола, H_2O) и неконденсирующихся газов (H_2 , CO , CH_4 , CO_2), а также твердого продукта – биоугля (в частности, древесного угля), соотношение между которыми является функцией температуры, давления и скорости нагрева сырья.

В отличие от торрефицированной древесины, содержащей значительное количество остаточных элементов летучей массы (водород, кислород), биоуголь состоит в основном из твердого связанного углерода. При производстве древесного угля осуществляется медленный пиролиз крупных кусков и стволы древесины при скоростях нагрева 5–7 К/мин. Продолжительность цикла выжигания угля колеблется от 8–12 часов в малых передвижных печах с объемом реторты 4–10 м³ до 7–14 дней в бетонных стационарных печах с рабочим объемом в сотни кубических метров [3, 4]. Массовый выход угля составляет 20–33%. В мире на подобном оборудовании выпускается от 26 до 100 млн т древесного угля в год с тенденцией роста около 3% в год.

Таблица 1. Состав расчетных топлив [5, 7, 8]

Вид топлива	Расчетная формула органической массы
Древесина	$CH_{1.42}O_{0.62}$
Древесные топливные гранулы (ДТГ)	$CH_{1.49}O_{0.63}$
Твердые бытовые отходы (ТБО)	$CH_{1.67}O_{0.67}$
Гранулированные ТБО (ГТБО)	$CH_{1.73}O_{0.48}$
Осадки сточных вод (ОСВ)	$CH_{1.71}O_{0.59}$
Гидролизный лигнин (ГЛ)	$CH_{1.09}O_{0.35}$

Максимальный выход биоугля, близкий к термодинамически равновесному, при значительно меньшей продолжительности процесса получен методом "скоростной карбонизации" при повышенном давлении (до 0.5–1.5 МПа) в Гавайском университете (США) [4, 5]. При этом неясной остается роль повышения давления, поскольку теоретически его эффект при данных параметрах не должен быть сколь-нибудь существенным.

Оптимизация существующих и разработка новых способов и устройств для термохимической переработки древесины и отходов требуют глубокого понимания механизмов и закономерностей процессов конверсии.

В данной работе приведены результаты расчетов равновесного состава продуктов торрефикации и пиролиза абсолютно сухой (АСД) и влажной древесины, древесных топливных гранул и углеродсодержащих твердых бытовых отходов в зависимости от основных режимных условий процесса – температуры ($T = 473–923$ К), давления ($p = 0,02–1,2$ МПа) и соотношения массовых расходов газового агента конверсии (водяной пар) и биомассы. Расчеты выполнены с помощью программы NASA CEA методом минимизации энергии Гиббса для равновесной смеси газовых и конденсированных компонентов [6]. Расчетное сырье – древесина хвойных пород и древесные топливные гранулы, твердые бытовые отходы и гранулы на их основе, твердые осадки сточных вод и гидролизный лигнин, состав и эффективные молекулярные формулы горючей массы которых приведены в таблице 1 (малые содержания азота и серы при расчетах не учитывались). Влажность древесины и отходов варьировалась в пределах 0–60%, за исключением гранул из древесины и бытовых отходов, влажность которых была принята постоянной и равной 8%.

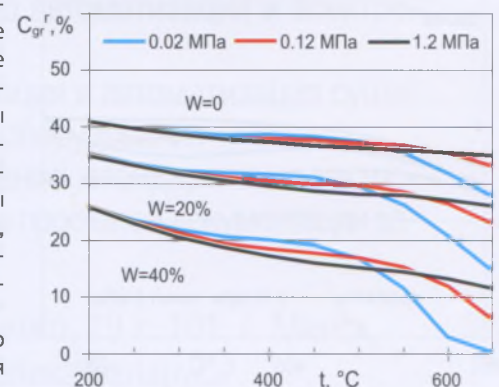
Предварительные расчеты показали, что в рассматриваемых диапазонах изменения

температуры и давления исходная температура реагентов, так же как и вид влаги в исходной смеси реагентов (влажность топлива или водяной пар – агент конверсии) не оказывают влияния на равновесный состав продуктов конверсии. Таким образом, параметр процесса W представляет собой суммарную массовую влажность смеси реагентов, а его отношение к органической массе топлива варьировалось в расчетах в пределах $W/B = 0–1.5$.

При расчетах учитывались любые возможные продукты конверсии, включая твердый (связанный) углерод C_{gr} , мольная концентрация которых превышала $0.5 \cdot 10^{-5}\%$.

В результате расчетов установлено (рис. 1), что максимальный выход твердого углерода на горючую массу топлива C_{gr}^r (~40%) достигается при низкотемпературной торрефикации АСД, незначительно снижается с ростом температуры и давления и резко падает с увеличением суммарной влажности W реагирующей смеси. В условиях пиролиза при температурах 350–550°C выход углерода практически автоматом равен по температуре, снижаясь до 0 при $W = 60\%$. В области более высоких температур при переходе к условиям газификации наблюдается падение C_{gr}^r , особенно при пониженном давлении и повышенной влажности. При температуре $\leq 600^\circ C$ увеличение давления сверх атмосферного не дает положительного эффекта.

Рис. 1. Массовый выход твердого углерода (на горючую массу) при термохимической конверсии древесины в зависимости от температуры, давления и влажности



Это позволяет рекомендовать проведение процессов торрефикации и карбонизации древесины при влажности $W \leq 20\%$ и давлении $p = 0.10 - 0.12$ МПа, что при высоком выходе углерода дает возможность упростить конструктивное и технологическое оформление процессов.

Рис. 2 иллюстрирует влияние температуры и влажности сырья на объемный состав продуктов конверсии древесины при давлении, близком к атмосферному. Объемная концентрация водяного пара в продуктах торрефикации практически не зависит от влажности (при $W = 0$ весь пар является пиролизическим, а с ростом влажности топлива – преимущественно собственной влагой древесины), а в области пиролиза снижается с ростом температуры вследствие процессов пароводяной и углекислотной конверсии углерода и метана.

Несмотря на изменение соотношения концентраций горючих компонентов газа (CH_4 , H_2 и CO) при изменении температуры давления и влажности сырья низшая теплотворная способность газа изменяется незначительно (рис. 3). При торрефикации АСД $Q_{н.р}$ возрастает с увеличением температуры,

Рис. 2. Объемные концентрации (X) продуктов конверсии АСД (сплошные линии и символы) и древесины с влажностью $W = 60\%$ (штриховые линии) в зависимости от температуры при давлении $p = 0.12$ МПа

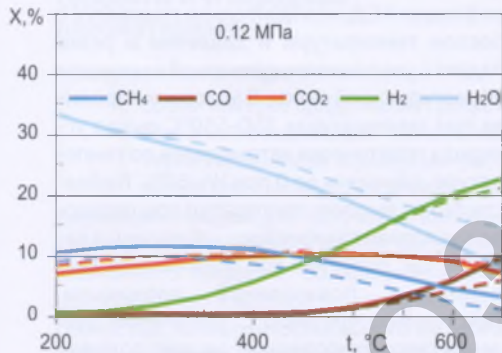
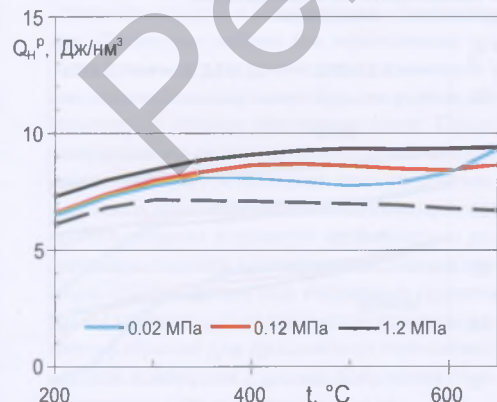


Рис. 3. Низшая теплота сгорания ($Q_{н.р}$) газообразных продуктов конверсии АСД (сплошные линии) и предельно влажной древесины ($W = 60\%$, пунктирная линия) в зависимости от температуры и давления



стабилизируясь на значениях 8–10 МДж/м³ в условиях пиролиза, и уменьшается с ростом влажности, достигая минимума (6–7 МДж/м³) при $W = 60\%$.

На рис. 4 приведено сравнение массового выхода твердого углерода (на горючую массу) при термохимической конверсии абсолютно сухой (АСД) и воздушно-сухой древесины (ВСД, $W = 20\%$), древесных топливных гранул (ДТГ) и перспективных местных отходов при давлении, близком к атмосферному ($p = 0.12$ МПа). Из этих данных видно, что гидролизный лигнин (ГЛ) является наиболее перспективным видом сырья для производства твердого биотоплива, способным обеспечить выход связанного углерода $51 \pm 1\%$ при $W = 0$ и $46 \pm 2\%$ при $W = 20\%$ во всем исследованном диапазоне температур. Это на 15–30% выше, чем для абсолютно сухой древесины и связано с низкими молярными отношениями О/С и Н/С в составе ГЛ.

Результаты проведенных равновесных расчетов показали перспективность использования местных возобновляемых топлив и отходов в качестве сырья для получения твердого топлива путем торрефикации и пиролиза.

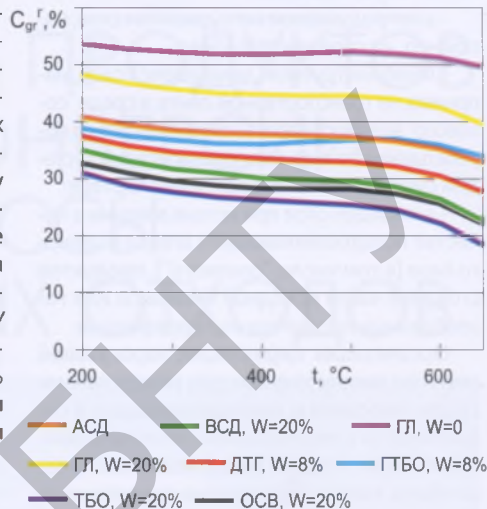
Выход углерода из гранулированного сырья (ДТГ и ГТБО) выше, чем из воздушно-сухой древесины, а при пиролизе гранул из твердых бытовых отходов (ГТБО) не уступает АСД. Это связано с малой влажностью топливных гранул/брикетов, а также низким отношением О/С в ГТБО. Помимо прямого использования в качестве котельного и домашнего топлива эти топлива, так же как и торрефицированная древесина, представляют интерес как перспективное транспортабельное сырье для дальнейшей термохимической конверсии с целью получения высококалорийного газообразного и жидкого топлива.

Из рис. 4 следует, что твердые бытовые отходы (ТБО) и осадки сточных вод (ОСВ) при влажности $W \leq 20\%$ могут эффективно использоваться для получения твердого биотоплива путем торрефикации и адсорбентов (например, для очистки сточных вод) путем пиролиза.

Теплотворная способность газообразных продуктов торрефикации и пиролиза большинства отходов близка к 8–10 МДж/м³, что позволяет использовать их как топливо, например, при регенерации теплоты в процессе конверсии.

Таким образом, результаты проведенных равновесных расчетов показали перспективность использования местных возобновляемых топлив и отходов в качестве

Рис. 4. Сравнение массового выхода твердого углерода (на горючую массу) при термохимической конверсии различных видов древесного топлива и отходов при $p = 0.12$ МПа



сырья для получения твердого топлива путем торрефикации и пиролиза и могут быть использованы для оценки оптимальных условий осуществления этих процессов.

Литература

1. Термохимическая конверсия биомассы в кипящем слое: производство энергии и высокотехнологичных материалов / В.А. Бородуля, Г.И. Пальченко, О.С. Рабинович и др. // VI Минский международный форум по тепло- и массообмену. — Минск, 2008. Доклад PL-04. — 22 с.
2. Prins M. J. Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction. Doctor Thesis. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven. — 2005.
3. Биоэнергетика – водородная или углеродная? / В.А. Бородуля, Г.И. Пальченко, Л.М. Виноградов и др. // V Минский международный форум по тепло- и массообмену. — Минск, 2004. — Доклад 6-03. — 9 с.
4. Antal M.J., Jr., Grønli M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. Vol. 42. — P. 1619-1640.
5. Yoshida T., Antal M.J. Sewage Sludge Carbonization for Terra Preta Applications / Energy Fuels, 2009. Vol. 23. — P. 5454-5459.
6. Gordon S., McBride B.J. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications // NASA reference publication 1311, 1994.
7. Бородуля А.В., Пальченко Г.И. Перспективы применения и методы расчета сжигания натурального и денсифицированного биотоплива в кипящем слое / Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. — 2003. — № 3. — С. 116-123.
8. Klein A., 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. — P. 241-252. ■