

Сравнение древесины и гидролизного лигнина как сырья для термохимической конверсии

Пальченок Г.И., Хутская Н.Г., Космачёва Э.М.

Белорусский национальный технический университет

Республика Беларусь по обеспеченности лесными ресурсами превосходит среднеевропейский уровень. Это создает объективные предпосылки для существенного прироста производства возобновляемой энергии в основном за счет использования растительной биомассы и отходов.

Биомасса, являясь возобновляемым, экологически чистым и CO₂-нейтральным топливом, обладает такими существенными недостатками, как высокая влажность и низкая теплотворная способность. Поэтому 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 производства энергии на их основе.

В качестве альтернативного возобновляемого сырья для процессов пиролиза и газификации все более широко используются различные углеродсодержащие отходы, такие как гидролизный лигнин и твердые осадки сточных вод. Эти виды сырья характеризуется "отрицательной стоимостью", поскольку требует затрат на менеджмент и захоронение. Производство из них вторичного биотоплива и перспективных технических сорбентов одновременно решает и данную проблему.

Одним из альтернативных видов топлива в Республике Беларусь является гидролизный лигнин (ГЛ) – побочный продукт гидролиза древесины, выход которого составляет 30–40 % ее массы. На предприятиях гидролизной промышленности в Бобруйске и Речице ежегодно образуется свыше 36 и 52 тыс. т/год ГЛ соответственно, а в отвалах предприятий накопились его запасы, оцениваемые в 5 млн. т.

Состав ГЛ (таблица 1) отличается малой зольностью, хотя и большей, чем в стволовой древесине, повышенным содержанием углерода и пониженным – кислорода, что делает этот вид отходов перспективным сырьем для пиролиза с целью получения твердого топлива.

В настоящей работе приведены результаты сравнения древесины и ГЛ как сырья для пиролиза, основанные на равновесных термодинамических расчетах, методика которых изложена в [1]. В расчетах использовались формулы горючей массы сырья, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Состав древесины хвойных пород и гидролизного лигнина, масс. %

С	Древесина (Д)	Гидролизный лигнин (ГЛ)
W^p	≤ 60	≤ 70
C^c	50.5	60.9
H^c	6.0	5.5
O^c	41.8	27.8
N^c	0.7	1.6
S^c	0.0	0.8
A^c	0.9	3.3
Расчетная формула горючей массы *	$CH_{1.42}O_{0.62}$	$CH_{1.09}O_{0.35}$

* В связи с малым содержанием азота и серы в модельных топливах эти элементы не учитывались в равновесных расчетах.

На рисунке 1 приведены результаты расчетов равновесного выхода (на горючую массу) связанного углерода (биоуголь) при пиролизе воздушно-сухих ($W = 20\%$) древесины и ГЛ в отсутствие ($CO_2 = 0$) и при наличии ($CO_2 = 20\%$) углекислотного дутья в зависимости от температуры. Приведенные данные свидетельствуют о существенно более высоком выходе связанного углерода C^r из ГЛ по сравнению с древесиной (в 1.5 раза) и возможности дальнейшего повышения этого выхода при использовании в процессе пиролиза углекислотного дутья.

На рисунке 2 представлено сравнение равновесного выхода (на рабочую массу) твердого (биоуголь) и газообразных (биогаз) продуктов пиролиза из древесины и ГЛ. При углекислотном пиролизе повышается как выход

биоугля, так и выход биогаза, к которому присоединяется масса вдуваемого диоксида углерода (с учетом термохимических превращений).

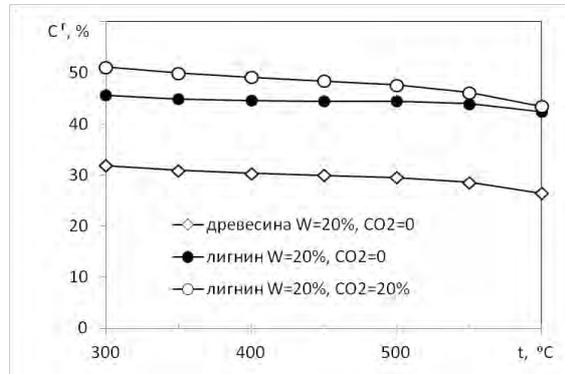


Рисунок 1 – Равновесный выход твердого углерода (на горючую массу) при пиролизе воздушно-сухих древесины и ГЛ: W – влажность сырья, CO₂ – массовое содержание диоксида углерода в реагирующей смеси сырья и газообразного агента

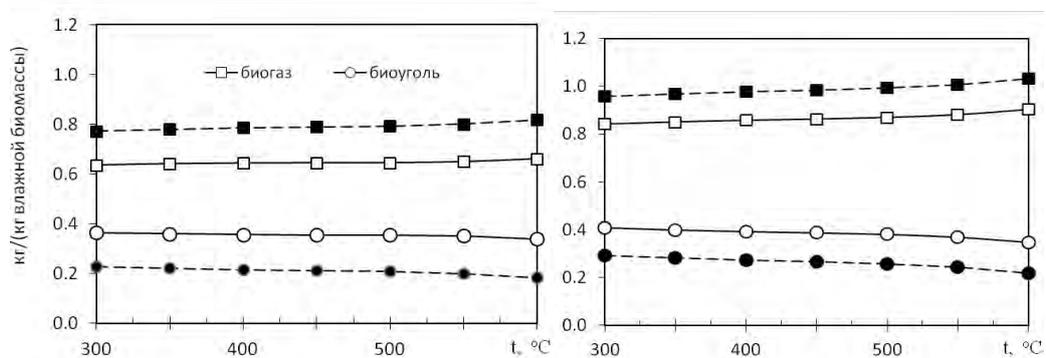


Рисунок 2 – Равновесный выход твердого (биоуголь) и газообразных (биогаз) продуктов при пиролизе воздушно-сухих древесины и ГЛ (W = 20%): CO₂=0 (слева) и 20% (справа); сплошные линии и светлые символы – ГЛ, пунктирные линии и темные символы – древесина

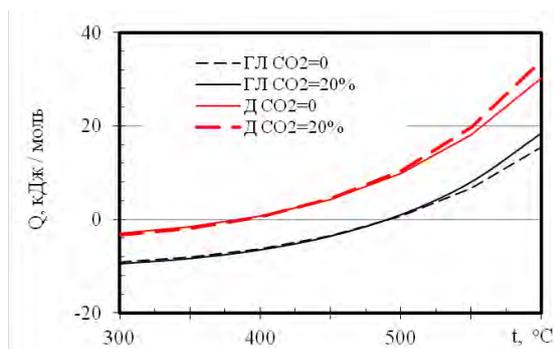


Рисунок 3 – Расчетная теплота реакции пиролиза ГЛ и древесины в зависимости от температуры

Низшая объемная теплота сгорания сухого биогаза, полученного из ГЛ в отсутствие газового дутья, выше, чем при пиролизе древесины, но снижается при углекислотной конверсии, особенно при низких температурах пиролиза. Таким образом, увеличение выхода биоугля при углекислотном пиролизе сопровождается ухудшением качества биогаза. С ростом температуры объемная теплотворная способность биогаза снижается, и указанные различия практически исчезают.

На рисунке 3 представлены результаты расчетов теплового эффекта реакции пиролиза $Q_{\text{воздушно-сухих}}$ ($W = 20\%$) ГЛ и древесины в зависимости от температуры. Анализ этих результатов показывает, что присутствие углекислого газа в составе реагентов слабо сказывается на теплоте реакции, а область экзотермического пиролиза ГЛ ($Q < 0$) шире ($t \leq 520^\circ\text{C}$), чем древесины ($t \leq 380^\circ\text{C}$), с существенно более высоким выделением теплоты реакции (в эндотермической области – с меньшим поглощением теплоты).

Таким образом, гидролизный лигнин является энергетически более эффективным сырьем для пиролиза, чем древесина благодаря экзотермическому эффекту реакции разложения и более высокому выходу биоугля. Углекислотная конверсия ГЛ позволяет повысить выход биоугля.

Литература

1. Равновесный состав продуктов термохимической конверсии растительной биомассы и углеродсодержащих отходов / Пальченко Г.И., Хутская Н.Г. Лейченко Н.С. // Энергоэффективность. 2013. № 3 (185). С. 28–30.