

ISSN 0002-3590 (print.)

ТЕХНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 620.952(476)

Поступила в редакцию 14.06.2016
Received 14.06.2016

**И. И. Лиштван, В. М. Дударчик, В. М. Крайко,
Е. В. Ануфриева, Е. А. Смолячкова**

Институт природопользования НАН Беларуси, Минск, Республики Беларусь

ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОМАССЫ

Рассмотрены перспективы энерготехнологического использования биомассы в мире и Республике Беларусь, проведен сравнительный анализ способов ее термохимической деструкции, представлены экспериментальные исследования пиролиза их смесевых композиций с торфом.

Ключевые слова: биомасса, пиролиз, торф, опилки, смесевые композиции, пиролизный газ, кокс, теплота сгорания.

**I. I. Lishtvan, U. M. Dudarchik, V. M. Kraiko,
E. V. Anufrieva, E. A. Smoljachkova**

Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

ENERGY AND TECHNOLOGY USE OF BIOMASS

The prospects of the energy and technology use of biomass in the world and in the Republic of Belarus are considered, the comparative analysis of ways of its thermochemical degradation is performed, the experimental studies of the pyrolysis of mixed compositions with peat are presented.

Keywords: biomass, pyrolysis, peat, sawdust, mixed composition, pyrolysis gas, coke, heat of combustion.

Введение. За последнее десятилетие использование возобновляемых источников энергии получило широкое развитие не только в плане исследований, но и в плане практического применения и общественного образования. Наибольшее развитие это направление получило в странах Европейского союза, где уже разрабатываются схемы выращивания, уборки и переработки урожая (Великобритания, Нидерланды).

В настоящее время в энергетических целях используют два вида биомассы (БМ): БМ специально выращенных для этой цели растений и отходы сельского хозяйства. Например, отходы сахарной свеклы, рапса и пшеницы используют для производства жидкого биотоплива. Одно-, двухгодичные рожицы ивы, тополя и эвкалипта выращивают с целью их использования в качестве источников твердого топлива. Волокнистые виды БМ, такие как гигантский тростник (*Arundo donax*), вид шарообразного топинамбура (*Synara*) и мискантус (*Mithcantus*, родственник сахарного тростника), используют для сжигания или термохимического превращения в источники энергии. Наиболее выгодным является не просто сбор фитомассы, а выбор тех культур, которые в конкретных условиях произрастания дают наибольший выход органического вещества.

Как известно, в Республике Беларусь значительную площадь занимают неиспользуемые в сельском хозяйстве территории выработанных торфяных месторождений. Использование этих территорий для выращивания БМ с последующей ее термохимической переработкой является наилучшим способом вовлечения их в производственный цикл; при этом выращивание БМ как с учетом, так и без учета мероприятий по восстановлению болотообразовательных функций выработанных торфяников способствовало бы решению ряда проблем экологического и энерготехнологического плана. В республике имеется опыт выращивания различных

видов высокопродуктивной древесины на непригодных для сельскохозяйственного использования территориях, однако полученные результаты не являются предметом данных исследований.

Растительная биомасса. Переработка этого возобновляемого источника энергии открывает широкие возможности в решении проблемы энергосбережения. Биомасса является четвертым по значению топливом в мире (в развивающихся странах – до 38 %). Согласно прогнозам, ее доля в 2020 г. составит 42–46 % от общей доли возобновляемых источников энергии.

Беларусь находится на начальном этапе освоения БМ. В перспективе можно значительно увеличить объемы ее использования за счет специального выращивания. Результаты американских исследователей свидетельствуют о том, что древесная масса, производимая лесоводческими энергетическими хозяйствами, может конкурировать с ископаемыми топливами, и ее следует рассматривать как один из долгосрочных возобновляемых источников энергии. При условии достаточного количества земель лесоводческие энергетические хозяйства могут сыграть важную роль в снижении потребления ископаемых топлив.

Интерес к БМ вызван не только ростом цен на нефть и природный газ и истощением невозобновляемых энергоресурсов, но и наличием земель с малой биопродуктивностью и выработанных торфяных месторождений. Имеется также резерв загрязненных радионуклидами земель и неугодий.

В климатических условиях Беларуси урожайность быстрорастущей древесной БМ на площадях выработанных торфяных месторождений (примерно 200–250 тыс. га) составляет 8–10 т/га в год сухой массы. Если принять цикл развития быстрорастущих растений (ивы, ольхи, тополя и др.) до уборки 5 лет, то ежегодно можно производить уборку деревьев на площади 40 тыс. га с выходом сухого топлива 200 тыс. т условного топлива (у.т.). Реальный энергопотенциал торфа составляет около 1,4 млн т у.т./год [1].

Значительным резервом растительной БМ для энергетики в качестве местного топлива являются отходы растениеводства (стебли семенной кукурузы, подсолнечника, солома, льнокостра и др.), энергопотенциал которых в зависимости от урожайности может составить до 1,2–1,5 млн т у.т./год. Некоторую болотную растительность (тростник, топинамбур), благодаря высокому содержанию углеводов, специалисты характеризуют как важную биоэнергетическую культуру, являющуюся дешевым сырьем для получения этанола и биогаза. Урожайность ее составляет 350–500 ц/га зеленой массы и 200–600 ц/га клубней, а в пересчете на условное топливо – около 10–12 т у.т./га. Энергопотенциал стеблей семенной кукурузы и тростника на территории Беларуси может составить не менее 100 тыс. т у.т./год. Таким образом, суммарный энергопотенциал составляет 5,0–6,6 млн т у.т., или около 20 % от общего потребления топлива в Беларуси [1].

Частицы отходов переработки растительного сырья при любой степени измельчения обладают большой пористостью, растворимостью и способностью к гидролизу, пиролизу и адсорбции жидкостей и газов. Обладая множеством активных функциональных групп, ингредиенты растительных отходов в условиях термохимической активизации могут претерпевать многочисленные химические превращения с образованием веществ в твердом, жидком и газообразном состояниях. Возможность образования нефтеподобного вещества в процессе этих химических превращений твердого органического сырья оценивается по близости его водородно-углеродного числа к таковому для нефти. Этот показатель химического подобия у растительного сырья в 2 раза ближе к показателю нефти, чем у каменного угля, поддающегося превращению в синтетическое жидкое топливо. Следовательно, для насыщения растительных отходов водородом и превращения их в нефтеподобный продукт потребуются меньше ресурсоэнергетических затрат, чем для ожигения каменного угля [2].

Биомасса характеризуется низкой удельной теплотой сгорания по сравнению с ископаемыми видами топлива. Так, удельная теплота сгорания свежей древесины (МДж/кг) составляет 10,5; сухой древесины – 16,5; картона – 15,9; соломы – 14,3, тогда как мазута – 42,6; этанола – 27; каменного угля – 23,7–34,0; сжиженного природного газа – 51,9. Это одна из причин возникновения различных способов термохимической (прямым сжиганием, пиролизом, газификацией, экстракцией масел) и биохимической (ферментацией, анаэробным разложением) переработки БМ, позволяющих получать твердые, жидкие и газообразные продукты, более пригодные для использования в энергетике и органическом синтезе: низко- и высококалорийные газы, всевозможные жидкие топлива.

Важное значение при выборе процессов превращения БМ имеют следующие факторы: неохотимость получить тот или иной вид энергии и топлива (спирт, синтез-газ, жидкое топливо и т. д.); основные характеристики сырья – содержание влаги и питательных веществ, способность к биоразложению; наличие побочных продуктов и отходов процесса, его энергетическая эффективность и влияние на окружающую среду; величина издержек производства жидкого или газообразного топлива, получаемого из БМ.

Цель данной работы – сравнительный анализ способов термохимической деструкции растительной БМ и экспериментальные исследования пиролиза их смесевых композиций с торфом.

Как показал опыт развитых стран, при прямом сжигании собственно растительной необработанной БМ возникает ряд проблем: заготовка ее носит сезонный характер, она занимает большие объемы при хранении и перевозке, теплотворная способность ее невелика, для сжигания такого топлива требуется специальное технологическое и котельное оборудование. Поэтому практически во всех странах прямое сжигание растительной массы ограничено государственными законами и правилами [3].

Из других способов использования БМ в энергетике наиболее значимыми являются следующие [4]:

– ферментация (сбраживание) – наиболее распространенный способ получения этанола (выход 10–30 % от исходного сырья). Способ известен давно и получил широкое распространение во всем мире. Он основан на способности микроорганизмов, прежде всего дрожжей, в отсутствие кислорода расщеплять моносахариды (продукты предшествующего ферментации гидролиза содержащихся в древесине целлюлозы и гемицеллюлоз) до этанола и диоксида углерода. Однако существенным недостатком этого процесса является образование при ферментации и дистилляции, помимо спирта, остатков и отгонов, по объему превосходящих спирт в 10–15 раз, утилизация которых затруднительна;

– гидролиз растительного сырья с последующей ферментацией продуктов (выход этанола около 180 кг из 1 т сырья); этанол можно использовать в качестве добавки к бензину, а из остатка – лигнина (около 40 %) – методом пиролиза можно получить еще около 80 кг жидкого топлива и других химических продуктов;

– быстрый пиролиз при температуре до 600 °С (выход смолы 18–20 %); получаемое газообразное топливо используют для поддержания процесса пиролиза, а смолу после отделения наиболее ценных химических продуктов применяют как котельное топливо или подвергают гидрооблагораживанию под давлением водорода для получения бензина и дизельного топлива. Древесный уголь используют в качестве топлива или для получения сорбентов, что способствует повышению экономической эффективности переработки древесины.

Одной из разновидностей быстрого пиролиза является разложение высокомолекулярных соединений в псевдокипящем (или псевдооживленном) слое, однако массовому распространению этой технологии препятствует относительно сложная реализация процесса и высокая стоимость оборудования;

– термическое растворение древесины в нефтяных продуктах при 380–450 °С под давлением 10 МПа и каталитическим воздействием карбоната натрия (выход вещества типа сырой нефти – 300 кг из 1 т древесной массы);

– газификация растительного сырья и последующий синтез из газа углеводородов и других продуктов по методу Фишера–Тропша. Синтез углеводородов по этому методу из СО и Н₂ является сложным каталитическим экзотермическим процессом, состоящим из ряда последовательных и параллельных реакций, на ход которых влияют давление, температура, состав исходного газа, продолжительность контакта, тип катализатора. В зависимости от этого конечными продуктами могут быть углеводороды, спирты, альдегиды. В промышленности в качестве катализатора используют железо, нанесенное на оксид алюминия [5]. Из 1 т сырья можно получить до 130 кг жидкого моторного топлива; при прямом процессе газификации – около 150 кг смолы, а из газа через синтез Фишера–Тропша – еще 80 кг жидкого топлива;

– гидрогенизация при 350 °С под давлением водорода; из 1 т сырья получают 25 кг синтетической нефти и 160 кг остатка типа асфальта;

– комбинированные: гидролиз – пиролиз – газификация и другие.

Представляет интерес использование в качестве моторного топлива для дизельных двигателей растительных масел, выделяемых из семян и плодов масличных культур (подсолнечника, хлопчатника, рапса и других) путем выжимки и экстрагирования трихлорэтиленом или гексаном с последующей очисткой методами нейтрализации, вымораживания или фильтрации. Эти масла представляют собой окисленные углеводороды, в основном триглицериды, по теплоте сгорания близкие к дизельному топливу. Однако они нестабильны и характеризуются повышенной вязкостью и коксуемостью, что частично можно устранить при использовании масел в смеси с дизельным топливом или переводом их в метиловые и этиловые эфиры. В Беларуси наиболее предпочтительно в этом плане рапсовое масло, которое после модификации можно применять в смеси с дизельным топливом.

Однако все эти способы являются дорогостоящими, имеют невысокий КПД (30–55 %), а получаемые продукты не выдерживают конкуренции с нефтяными жидкими топливами. Так, получаемое при скоростном пиролизе растительной биомассы жидкое топливо нестабильно при хранении из-за большого содержания лабильных кислородсодержащих соединений (левоглюкозана и продуктов его превращений) и имеет теплоту сгорания, не превышающую 4500 ккал/кг.

Сравнивая эффективность различных способов преобразования биомассы в жидкие и газообразные энергоносители (этанол, метан, биогаз, генераторный газ и т. д.), оценивают так называемый фактор урожайности (ФУ), представляющий собой отношение полезной энергии БМ к общим затратам энергии на ее выращивание. Значение этой величины, а также КПД процессов для трех способов преобразования БМ следующие: получение этанола – КПД от 0,12 до 0,17, ФУ – 0,70–1,18; производство биогаза – КПД 0,56, ФУ – 3,70–4,10; газификация – КПД 0,70, ФУ 4,06–18,48. Таким образом, наиболее эффективным способом является газификация БМ [3].

В то же время рентабельность переработки БМ в жидкое топливо зависит от цены на нефть: чем больше разница между ценами на нефть и БМ, тем более рентабельным становится процесс преобразования последней в жидкое топливо. При цене на нефть свыше 150 у. е. за тонну энергетическое использование быстрорастущей древесной и растительной БМ с получением на ее основе высококалорийных энергоносителей, заменяющих углеводородное топливо, является перспективным и рентабельным. Важно выбрать и обосновать наиболее эффективные способы конверсии БМ в энергию.

Традиционный одностадийный способ сжигания широко применяют для получения тепловой энергии из древесины и ее отходов переработки. Однако трудности в обеспечении полноты сгорания твердого топлива и неравномерность температурного поля в факеле пламени приводят к образованию вредных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и термических окислов азота. Кроме того, использование этого метода ограничивается возможностью использования полученного тепла только на месте производства.

Метод гидролиза предполагает использование БМ с повышенным содержанием полисахаридов и с определенной влажностью, тем самым ограничивая выбор БМ и соответственно вид продукта переработки.

Что касается применения методов гидрогенизации и ожижения для переработки БМ, то оно невыгодно из-за необходимости применения дорогого и сложного оборудования. Кроме того, гидрогенизация БМ неэффективна из-за повышенного содержания кислорода, который связывается с водородом при реакции дегидратации с образованием воды, из-за чего и уменьшается КПД процесса.

В свою очередь методом газификации возможно получение топливного газа из любого вида твердого топлива, однако при воздушной газификации БМ получают газ с низкой теплотой сгорания, что ограничивает его применение.

В отличие от метода газификации пиролиз дает возможность получить более широкий спектр продуктов в виде, удобном для транспортировки и использования. Недостатком этого метода является наличие пирогенетической воды, однако при совмещении метода пиролиза и газификации можно повысить их эффективность. В этой связи необходимо рассмотреть существующие технологии пиролиза и получаемые продукты переработки.

Термическая деструкция БМ методом пиролиза. Известно, что выход и качество продуктов пиролиза зависят от состава перерабатываемого сырья, условий нагревания, в частности от скорости подвода тепла, конечной температуры нагрева и давления. Большое значение имеют также тип применяемого оборудования, способ обогрева, время пребывания летучих веществ в зонах с высокой температурой и другие факторы, которые определяют равномерность температурного поля, глубину «вторичного» пиролиза парогазовых продуктов и оказывают влияние на формирование конечных продуктов. Рассмотрим теперь влияние данных факторов на выход и состав продуктов пиролиза.

Продукты пиролиза БМ. Известно, что состав БМ представлен в основном гемицеллюлозой (ГМЦ), целлюлозой и лигнином. Такой материал подвергается термической деструкции с образованием газообразных, жидких и твердых продуктов при температурах выше 200 °С.

ГМЦ разлагаются первыми в интервале 170–260 °С, затем идет распад целлюлозы – 240–350 °С и лигнина – 280–500 °С. ГМЦ дают при разложении меньше смолы и больше газа, чем целлюлоза. В случае лигнина выше выход ароматических соединений, и именно лигнин является источником образования высокомолекулярных смол. Считают, что пиролиз целлюлозы протекает по параллельным реакциям, одна из которых является процессом дегидратации с образованием угля и малых молекул, а другая – реакцией деполимеризации и приводит к образованию левоглюкозана и смолы. Левоглюкозан может полимеризоваться, давая уголь и малые молекулы, или подвергаться дальнейшему крекингу с образованием CH_4 , H_2 и H_2O . Образовавшиеся смолы могут быстро испариться, если скорость нагрева высока, или превратиться в уголь при малых скоростях нагрева. Низкие температуры и медленные скорости нагрева обычно благоприятствуют протеканию процесса дегидратации целлюлозы, а высокие температуры сдвигают процесс в сторону образования газов, состоящих из CO , CO_2 , H_2 , H_2O , C_nH_m и CH_4 [6].

Необходимо отметить, что смола, полученная в результате быстрого пиролиза, в отличие от смолы, получаемой методом медленного пиролиза, состоит из сложной смеси высокоокисленных углеводов с содержанием воды до 20 %, и именно эту смесь называют биотопливом. Смола же медленного пиролиза – это главным образом продукт вторичного пиролиза, относительно бедна кислородом, не растворима в воде и содержит большое количество простых фенолов и углеводов.

Высокое содержание кислорода в биотопливе быстрого пиролиза придает ему, скорее, гидрофильную, чем гидрофобную природу, поэтому биотопливо плохо смешивается с углеводородными растворителями, вследствие чего хранится как жидкость только из-за большого количества воды. Кроме того, гидроксильные и метоксильные группы карбонильной и карбоксильной природы делают биотопливо реакционноспособным и термически нестабильным при хранении.

Биотопливо близко по своему составу к БМ, имеет чуть большую теплоту сгорания (20–25 МДж/кг), и выход может достигать 80 % массы сухого сырья (при быстром низкотемпературном пиролизе). Биотопливо может использоваться в качестве заменителя котельного топлива. Также имеется опыт использования биотоплива в газовых турбинах и дизельных двигателях.

Интересно отметить, что в отличие от жидких продуктов быстрого пиролиза быстро возобновляемой БМ (БВБ) сведения о смоле медленного пиролиза БВБ травяных видов, например тростника и топинамбура, в литературе не встречаются. По всей вероятности, исследование состава смолы пиролиза БВБ, полученной при постепенном повышении скоростей нагрева от низких к высоким, даст возможность получения жидких продуктов более устойчивого состава, чем биотопливо.

Выход кокса при пиролизе БМ ($Q_{\text{H}}^{\text{P}} = 30$ МДж/кг) достигает 30–35 % массы сухого сырья при карбонизации и медленном пиролизе, и он может быть использован в качестве топлива (в основном для бытового применения), а также для технологических нужд промышленности (металлургической, электроугольной, фармакологической, для очистки воды и газов) [6]. При быстром пиролизе выход кокса достигает 15–20 %.

Среди различных аспектов пиролиза интересным представляется исследование влияния на него катализаторов. Использование в качестве катализаторов кислот Льюиса в процессе пиролиза древесины ели, березы и гидролизного лигнина методом термогравиметрии привело к улучшению качества продуктов и облегчению процессов термодеструкции, снижению температуры и энергии активации пиролиза [7].

В работах [8, 9] предложен новый способ использования растительного и углеводородного сырья на основе пиролиза и переработки смеси гудрона с сосновыми опилками в процессе их совместной гидроконверсии путем предварительного воздействия ионизирующего излучения в сочетании с применением наноразмерных частиц катализатора. Установлено, что в процессе гидротермической переработки смеси с ростом дозы облучения БМ увеличивается степень превращения гудрона и количество углеводородной фракции в образующихся жидких продуктах.

Как видно из представленного выше материала, существует ряд не полностью исследованных вопросов по получению конечных продуктов пиролиза: устойчивость жидкого топлива быстрого пиролиза, выход и теплота сгорания горючего газа травяных и древесных видов БМ, а также их смесевых композиций с торфом, влияние скорости нагрева и размера куска и других параметров процесса.

В настоящей работе были проведены исследования по пиролизу в стационарных условиях смесей торфа и растительных отходов с разными соотношениями смесевых компонентов и в разных температурных интервалах (550 и 800 °С). В качестве растительных отходов были использованы древесные опилки разного размера и древесная щепа, в качестве образцов торфа – низинный торф, используемый на торфяно-брикетном заводе (ТБЗ) в Житковичах (Ж) и на ТБЗ в Лиде (Л) торфа. Всего в работе были исследованы 23 образца: два разных торфа при двух температурах (4), два вида опилок также при двух температурах (4), один вид щепы (2) и их смесевые комбинации в сочетании торф: древесные отходы в соотношении 50:50 мас. %, всего 13 смесевых образцов.

Характеристики исходных проб следующие: влажность опилок –7,4 %, щепы –8,9 %, торфа (Ж) – 10,5 %, торфа (Л) – 12,4 %; зольность опилок –1,8 %, щепы – 0,7 %, торфа (Ж) –10,4 %, торфа (Л) – 17,3 %.

Был изучен баланс выхода продуктов пиролиза, охарактеризован компонентный состав газовой фазы и коксозольного остатка, рассчитаны теплоты сгорания пиролизного газа. Относительно образования жидкой фазы при пиролизе отметим, что она состоит из двух компонентов – пиролизной воды и пиролизной смолы, которые оказались достаточно сложно количественно разделить и поэтому в балансе выхода мы использовали их суммарное значение.

Полученные результаты приведены в табл. 1–3. Сравнивая динамику изменений коксозольного остатка от температуры пиролиза видна тенденция к обратной зависимости: чем выше температура, тем меньше образуется твердой фазы, что вполне предсказуемо и может быть объяснено большей степенью конверсии органического вещества материала. Древесные отходы и их смесевые композиции с торфом относительно самого торфа образуют при пиролизе меньшие количества коксозольного остатка, что объясняется как глубиной конверсии органического материала, так и некоторым различием в зольности – образцы торфа имеют большую зольность в сравнении с отходами БМ (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Сравнительный выход продуктов пиролиза торфа, БМ и их смесевых композиций

Образец	T, °С	Выход продуктов пиролиза, %					
		жидкие продукты		коксозольный остаток		пиролизный газ	
			% к торфу		% к торфу		% к торфу
Торф (Ж)	550	20,9	100	56,0	100	23,1	100
	800	23,9	100	43,5	100	32,6	100
	Δ%(800:550)	1,14		0,78		1,41	
Опилки	550	47,7	228	29,8	53	22,5	97
	800	54,7	229	23,1	53	22,2	68
	Δ%(800:550)	115		0,77		0,99	
Щепа	550	56,4	270	26,1	47	17,5	76
	800	49,9	239	24,7	57	25,4	78
	Δ%(800:550)	88		0,95		1,45	
Торф + опилки	550	37,7	180	41,0	73	21,3	92
	800	38,0	159	32,3	74	29,7	91
	Δ%(800:550)	101		0,79		1,39	
Торф + щепа	550	38,2	183	40,0	71	21,8	94
	800	31,9	133	32,1	74	36,0	110
	Δ%(800:550)	86		0,80		1,65	

Таблица 2. Выход продуктов и состав газа стационарного пиролиза проб торфа, опилки и их смесей

Проба топлива	Т пиролиза, °С	Выход продуктов пиролиза, % на с.в.				Состав газа пиролиза, об. %							
		Жидкие (смола + подсмоляная вода)	коксозолевый остаток			газ	наименование компонентов					теплота сгорания газа, Q, МДж/нм ³	плотность газа, D, г/л
			выход	влажность, %	зольность, %		CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄		
Торф (Ж)	550	20,9	56,0	4,6	20,3	23,1	61,8	1,0	12,0	5,3	19,9	9,78	1,5333
Торф (Ж)	800	23,9	43,5	5,9	22,8	32,6	34,3	0,7	21,5	30,2	13,3	11,15	1,0782
Торф (Ж) + опилки	550	37,7	41,0	4,0	12,2	21,3	56,8	0,7	19,9	3,9	18,7	10,04	1,5191
Торф (Ж) + опилки	800	38,0	32,3	6,6	16,2	29,7	31,8	0,5	21,7	31,2	14,8	11,70	1,0415
Торф (Ж) + щепа	550	38,2	40,0	4,1	12,7	21,8	57,2	0,9	19,3	11,3	11,3	8,24	1,4751
Торф (Ж) + щепа	800	31,9	32,1	6,7	14,9	36,0	32,2	0,8	22,0	29,6	15,4	11,95	1,0602
Щепа	550	56,4	26,1	2,7	1,8	17,5	44,6	0,9	35,1	2,1	17,3	11,41	1,4593
Щепа	800	49,9	24,7	5,2	2,3	25,4	28,3	0,8	27,7	25,1	18,1	13,16	1,0694
Торф (Л)	550	21,9	57,0	4,6	33,9	21,1	62,6	1,6	10,5	14,1	11,2	7,79	1,4848
Торф (Л)	800	18,1	46,6	4,3	38,9	35,3	30,2	1,0	19,5	35,7	13,6	11,77	0,9843
Торф (Л) + опилки	800	33,2	35,9	5,8	24,8	30,9	29,4	0,6	23,2	31,4	15,4	12,18	1,0190
Торф (Л) + щепа	800	29,5	36,2	5,4	21,2	34,3	31,2	0,8	22,1	30,4	15,5	12,09	1,0427

Таблица 3. Сравнение теплот сгорания пиролизных газов торфа, опилок, щепы и их композиций (соотношение 50:50 мас.%)

Образец	T, °C	Q, МДж/нм ³	ΔQ к торфу,	
			МДж/нм ³	%
Торф (Ж)	550	9,78	–	100
	800	11,15	–	100
Опилки	550	12,08	2,30	23,5
	800	13,25	2,11	18,9
Щепа	550	11,41	1,63	16,7
	800	13,15	2,01	18,0
Торф + опилки	550	10,03	0,25	2,6
	800	11,70	0,55	5,0
Торф + щепа	550	8,24	-1,54	-15,8
	800	11,94	0,69	7,2

Что касается характеристики пиролизного газа, то отметим, что газ, полученный при температуре 800 °C, закономерно содержит меньшие количества диоксида углерода для всех исследованных образцов, что подтверждает более высокую конверсию органического материала и закономерно большие относительные содержания оксида углерода (CO) и водорода. Содержание углеводородов варьирует в пределах 0,5–1,5 % и больше зависит от природы материала, нежели от температуры пиролиза. Если сравнить содержание метана в газе пиролиза торфа и отходов БМ, то наблюдается любопытная тенденция: с ростом температуры у отходов БМ (опилки, щепа) и смесевых композиций содержание метана возрастает в отличие от газа пиролиза торфа. Иными словами, с увеличением степени термохимического разложения БМ в большей степени подвергается деструкции ее метансодержащая составляющая, что не происходит в случае с торфом.

Анализ теплот сгорания пиролизных газов (табл. 4) показывает, что во всех вариантах опыта более высокая температура пиролиза приводит к образованию более высококалорийного газа. Абсолютные значения теплот сгорания торфа, БМ и их смесевых композиций близки между собой и находятся в интервале 4,7–7,1 МДж/нм³.

Таблица 4. Баланс выхода продуктов пиролиза проб при T = 700 °C

Исходный материал	Характеристика сырья		Продукты пиролиза				
			твердые			газообразные (газ + несконденсированные жидкие)	
	влажность, %	зольность, %	выход кокса, %	зольность кокса, %	влажность кокса, %	выход газа, %	газ на навеску в 10 г, л
Торф (Л)	13,54	17,03	37,5	39,02	6,10	62,5	4
Опилки мелкие, до 1 мм	8,68	1,63	21,6	12,24	6,46	78,4	4,7
Опилки средние, 1–3 мм	8,77	0,13	15,5	4,72	7,01	84,5	5,8
Опилки крупные, свыше 3 мм	8,30	0,60	18,0	6,28	7,99	82,0	5,2
Торф + опилки мелкие, 10%	13,05	15,49	36,0	36,24	5,9	64,0	4,1
Торф + опилки мелкие, 20%	12,57	13,95	33,7	33,66	6,1	66,3	4,2
Торф + опилки средние, 10%	13,06	15,34	33,6	35,59	6,68	66,4	4,3
Торф + опилки средние, 20%	12,59	13,65	31,3	32,16	6,22	68,7	4,5
Торф + опилки крупные, 10%	13,02	15,39	35,0	35,75	5,35	65,0	4,15
Торф + опилки крупные, 20%	12,49	13,74	32,5	32,47	6,65	67,5	4,25

Также были проведены исследования по пиролизу растительной БМ (опилки) и ее смесевых образцов с торфом в условиях подвижного слоя исходного сырья. Ранее подобные работы были выполнены для образцов горючих сланцев, бурых углей, торфа, их смесевых композиций [10–14], а также для смесей с органическими отходами нефтепереработки, пластмасс и других материалов, требующих утилизации.

Исходным материалом представляемых для испытаний были выбраны образцы, использовавшиеся для стационарного пиролиза, характеристики которых приведены ранее.

Следует отметить, что данный вариант пиролиза более ориентирован на получение горючего газа и кокса. Доля жидкой фракции, состоящей из смолы и пиролитической воды незначительна. В эксперименте выходящую смолу и пиролитическую воду не конденсировали и количество ее оценивалось вместе с объемом пиролизного газа. Полученные данные по балансу выхода продуктов пиролиза представлены в табл. 4. Как следует из представленных данных, доля газобразных продуктов колеблется в пределах 60–65 % для образцов, содержащих торф. Исходные опилки, имеющие зольность в пределах 1–1,6 % практически в таких условиях газифицируются до 90–95 %. Состав газа пиролиза представлен в табл. 5. Теплоты сгорания такого газа в сравнении с полученными в условиях стационарного пиролиза выше на 15–20 %, что объяснимо присутствием высококалорийных компонентов смолы.

Таблица 5. Состав газа пиролиза в подвижном слое проб торфа (Лидский) со щепой и опилками

Номер образца	Проба топлива	Температура пиролиза, T , °C	Состав газа пиролиза, об. %						
			наименование компонентов					теплота сгорания, Q , МДж/нм ³	плотность газа, D , г/л
			CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄		
1	Опилки мелкие	700	20,3	3,3	26,8	35,3	14,3	14,25	0,9197
2	Торф	700	22,4	4,3	25,2	35,6	12,5	14,01	0,9426
3	Торф+10% опилок	700	18,9	4,6	27,5	39,0	10,0	13,96	0,8916
4	Торф+10% опилок (мелкие)	700	20,5	3,7	24,7	36,6	14,4	14,42	0,9059
5	Торф+20% опилок (мелкие)	700	20,3	3,3	24,7	38,5	13,2	13,98	0,8888
6	Опилки (сред)	700	20,2	2,9	26,3	34,5	16,1	14,50	0,9169
7	Торф + 10% опилок (средние)	700	23,0	5,0	17,4	42,0	12,6	14,15	0,8743
10	Торф + 20% опилок (средние)	800	17,0	2,5	30,4	40,3	9,8	13,17	0,8597
11	Торф + 20% опилок (средние)	700	19,0	4,0	26,7	36,6	13,7	14,57	0,8991
12	Щепа	700	17,2	2,9	31,6	34,5	13,8	14,11	0,9083
13	Торф + 10% щепы	700	21,9	4,4	19,8	41,5	12,4	13,98	0,8719
14	Торф + 20% щепы	700	20,1	4,3	23,9	39,2	12,5	14,24	0,8842

Проведенные исследования пиролиза смесевых композиций БМ и торфа в стационарном и подвижном слоях показали возможность получения в первую очередь пиролизного газа и кокса. В условиях стационарного слоя пиролиза смесевых композиций из торфа и опилок при 800 °C выход газа составляет порядка 30 % с калорийностью порядка 12,1 МДж/нм³. Выход кокса при этом составляет до 35 % с зольностью до 25 %, жидких продуктов (смола + пирогенная вода) – до 33 %. Сравнение теплотворной способности пиролизных газов из торфа и его смесевых композиций с опилками и щепой показало, что газ последних несколько более калорийный (на 5–7 %), вероятно, за счет более низкой влажности исходного материала.

При пиролизе в условиях подвижного слоя анализ проводили только для твердых и газообразных продуктов. Обнаружено, что выход кокса (800 °C) примерно такой же как и в условиях стационарного пиролиза. Пиролизный газ и несконденсированные жидкие продукты в случае смесевых композиций совместно в балансе составляют 60–70 % при несколько большей теплотворной способности (13,35–14,25 МДж/нм³), чем в случае стационарного пиролиза. Более высокая калорийность газа пиролиза подвижного слоя можно объяснить компонентным составом газа, который в данном варианте содержит в своем составе значительно больший процент наиболее калорийной фракции предельных и непредельных углеводородов (3–4 % против 0,7–1,2 % в условиях стационарного пиролиза).

Таким образом, для конверсии отходов БМ в калорийный пиролизный газ, являющийся наиболее технологичным видом топлива, вполне приемлемым является использование способа пиролиза в подвижном слое. Причем технологически осуществить пиролиз отходов БМ значительно проще в смеси с торфом – предотвращается зависание легкой и объемной БМ (опилки) в реакционной зоне пиролизера, осуществляется более равномерная работа подачи сырья шнековым механизмом в реактор.

Список использованных источников

1. Малая энергетика на биотопливе / А. В. Вавилов [и др.] – Минск: Технопринт, 2002. – 248 с.
2. Паушкин, Я. М. Способ приготовления катализаторов для пиролиза углеводородного сырья / Я. М. Паушкин, С. В. Адельсон и др. А. с. 277743 СССР 22.05. 1970.
3. Гелетуха, Г. Г. Обзор технологий газификации биомассы / Г. Г. Гелетуха, Т. А. Железная // Экологические и ресурсосбережение. – 1998. – № 2. – С. 21–29.
4. Foch, F. The Pinch-method applied on a biomass gasifier system. / F. Foch, K. P. B. Thomsen, N. Houbak, U. Henriksen // Proc. of ECOS 2000 Conference, 5–7 July 2000. – Enschede, The Netherlands. – P. 67–89.
5. Кузнецов, Б. Н. Катализ химических превращений угля и биомассы / Б. Н. Кузнецов. – Новосибирск: Наука, 1990. – 302 с.
6. Богомолов, Б. Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений / Б. Д. Богомолов – М.: Наука и техника, 1973. – 278 с.
7. Белый, В. А. Пиролиз древесины и гидролизного лигнина в присутствии галогенидов металлов / В. А. Белый, Е. В. Удоратина, С. А. Патов // Альтернативные источники сырья и топлива: сб. науч. тр. – Минск, 2014. – Вып. 1. – С. 39–47.
8. Стрижаков, Д. А. Получение химических продуктов на основе возобновляемого растительного сырья / Д. А. Стрижаков, А. П. Солнцев, В. Е. Агабеков // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 4. – С. 109–117.
9. Агабеков, В. Е. Продукты каталитической гидротермической переработки облученных сосновых опилок в смеси с гудроном / В. Е. Агабеков, Д. А. Стрижаков // Альтернативные источники сырья и топлива: сб. науч. тр. – Минск, 2014. – Вып. 1. – С. 62–71.
10. Пиролиз бурых углей Бриневского месторождения Республики Беларусь / И. И. Лиштван [и др.] // ХТТ. – 2009. – № 3. – С. 20–25.
11. Фалюшин, П. Л. Экспериментальная установка по термохимической переработке бурых углей и результаты ее испытаний / П. Л. Фалюшин, В. М. Дударчик, В. Н. Кожурин // Природопользование. – 2009. – Вып. 15. – С. 201–206.
12. Фалюшин, П. Л. Синтез-газ из отходов растениеводства / П. Л. Фалюшин, В. М. Дударчик, В. Н. Кожурин // Природопользование. – 2007. – Вып. 13. – С. 125–131.
13. Фалюшин, П. Л. Получение синтез-газа из углеводородного сырья пиролизом в подвижном слое / П. Л. Фалюшин, В. М. Дударчик, В. Н. Кожурин // II Междунар. науч.-техн. конф. «Альтернативные источники сырья и топлива». – Минск, 2009. – С. 75.
14. Фалюшин, П. Л. Роль минеральных компонентов в образовании горючих газов при пиролизе отходов растительной биомассы / П. Л. Фалюшин, В. М. Дударчик, В. Б. Ловкис // Материалы IX Междунар. конф. «Возобновляемая энергетика XXI столетия». – Крым, 2008. – С. 281–284.

References

1. Vavilov, A. V., Zhikhar, G. I. and Padalko, L. P. (2002) Malaya energetika na biotoplive [Small-scale energetics on biofuel], UP «Tekhnoprint», Minsk, BY
2. Paushkin, Ya. M. and Adel'son, S. V. (1970) Sposob prigotovleniya katalizatorov dlya piroliza uglevodorodnogo syr'ya [A method for preparing catalysts for the pyrolysis of hydrocarbons], USSR, C. a. 277743
3. Geletukha, G. G. and Zheleznaya, T. A. (1998) «Overview of biomass gasification technologies», Ekotekhnologii i resursosberezhenie [Ecological technologies and frugality], no. 2, pp. 21–29.
4. Foch, F., Thomsen, K. P.B., Houbak, N. and Henriksen, U. (2000) «The Pinch-method applied on a biomass gasifier system», Proc. of ECOS 2000 Conference, 5–7 July 2000, Enschede, The Netherlands, pp. 67–89.
5. Kuznetsov, B. N. (1990) Kataliz khimicheskikh prevrashchenii uglya i biomassy [Catalysis of coal and biomass chemical reactions], Nauka, Novosibirsk, RU
6. Bogomolov, B. D. (1973) Khimiya drevesiny i osnovy khimii vysokomolekulyarnykh soedinenii [Wood Chemistry and Macromolecular Chemistry fundamentals], Nauka i tekhnika, Moscow, RU
7. Belyi, V. A., Udoratina, E. V. and Patov, S. A. (2014) «Pyrolysis of wood and hydrolysis lignin in the presence of metal halides», Al'ternativnye istochniki syr'ya i topliva: sb. nauchn. tr. [Alternative sources of raw materials and fuels: the collection of scientific works], Minsk, BY, vol. 1, pp. 39–47.
8. Strizhakov, D. A., Solntsev, A. P. and Agabekov, V. E. (2013) «Preparation of chemical products from renewable vegetable raw materials», Vestsi NAN Belarusi. Seryya khimichnykh navuk [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], no. 4, pp. 109–117.
9. Agabekov, V. E. and Strizhakov, D. A. (2014) «Products of catalytic hydrothermal processing of irradiated pine sawdust mixed with tar», Al'ternativnye istochniki syr'ya i topliva: sb. nauchn. tr. [Alternative sources of raw materials and fuels: the collection of scientific works], Minsk, BY, vol. 1, pp. 62–71.
10. Lishtvan, I. I., Falyushin, P. L. and Dudarchik, V. M. (2009) «Pyrolysis of Brinev brown coal deposits of Belarus», Khimiya tverdogo tela [Solid State Chemistry], no. 3, pp. 20–25.
11. Falyushin, P. L., Dudarchik, V. M. and Kozhurin, V. N. (2009) «The pilot plant for thermochemical processing of brown coal and the results of its tests», Prirodopol'zovanie [Nature management], vol. 15, pp. 201–206.
12. Falyushin, P. L., Dudarchik, V. M. and Kozhurin, V. N. (2007) «Synthesis gas from crop waste», Prirodopol'zovanie [Nature management], vol. 13, pp. 125–131.

13. Falyushin, P. L., Dudarchik, V. M. and Kozhurin, V. N. (2009) «Preparation of synthesis gas from hydrocarbon feedstock by pyrolysis in the mobile bed», II Mezhdunar. nauchno-tekhnicheskaya konf. Al'ternativnye istochniki syr'ya i topliva [II International Scientific and Technical Conference. Alternative sources of raw materials and fuel], Minsk, mai 2009, Minsk, BY, p. 75.

14. Falyushin, P. L., Dudarchik, V. M. and Lovkis, V. B. (2008) «The role of mineral ingredients in the formation of combustible gases in the pyrolysis of vegetable biomass waste», Materialy IKh Mezhdunar. konf. «Vozobnovlyaemaya energetika KhKhI stoletiya» [Proceedings of the IX International conference «Renewable energy in the twenty-first century»], Crimea, RU, pp. 281–284.

Информация об авторах

Лиштван Иван Иванович – академик, д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nature@ecology.basnet.by.

Дударчик Владимир Михайлович – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dudwm@tut.by.

Крайко Валентина Михайловна – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vvkraiko@gmail.com.

Ануфриева Елена Владимировна – науч. сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lenaanufrieva5@rambler.ru.

Смолячкова Елена Анатольевна – науч. сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220114, Минск, Республика Беларусь). E-mail: smolelan@rambler.ru.

Для цитирования

Энерготехнологическое использование биомассы / И. И. Лиштван [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 4. – С. 91–101.

Information about the authors

Lishtvan Ivan Ivanovich – Academician, D. Sc. (Technical), Professor, Chief Researcher. Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (F. Skoriny str., 10, 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nature@ecology.basnet.by.

Dudarchyk Uladzimir Mihailovich – Ph. D. (Technical), Senior Researcher. Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus. (F. Skoriny str., 10, 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dudwm@tut.by.

Kraiko Valiantina Mihailovna – Ph. D. (Technical), Senior Researcher. Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (F. Skoriny str., 10, 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vvkraiko@gmail.com.

Anufrieva Elena Uladzimirovna – Researcher. Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (F. Skoriny str., 10, 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lenaanufrieva5@rambler.

Smolyachkova Elena Anatolievna – Researcher. Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (F. Skoriny str., 10, 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: smolelan@rambler.ru.

For citation

Lishtvan I. I., Dudarchik U. M., Kraiko V. M., Anufrieva E. V., Smoljachkova E. A. Energy and technology use of biomass. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2016, no. 4, pp. 91–101.