

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА В ПРОЦЕССЕ ТОРРИФИКАЦИИ БИОМАССЫ

А.П. Антропов¹, Р.Л. Исьемин², В.В. Косов³, В.Ф. Косов³, В.А. Синельщиков³

¹Министерство образования и науки РФ
125993 Москва, ГСП-3, ул. Тверская, д. 11
Тел.: (495) 629-64-53, факс: (495) 629-93-21, e-mail: antropov-ap@mon.gov.ru

²Тамбовский государственный технический университет
392000 Тамбов, ул. Советская, д. 106
Тел.: (4752) 63-81-59, факс: (4752) 63-97-59, e-mail: admin@ido.tstu.ru

³Объединенный институт высоких температур РАН
125412 Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2
Тел./факс: (495) 484-24-47, e-mail: kosov@ihed.ras.ru

Заключение совета рецензентов: 29.09.11 Заключение совета экспертов: 03.10.11 Принято к публикации: 08.10.11

Торрификация – предварительная термическая обработка биомассы – проводится с целью улучшения ее характеристик перед использованием в качестве твердого топлива. При торрификации образуется значительное количество летучих, представляющих собой смесь конденсирующихся и неконденсирующихся газов и паров. В работе рассмотрена возможность термической конверсии летучих в синтез-газ, что является способом их экологически чистой утилизации и повышает энергетическую эффективность торрификации. Представлены экспериментальные данные по количеству и составу синтез-газа, который можно получить при торрификации пеллет из соломы, лузги подсолнечника и рисовой шелухи.

Ключевые слова: биомасса, пиролиз, торрификация, синтез-газ.

SYNTHESIS GAS PRODUCTION AS A RESULT OF BIOMASS TORREFACTION

A.P. Antropov¹, R.L. Isyemin², V.V. Kosov³, V.F. Kosov³, V.A. Sinelshchikov³

¹Ministry of Education and Science of the Russian Federation
11 Tverskaya str., Moscow, 125993, Russia
Tel.: (495) 629-64-53, fax: (495) 629-93-21, e-mail: antropov-ap@mon.gov.ru

²Tambov State Technical University
106 Sovetskaya str, Tambov, 392000, Russia
Tel.: (4752) 63-81-59, fax: (4752) 63-97-59, e-mail: admin@ido.tstu.ru

³Joint Institute for High Temperatures RAS
13/2 Izhorskaya str., Moscow, 125412, Russia
Tel./fax: (495) 484-24-47, e-mail: kosov@ihed.ras.ru

Referred: 29.09.11 Expertise: 03.10.11 Accepted: 08.10.11

Torrefaction – pre-heat treatment of biomass – is carried out to improve its performance before using as solid fuel. During torrefaction a significant amount of volatile matter, representing a mixture of condensable and noncondensable gases and vapors, is generated. In the paper the possibility of thermal conversion of volatile matter into a synthesis gas is considered, as one way of their environmentally friendly utilization and improvement of energy efficiency of the torrefaction. Experimental data on the quantity and composition of synthesis gas, which can be obtained during torrefaction of pellets from straw, sunflower and rice husk, are presented.

Keywords: biomass, pyrolysis, torrefaction, synthesis gas.

Введение

Торрификация является относительно новым и перспективным способом улучшения характеристик органического сырья растительного происхождения перед его использованием в качестве твердого топлива. Торрификация (от английского слова torrefy –

обжигать, сушить) представляет собой процесс предварительной термической обработки измельченной или гранулированной биомассы при температурах до 300 °С. Процесс торрификации сопровождается не только удалением влаги, т.е. сушкой исходного сырья, но и термической деструкцией гемицеллюлозы, входящей в состав биомассы. В результате образует-

ся твердый гидрофобный продукт, называемый «торрифицированной биомассой» или «биоуглем». Торрификация в сочетании с гранулированием (пеллетизацией) представляет собой так называемый ТОП-процесс, и приводит к повышению плотности и удельной теплоты сгорания биомассы. Последняя, в зависимости от условий, при которых проводится торрификация, может достигать величины 19–23 МДж/кг [1] (в случае использования в качестве исходного сырья древесных отходов). Отметим, что теплота сгорания сухой древесины и обычных древесных пеллет не превышает величины 18 МДж/кг. Таким образом, в результате использования ТОП-процесса для обработки биомассы биогранулы приобретают гидрофобные свойства, что наряду с повышением удельной теплоты сгорания приводит к существенному снижению расходов на транспортировку, упрощает условия хранения и дальнейшего их использования в качестве твердого топлива.

Происходящая в процессе торрификации термическая деструкция гемицеллюлозы, входящей в состав исходного органического сырья, приводит к тому, что одновременно с основным твердым продуктом образуется некоторое количество летучих, которые представляют собой смесь конденсирующихся и неконденсирующихся газов и паров. Неконденсирующиеся летучие в основном состоят из двуокиси и окиси углерода, в то время как конденсирующиеся летучие – это смесь паров воды, уксусной кислоты, метанола, муравьиной и молочной кислот, а также фурфурола [2]. Горючие компоненты, входящие в состав летучих, могут сжигаться, а выделяющееся при этом тепло использоваться для сушки перерабатываемого сырья [3]. Однако в силу того, что теплота сгорания выделяющихся летучих продуктов невелика, процесс их сжигания скорее следует рассматривать как способ решения экологической проблемы, возникающей в связи с необходимостью их утилизации.

Более эффективным способом утилизации летучих представляется их термическая конверсия в синтез-газ, т.е. смесь водорода и окиси углерода. Для этой цели может быть использована технология, описанная в [4, 5] и позволяющая путем термической деструкции пиролизных газов при их фильтрации через пористую углеродную среду получить из 1 кг древесных отходов или торфа до 1,4 м³ синтез-газа с теплотой сгорания на уровне 11,7 МДж/м³. Естественно, что упомянутая технология может быть адаптирована для конверсии летучих, выделяющихся в процессе торрификации, в синтез-газ. Получаемый синтез-газ, в свою очередь, может быть использован в качестве топлива для двигателя внутреннего сгорания, входящего в состав установки по производству «био-угля» из различных видов биомассы. В таком варианте комплекс по переработке биомассы в твердое топливо с достаточно высокими потребительскими характеристиками сможет работать в автономном режиме, т.е. не будет зависеть от внешних источников энергии.

ТОП-процесс является достаточно энергозатратным и требует для своей реализации тепловой, механической и электрической энергии. Тепловая энергия, необходимая для предварительной сушки и собственно торрификации, может быть получена за счет сжигания части производимых торрифицированных биогранул. Механическая и электрическая энергия, необходимая для работы пеллетизатора и контрольно-измерительной аппаратуры, может быть получена за счет использования газопоршневой силовой установки, снабженной электрогенератором и используемой в качестве топлива получаемый синтез-газ. В данной работе приведены результаты экспериментального исследования состава и количества синтез-газа, который можно получить в процессе торрификации таких видов биомассы, как солома, лузга подсолнечника и рисовая шелуха.

Экспериментальная установка

Экспериментальная лабораторная установка (рис. 1), на которой проводились эксперименты, аналогична установке, описанной в [4, 5] и использовавшейся для исследования процессов пиролиза торфа и древесных отходов. В ее состав входит двухсекционный высокотемпературный реактор, система отбора и анализа газов, образующихся в процессе нагрева исходного сырья.

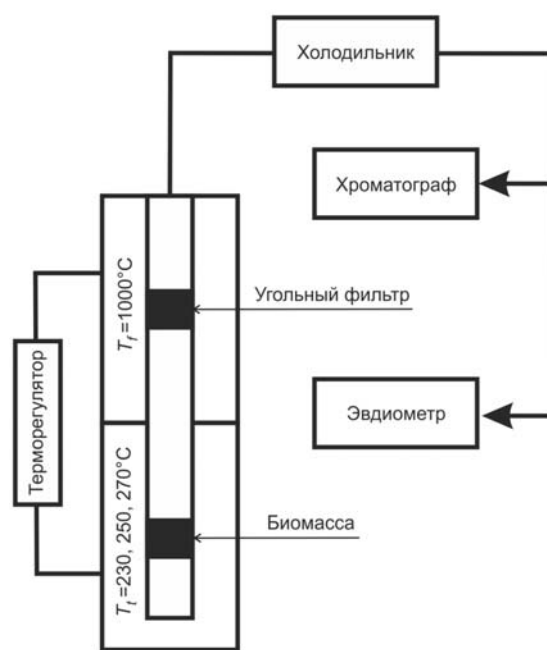


Рис. 1. Схема экспериментальной установки
Fig. 1. Scheme of the experimental installation

Реактор представлял собой трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 37 мм. Длина каждой из секций реактора была равна 300 мм. Температура в каждой секции регулировалась независимым образом. В нижней секции реактора располага-

лось исходное сырье, в качестве которого использовались пеллеты из соломы, лузги подсолнечника и рисовой шелухи с влажностью 5%. Обычно масса исследуемого материала составляла 10 г. В верхней секции устанавливался фильтр, представлявший собой слой из пористого углеродного материала, полученного путем предварительной карбонизации исходного сырья. Высота фильтра была равна 50 мм. Перед проведением экспериментов верхняя секция реактора нагревалась до температуры $T_f = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, которая в дальнейшем поддерживалась постоянной. После этого начинался нагрев нижней секции реактора, при этом темп нагрева был равен $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. После достижения температуры торрификации T_t нагрев прекращался и температура нижней секции фиксировалась. Общее время эксперимента составляло 100 мин. Эксперименты проводились при трех значениях T_t , равных 230, 250, 270 $^\circ\text{C}$. Летучие, образующиеся в процессе нагрева исходного сырья, проходили через фильтр с фиксированной температурой T_f , холодильник и поступали в измерительный объем. Периодически отбирались пробы для проведения хроматографического анализа состава газовой смеси на выходе из холодильника. Перед каждым экспериментом реактор заполнялся инертным газом.

Для определения динамики изменения массы исследуемого сырья в процессе его нагрева использовался термогравиметрический анализатор TA Instruments SDT Q600. При этом динамика нагрева задавалась той же, что и при проведении экспериментов, описанных выше.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены результаты термогравиметрических экспериментов, характеризующие изменение массы соломенных пеллет в процессе их торрификации при различных температурах $T_t = 230, 250$ и $270\text{ }^\circ\text{C}$.

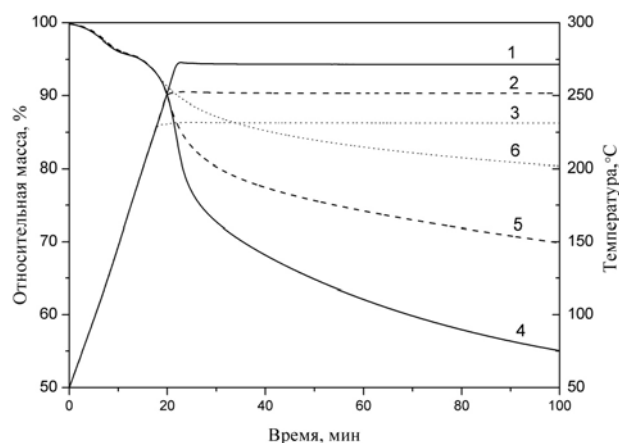
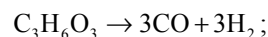
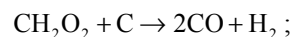
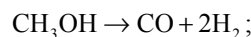
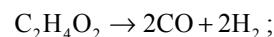
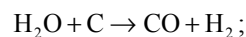
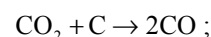


Рис. 2. Изменение температуры (1, 2, 3) и массы (4, 5, 6) соломенных пеллет при различных режимах торрификации: $T_t = 270\text{ }^\circ\text{C} - 1, 4; 250\text{ }^\circ\text{C} - 2, 5; 230\text{ }^\circ\text{C} - 3, 6$

Fig. 2. Temperature (1, 2, 3) and mass (4, 5, 6) changes of straw pellets at the different torrefaction regimes: $T_t = 270\text{ }^\circ\text{C} - 1, 4; 250\text{ }^\circ\text{C} - 2, 5; 230\text{ }^\circ\text{C} - 3, 6$

Анализ состава летучих продуктов торрификации, проведенный в [2], показывает, что для соломы уксусная кислота и вода являются основными конденсирующимися компонентами в области температур до $300\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как метанол, муравьиная кислота, молочная кислота и фурфурол присутствуют в существенно меньших количествах. Как уже упоминалось, неконденсирующиеся летучие состоят из двуокиси и окиси углерода. При фильтрации летучих продуктов торрификации через нагретый угольный фильтр все перечисленные выше компоненты, входящие в состав летучих, могут быть конвертированы в окись углерода и водород. Не вдаваясь в детальный анализ, все гомогенные и гетерогенные химические реакции, протекающие при этом, можно описать набором нескольких брутто-реакций, приведенных ниже:



Таким образом, на выходе из реакционной зоны газовая смесь будет представлять собой синтез-газ, а соотношение между содержанием окиси углерода и водорода будет определяться составом летучих продуктов торрификации. Степень преобразования зависит от температуры угольного фильтра T_f , времени взаимодействия летучих с углеродной поверхностью τ_S и величины активной поверхности угольного фильтра. Из данных, приведенных в [4, 5], следует, что при температуре $T_f = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ и $\tau_S > 10$ с происходит практически полное преобразование конденсирующихся летучих, выделяющихся при нагреве древесных отходов, в газ. Реакционная способность угля для этой температуры достаточно высока, чтобы одновременно происходило практически полное восстановление CO_2 до CO . Сделанный вывод подтверждается экспериментальными данными, представленными на рис. 3 и 4.

На рис. 3 приведены данные по удельному (на кг исходного сырья) объемному выходу газа, получаемого в результате торрификации различных видов сельскохозяйственных отходов и последующей фильтрации летучих через угольный фильтр. Из представленных данных видно, что с ростом температуры торрификации объемный выход газа увеличивается. Основное газовыделение наблюдается по-

сле прогрева исходного сырья до температуры порядка 200 °С и существенно замедляется после 20 минут выдержки в изотермических условиях, что согласуется с данными термогравиметрических измерений (см. рис. 2). Следует подчеркнуть, что без фильтрации летучих через угольный фильтр объем выделяющегося газа, состоящего из двуокиси и окиси углерода [2], на порядок величины меньше объема газа, получаемого в наших экспериментах.

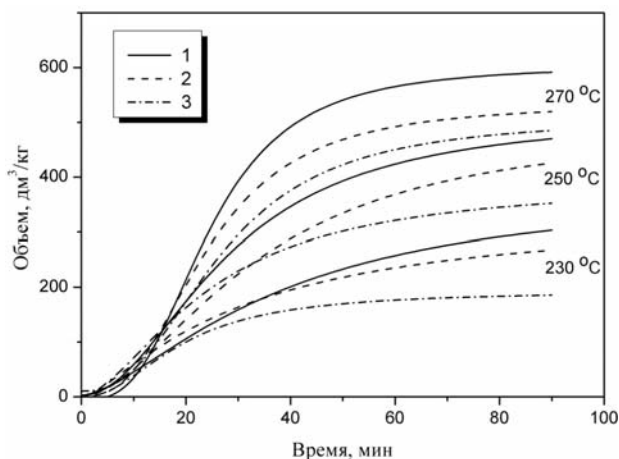


Рис. 3. Объемный выход газа на 1 кг исходного сырья (пеллеты из соломы – 1, лузга подсолнечника – 2 и шелуха риса – 3) в процессе торрификации при различных значениях T_t

Fig. 3. Volume gas yield per 1 kg of raw material (pellets from straw – 1, sunflower husk – 2 and rice husk – 3) during torrefaction at the different T_t

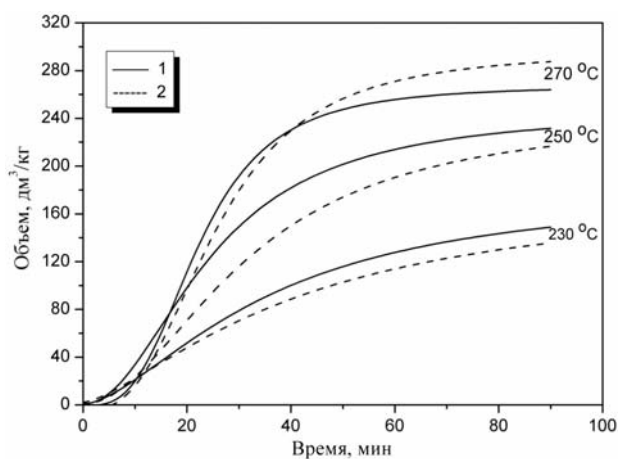


Рис. 4. Объемный выход водорода (1) и окиси углерода (2) на 1 кг исходного сырья (пеллеты из соломы) в процессе торрификации при различных значениях T_t

Fig. 4. Volume yield of hydrogen (1) and carbon monoxide (2) per 1 kg of raw material (pellets from straw) during torrefaction at the different T_t

Как следует из рис. 3, удельный выход газа при термической обработке соломенных пеллет выше, чем при обработке лузги подсолнечника и шелухи риса. Как уже отмечалось, в интервале температур

торрификации $T_f = 230\text{--}300$ °С основным органическим компонентом, подвергающимся процессу термической деструкции, является гемицеллюлоза. Разница в удельном выходе газа для различных исследованных видов биомассы может быть связана как с различным содержанием гемицеллюлозы, так и с различиями в структурной формуле гемицеллюлозы, входящей в состав различных видов биомассы.

На рис. 4 представлены экспериментальные данные, характеризующие удельный объемный выход водорода и окиси углерода, получаемых в процессе торрификации соломенных пеллет и последующей фильтрации летучих через угольный фильтр. Примесь других газов, из которых основным был CO_2 , в составе газовой смеси на выходе из реактора не превышала 8% (по объему). Масса получаемого газа, рассчитанная на основании данных, приведенных на рис. 3 и 4, с удовлетворительной точностью совпадала с изменением массы образца и угольного фильтра, что наряду с отсутствием жидкой фракции в холодильнике свидетельствовало о полной конверсии конденсирующихся летучих в синтез-газ. Аналогичные результаты были получены и для пеллет из лузги подсолнечника и шелухи риса. Соотношение между объемным содержанием водорода и окиси углерода в получаемом синтез-газе колебалось в интервале значений 0,85–1,34 в зависимости от режима торрификации и типа исходного сырья.

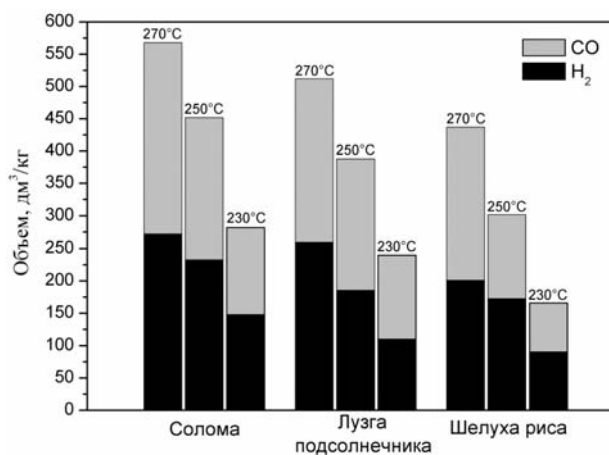


Рис. 5. Объемный выход водорода и окиси углерода на 1 кг исходного сырья (пеллеты из соломы, лузга подсолнечника и шелуха риса) при различных режимах торрификации

Fig. 5. Volume yield of hydrogen and carbon monoxide per 1 kg of raw material (pellets from straw, sunflower and rice husk) at the different torrefaction regimes

На рис. 5 приведены экспериментальные данные, позволяющие провести сопоставление как удельного объемного выхода газа, так и его состава для различных режимов обработки и различных видов исходного сырья. Несмотря на небольшие количественные отличия, параметры, характеризующие процесс получения синтез-газа при торрификации пеллет из соломы, лузги подсолнечника и шелухи риса, весьма

близки друг к другу, что свидетельствует о возможности переработки указанных сырьевых материалов по одному технологическому циклу.

Синтез-газ, получаемый в результате термической переработки летучих, выделяющихся при торрификации биомассы, можно использовать в качестве топлива для электрогенерирующей установки на базе газопоршневого двигателя. С этой точки зрения целесообразно сравнить энергию, потребляемую при производстве пеллет, с энергией, которую можно получить за счет использования синтез-газа, получаемого при торрификации. Ориентировочная электрическая мощность, необходимая для работы пеллетизатора производительностью 100 кг пеллет в час, равна 7,5 кВт, т.е. для производства 1 кг пеллет необходимо 0,27 МДж электрической энергии. Отметим, что с ростом производительности удельная потребляемая мощность установки падает. Удельный выход синтез-газа, который можно получить путем термической переработки летучих, выделяемых при торрификации 1 кг пеллет из сельскохозяйственных отходов, лежит в диапазоне 0,19–0,61 м³/кг в зависимости от сорта перерабатываемого сырья и температуры торрификации (см. рис. 3). При теплоте сгорания синтез-газа на уровне 11 МДж/м³ это эквивалентно 2,1–6,7 МДж. Учитывая, что средний КПД преобразования для электрогенерирующих установок на базе газопоршневого двигателя равен 0,3, очевидно, что получаемый синтез-газ с большим запасом обеспечивает функционирование комплекса по переработке отходов сельскохозяйственного производства в гранулированное топливо с высокими теплотехническими характеристиками.

Заключение

Представлены экспериментальные данные по количеству и составу синтез-газа, который можно получить в процессе торрификации отходов сельскохозяйственного производства (соломы, лузги подсол-

нечника и рисовой шелухи) в диапазоне температур торрификации 230–270 °С. Показано, что высокотемпературная конверсия летучих в синтез-газ является эффективным методом экологически чистой утилизации продуктов торрификации и, одновременно, повышает энергетическую эффективность процесса переработки сельскохозяйственных отходов. Предлагаемая технология может быть использована при разработке и создании мобильных автономных установок по производству торрифицированных гранул с повышенными энергетическими характеристиками, работающих непосредственно в местах производства биомассы.

Список литературы

1. Bergman P.C.A. Combined torrefaction and pelletisation – the TOP process // ECN Report, ECN-C-05-073. 2005. 1-29.
2. Prins Mark J., Ptasinski Krzysztof J., Janssen Frans J.J.G. Torrefaction of wood. Part 2. Analysis of products // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2006. Vol. 77. P. 35-40.
3. Bergman P.C.A., Kiel J.H.A. Torrefaction for biomass upgrading // ECN report, ECN-RX-05-180. 2005. P. 1-8.
4. Kosov V.V., Kosov V.F., Maikov I.L., Sinelshchikov V.A., Zaichenko V.M. High calorific gas mixture produced by pyrolysis of wood and peat // The Proceedings of 17th European Biomass Conference and Exhibition. 29 June - 3 July 2009. Hamburg, Germany. P. 1085-1088.
5. Батенин В.М., Бессмертных А.В., Зайченко В.М., Косов В.Ф., Синельщиков В.А. Термические методы переработки древесины и торфа в энергетических целях // Теплоэнергетика. 2010. № 11. С. 36-42.
6. Prins Mark J., Ptasinski Krzysztof J., Janssen Frans J.J.G. Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2006. Vol. 77. P. 28-34.

