

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Объединенный институт высоких температур Российской академии наук

На правах рукописи

СЫЧЕВ Георгий Александрович

Экспериментальные исследования особенностей процесса торрефикации
биомассы растительного происхождения

05.14.01 – энергетические системы и комплексы

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., ст.н.с. Зайченко В.М.

Москва – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОМАССЫ В ЭНЕРГЕТИКЕ.....	11
1.1 Способы конверсии биомассы	11
1.1.1 Сжигание	12
1.1.2 Газификация.....	13
1.1.3 Пиролиз	14
1.2 Достоинства и недостатки биомассы как топлива.	15
1.3 Производство пеллет	16
1.4 Производство торрефицированных пеллет.....	17
1.5 Основы технологии торрефикации.....	20
1.5.1 Основные компоненты органической составляющей биомассы растительного происхождения	22
1.5.2 Процесс торрефикации	27
1.5.2.1 Стадии процесса торрефикации.....	30
1.5.2.2 Тепловые эффекты процесса торрефикации	31
1.5.2.3 Свойства торрефицированного сырья.....	33
1.6 Область применения торрефицированного продукта.....	37
1.7 Постановка задач работы.....	38
2 ВЛИЯНИЕ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ТОРРЕФИКАЦИИ НА ВЫХОД И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ	40
2.1 Методы исследования и характеристики исходного сырья	41
2.2 Термогравиметрический анализ исходного и торрефицированного сырья.....	44
2.3 Массовые потери как универсальный параметр для описания характеристик конечных продуктов торрефикации.....	49

2.4	Теплофизические свойства торрефицированной биомассы	53
2.4.1	Теплота сгорания.....	55
2.4.2	Гигроскопичность	57
2.5	Теплофизические свойства летучих продуктов торрефикации.....	60
	Выводы по главе 2.....	64
3	ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПИРОЛИЗЕ БИОМАССЫ.....	66
3.1	Исследование тепловых эффектов на термоанализаторе SDT Q600.....	67
3.1.1	Экспериментальные условия и методика исследований	67
3.1.2	Результаты экспериментов и их обсуждение условия.....	69
3.2	Исследование тепловых эффектов на лабораторной установке	72
3.2.1	Экспериментальная установка и методика исследований.....	72
3.2.2	Результаты экспериментов и их обсуждение.....	76
	Выводы по главе 3.....	81
4	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ТОРРЕФИКАЦИИ НА КРУПНОМАСШТАБНОЙ СТЕНДОВОЙ УСТАНОВКЕ В СОСТАВЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА.....	82
4.1	Описание пилотной установки для торрефикации биомассы	82
4.1.1	Основные узлы пилотной установки.....	82
4.1.2	Устройство торрефикационной колонны и принцип ее работы	85
4.1.3	Устройства регистрации и контроля	89
4.2	Методика экспериментов.....	92
4.3	Результаты экспериментов	93
4.4	Характеристики пеллет, торрефицированных на пилотной установке	99
	Выводы по Главе 4.....	100

5 ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА ИЗ ПРОДУКТОВ ТОРРЕФИКАЦИИ	102
5.1 Экспериментальная установка и методика поведения эксперимента.....	104
5.2 Синтез-газа из летучих продуктов торрефикации.....	106
5.3 Синтез-газа из торрефицированной биомассы	108
Выводы по главе 5.....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	115

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Перспективным направлением развития распределенной энергетики является использование в качестве альтернативы традиционным ископаемым топливам местных топливно-энергетических ресурсов, в частности, биомассы растительного происхождения.

Российская Федерация занимает лидирующее место по запасам торфа и древесины: 37 % мировых запасов торфа и около 25 % имеющихся в мире ресурсов древесины сосредоточено на территории нашей страны [1, 2].

В настоящее время наиболее распространенным форматом топлива из биомассы являются гранулы или пеллеты. Основным недостатком топливных пеллет заключается в их высокой гигроскопичности, которая накладывает ряд ограничений на условия транспортировки и хранения, практически исключая контакт пеллет с окружающей средой. Несоблюдение данного требования влечёт за собой значительное повышение влажности топлива (вплоть до его разрушения), а также снижение удельной теплоты сгорания, что, в совокупности, делает топливо непригодным к дальнейшему использованию.

Торрефикация (низкотемпературный пиролиз сырья в интервале температур 200–300 °С) является наиболее перспективной технологией предварительной подготовки пеллет к последующему использованию в энергетических целях [3, 4].

Препятствием для промышленного внедрения технологии торрефикации являются высокие энергетические затраты на реализацию процесса. Энергоэффективность технологии можно обеспечить двумя путями: использованием бросового тепла отходящих высокотемпературных газов и тепла экзотермических реакций деструкции биомассы. Первое направление предполагает включение реактора торрефикации в состав когенерационных энерготехнологических комплексов, второе связано с необходимостью подавления произвольного саморазогрева обрабатываемого сырья.

Для создания эффективных промышленных технологий торрефикации необходимо проведение комплекса исследований, направленных на изучение поведения биомассы различных видов при торрефикации и выяснение влияния режимных параметров на теплофизические свойства конечного продукта, изучение механизмов возникновения и протекания эндо- и экзотермических реакций, а также решение технологических проблем, связанных с организацией непрерывного процесса производства торрефицированного продукта.

Часть исследований, результаты которых представлены в настоящей диссертации, выполнена в рамках Гранта в форме субсидии № 05.604.21.0232 от 19.11.2019 (уникальный идентификатор RFMEFI60419X0232) по теме «Разработка научных основ технологии термохимической переработки углесодержащих отходов и биомассы в смесевые топлива».

Цель работы

Целью диссертационной работы является экспериментальное исследование особенностей физико-химических процессов при торрефикации растительной биомассы, а также разработка и апробация метода повышения энергоэффективности реактора торрефикации, входящего в состав энерготехнологического комплекса, за счет использования тепла экзотермических реакций.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные **задачи**:

1. Экспериментальные исследования процесса торрефикации с использованием аналитического оборудования, лабораторных стендов и крупномасштабной экспериментальной установки непрерывного действия.
2. Исследование влияния режимных параметров процесса торрефикации на выход и теплофизические свойства конечных продуктов.
3. Разработка алгоритма и аппаратных средств технологического контроля температуры в зоне торрефикации.

4. Исследование возможности получения синтез-газа с заранее заданным составом при комбинировании процессов торрефикации и двухстадийной пиролизической конверсии.

Научная новизна работы

1. Получены новые экспериментальные результаты, описывающие влияние режимных параметров процесса торрефикации на теплофизические свойства биомассы трех типов: отходы деревообрабатывающей промышленности (древесные опилки), отходы сельскохозяйственного производства (солома) и торф.

2. Предложен универсальный критерий сопоставления характеристик торрефицированного сырья.

3. Экспериментально показана возможность интенсификации процесса торрефикации за счет использования тепла экзотермических реакций, сопровождающих процесс термической деструкции биомассы растительного происхождения.

4. Экспериментально доказана возможность получения синтез-газа с заранее заданным составом путем последовательного использования процессов торрефикации и двухстадийной пиролизической конверсии.

Практическая значимость работы

1. Предложен и реализован непрерывный процесс торрефикации гранулированной биомассы растительного происхождения, позволяющий в значительной мере снизить удельное энергопотребление при производстве твердого кондиционного биотоплива за счет частичного использования тепла экзотермических реакций.

2. Получены новые экспериментальные данные по теплофизическим свойствам торрефицированной биомассы, их зависимости от режимных параметров процесса термообработки, что может быть использовано при проектировании промышленных установок и энерготехнологических комплексов с реактором торрефикации.

Положения, выносимые на защиту

1. Аппаратная реализация энергоэффективной технологии торрефикации пеллет из биомассы растительного происхождения с частичным использованием тепла экзотермических реакций.
2. Результаты экспериментальных исследований влияния режимных параметров процесса торрефикации на теплофизические свойства конечных продуктов.
3. Универсальный критерий сопоставления потребительских свойств торрефицированной биомассы.
4. Способ получения синтез-газа с заданным составом на основе совместного использования процессов торрефикации и двухстадийной пиролизической конверсии.

Личный вклад автора

Все положения, выносимые на защиту, получены лично автором или при его определяющем участии.

Апробация работы

Результаты исследований докладывались на российских и международных научных конференциях:

1. XXVII International Conference on Equations of State for Matter. March 1–6, 2012, Elbrus, Russia.
2. V Школа молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов, Махачкала, 2012.
3. Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Энергосбережение в секторе исследований и разработок: существующий потенциал и перспективы развития», Москва, 2012.
4. XXVIII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, Elbrus, 2013.

5. VI Школа молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов», Махачкала, 2013.
6. Конференция Международной ассоциации по твердым отходам (ISWA) "Твердые бытовые отходы: системы управления и технические решения" Москва, 28-29 мая 2013 г.
7. The Fourth International Conference on Bioenvironment, Biodiversity and Renewable Energies (BIONATURE 2013). Lisbon, Portugal. March 24-29, 2013.
8. The Fifth International Conference on Bioenvironment, Biodiversity and Renewable Energies BIONATURE 2014 April 20 - 24, 2014 - Chamonix, France.
9. IV Международная конференция "Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы" и VIII Школа молодых ученых "Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов" им. Э.Э. Шпильрайна, Махачкала, 21-24 сентября 2015 г.
10. Международный конгресс «Возобновляемая энергетика XXI век: Энергетическая и экономическая эффективность» REENCON-2015, Москва, 27-28 октября 2015 г.
11. International Conference on Thermophysical and Mechanical Properties of Advanced Materials. 17-18 September 2015, Baku, Azerbaijan.
12. XXX International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, March 1-6, Elbrus, Russia.
13. 7th International Meeting "Photosynthesis Research for Sustainability - 2016" in honor of Nathan Nelson and T. Nejat Veziroglu. Pushchino, Russia. June 19-25, 2016.
14. XXXI International Conference on Equations of State for Matter, Elbrus, Russia, March 1-6, 2016.
15. Первый Международный Симпозиум по трудноизвлекаемым и нетрадиционным ресурсам, 02-03 ноября 2017 года, г. Ухта.
16. Международная научно-практическая конференция «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017» (11 – 15 сентября 2017 г.), г. Севастополь.

17. V Международная конференция "Возобновляемая энергетика: Проблемы и перспективы" - Махачкала - 2017, 23-26 октября.

18. XXXII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. March 1-6, 2017, Elbrus, Russia.

19. II Всероссийская специализированная научно-практическая конференция молодых специалистов (с международным участием), Москва, ОАО «ВТИ», 29-30 марта 2018 г.

20. Международная научно-практическая конференция «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018», Севастополь, 24-27 сентября 2018 г.

21. 26th European Biomass Conference and Exhibition EUBCE-2018, Copenhagen, Denmark, 14-17 May, 2018.

22. XXXIII International Conference on Equations of State for Matter (1–6 March 2018, Elbrus and Tegenekli, Kabardino-Balkaria, Russia).

23. Международная научно-практическая конференция «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2019», Севастополь, 23-26 сентября 2019 г.

24. XXXIV International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter March 1–6, 2019, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia.

25. 27th European Biomass Conference and Exhibition, EUBCE 2019; Lisbon; Portugal; 27-30 May 2019.

По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ в журналах, входящих в реферативную базу данных Scopus и Web of Science, из которых 5 статей в журналах из перечня ВАК. В процессе работы над диссертацией получено 2 патента на изобретение и 1 патент на полезную модель.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация включает введение, пять глав, заключение и список литературы (111 наименований). Работа изложена на 125 страницах текста, содержит 50 рисунков и 9 таблиц.

1 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОМАССЫ В ЭНЕРГЕТИКЕ

К возобновляемой энергетике относят гидроэнергетику, солнечную энергетику, ветроэнергетику и биоэнергетику. В ряде стран доля возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в общем энергетическом балансе уже весьма значительна, прежде всего, за счет солнечной и ветровой энергетики, развитие которых стимулируется правительствами этих стран установлением надбавок к тарифам на электроэнергию [5].

Доля биоэнергетики в балансе ВИЭ пока не столь значительна, хотя можно прогнозировать значительный рост использования биомассы для производства широкого спектра топлив различного назначения методами термической, химической или биологической переработки [6]. По прогнозам к 2050 году биоэнергетика будет обеспечивать от 15 до 50 % мировой потребности в электроэнергии [7].

В настоящем обзоре рассмотрено современное состояние исследований, посвященных различным методам конверсии биомассы в энергетическое топливо, определены задачи диссертационного исследования, решение которых представляется актуальным с точки зрения развития и совершенствования промышленных технологий производства кондиционного биотоплива.

1.1 Способы конверсии биомассы

Основные способы конверсии биомассы можно разделить на три группы, представленные на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Способы конверсии биомассы [8-11]

Биохимическая конверсия – переработка биосырья с помощью биологически активных микроорганизмов и биологических катализаторов в такие виды топлива, как биоэтанол, биодизель и биогаз. Механическая конверсия является одним из старейших способов конверсии, продуктом которой являются растительные масла, получаемые методами прессования и экстрагирования. Термохимическая конверсия биомассы помимо традиционного сжигания включает газификацию и пиролиз, которые с позиций сегодняшнего дня представляются наиболее перспективными.

1.1.1 Сжигание

Прямое сжигание биомассы является традиционным методом использования биомассы для получения тепловой энергии, как в бытовых, так и в промышленных целях. В последнее время особый интерес представляют технологии совместного сжигания биомассы и угля, дающие ряд экономических и экологических преимуществ [12]. Использование таких технологий минимизирует количество отходов, утилизация или захоронение которых требует значительных капиталовложений. За последнее десятилетие был создан целый ряд пилотных и

промышленных установок, реализующих технологию сжигания угля с различными видами биомассы растительного происхождения [13]. Одним из условий эффективного сжигания биотоплива является качественная предварительная подготовка: сушка, пеллетизация, брикетирование. Пеллеты и брикеты изготавливаются как из древесных и сельскохозяйственных отходов, так и из торфа [14]. Сжигание пеллет осуществляется в специализированных котлах и в предтопках различных конфигураций [15].

1.1.2 Газификация

Газификация представляет собой процесс высокотемпературной термохимической конверсии твердого углеводородного сырья в газообразное топливо. Верхняя температурная граница процесса находится в диапазоне 800 – 1300 °С [16]. В связи с низким по сравнению с углем содержанием серы использование биомассы в качестве сырья для газификации предпочтительнее. Конечным продуктом при газификации является генераторный газ, состоящий из смеси H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , N_2 [17, 18].

Классификация наиболее распространенных типов газификаторов представлена на рисунке 1.2.

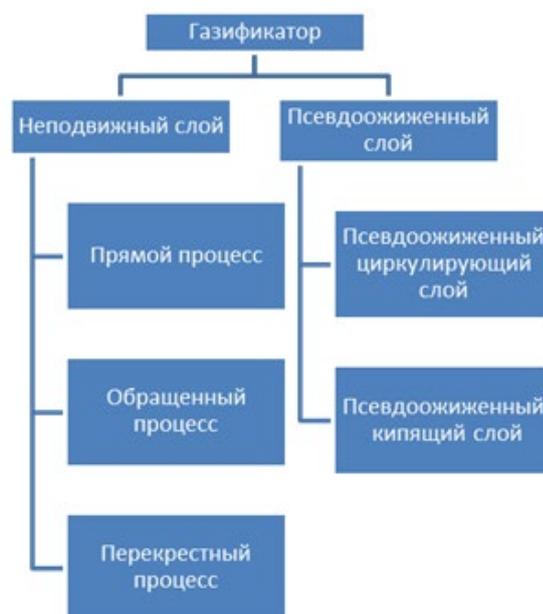


Рисунок 1.2 – Классификация газификаторов

1.1.3 Пиролиз

Пиролизом биомассы называется процесс нагрева в условии отсутствия кислорода [19, 20]. Пиролиз является наиболее перспективным методом конверсии биомассы растительного происхождения, поскольку, в зависимости от потребностей, позволяет получить из исходного биосырья газообразное, жидкое и твердое топливо [21]. В зависимости от характерного времени протекания процесса можно выделить три основных типа пиролиза: медленный пиролиз, быстрый пиролиз, флэш-пиролиз.

Медленный пиролиз

Для медленного пиролиза характерны небольшие скорости нагрева (порядка десятка градусов в минуту). Целью медленного пиролиза является получение твердого топлива с высоким содержанием углерода. Режимная температура при такой организации процесса лежит в диапазоне 300 – 700 °С [22].

Быстрый пиролиз

Верхняя температурная граница при быстром пиролизе значительно выше, чем при медленном пиролизе и может достигать значений порядка 1000 °С. Характерное время нагрева составляет 0,5 – 10 с. В зависимости от типа используемого сырья конечные продукты пиролиза имеют следующий состав: 60 – 75 % пиролизной жидкости, 15 – 25 % твердого углеродного остатка и до 10 – 20 % неконденсирующейся газовой фракции [23]. Среди особенностей данной технологии следует отметить:

- высокую скорость нагрева, обеспечиваемую интенсивным теплообменом и использованием мелкодисперсного сырья;
- необходимость быстрого охлаждения пиролизных газов и аэрозолей для получения пиролизной жидкости.

Высокие скорости охлаждения приводят к конденсации промежуточных продуктов пиролиза до момента разрушения высокомолекулярных соединений в

последующих реакциях. Помимо получения пиролизной жидкости высокая скорость протекания реакций ограничивает процесс формирования углистого остатка. В настоящее время технология быстрого пиролиза используется в основном для производства жидкого биотоплива [24].

Флэш-пиролиз

Флэш-пиролизом называется разновидность быстрого пиролиза, при котором характерное время нагрева сырья до температуры 1000 °С составляет порядка 0,5 с. Конечным продуктом пиролиза являются жидкие (бионефть), твердые и газообразные продукты. В современных технологиях эффективность производства бионефти может достигать 70 % [25-27].

1.2 Достоинства и недостатки биомассы как топлива.

Среди основных преимуществ биомассы можно отметить следующие:

- широкая распространенность и доступность;
- возобновляемый характер;
- условно CO₂-нейтральное топливо;
- возможность конверсии в жидкое и газообразное топливо.

К основным недостаткам биомассы относятся:

- малая насыпная плотность;
- высокая гигроскопичность;
- низкая (в расчете на единицу объема) теплота сгорания.

Данные недостатки зачастую исключают возможность использования биомассы в существующих энергетических установках. Для энергетически эффективного использования биомассы как самостоятельного или частично замещающего топлива в качестве процессов предварительной подготовки могут быть применены технологии гранулирования и торрефикации.

Перспективным направлением производства биотоплива в условиях России является производство пеллет. Пеллеты относятся к кондиционным видам твердого топлива с высокими показателями экологической чистоты по сравнению

с традиционными ископаемыми топливами. В настоящее время объемы их производства быстро увеличиваются в большинстве стран, обладающих достаточными запасами биосырья. Пеллеты производятся из различных сортов биомассы: древесина, торф, сельскохозяйственные отходы (агропеллеты).

Топливные гранулы по сравнению с необработанной биомассой обладают высокой плотностью и, соответственно, высокой удельной (в расчете на единицу объема) теплотой сгорания. Одним из сдерживающих факторов для более широкого внедрения пеллет в энергетику является их высокая гидрофильность, из-за которой предъявляются повышенные требования к хранению и способам транспортировки пеллет.

Одним из наиболее технологичных методов предварительной подготовки твердого углеводородного топлива из биомассы является торрефикация. Данный метод представляет собой нагрев и выдержку биосырья в инертной среде до температур в диапазоне 200–300 °С. В процессе торрефикации происходит сушка, а также частичное разложение основных компонентов органической части биомассы, что в дальнейшем обуславливает низкий предел гигроскопичности и повышенную теплоту сгорания конечного продукта.

1.3 Производство пеллет

Потребителями пеллетизированной биомассы являются объекты децентрализованного энергоснабжения, объекты малой энергетики, оборудованные пеллетными котлами, а также ТЭС и ТЭЦ. Лидирующие позиции по потреблению пеллет занимают страны ЕС (Великобритания, Италия): британская электростанция Lynemouth в 2018 году была переведена на биотопливо; компания Biomasse Italia также планировала ввести в эксплуатацию две электростанции суммарной мощностью в 500 ГВт/ч [28].

Потребности рынка пеллет в Европе определяются четырьмя направлениями их использования в энергетике:

- производство электроэнергии;
- производство тепловой энергии;

- смешанное (комбинированное) энергопроизводство;
- использование в частном секторе для отопления.

Одними из крупнейших потребителей пеллетизированной биомассы являются страны Бенилюкса – порядка 6 млн. тонн в год. Значительная часть этого объема приходится на совместное сжигание с ископаемым углем. Также существуют ТЭЦ, полностью переоборудованные под пеллетное топливо, например, ТЭЦ в г. Льеж (Бельгия) [29].

Тенденции роста европейского пеллетного рынка диктуются директивой ЕС от 2009 г. об увеличении доли возобновляемых источников энергии при производстве электроэнергии на 20%.

Наряду с ростом пеллетного рынка Европы, подобные тенденции наблюдаются на рынках Азии. Основным сдерживающим фактором развития этих рынков является высокая стоимость морской транспортировки биотоплива, в связи с чем в КНР и Южной Корее было принято решение о создании сети предприятий по производству пеллет из биомассы для удовлетворения нужд внутреннего рынка.

По причине значительного роста пеллетного рынка в мире появляется потребность в гораздо больших объемах биосырья, поэтому все большее развитие приобретают так называемые «энергетические леса», которые представляют собой плантации быстрорастущих деревьев.

1.4 Производство торрефицированных пеллет

В настоящее время рынок торрефицированного топлива из биомассы растительного происхождения только формируется, и многие мировые компании в рамках проектов по снижению выбросов парниковых газов реализуют технологию торрефикации с целью замещения части традиционного ископаемого топлива на возобновляемое [30].

Исходя из того факта, что торрефицированное топливо имеет более высокую теплоту сгорания, многие европейские энергетические компании делают ставку на торрефицированную биомассу с целью получения конкурентного

преимущества перед производителями обычных топливных пеллет. Немецкой компанией RWE Innogy (дочернее предприятие одного из крупнейших энергоконцернов RWE) совместно с голландской компанией Torpel Energy в г. Дуйвен был реализован проект по строительству крупнейшего в мире центра для производства торрефицированных пеллет. Завод в Дуйвене в 2011 году вышел на производительность 8 т/ч. Торрефицированная продукция поставляется на угольные электростанции. Среди основных проблем главной является отсутствие бесперебойного снабжения завода исходным сырьем – древесными отходами.

В большинстве случаев на угольных электростанциях применяется факельный способ сжигания, когда уголь перед подачей в котел измельчается до пылевидной фракции. Измельчение угля и торрефицированных пеллет может проводиться на одном и том же оборудовании. Основная цель, которую стремятся достигнуть страны ЕС при использовании торрефицированной биомассы, заключается в сокращении выбросов парниковых газов в атмосферу за счет совместного сжигания биомассы с углём, а также в преодолении естественной ограниченности собственной сырьевой базы биомассы. Несмотря на то, что спрос на энергетическую биомассу постоянно растет, увеличивающиеся плантации «энергетических лесов» не способны целиком удовлетворить спрос производителей топливных пеллет.

Следует отметить, что к исходному сырью для торрефикации не предъявляются жесткие требования. Для такого производства пригодными являются все отходы деревообрабатывающей промышленности и лесопромышленного комплекса. Сырьевая база для изготовления торрефицированных пеллет увеличивается также за счет возможности использования отходов сельскохозяйственного сектора, твердых бытовых отходов, а также их смесей [31]. Так, например, голландская компания FoxCoal вполне успешно занимается производством торрефицированных пеллет из смеси пластика с макулатурой.

В таблице 1.2 представлены теплотехнические характеристики торрефицированной биомассы в сравнении с исходным сырьем.

Таблица 1.2 – Теплотехнические характеристики различных топлив

Параметр	Щепа	Необработанные пеллеты	Торрефицированные пеллеты
Низшая теплота сгорания, МДж/кг	7,4 – 11,4	17 – 18	21 – 22
Влажность, %	30 – 50	< 10	< 1
Насыпная плотность, кг/м ³	250 – 400	650	900

Многочисленные исследования технологии торрефикации проводятся в ФРГ по причине отмены к 2018 году субсидирования угледобывающей промышленности. В ближайших планах намечен переход угольных ТЭС на комбинированное топливо – уголь и торрефицированные пеллеты (при использовании торрефиката возможно заменить до 70 % энергетического угля).

В Швеции с 2008 года фирмой BioEndev был реализован пилотный проект по торрефикации биомассы. Компания получила государственное финансирование строительства промышленного торрефикационного комплекса мощностью 22 МВт.

Компанией Rotawave Biocoal Ltd (Великобритания) была разработана и реализована технология торрефикации, основанная на использовании высокочастотного электромагнитного воздействия на сырье.

Международное энергетическое агентство приводит статистику, согласно которой в странах Евросоюза более 150 угольных теплоэлектростанций используют топливные пеллеты для совместного сжигания с энергетическим углём.

О положительной динамике развития и попытках внедрения технологии торрефикации свидетельствуют многочисленные инвестиционные проекты, часть которых представлена в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Примеры инвестиционных проектов по строительству торрефикационных заводов в ЕС (по состоянию на 2012 год) [31]

Компания	Страна	Место расположения завода	Заявленная мощность, тыс тонн/год	Инвестиции, млн евро
EBES/Andritz AG/Polytechnik	Австрия	Фронлайтен, Австрия	10	3,9
Thermya	Франция/Испания	Вильнав д'Орнон, Франция	20	4,0
ECN/Vattenfall	Нидерланды	Петтен, Нидерланды	40	5,2
Toppel Energy/RWE	Нидерланды	Дуйвен, Нидерланды	60	15,2
Torr Coal Group	Нидерланды	Дильсен-Стоккем, Бельгия	70	17,5
4Energy Invest	Бельгия	Амель, Бельгия	42	13

Несмотря на рост интереса потребителя к торрефицированному сырью, ни одной компании на сегодняшний день не удалось наладить серийный выпуск оборудования для торрефикации биомассы. Большинство заводов по торрефикации биомассы работают в тестовом режиме либо с производительностью ниже заявленной.

1.5 Основы технологии торрефикации

В рамках настоящей работы были проведены исследования физико-химических процессов, протекающих при торрефикации трех наиболее распространенным в нашей стране видов биосырья, к которым относятся отходы деревоперерабатывающего сектора экономики, сельскохозяйственные отходы (солома) и условно возобновляемое топливо (торф).

Древесные отходы

Наиболее популярным видом биотоплива является древесина или древесные отходы. Данный факт обусловлен повсеместным распространением лесных массивов. Согласно оценке лесных ресурсов, суммарная зона покрытия лесов составляет порядка 31 % (~4 млрд. га) всей площади Земли. Порядка трети древесных ресурсов используется для производства товарной древесины [32]. В процессе лесозаготовки производится сырье, которое условно делится на две категории: основное и дополнительное. Основное сырье, лесоматериал, может составлять до 65 % от общей массы, предназначенной для лесозаготовок. Дополнительным сырьем являются древесные отходы – крона, корни. Однако, количество отходов, получаемых на лесосеке, колеблется в пределах 30-50 % от общей массы заготавливаемой древесины. Это в значительной степени снижает эффективность использования лесных ресурсов [33]. Ежегодный прирост древесных отходов может быть оценен в 150 млн. т.у.т.

Торф

Торф представляет собой условно возобновляемый ресурс. Образование торфа является процессом естественного отмирания и неполного распада преимущественно болотных растений в условиях недостаточного количества кислорода и повышенной влажности. Общие мировые запасы торфа составляют порядка 570 млрд м³ (около 3 % поверхности суши), доля России приближается к 50 % (порядка 51 млрд. т.у.т.). Однако в качестве топлива в нашей стране используется не более 5 % всех запасов [34].

Сельскохозяйственные отходы

В качестве сельскохозяйственных отходов будут рассмотрены отходы растениеводства. По сравнению с древесными отходами отходы агропромышленного сектора требуют больших капиталовложений на утилизацию. Ежегодный прирост отходов в виде соломы различных культур может быть оценен в 75 млн. т.у.т.

Основным сдерживающим фактором широкого внедрения пеллет в энергетику являются его высокие гидрофильные свойства, которые ужесточают требования к хранению и транспортировке.

Перспективной технологией, позволяющей заметно улучшить потребительские свойства твердого топлива из биомассы растительного происхождения, является торрефикация. Торрефикация или низкотемпературный пиролиз представляет собой метод обработки биотоплива, заключающийся в его нагреве и выдержке в бескислородной среде при температуре в диапазоне 200 – 300 °С. В процессе торрефикации из сырья удаляется влага, а также происходит частичная термическая деструкция основных органических составляющих биомассы (гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина).

Продукт обработки (торрефикат) представляет собой биотопливо с высокими гидрофобными свойствами, а также с повышенной по сравнению с исходным сырьем удельной теплотой сгорания. Основное преимущество торрефиката заключается в том, что по физико-химическим и энергетическим характеристикам он близок к углям, используемым в энергетике. А по таким показателям как содержание серы и тяжелых металлов, зольность торрефицированная биомасса значительно предпочтительней ископаемых топлив.

1.5.1 Основные компоненты органической составляющей биомассы растительного происхождения

Для понимания процессов, сопровождающих термическую обработку биосырья, необходимо рассмотреть типичный компонентный состав биомассы растительного происхождения. Органическая часть биомассы состоит из целлюлозы (полимерный глюкозан), гемицеллюлозы (полисахарид) и лигнина (сложный полимер). Неорганическая минеральная часть представляет собой золу.

Массовое процентное содержание каждого из трех основных компонентов зависит от вида биомассы. Так, по результатам анализа мягких пород древесины, процентное содержание целлюлозы по массе составляет 42 %, гемицеллюлозы – 27 %, лигнина – 28 %; а в древесине твердых пород – 45 %, 30 % и 20%,

соответственно [35]. Следует отметить, что для древесного сырья величина зольности обычно не превышает 1 %, в то время как для сельскохозяйственных отходов может достигать значения в 10 % [36].

Целлюлоза

Целлюлоза является основным компонентом растительной биомассы. Молекулы целлюлозы представляют собой длинные линейные цепочки молекул глюкозы (обычно порядка 10000 молекул), образующие внутри- и межмолекулярные водородные связи.

Химическое строение молекул целлюлозы представлено на рисунке 1.3.

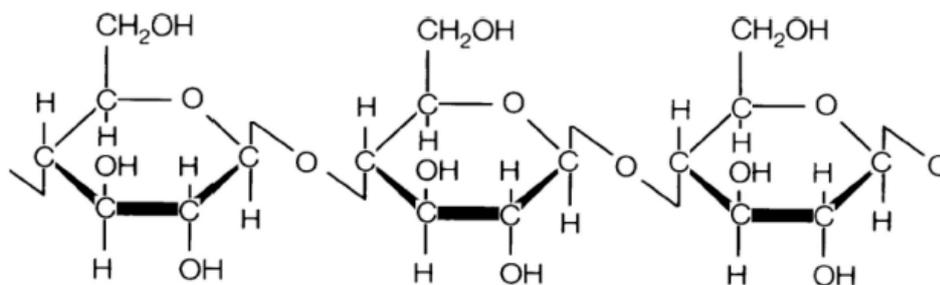


Рисунок 1.3 – Химическое строение молекул целлюлозы

Целлюлоза описывается химической формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. Температурный диапазон термической деструкции целлюлозы лежит в области от 270 до 370 °С [37].

Гемицеллюлоза

Второй по значимости компонент растительной биомассы – гемицеллюлоза. Гемицеллюлоза представляет собой смесь различных полимеризованных моносахаридов, таких как ксилоза, глюкоза, манноза, галактоза и другие соединения [23]. Химическое строение молекул гемицеллюлозы представлено на рисунке 1.4.

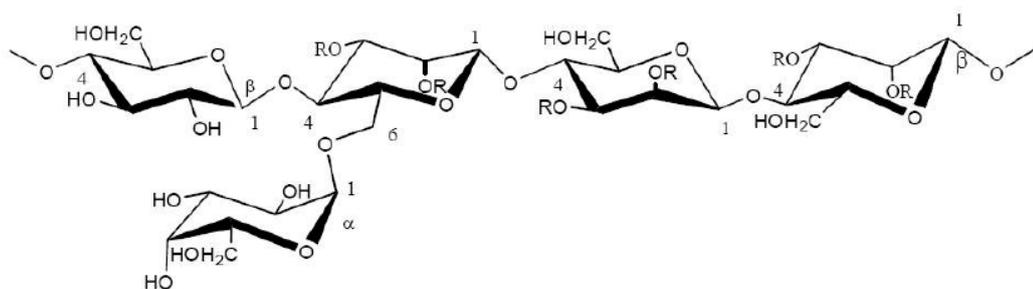


Рисунок 1.4 – Химическое строение молекул гемицеллюлозы

В общем виде гемицеллюлоза может быть представлена химической формулой $(C_5H_8O_4)_n$. По сравнению с целлюлозой, молекулы гемицеллюлозы имеют сильно разветвленную форму (степень разветвленности зависит от вида биомассы). Температура её термической деструкции, которая сопровождается выделением тепла, лежит в интервале от 180 до 320 °С. Условно процесс распада гемицеллюлозы при пиролизе можно разделить на два этапа. На первом этапе при более низких температурах происходит деполимеризация с образованием перестроенных полисахаридных структур. Второй этап включает в себя деструкцию олигосахаридов и моносахаридов с образованием угольного остатка, CO, CO₂ и H₂O [38]. В процессе торрефикации часть кислорода, содержащегося в гемицеллюлозе, участвует в термической деструкции, тем самым обеспечивая экзотермический характер процесса распада.

Лигнин

Третьим компонентом органической части биомассы является лигнин. Лигнин представляет собой сложные разветвленные трехмерные мономолекулярные ароматические полимеры, состоящие из нерегулярного массива различных ограниченных гидроксизамещенных и метоксизамещенных фенилпропановых звеньев. Лигнин является основным связующим веществом для агломерации волокнистых целлюлозных компонентов с аморфной структурой. Лигнин описывается химической формулой $(C_9H_{10}O_3 \cdot (OCH_3)_{0,9-1,7})_n$.

Химическое строение молекул лигнина представлено на рисунке 1.5.

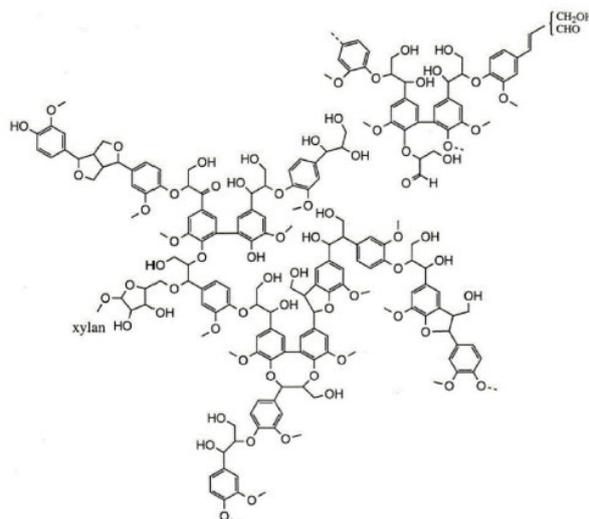


Рисунок 1.5 – Химическое строение молекул лигнина

Диапазон температуры термической деструкции лигнина гораздо шире, чем у двух других органических компонентов биомассы, и лежит в интервале 200 – 540 °С.

На рисунке 1.6 представлены термогравиметрические зависимости, характеризующие процесс термической деструкции трех основных органических компонентов биомассы растительного происхождения и древесины. Данные кривые получены в результате проведения медленного пиролиза.

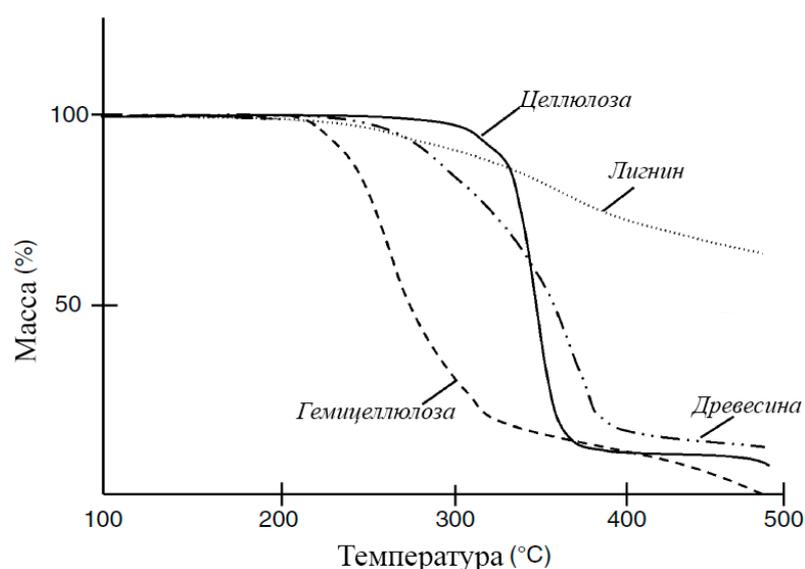


Рисунок 1.6– Термическая деструкция компонентов биомассы и древесины в процессе пиролиза [39]

Следует отметить, что при низкотемпературном пиролизе (торрефикации) биомассы степень термической деструкции основных органических составляющих биомассы различна [40].

В таблице 1.4 приведена температурная зависимость степени термической деструкции основных компонентов биомассы при торрефикации. При этом степень деструкции основных компонентов может значительно различаться в зависимости от режимных параметров процесса – температуры и выдержки.

Таблица 1.4 – Степень деструкции компонентов биомассы при торрефикации в различных температурных диапазонах и состав конечных продуктов [41]

Температура процесса, °С		220-235	235-275	275-300
Степень деструкции	Гемицеллюлоза	Умеренная	От умеренной до значительной	Значительная
	Целлюлоза	Слабая	От слабой до умеренной	От умеренной до значительной
	Лигнин	Слабая	Слабая	Слабая
Характерный цвет пиролизной жидкости		Коричневый	Тёмно-коричневый	Черный
Конечный продукт	Газ	H_2 , CO, CO ₂ , CH ₄ и C _x H _y		
	Жидкость	H ₂ O, уксусная кислота, спирты, альдегиды и кетоны		
	Твердый компонент	Угольный остаток и минеральная часть (зола)		

1.5.2 Процесс торрефикации

Как было сказано ранее, процесс торрефикации представляет собой нагрев биомассы с последующей выдержкой в диапазоне температур 200-300 °С в бескислородной среде. Несмотря на то, что первые упоминания в литературе о процессе торрефикации относятся к 30-м годам прошлого века, лишь относительно недавно это направление переработки и кондиционирования биотоплива получило развитие. При этом значительно расширился спектр используемого биосырья: различные сорта древесины как в форме первичных отходов (опилки, щепа), так и в гранулированном виде (пеллеты, брикеты); багасса (отходы переработки сахарного тростника); скорлупа ореха; отходы производства пальмового масла; отходы сельского хозяйства [42-44].

На лабораторных установках процесс, как правило, проводится в среде азота и по темпу нагрева соответствует процессу медленного пиролиза, но в ограниченном температурном диапазоне [45]. Процесс торрефикации осуществляется при атмосферном либо при слегка избыточном давлении. Как было отмечено в начале главы, топливо из биомассы растительного происхождения имеет ряд недостатков, а именно: высокую гигроскопичность, низкую теплоту сгорания, низкую насыпную плотность. Анализируя результаты проведенных исследований по данной теме, можно заключить, что предварительная термохимическая подготовка биосырья в значительной степени улучшает потребительские и теплотехнические характеристики биотоплива [46-48].

Изменение свойств биомассы при торрефикации показано на рисунке 1.7.

Торрефицированной биомассе свойственны:

- относительно высокая удельная теплота сгорания;
- гидрофобность;
- пониженное атомное соотношение O/C и H/C;
- пониженное энергопотребление при размоле;

- однородные теплотехнических характеристики по всему объему обработанного топлива.



Рисунок 1.7 – Свойства биомассы до и после торрефикации [41]

Типичный энергетический и материальный баланс процесса выглядит следующий образом (на примере древесной биомассы): около 70 % исходной биомассы остается в виде твердого вещества, сохраняя около 90 % исходного теплосодержания, в то время как 30% сырья переходят в парогазовую фракцию, унося с собой до 10 % теплосодержания исходного материала. Типовой состав продуктов, образующихся при торрефикации биомассы, представлен на рисунке 1.8 [49].

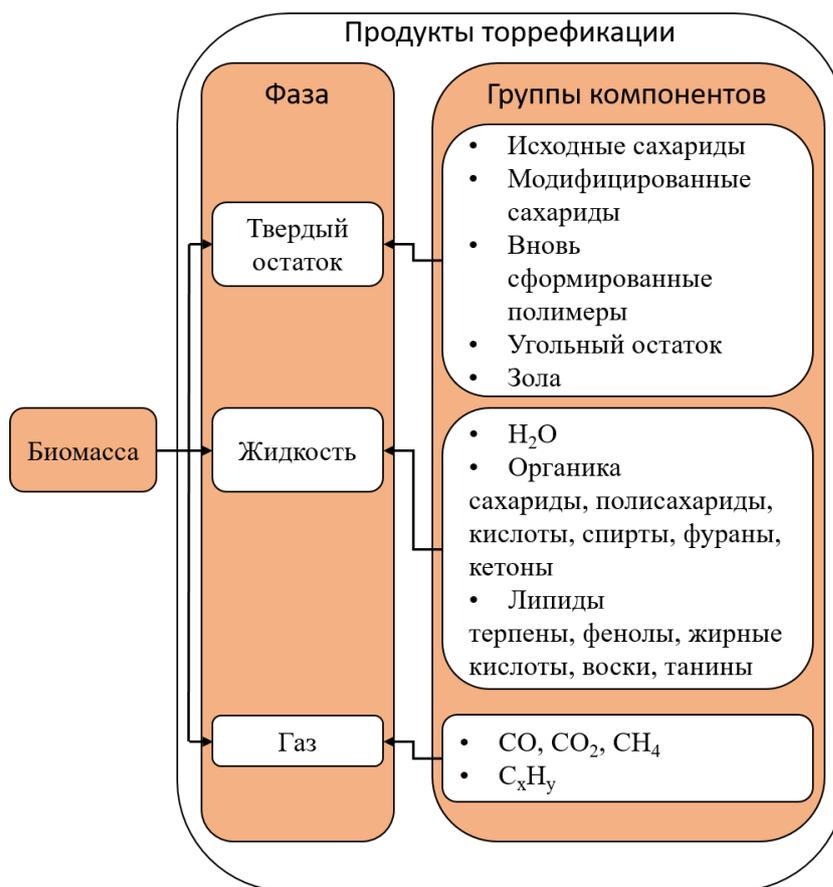


Рисунок 1.8 – Состав продуктов торрефикации биомассы

На примере энергетического баланса процесса торрефикации древесины можно сделать вывод, что удельная теплота сгорания торрефиката возрастает практически на 30 %. Немаловажным фактором, способствующим повышению конкурентоспособности торрефицированных гранул и брикетов на рынке твердого топлива, является то, что благодаря изменению своей структуры, торрефицированная биомасса проявляет гидрофобные свойства [50-53].

Исходя из данных по составу продуктов торрефикации, представленных на рисунке 1.8, следует, что при реализации рассматриваемой технологии в промышленных масштабах определенное внимание необходимо будет уделить вопросу утилизации летучих продуктов торрефикации, представляющих угрозу для окружающей среды.

Основной целью торрефикации является кондиционирование биомассы для последующего сжигания, однако, она может быть использована и в качестве

сырья для газификации и пиролиза. Таким образом, торрефикация и как независимая технология, и как звено в части общего процесса энергетической утилизации биомассы имеет неоспоримые достоинства и является перспективной технологией производства высококачественного топлива для нужд энергетики. Подтверждение этому – положительная динамика производства одного из наиболее востребованных видов древесного топлива, пеллет. В настоящее время в мире производится около 30 млн. тонн пеллет в год. Согласно прогнозу, в 2020 г. должно производиться порядка 12 млн. тонн торрефицированных пеллет [54].

1.5.2.1 Стадии процесса торрефикации

Процесс торрефикации можно условно разделить на следующие стадии (рисунок 1.9) [55]: предварительный нагрев; сушка; основной нагрев; торрефикация; охлаждение.

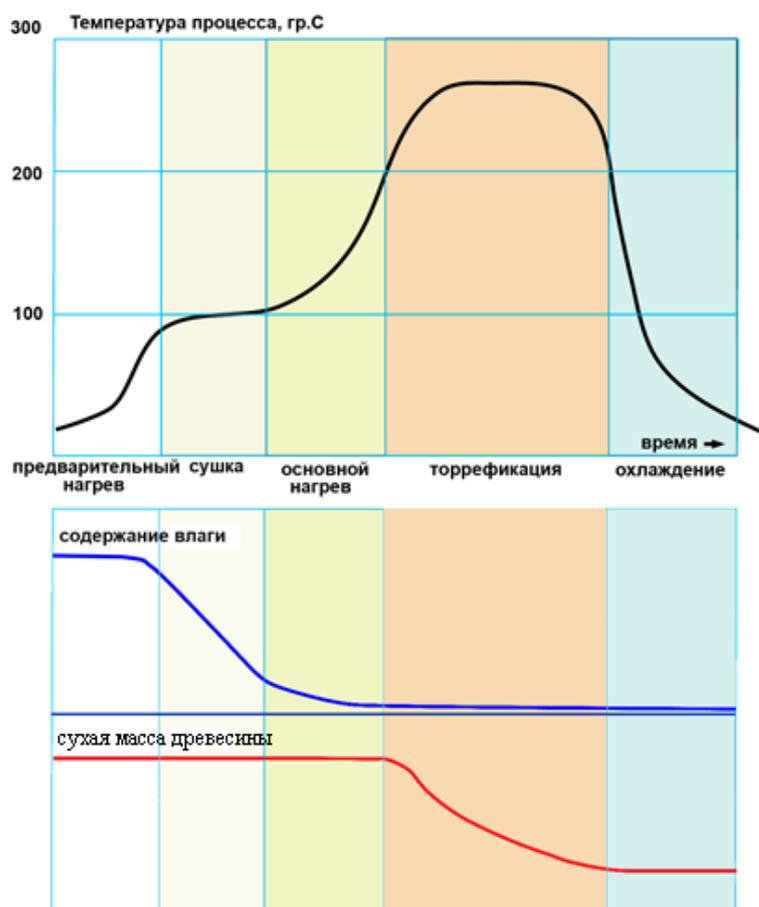


Рисунок 1.9 – Основные стадии процесса торрефикации биомассы [56]

Стадия предварительного нагрева. На данном этапе производится нагрев исходного обрабатываемого сырья до температуры, соответствующей началу сушки.

Стадия сушки. Суть данной стадии заключается в процессе удаления свободной влаги при фиксированной температуре (обычно 100 – 103 °С).

Стадия основного нагрева. На этом этапе осуществляется нагрев биомассы до режимной температуры процесса. Условно эта стадия ограничивается температурой 200 °С. Физически связанная влага полностью удаляется, однако органическая часть биомассы практически не подвергается термической деструкции.

Стадия торрефикации. По завершении предыдущих стадий начинается непосредственно процесс торрефикации биосырья. Данный процесс начинается с температуры порядка 200 °С и считается завершенным уже в процессе последующего охлаждения до такой же температурной отметки. Стадия торрефикации, в свою очередь, может быть разбита на три этапа: нагрев от температуры 200 °С до температур торрефикации (может варьироваться в зависимости от требований к конечному продукту), выдержка при постоянной рабочей температуре торрефикации, охлаждение от температуры торрефикации до температуры 200 °С. Процесс выхода летучих соединений начинается на первом этапе стадии торрефикации и может продолжаться практически до окончания третьего этапа (охлаждение).

Стадия охлаждения. На данной стадии производится охлаждение торрефицированного сырья от температуры 200 °С до температуры окружающей среды (если торрефикат является конечным продуктом, а не промежуточным в цикле производства энергии).

1.5.2.2 Тепловые эффекты процесса торрефикации

Энергоэффективность процесса торрефикации при его промышленной реализации зависит от тепловых процессов, сопровождающих термическую

деструкцию обрабатываемой биомассы. Эндо- и экзотермические реакции, сопровождающие процесс торрефикации биомассы, могут в значительной мере влиять на основной режимный параметр – температуру торрефикации. Как было отмечено ранее, основными компонентами органической части любой биомассы растительного происхождения являются гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин. Причем распад гемицеллюлозы и лигнина носит ярко выраженный экзотермический характер, в отличие от целлюлозы, деструкция которой сопровождается протеканием эндотермических реакций [57-60].

Имеющиеся в литературе данные по тепловым эффектам, наблюдаемым при пиролизе биомассы, по большей части носят качественный, а иногда и противоречивый характер, а их сопоставление затруднено из-за различия экспериментальных условий, в которых они были получены [61-66]. Значительное количество экспериментальных работ посвящено покомпонентному исследованию пиролиза высокомолекулярных полимеров (гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин). В первом приближении можно считать, что скорость термической деструкции и эффективная теплоемкость определяются суммой соответствующих величин, характеризующих свойства вышеуказанных органических соединений. Однако эти свойства в значительной степени зависят от вида исходного биосырья и от способа выделения из него гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Кроме того, поскольку скорости термического распада различных органических компонентов отличаются друг от друга, в результате нагрева меняется не только масса образца, но и его структура и соотношение между компонентами. Таким образом, величина тепловых эффектов определяется не только начальными характеристиками сырья, но и условиями, в которых осуществляется его переработка (характерный размер образца, температурный режим). Исследования в этом направлении представляют интерес как с научной точки зрения, так и с точки зрения практического использования пиролитических методов переработки биомассы.

1.5.2.3 Свойства торрефицированного сырья

Как было отмечено ранее, процесс торрефикации сопровождается образованием множества различных продуктов, количество и состав которых зависят от свойств биомассы и режимных параметров процесса торрефикации: температуры, времени выдержки, темпа нагрева.

Наглядное представление о разнице элементного состава различных видов твердого топлива и об изменении элементного состава биомассы в процессе торрефикации дает диаграмма Ван Кревелена (рисунок 1.10) [67]. Как уже говорилось, торрефикация сопровождается распадом органических составляющих биомассы. При этом количество кислорода, выделяющегося из биомассы с такими летучими продуктами торрефикации как CO , CO_2 и H_2O , превышает аналогичные значения для водорода и углерода, что приводит к уменьшению величины отношений O/C и H/C и согласно диаграмме Ван Кревелена приближает торрефицированную биомассу к твердым топливам, обладающим более высокими значениями теплоты сгорания [44].

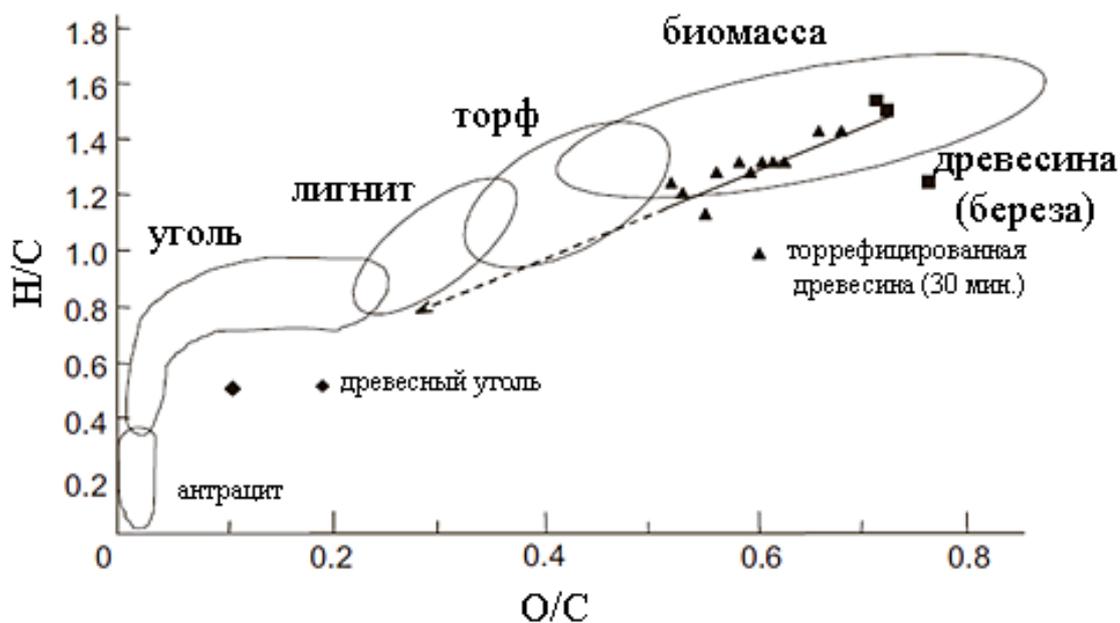


Рисунок 1.10 – Диаграмма Ван Кревелена

Эта тенденция сохраняется как при увеличении температуры, так и времени выдержки, т. е. при ужесточении режима торрефикации. На рисунке 1.10 направление ужесточения режима торрефикации указано стрелкой.

Гигроскопичность растительной биомассы обусловлена, с одной стороны, наличием ненасыщенных межмолекулярным взаимодействием гидроксильных групп, входящих в состав структурных компонентов биомассы, а с другой стороны, особенностями субмикроскопической структуры материала. В процессе торрефикации происходит отщепление гидроксильных и карбоксильных групп, что уменьшает возможность образования водородных связей при взаимодействии с молекулами воды. Одновременно, в результате термической деструкции исходного материала изменяется его внутренняя структура. В результате торрефицированная биомасса проявляет ярко выраженные гидрофобные свойства и повышенную устойчивость к биологической деградации.

С точки зрения промышленного использования важной характеристикой торрефицированной биомассы является существенное уменьшение, по сравнению с исходным состоянием, энергозатрат на ее размол. Как ранее отмечалось, торрефицированный продукт по основным топливным характеристикам приближается к углю и является пригодным к использованию в существующих угольных топках для совместного сжигания с углем. Для подачи в такую топку биомасса, равно как и уголь, должна быть предварительно измельчена [68-70]. Биомасса, прошедшая торрефикацию, представляет собой однородное сырье благодаря практически полному разрушению гемицеллюлозы и клеточных стенок.

Исходное сырье всегда является более волокнистым, в котором микрофибриллы целлюлозы покрыты гемицеллюлозной матрицей, и оба этих компонента плотно упакованы слоями лигнина (см. рисунок 1.11) [71].

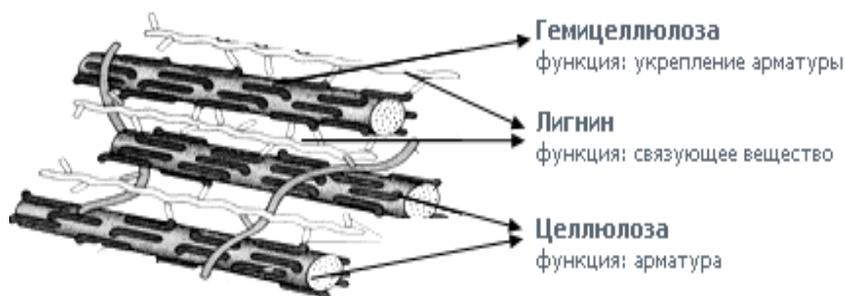


Рисунок 1.11 – Типичное строение клетки биомассы

Результаты проведенных исследований, направленных на изучение качества размола торрефицированной биомассы, свидетельствуют о значительном улучшении данной характеристики [9]. Так, на примере эвкалипта был проведен гранулометрический анализ фракционного состава после размола исходного и торрефицированного образцов, в результате которого было выделено четыре характерных фракции гранулометрического состава со следующими размерами: >425 , $425-150$, $150-75$, и <75 мкм. Было показано, что для необработанной биомассы большинство частиц имеет размер >425 мкм и лишь 29 % измельчается до размеров $425-150$ мкм, в то время как весь торрефицированный продукт при измельчении имел гранулометрический состав <425 мкм. Необходимо отметить, что после размола торрефицированная биомасса представляет собой физически не связанные частицы, в то время как исходная биомасса является смесью крупных частиц и связывающих их волокон (рисунок 1.12).

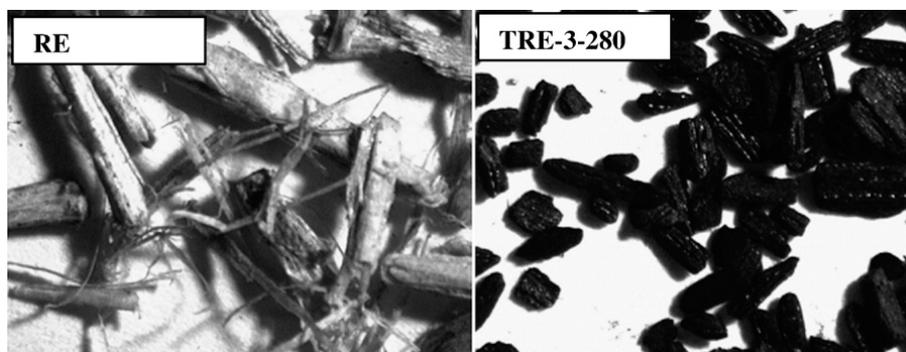


Рисунок 1.12 – Биомасса после размола (слева – исходная, справа – торрефикат)

Для демонстрации преимущества торрефиката над необработанным сырьем можно использовать коэффициент размолоспособности по Хардгроу (обычно применяется для углей) [72]. Данный коэффициент определяет как склонность сырья к размолу, так и энергетические затраты на его проведение. Характерный диапазон значений коэффициента для энергетического угля: от 50 (большие энергозатраты, низкая склонность к размолу) до 80 (низкие энергозатраты, высокая склонность к размолу). Значение коэффициента для неторрефицированных пеллет из древесины равно 20, а для торрефицированных пеллет – не менее 50. Количество энергии, требуемой на размол торрефиката, составляет всего лишь 10-20 % от энергии, необходимой для размола необработанного сырья [73], что является важным преимуществом торрефицированного сырья. На рисунке 1.13 представлен сводный график по энергозатратам на размол для различных видов сырья.

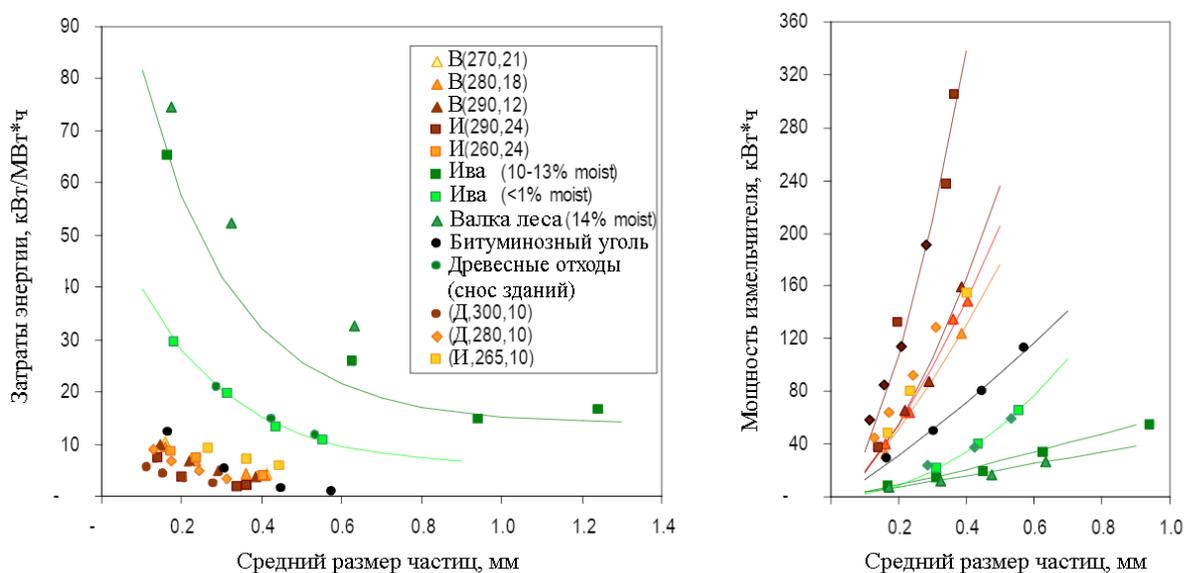


Рисунок 1.13 – Энергозатраты на размол [74]

Основные трудности при попытках использовать биомассу для совместного сжигания с углем связаны с низкими эксплуатационными характеристиками, к которым, в том числе, относится и низкая сыпучесть исходной биомассы [75, 76]. Торрефицированное биотопливо, помимо более высокой способности к

размалыванию, обладает повышенной сыпучестью, что расширяет возможности его использования для совместного сжигания с углем. Следует также отметить, что торрефикация приближает характеристики горения биотоплива (температура воспламенения, адиабатическая температура горения, время выгорания) к аналогичным показателям энергетических углей [77, 78].

1.6 Область применения торрефицированного продукта

Торрефикация позиционируется как технология предварительной подготовки биомассы растительного происхождения к её последующему энергетическому использованию. Торрефикат может быть применен как топливо для прямого сжигания (совместно с углем, либо как самостоятельное топливо), так и в качестве сырья в технологиях газификации и пиролиза [79, 80]. В работе [81] на экспериментальном газогенераторе с газификацией в потоке был проведен ряд исследований с использованием в качестве сырья торрефицированной древесной щепы. В результате было установлено, что генераторный газ, получаемый из торрефиката, превосходит по содержанию водорода и монооксида углерода газ, получаемый из необработанного сырья. Исследования по совместной газификации торрефиката с углем были проведены в работе [82]. В цитируемой работе был рассмотрен когенерационный комплекс, в состав которого входил газогенератор и реактор торрефикации. Принципиальная схема организации такого процесса представлена на рисунке 1.14.

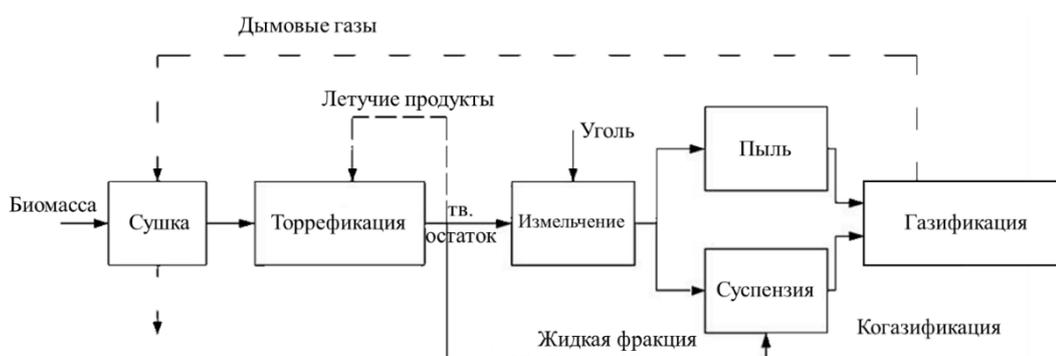


Рисунок 1.14 – Принципиальная схема когенерационного комплекса по торрефикации и газификации

Такая организация процесса обладает рядом преимуществ. Летучие продукты торрефикации используются в качестве топлива для самого реактора торрефикации, делая процесс практически экологически нейтральным. Часть сконденсировавшихся продуктов подается в реактор газификации в смеси с угольной суспензией. Торрефикат, в свою очередь, поступает совместно с углем в зону предварительной подготовки, где размалывается и также подается в реактор газификации. Получаемый при такой организации процесса газ по свойствам и составу практически не отличается от генераторного газа, получаемого при газификации угля.

1.7 Постановка задач работы

Анализ современных литературных источников показал потенциал и перспективы процесса торрефикации как технологии, позволяющей осуществлять предварительное кондиционирование твердого углеводородного топлива из биомассы. Несмотря на положительные качества, которые приобретает конечный продукт, широкого промышленного внедрения процесс торрефикации в настоящее время еще не нашел. Основной причиной такого положения является факт возникновения зон самопроизвольного перегрева обрабатываемого сырья, способного привести к выводу из строя оборудования, реализующего процесс торрефикации. В литературных источниках встречается множество работ, посвященных изучению и оценке экзотермического эффекта, однако эффективные способы управления таким эффектом не предлагаются. В ОИВТ РАН исследования процесса торрефикации ведутся достаточно длительное время [83-86]. Данный факт обусловил создание обширного запаса экспериментальных данных, а также значительного научного задела для разработки энергоэффективной технологии.

Настоящая диссертационная работа посвящена комплексному исследованию процесса торрефикации и включает в себя следующие основные задачи:

- Экспериментальные исследования процесса торрефикации с использованием аналитического оборудования, лабораторных стендов и крупномасштабной экспериментальной установки непрерывного действия.
- Исследование влияния режимных параметров процесса торрефикации на выход и теплофизические свойства конечных продуктов.
- Разработка алгоритма и аппаратных средств технологического контроля температуры в зоне торрефикации.
- Исследование возможности получения синтез-газа с заранее заданным составом при комбинировании процессов торрефикации и двухстадийной пиролизической конверсии.

2 ВЛИЯНИЕ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ТОРРЕФИКАЦИИ НА ВЫХОД И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Продуктами торрефикации биомассы являются: твердый остаток с повышенным содержанием углерода и, так называемые, летучие продукты, состоящие из неконденсирующихся газов и жидкой фракции. Целью исследований, результаты которых представлены в настоящей главе, являлось изучение влияния режимных параметров процесса торрефикации на выход и теплофизические свойства конечных продуктов, получаемых из трех широко распространенных видов биомассы, относящихся к различным секторам экономики, а именно: отходы деревообрабатывающей промышленности (древесные опилки), отходы сельскохозяйственного производства (солома) и условно ископаемое топливо (торф).

В принципе, для торрефикации может быть использовано как исходное сырье [87, 88], так и сырье, предварительно прошедшее стадию гранулирования (брикетирования) [42]. Вопрос о том, в какой последовательности целесообразно проводить переработку сырой биомассы в твердое топливо - торрефикация, а затем уплотнение или наоборот, является дискуссионным. Оба подхода имеют как преимущества, так и недостатки. В первом случае конечный продукт имеет более высокие объемные плотность и теплоту сгорания. Согласно [89] предварительная торрефикация биомассы приводит к значительному сокращению потребления энергии, необходимой для ее размола. При этом чем выше температура торрефикации, тем больше эффект [90]. В то же время согласно [91] торрефицированная биомасса с трудом гранулируется и для облегчения этого процесса необходимо применять связующие вещества. В подавляющем большинстве публикаций по свойствам торрефицированного биотоплива рассматриваются свойства гранул, изготовленных из торрефицированной биомассы.

Для исследований, выполненных в данной работе, в основном использовалось предварительно гранулированное биотопливо (пеллеты). Ряд

экспериментов, описанных в 2.3, проведен с исходным сырьем в виде древесных опилок. В процессе исследований определялись теплотехнические характеристики исходных и торрефицированных при различных режимных параметрах пеллет. Поскольку летучие продукты торрефикации представляют экологическую угрозу для окружающей среды и для их утилизации используются термические методы переработки, был проведен расчет теплофизических свойств летучих продуктов, выделяющихся при различных режимах торрефикации двух видов древесной биомассы.

2.1 Методы исследования и характеристики исходного сырья

Для исследования влияния торрефикации на потребительские свойства твердого биотоплива использовались пеллеты из древесины, соломы и торфа. Торрефикация проводилась на лабораторной установке в атмосфере азота, в интервале от 200 °С до 350 °С. Темп нагрева во всех экспериментах составлял 10 °С/мин. В ходе экспериментов определялись такие характеристики исходных и прошедших торрефикацию пеллет, как влажность, содержание летучих и фиксированного углерода, зольность, предел гигроскопичности, элементный состав, теплота сгорания.

Измерения содержания летучих и фиксированного углерода, а также зольности проводились на термоанализаторе SDT Q600. Для определения содержания летучих и фиксированного углерода нагрев исследуемого образца проводился в инертной среде (азот), для определения зольности в окислительной среде (воздух). Элементный состав исследуемых образцов измерялся с помощью анализатора элементного состава Vario MACRO Cube, который позволял определять массовое содержание таких элементов как водород, углерод, азот и сера. При этом для измерения элементного состава использовались как минимум три пробы, результаты измерений по которым усреднялись. Массовое содержание кислорода вычислялось по остаточному принципу на основе полученных данных по содержанию H, C, N, S и зольности. Теплота сгорания измерялась с помощью калориметрической бомбы БКС-2Х, а также рассчитывалась по формуле

Менделеева [92] с использованием экспериментальных данных по элементному составу:

$$Q_H = 4.18 \cdot 10^{-3} (81 C_C + 300 C_H + 26 (C_S - C_O)) \quad (2.1)$$

$$Q_L = Q_H - 4.18 \cdot 10^{-3} 6 (W + 9 C_H) \quad (2.2)$$

где Q_H и Q_L – высшая и низшая теплота сгорания в МДж/кг; C_C , C_H , C_S и C_O – содержание углерода, водорода, серы и кислорода в сырье, выраженное в мас.%, W – влажность, выраженная в мас. %

Предел гигроскопичности W_L определялся как отношение максимальной массы влаги, сорбированной исследуемым образцом, длительное время находившимся в воздухе со 100 % влажностью при температуре 26 °С, к массе сухого образца.

В данной работе термоанализатор использовался не только для определения характеристик исследуемых образцов, но в ряде случаев непосредственно для торрефикации биомассы, что позволяло более точно, чем на лабораторном стенде, контролировать режимные параметры процесса, а именно, температуру, время выдержки и темп нагрева. Термоанализатор SDT Q600 позволяет проводить термогравиметрический и дифференциальный термогравиметрический анализ, а также дифференциальную сканирующую калориметрию. Основными функциональными узлами прибора являются: высокоточные весы; печь, в которой осуществляется программируемый нагрев образца в потоке предварительно выбранного газа; блок управления и контроля. В SDT Q600 используется двухлучевая схема весов (см. рис. 2.1): на измерительном луче располагается тигель с образцом, на эталонном – пустой тигель.



Рисунок 2.1 – Внешний вид весов термоанализатора SDT Q600

В результате термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализа измеряются массовые потери образца в процессе нагрева и скорость этих потерь. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) представляет собой метод термического анализа, при котором на основе измерений разности температур тигля с исследуемым образцом и эталонного тигля, расположенных на соответствующих лучах весов, рассчитывается тепловой поток в исследуемый образец в процессе его нагрева. В результате ДСК-анализа можно измерять эффективную теплоемкость образца, температурный диапазон и величину тепловых эффектов, сопровождающих фазовые переходы. В частности, при работе с биомассой можно определять количественные характеристики тепловых эффекты при термической деструкции биомассы.

Как уже говорилось в экспериментах использовались pellets из трех видов биомассы: древесины (ДП), соломы (СП) и торфа (ТП). Их характеристики приведены в табл. 2.1. Из представленных в таблице данных следует, что минимальную зольность имеют древесные pellets, максимальную – pellets из соломы. Элементный состав рассмотренных видов биомассы весьма схож. Торфяные pellets имеют в своем составе наибольшее содержание углерода и наименьшее кислорода. При этом они характеризуются минимальным

количеством летучих продуктов и максимальным количеством связанного углерода. Соответственно, они обладают наибольшим из рассмотренных видов биомассы значением теплоты сгорания в расчете на горючую массу. Отметим, что различие в значениях теплоты сгорания, рассчитанных из данных по элементному составу и измеренных с помощью калориметрической бомбы отличаются не более чем на 6 %.

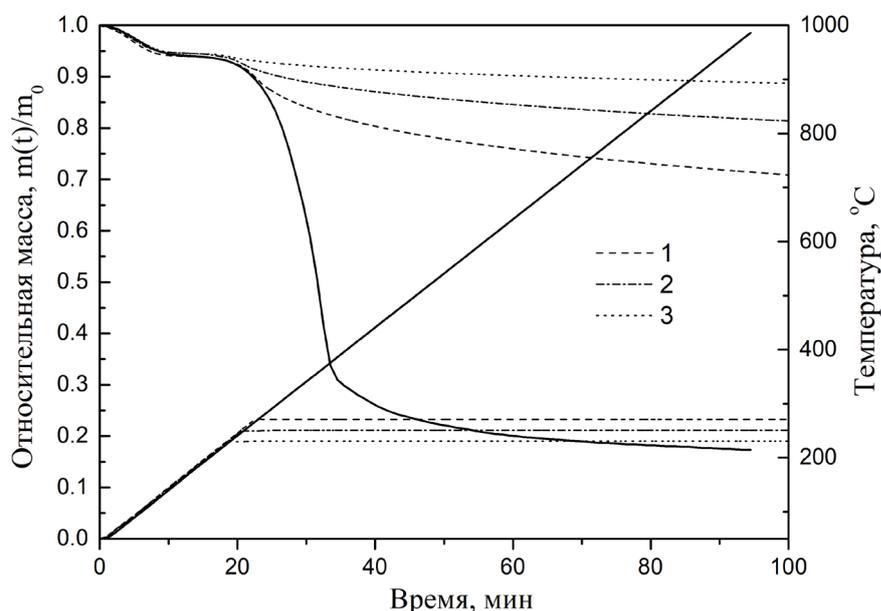
Таблица 2.1. Характеристики исходного сырья

Сырье	Исходная влажность масс. %	Зольность, масс. %	Содержание летучих соединений, масс. %	Элементный состав, масс. %					Теплота сгорания, МДж/кг		
				на сухое состояние							
	W	A	VP _л	C	H	N	O	S	Q _H ^{exp}	Q _H ^{cal}	Q _L ^{cal}
ДП	4,20	0,32	82	47,8	6,3	0,1	45,4	0,01	20,5	19,2	17,8
ТП	5,24	5,71	64	51,5	5,4	1,35	35,9	0,16	21,2	20,4	19,2
СП	5,05	7,07	72	43,6	5,7	0,30	43,3	0,05	18,3	17,2	15,9

2.2 Термогравиметрический анализ исходного и торрефицированного сырья

На рис. 2.2 представлены ТГ зависимости для ДП, соответствующие трем различным температурам торрефикации T_t , под которой понимается максимальная температура, до которой производился нагрев образца, а также аналогичная зависимость, измеренная при нагреве образца до температуры 1000 °С. Потеря массы, наблюдаемая на начальном этапе нагрева (до температур порядка 150 °С) соответствует процессу сушки материала и определяет содержание влаги в образце. Дальнейшая потеря массы обусловлена выделением летучих продуктов, образующихся в результате термической деструкции органической составляющей исследуемого образца. Представленные ТГ зависимости дают представление как о полном содержании летучих в образце

(нагрев до 1000 °С), так и о количестве летучих, вышедших в процессе торрефикации.

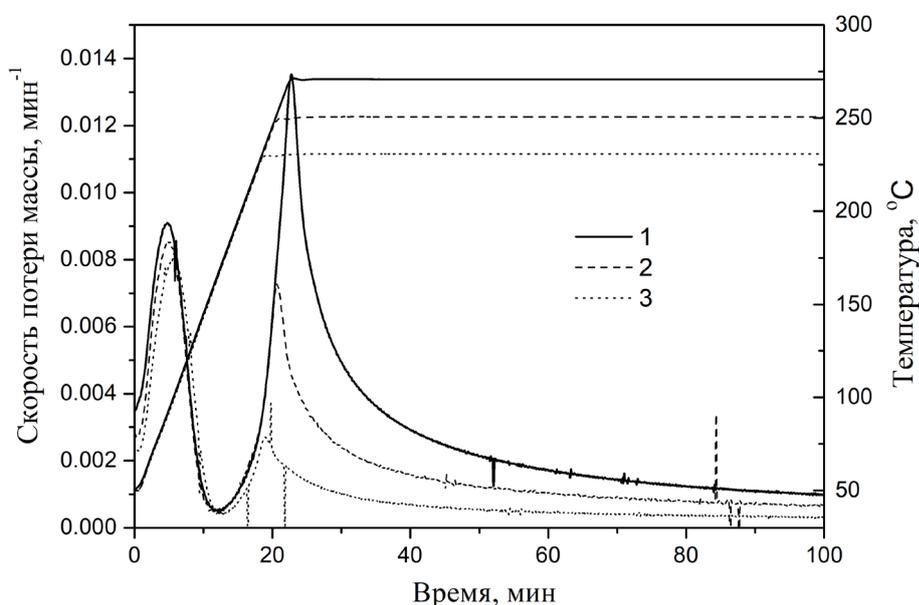


$T_t = 270^\circ\text{C} - 1$, $250^\circ\text{C} - 2$ и $230^\circ\text{C} - 3$ (m_0 и $m(t)$ – начальная и текущая масса образца)

Рисунок 2.2 – Температурные профили и массовые потери при пиролизе $T = 1000^\circ\text{C}$ (сплошные кривые) и торрефикации древесных пеллет при различных конечных температурах процесса

Временная эволюция скорости массовых потерь в процессе торрефикации ДП при различных значениях конечной температуры представлена на рис. 2.3. Первый пик на ДТГ кривых характеризует скорость удаления влаги из образца, т.е. его сушку; второй – скорость выделения летучих продуктов торрефикации. Максимальная скорость термической деструкции органической составляющей наблюдается в момент достижения максимальной температуры процесса T_t . Затем скорость плавно снижается в результате уменьшения органической массы образца. Из ДТГ кривых, представленных на рис. 2.3 видно, что через 100 мин после начала нагрева скорость массовых потерь падает практически на порядок величины по сравнению со своим максимальным значением. Подобное поведение характерно и для образцов из торфа и соломы. По этой причине при дальнейших

исследованиях влияния режимных параметров процесса торрефикации на характеристики получаемого твердого биотоплива время торрефикации было ограничено указанной выше величиной.



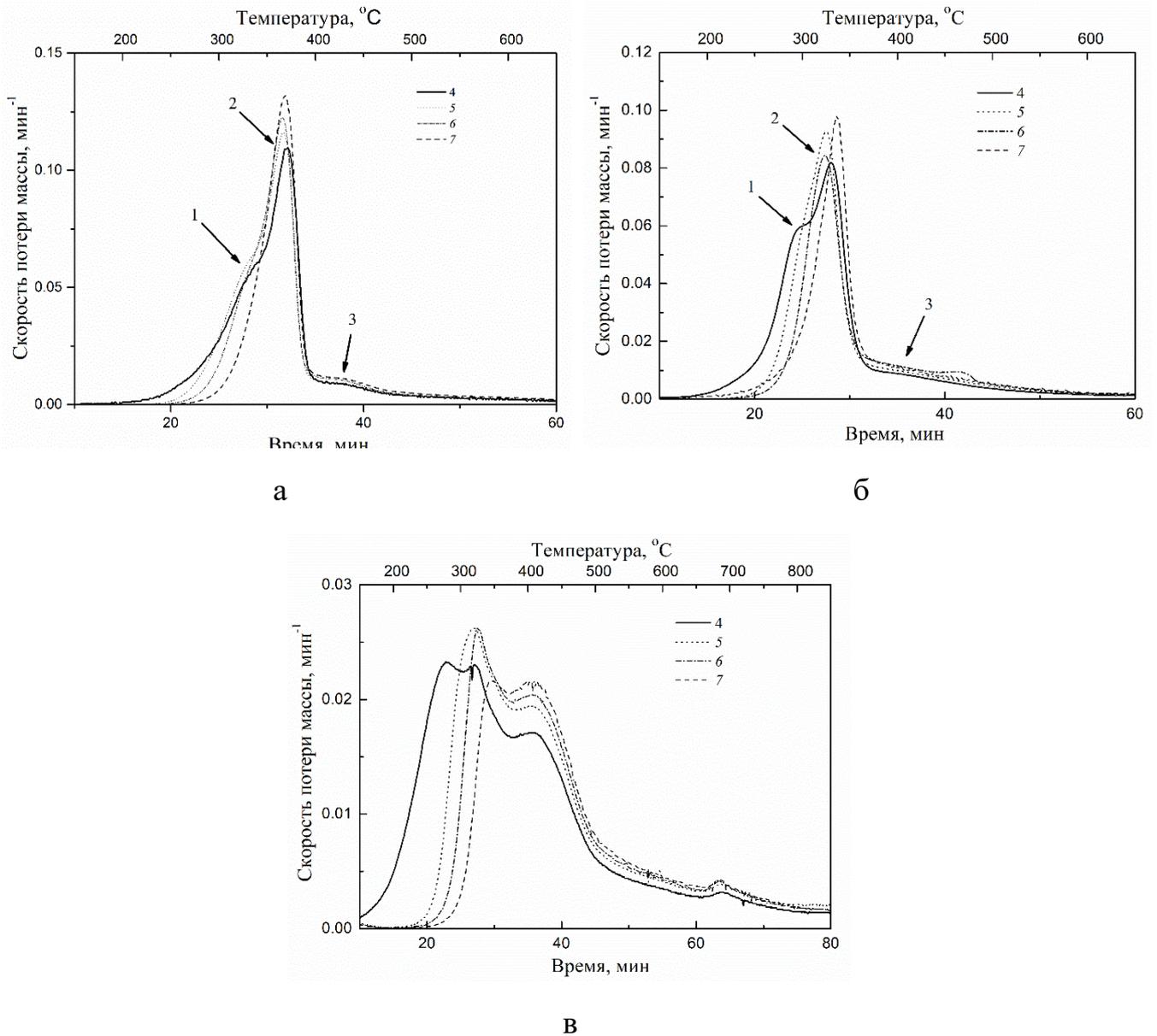
$$T_t = 270^{\circ}\text{C} - 1, 250^{\circ}\text{C} - 2 \text{ и } 230^{\circ}\text{C} - 3$$

Рисунок 2.3 – Скорость массовых потерь и температурные профили при торрефикации древесных пеллет при различных конечных температурах процесса

Как уже говорилось ранее (Глава 1) органическая составляющая любого вида растительной биомассы состоит из трех основных компонентов, а именно из гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. При этом каждому компоненту соответствует свой характерный температурный диапазон, в котором происходит его термический распад: для гемицеллюлозы это 180–320 °С, для целлюлозы – 270–370 °С и для лигнина – 200–540 °С [40, 93]. Отметим, что распад лигнина, являющегося связующим компонентом растительной биомассы, происходит в более широком температурном диапазоне по сравнению с двумя другими составляющими.

О степени термического разложения описанных выше компонентов органической составляющей различных видов биомассы при торрефикации можно судить по ДТГ зависимостям (см. рис. 2.4), измеренным в процессе

пиролиза исходных пеллет и пеллет, прошедших торрефикацию при различных температурах T_t . Конечная температура пиролиза была равна 1000 °С, а темп нагрева, как и в экспериментах с торрефикацией, составлял 10 °С/мин.



а – древесина, б – солома, в – торф; 4 – исходный образец,
5 – $T_t = 230$ °С; 6 – 250 °С; 7 – 270 °С

Рисунок 2.4 – Скорость массовых потерь в процессе пиролиза исходных и торрефицированных при различных температурах T_t пеллет

На ДТГ зависимостях для исходных пеллет из древесины и соломы явно прослеживаются три характерных особенности (на рис. 2.4а и 2.4б отмечены цифрами 1-3), связанные с процессом термической деструкции гемицеллюлозы (1), целлюлозы (2) и лигнина (3). Как видно из рис. 2.4а и 2.4б с увеличением температуры торрефикации происходит вырождение особенности, соответствующей термическому распаду гемицеллюлозы, и при $T_t = 270$ °С она полностью исчезает. Это свидетельствует о том, что в ДП и СП, прошедших торрефикацию при температурах 270 °С и выше, гемицеллюлоза отсутствует.

Торф, в отличие от древесины и соломы, представляет собой смесь различных видов растительной биомассы, прошедших стадию частичного биологического разложения, и по этой причине, имеет на ДТГ зависимости другие типичные особенности, характеризующие процесс его термической деструкции в процессе пиролиза. Из сопоставления зависимостей, представленных на рис. 2.4в, видно, что на ДТГ зависимостях, соответствующих торрефицированному ТП, отсутствует пик, наблюдавшийся для исходных пеллет в области температур ниже 300 °С, что свидетельствует о полном разложении наименее термостойкой органической составляющей торфа при его торрефикации.

Разложение наименее термостойкой составляющей при торрефикации биомассы, сопровождающееся выходом летучих, приводит к изменению соотношения «летучие соединения/твердый остаток» в получаемом твердом биотопливе, что существенным образом влияет на процесс его горения. Наличие летучих, с одной стороны, облегчает воспламенение твердого топлива. С другой стороны, именно летучие продукты ответственны за образование сажи, и поэтому уменьшение их содержания приводит к улучшению экологических показателей топлива. Одновременно увеличение доли твердого углеродного остатка в твердом топливе повышает его теплоту сгорания.

В таблице 2.2 приведены экспериментальные данные по содержанию летучих соединений в исходном и торрефицированном при различных температурах сырье, полученные на термоанализаторе SDT Q600. Содержание

летучих соединений в веществе определялось согласно ГОСТ Р 55660-2013: нагрев предварительно высушенного образца производился в потоке азота до температуры прокалывания равной 900 °С с последующей выдержкой в течение 7 минут. Массовая доля летучих соединений в пробе рассчитывалась, исходя из потери массы навески.

Таблица 2.2. Массовая доля летучих соединений в исходных и торрефицированных пеллетах в расчете на сухое состояние (% масс.)

Температура торрефикации, °С	Вид биомассы		
	Древесина	Торф	Солома
230	81	60	66
250	79	57	62
270	76	53	51
Исходные пеллеты	82	64	72

Из приведенных данных следует, что увеличение температуры торрефикации приводит к снижению содержания летучих соединений в конечном продукте и, как следствие, к увеличению массовой доли твердого углеродного остатка. Наибольший выход летучих соединений наблюдается при торрефикации образцов соломы.

2.3 Массовые потери как универсальный параметр для описания характеристик конечных продуктов торрефикации

В качестве режимных параметров процесса торрефикации, определяющих свойства конечных продуктов, обычно используют температуру торрефикации T_t и время выдержки τ при этой температуре (иногда полное время термической обработки, включающее время нагрева до T_t). Обычно температура торрефикации не превышает 350 °С, а время выдержки составляет не более 60 мин. Ограничение на температуру связано с тем, что с ее ростом увеличиваются массовые потери и тем самым уменьшается выход твердого продукта, являющегося целевым

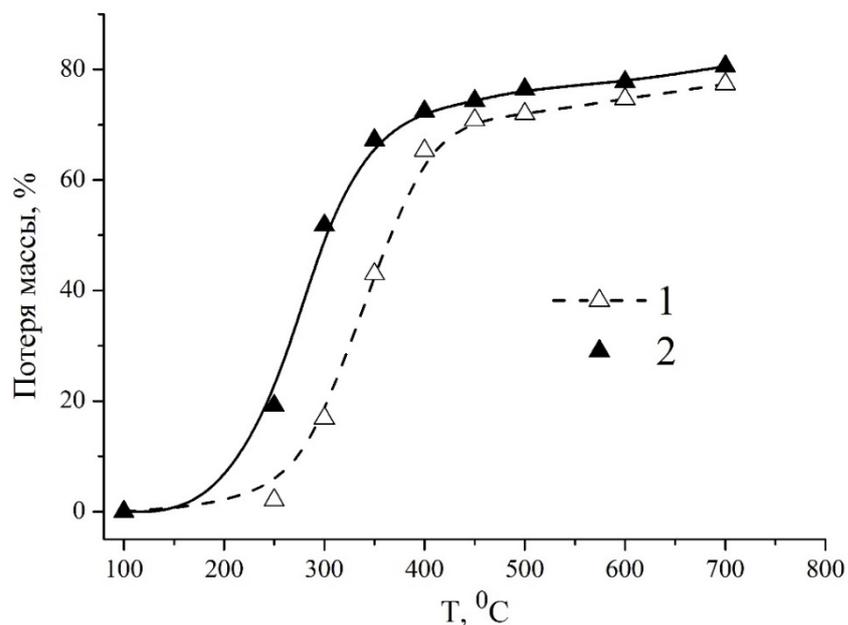
(величина массовых потерь при торрефикации обычно не превышает 30 %). Ограничение на время выдержки связано с существенным замедлением процесса термической деструкции органической составляющей биомассы после достижения температуры торрефикации, о чем говорилось в разделе 2.2. Построение двухпараметрической зависимости, описывающей теплофизические свойства как твердого остатка, так и летучих продуктов, не представляется возможным из-за весьма ограниченного набора имеющихся в литературе экспериментальных данных по зависимости их состава от упомянутых выше режимных параметров процесса торрефикации. В [94] приведена зависимость низшей теплоты сгорания летучих продуктов торрефикации Q_{vp} от температуры, рассчитанная на основе данных по составу, взятых из [95]. При этом авторы работы [94] не учитывают, что используемые ими исходные данные соответствуют различным временам процесса. Поэтому предложенная ими аппроксимация вида $Q_{vp}=Q_{vp}(T_t)$ представляется не совсем корректной.

В настоящем разделе приведено экспериментальное обоснование возможности описания теплофизических свойств твердого остатка и летучих продуктов, полученных в результате торрефикации биомассы, с помощью однопараметрической зависимости. При этом в качестве универсального параметра предлагается использовать величину относительных массовых потерь δm , рассчитанную на сухое беззольное состояние исходной биомассы, или что тоже самое, относительный массовый выход летучих продуктов торрефикации. Отметим, что в [96] при обсуждении влияния торрефикации на теплоту сгорания и предел гигроскопичности торрефиката, полученного из нескольких видов древесного сырья при различных температурах и временах выдержки, в качестве определяющего параметра авторы использовали величину массовых потерь на сухое состояние.

Для обоснования возможности использования только величины δm , в качестве определяющего параметра при описании свойств продуктов пиролиза, были проведены измерения величины массовых потерь при пиролизе древесины и элементного состава твердого остатка от пиролиза. Пиролиз проводился на

термоанализаторе SDT Q600 при различных конечных температурах в интервале температур $T = 300 - 1000$ К (темп нагрева 10 град/мин) при двух значениях времени выдержки: $\tau = 0$ и 60 мин.

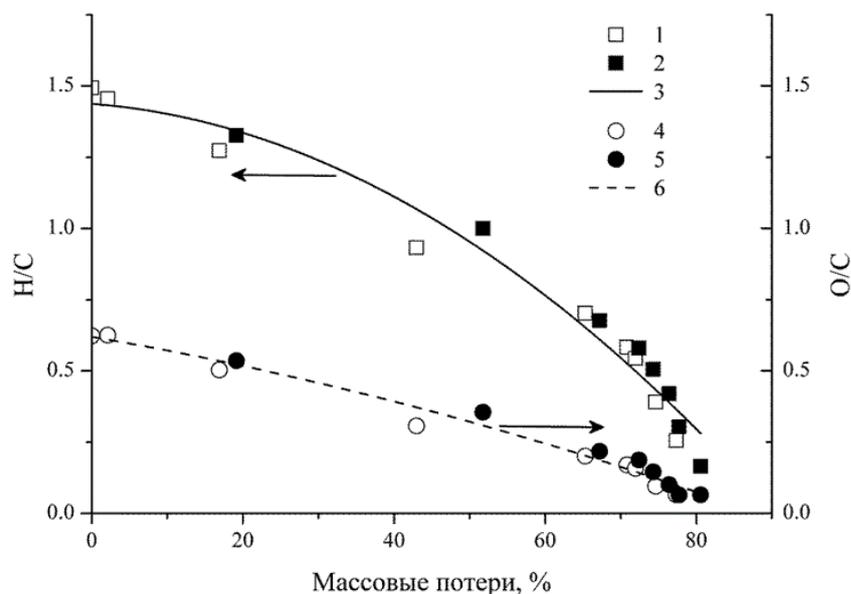
На рис. 2.5 представлена зависимости величины массовых потерь в расчете на сухое беззольное состояние от конечной температуры, измеренные при различных временах выдержки. Из представленных данных следует, что одно и то же значение величины массовых потерь может быть получено при различных температурах за счет изменения времени выдержки.



1 – режим без выдержки; 2 – режим с выдержкой 60 мин

Рисунок 2.5 – Зависимость величины массовых потерь при пиролизе древесины от температуры при различных временах выдержки

На рис. 2.6 представлено изменение элементного состава в виде отношений содержания водорода (H) и кислорода (O) к содержанию углерода (C), выраженных в количестве атомов, в зависимости от величины массовых потерь. На основе данных по элементному составу по формуле Менделеева (2.2) была рассчитана низшая теплота сгорания твердого остатка от пиролиза Q_L , приведенная на рис. 2.7.

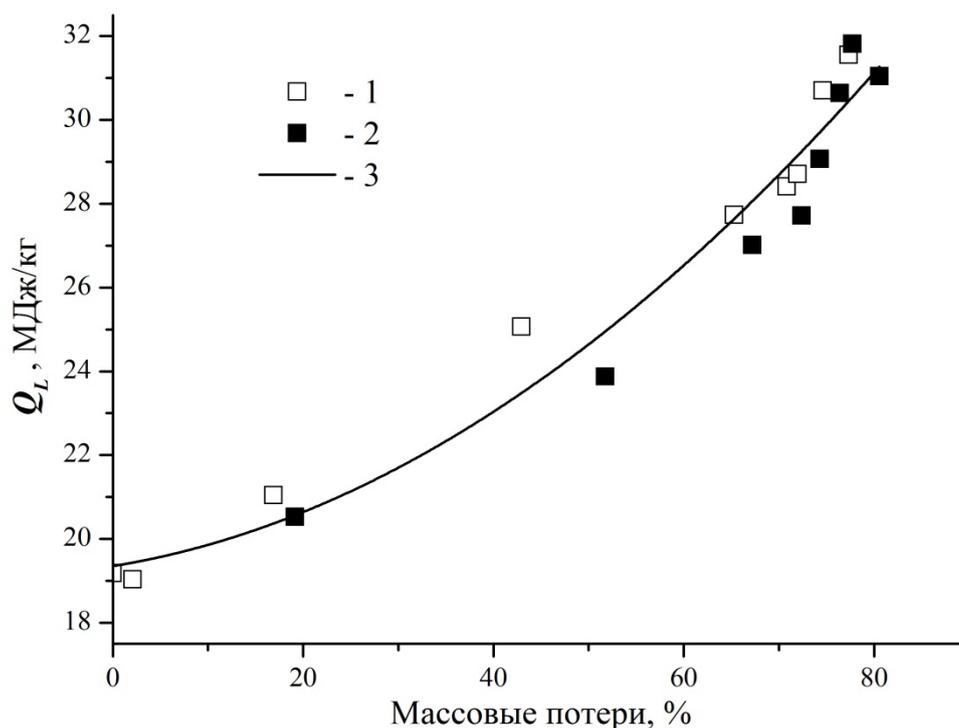


1,4 – режим без выдержки; 2,5 – режим с выдержкой 60 мин; 1, 2, 4, 5 – экспериментальные точки; 3,6 – аппроксимационные кривые

Рисунок 2.6 – Зависимость элементного состава твердого остатка, полученного при пиролизе древесины, от величины массовых потерь

Полученные экспериментальные результаты с хорошей точностью описываются полиномом второй степени: средняя ошибка аппроксимации для зависимостей H/C , O/C и Q_L от δm составляла 14, 15 и 3 %, соответственно.

Из представленных на рис. 2.6 и 2.7 зависимостей следует, что величину массовых потерь, независимо от того, при каких значениях режимных параметров она получена, можно использовать как универсальный параметр для описания свойств твердого остатка, а, следовательно, и летучих продуктов пиролиза в диапазоне массовых потерь, существенно превышающих массовые потери при торрефикации.



1 – режим без выдержки; 2 – режим с выдержкой 60 мин; 1, 2 – экспериментальные точки; 3 – аппроксимационная кривая

Рисунок 2.7 – Зависимость нижней теплоты сгорания твердого остатка, полученного при пиролизе древесины, от величины массовых потерь

2.4 Теплофизические свойства торрефицированной биомассы

Как уже говорилось выше целью торрефикации является улучшение потребительских свойств твердого биотоплива, а именно увеличение теплоты сгорания и повышение гидрофобности, выражающееся в снижении предела гигроскопичности W_L . В табл. 2.3 представлены характеристики пеллет из древесины, торфа и соломы, прошедших торрефикацию на лабораторном стенде. Максимальная температура торрефикации для всех видов пеллет была равна 350 °С, а время выдержки составляло 30 мин.

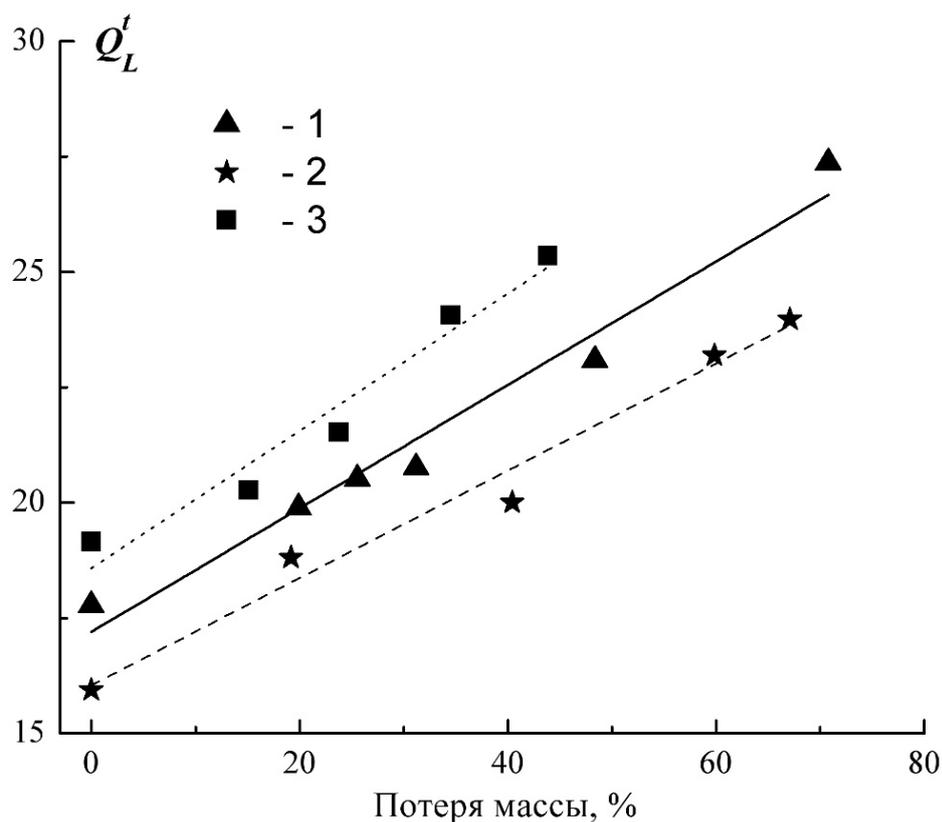
Таблица 2.3 – Теплотехнические свойства исходных и торрефицированных пеллет из трех видов биомассы

Сырье	$T_{\text{торр}}, \text{ }^{\circ}\text{C}$	Массовые потери на dry, %	Массовые потери на daf, %	Элементный состав на dry, масс. %					Зольность, масс. %	Q_L^t	Q_L^t / Q_L^0
				δm	C	H	S	O			
Древесина	20	0	0	47,83	6,32	0,01	45,43	0,09	0,32	17,78	1,00
	270	19,85	19,91	53,50	5,93	0,09	40,06	0,03	0,40	19,89	1,12
	280	25,47	25,55	54,99	5,91	0,01	38,66	0,00	0,43	20,52	1,15
	290	31,1	31,20	55,84	5,78	0,02	37,89	0,00	0,46	20,76	1,17
	310	48,21	48,36	61,47	5,59	0,02	32,27	0,03	0,62	23,09	1,30
	350	70,56	70,79	73,41	4,62	0,02	20,87	0,00	1,09	27,37	1,54
Торф	20	0	0,00	51,49	5,42	0,16	35,88	1,35	5,71	19,15	1,00
	210	14,26	15,12	53,95	5,33	0,21	32,46	1,40	6,66	20,27	1,06
	250	22,41	23,77	57,63	4,92	0,15	28,43	1,51	7,36	21,53	1,12
	300	32,55	34,52	63,75	4,54	0,51	20,98	1,75	8,47	24,06	1,26
	350	41,34	43,84	66,91	4,35	0,17	16,93	1,90	9,73	25,35	1,32
Солома	20	0	0,00	43,57	5,70	0,05	43,31	0,30	7,07	15,94	1,00
	230	17,81	19,16	45,55	5,54	0,07	39,93	0,31	8,60	18,81	1,18
	270	37,55	40,41	53,15	5,09	0,09	30,05	0,30	11,32	20,00	1,25
	300	55,6	59,83	60,72	4,45	0,13	18,34	0,44	15,92	23,19	1,45
	350	62,34	67,08	63,14	3,92	0,12	13,65	0,40	18,77	23,97	1,50

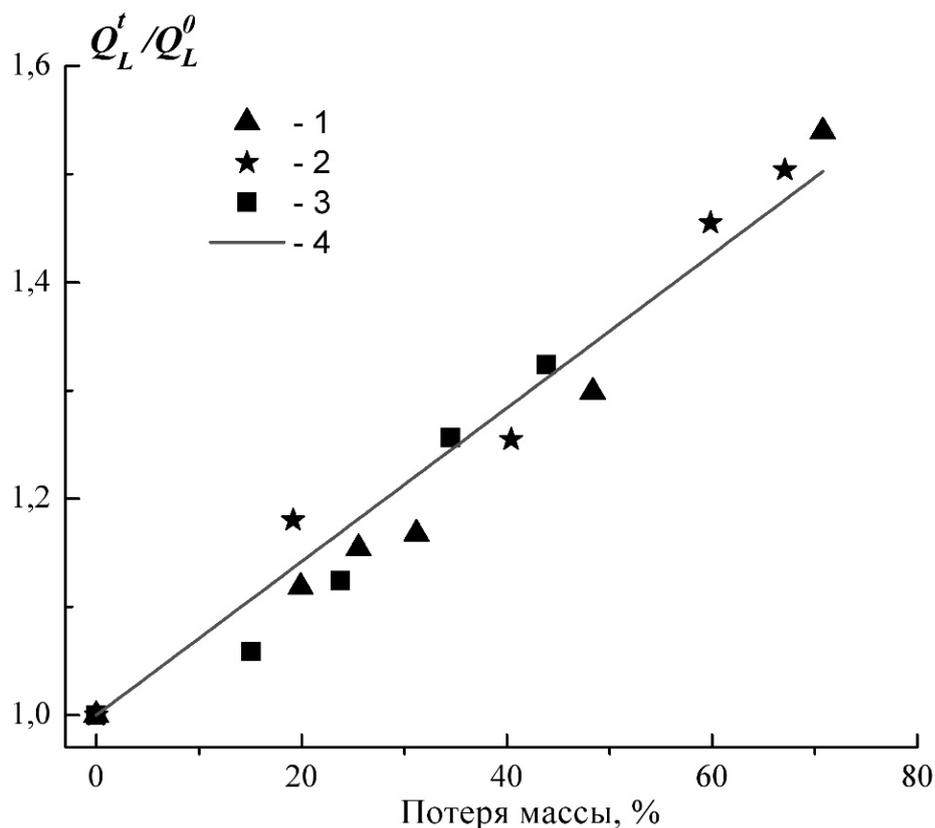
В таблице $T_{\text{торр}}$ – температура торрефикации, dry – сухое состояние, daf – сухое беззольное состояние, Q_L^t и Q_L^0 – низшая теплота сгорания торрефицированного и неторрефицированного образцов

2.4.1 Теплота сгорания

Из данных, представленных в табл. 2.3 видно, что с ростом массовых потерь при торрефикации растет содержание углерода в составе перерабатываемого сырья. Одновременно сильно падает содержание кислорода. Указанные факторы являются основной причиной роста теплоты сгорания. На рис. 2.8 приведены данные иллюстрирующие изменение как абсолютных Q_L^t (рис. 2.8а), так и относительных Q_L^t/Q_L^0 (рис. 2.8б) значений низшей теплоты сгорания трех видов биомассы при ужесточении процесса торрефикации, выражающегося в росте величины массовых потерь.



а



б

1 – древесина, 2 – солома, 3 – торф, 4 – линейная аппроксимация

Рисунок 2.8 – Зависимость абсолютных Q_L^t (а) и относительных Q_L^t / Q_L^0 (б) значений низшей теплоты сгорания торрефицированных пеллет от величины массовых потерь (на сухое беззольное состояние) при торрефикации

Из представленных данных видно, что наибольшие массовые потери наблюдались для древесных пеллет, наименьшие для пеллет из торфа. Торфяные пеллеты как в исходном, так и в торрефицированном состоянии обладают наибольшими значениями теплоты сгорания по сравнению с пеллетами из других рассмотренных видов биомассы. В тоже время из рис. 2.8б следует, что для описания зависимости низшей теплоты сгорания, нормированной на теплоту сгорания в исходном состоянии, от величины массовых потерь для всех рассмотренных видов биомассы с точностью не хуже 5% можно использовать единую линейную аппроксимацию:

$$Q_L^t / Q_L^0 = 1 + 0,071 \times \delta m \quad (2.3)$$

При величине массовых потерь равной 30 % (максимальное значение, обычно используемое при обсуждении промышленной реализации процесса торрефикации) увеличение теплоты сгорания составляет порядка 20 %. Следует также иметь в виду, что с ростом величины массовых потерь растет зольность торрефиката, что нужно учитывать для тех видов биомассы, у которых она изначально высокая, например, как у соломы (см. таблицу 2.1). При величине массовых потерь равной 30 % зольность торрефицированных соломенных пеллет будет превышать 10 % (см. таблицу 2.3), что в какой-то степени нивелирует увеличение теплоты сгорания.

2.4.2 Гигроскопичность

Как уже говорилось в процессе торрефикации биомассы в зависимости от температуры и времени выдержки наблюдается частичное или полное разложение гемицеллюлозы, обладающей наибольшими гидрофильными свойствами, а также частичное разложение целлюлозы и лигнина. В результате отщепления гидроксильных групп уменьшается вероятность образования водородных связей и тем самым снижается гигроскопичность материала [88]. К улучшению гигроскопических свойств приводит и распад карбоксильных групп [97]. При торрефикации наряду с изменением химического состава происходит изменение как структуры поверхности, так и внутренней структуры материала. В [98] усиление гидрофобных свойств связывают с тем, что лигнин, имеющий низкую температуру плавления, частично покрывает поверхность образца при его нагреве и, тем самым, повышает его гидрофобность.

На рис. 2.9 представлены фотографии внешней поверхности исходного и торрефицированного при температуре 270 °С образцов из древесины, сделанные с помощью электронного микроскопа.

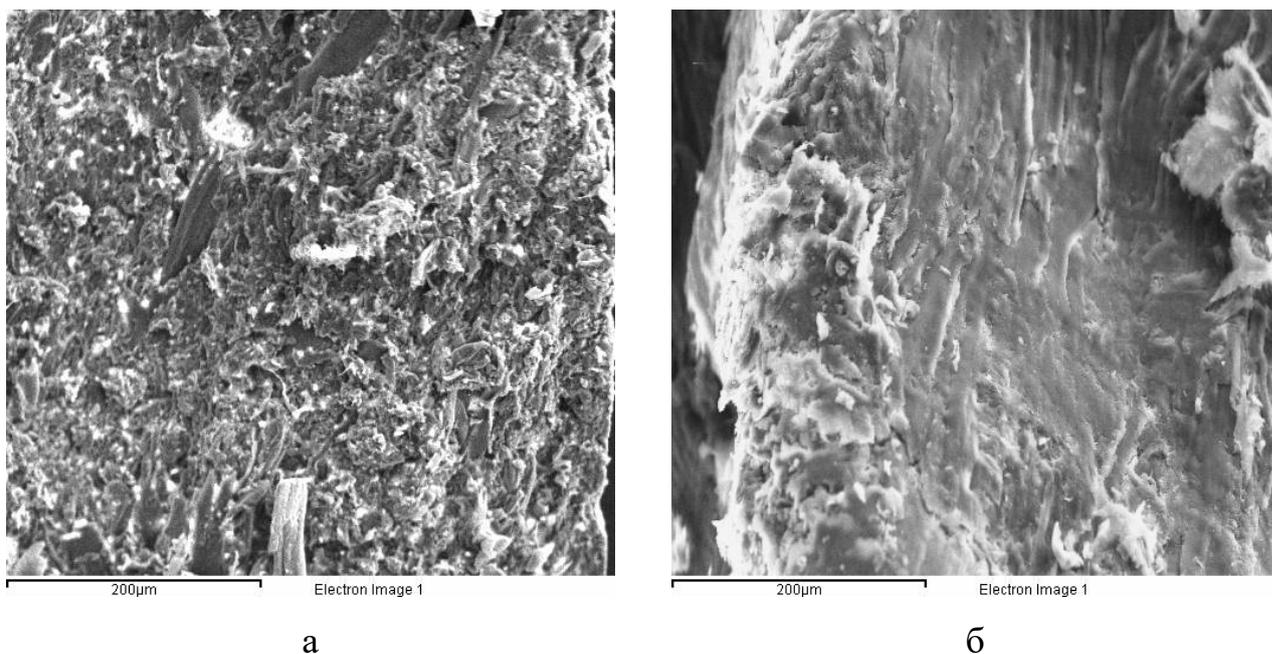
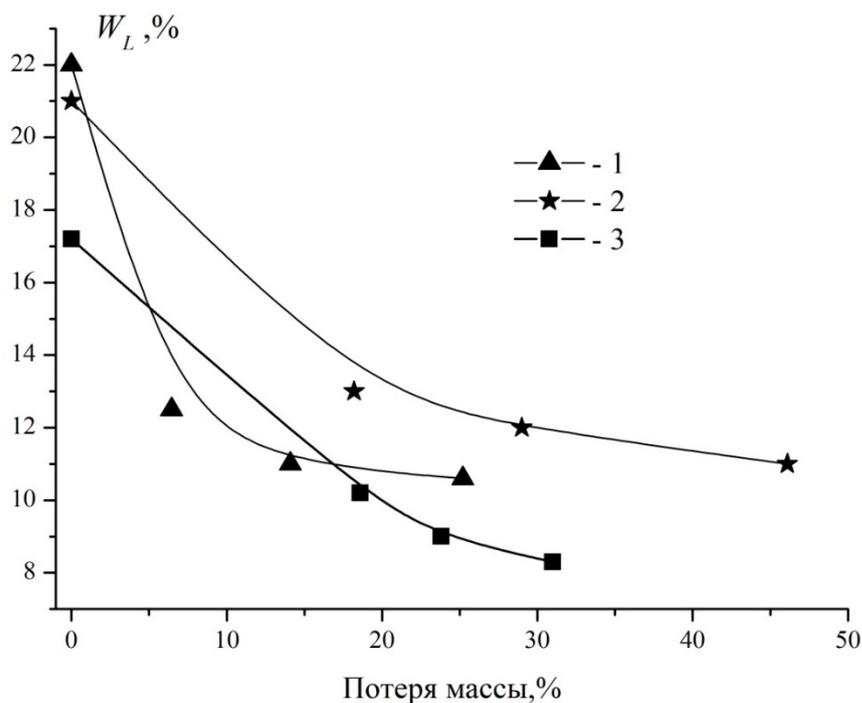


Рисунок 2.9 – Фотографии поверхности исходного (а) и торрефицированного (б) образцов древесины

Из рис. 2.9 видно, что поверхность исходного образца имеет в значительной мере пористую структуру, в то время как на поверхности торрефицированного отсутствуют ярко выраженные каналы и поры, и она имеет вид поверхности покрытой расплавленным веществом, что ассоциируется с выводами, сделанными в [98].

На рис. 2.10 представлены данные по влиянию торрефикации на предел гигроскопичности W_L пеллет из трех видов биомассы. Из представленных данных следует, что торрефикация позволяет существенным образом усилить гидрофобные свойства гранулированного биотоплива: при массовых потерях порядка 30 % предел гигроскопичности уменьшается практически в два раза. Данные для древесных пеллет хорошо согласуются с результатами аналогичных исследований, представленных в [99].



1 – древесина, 2 – солома, 3 – торф

Рисунок 2.10 – Зависимость предела гигроскопичности W_L пеллет от величины массовых потерь (на сухое беззольное состояние) при торрефикации

Следует отметить, что неторрефицированные древесные и соломенные пеллет после 24 часового пребывания в среде со 100 %-ой влажностью при температуре 26 °С набухают, теряют форму и разрушаются, в то время как торрефицированные в аналогичных условиях сохраняет свою форму постоянной (см. рис. 2.11).



Рисунок 2.11 – Внешний вид исходной и торрефицированной пеллеты после длительной выдержки во влажной среде

Таким образом, внедрении технологии торрефикации может позволить в значительной степени смягчить требования к упаковке, хранению и условиям перевозки твердого биотоплива из биомассы растительного происхождения, а также создаст благоприятные условия для возможности формирования его аварийных и резервных запасов, требующих длительного хранения.

2.5 Теплофизические свойства летучих продуктов торрефикации

Побочным продуктом торрефикации являются так называемые летучие продукты, состоящие из неконденсирующихся газов (CO , CO_2), а также паров воды и высокомолекулярных органических соединений, при нормальных условиях образующих жидкую фракцию. Согласно [95] в состав конденсирующихся летучих продуктов входят: уксусная, муравьиная и молочная кислоты, ацетон, метанол, фурфурол и вода. Поскольку перечисленные соединения представляют экологическую опасность для окружающей среды, то при разработке технологии торрефикации определенное внимание должно быть уделено вопросам безопасной утилизации летучих продуктов. Естественно, что выбор способа утилизации зависит от технологической схемы, используемой для реализации процесса торрефикации, однако, в любом случае для разработки и совершенствования технологий торрефикации необходимы данные по теплофизическим свойствам летучих продуктов. В данном разделе представлены результаты расчета теплоемкости C_p (в интервале температур 300–1300 К), низшей теплоты сгорания $Q_{\text{вр}}$, стехиометрического коэффициента St , плотности ρ и адиабатической температуры горения $T_{\text{ад}}$ летучих продуктов, выделяющихся при торрефикации древесины хвойных (лиственница) и лиственных (ива) пород. Все расчеты проведены для летучих продуктов в состоянии идеального газа.

Расчет характеристик летучих продуктов торрефикации основывался на данных по их составу, измеренному в [95] при различных температурах и временах выдержки. В качестве параметра, определяющего теплофизические свойства летучих продуктов в данной работе взята величина массовых потерь при

торрефикации δt , рассчитанная на сухое беззольное состояние исходной биомассы. В [95] максимальное значение δt составляло 33 %. На рис. 2.12 приведены данные по массовому выходу конденсирующихся и неконденсирующихся летучих продуктов торрефикации, из которых видно, что основная доля в составе летучих продуктов приходится на конденсирующиеся вещества, и их вклад увеличивается с ужесточением режима торрефикации, т.е. с увеличением величины массовых потерь. Зависимости построены на основе данных, приведенных в [95].

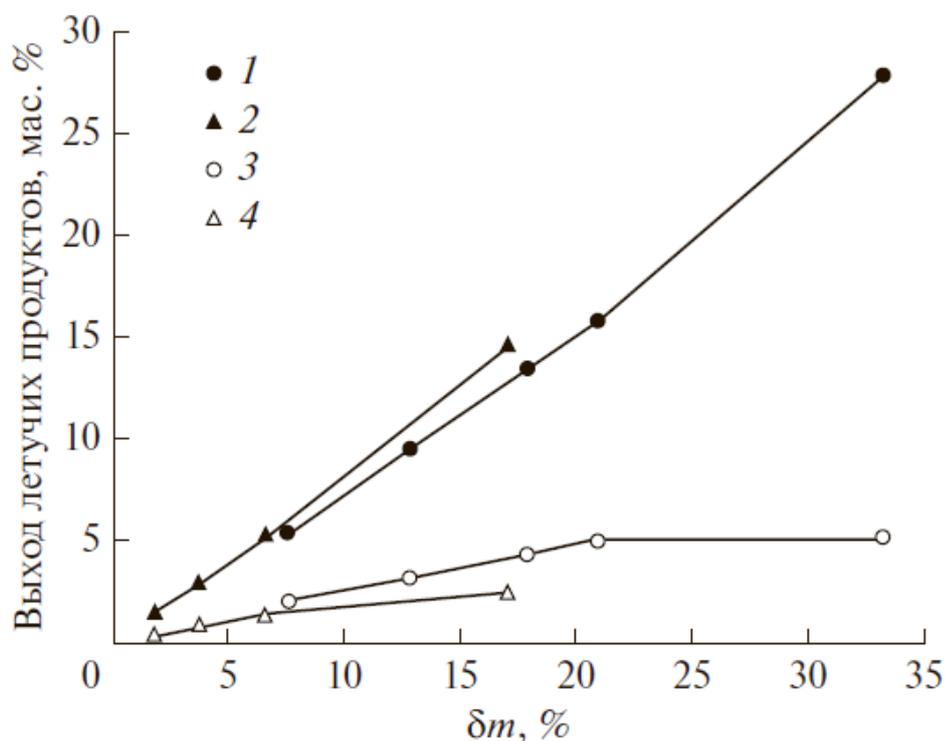
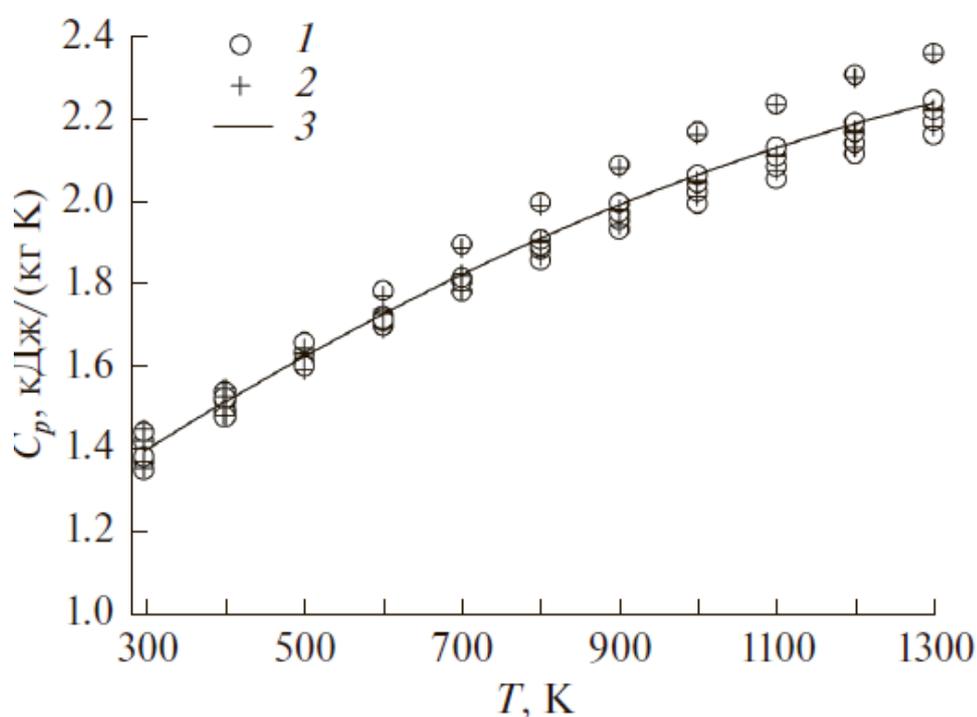


Рисунок 2.12 – Выход конденсирующихся (1,2) и неконденсирующихся (3,4) летучих продуктов торрефикации при различных величинах массовых потерь для лиственных (1,3) и хвойных (2,4) пород древесины

Теплоемкость C_p и низшая теплота сгорания летучих продуктов торрефикации Q_{vp} вычислялись по аддитивному принципу. Теплота сгорания конкретного соединения, входящего в состав летучих продуктов, рассчитывалась на основе стандартной теплоты его образования и стандартных теплот

образования продуктов его сгорания. Данные по теплоемкости и энтальпии образования органических компонентов, входящих в состав летучих продуктов торрефикации, брались из базы данных NIST [100]. Поскольку для молочной кислоты в NIST такие данные отсутствуют, для их расчета применялся метод групповых вкладов [101], суть которого состоит в том, что искомая теплофизическая величина вычисляется путем суммирования вкладов отдельных структурных и атомных групп, образующих рассматриваемое соединение. Отметим, что в рассмотренном температурном интервале среднее отклонение значений теплоемкости молочной кислоты, рассчитанных по методу групповых вкладов, от аналогичных значений, рассчитанных по методу замещения [102] не превышает 6 %. Результаты расчета теплоемкости летучих продуктов, выделяющихся при торрефикации двух видов древесины, представлены на рис. 2.13.



1 – лиственные породы, 2 – хвойные породы, 3 – аппроксимационная кривая

Рисунок 2.13 - Температурная зависимость теплоемкости летучих продуктов торрефикации древесины

Из сопоставления значений теплоемкости летучих продуктов, соответствующих как различным видам древесины, так и различным значениям массовых потерь, следует, что при фиксированной температуре их максимальное отклонение от среднего значения не превышает 6 %. Исходя из этого, для описания температурной зависимости теплоемкости летучих продуктов торрефикации древесины, соответствующих массовым потерям вплоть до 33 %, можно использовать осредненную аппроксимационную кривую:

$$C_p = 1.00 + 1.44 \left(\frac{T}{1000} \right) - 0.375 \left(\frac{T}{1000} \right)^2 \quad (2.3)$$

В отличие от теплоемкости остальные теплофизические характеристики летучих продуктов торрефикации, рассмотренные в данной работе и приведенные в табл. 2.3, существенно зависят от величины массовых потерь. Увеличение значений теплоты сгорания, стехиометрического коэффициента и адиабатической температуры горения с ростом величины массовых потерь (см. табл. 2.4) связано с уменьшением массовой доли буферных негорючих компонентов (двуокись углерода и пары воды) в составе летучих продуктах торрефикации.

Таблица 2.4 – Характеристики летучих продуктов торрефикации

Характеристика	Лиственница				Ива				
	1,76	3,68	6,54	17	7,53	12,79	17,89	20,90	33,22
Массовые потери, %	1,76	3,68	6,54	17	7,53	12,79	17,89	20,90	33,22
ρ , кг/м ³	1,02	1,12	1,08	1,25	1,04	1,03	1,14	1,18	1,19
$Q_{вр}$, МДж/кг	3,41	4,47	4,42	7,97	3,30	3,28	5,10	6,28	7,47
St , массовый	1,00	1,34	1,34	2,50	1,03	1,03	1,60	1,98	2,37
$T_{ад}$, °С	1157	1338	1311	1634	1127	1112	1386	1506	1581

Поскольку зависимость приведенных в табл. 2.3 теплофизических характеристик от величины dt имеет немонотонный характер, а при близких

значениях δt значения этих характеристик заметно отличаются для разных пород древесины, не имеет смысла строить для них аппроксимационные кривые во всем диапазоне массовых потерь, а при расчетах можно рекомендовать использовать линейную аппроксимацию между ближайшими точками.

Выводы по главе 2

В результате проведенных исследований показано, что в процессе торрефикации биомассы растительного происхождения происходит термическая деструкция органической составляющей (в основном гемицеллюлозы) и изменение элементного состава, характеризующееся значительным уменьшением доли кислорода.

Получены экспериментальные данные, свидетельствующие об улучшении потребительских свойств твердого биотоплива из трех видов биомассы (древесина, солома, торф), прошедшего термическую обработку. Показано, что в результате торрефикации происходит:

- уменьшение содержания летучих продуктов;
- повышение теплоты сгорания;
- уменьшение предела гигроскопичности.

Экспериментально показано, что при описании теплофизических свойств как твердого торрефицированного сырья, так и летучих продуктов торрефикации в качестве универсального параметра целесообразно использовать величину массовых потерь в расчете на сухое беззольное состояние исходного сырья. Использование указанного параметра дает возможность проводить сопоставление свойств продуктов торрефикации, полученных при различных режимных параметрах процесса.

На основе литературных данных по составу летучих продуктов торрефикации лиственных и хвойных пород древесины проведен расчет их теплофизических свойств (теплоемкости, низшей теплоты сгорания, стехиометрического коэффициента, плотности и адиабатической температуры горения). Предложена единая аппроксимационная кривая для описания

температурной зависимости теплоемкости летучих продуктов торрефикации древесины в интервале температур 300 – 1300 К.

3 ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПИРОЛИЗЕ БИОМАССЫ

Пиролиз биомассы сопровождается эндо- и экзотермическими эффектами [39]. Поскольку эти эффекты могут оказывать существенное влияние на тепловой баланс процесса, естественно, что при развитии термических методов переработки биомассы необходимо иметь как качественное представление о них, так и соответствующие количественные данные. Тем более, что при определенных режимах торрефикации растительной биомассы могут возникать условия, в которых возможен ее самопроизвольный разогрев.

Для исследования тепловых эффектов используются методы дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [61]. По сравнению с ДТА метод ДСК позволяет определять не только знак термоэффекта и температурный диапазон, в котором он наблюдается, но также измерять его величину. Совмещение указанных методов термического анализа с термогравиметрическим (ТГА) и дифференциальным термогравиметрическим (ДТГ) методами, позволяющими определять величину потери массы и скорость деструкции материала при его нагреве, дает возможность устанавливать соответствие между процессами термической деструкции различных компонентов, входящих в состав исследуемого материала, и характерными эндо- и экзотермическими пиками на кривой эффективной теплоемкости. Такого рода комплексные измерения называют синхронным термическим анализом.

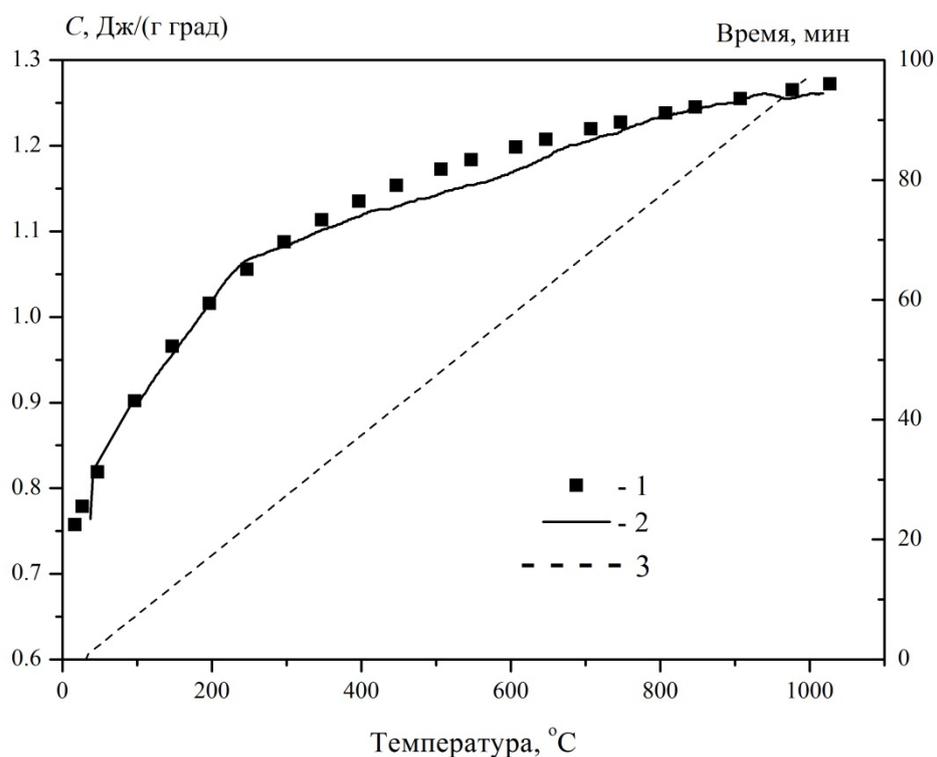
В данной главе представлены результаты экспериментального исследования тепловых эффектов, сопровождающих процесс низкотемпературного пиролиза древесной биомассы. Эксперименты проводились на термоанализаторе SDT Q600 и на лабораторной установке, моделирующей реактор торрефикации шахтного типа с непрямым (через стенку) нагревом перерабатываемого сырья.

3.1 Исследование тепловых эффектов на термоанализаторе SDT Q600

3.1.1 Экспериментальные условия и методика исследований

Как уже говорилось в разделе 2.1 термоанализатор SDT Q600 позволяет в процессе исследований одновременно использовать ТГ и ДТГ анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию. С помощью указанных методов были проведены экспериментальные исследования процесса термической деструкции древесины в интервале температур 50–500 °С. Эксперименты проводились в инертной среде (азот). Использовались образцы древесины дуба цилиндрической формы с характерным размером порядка 5 мм. Масса исследуемого материала, размещенного в тигле, обычно составляла от 20 до 30 мг. Влажность исследуемого материала не превышала 2 %. Во всех экспериментах темп нагрева составлял 10 °С/мин.

Калибровка прибора по температурной шкале осуществлялась по температуре плавления металлов: олово ($T_{пл} = 231.93$ °С), свинец ($T_{пл} = 327,5$ °С), цинк ($T_{пл} = 419.5$ °С), алюминий ($T_{пл} = 660.33$ °С). Для калибровки температурной зависимости относительной чувствительности прибора к тепловому потоку использовались данные по температурной зависимости теплоемкости сапфира, приведенные в [103]. Привязка к абсолютной шкале по тепловому потоку проводилась с помощью измерения теплоты плавления цинка, которая принималась равной 108,7 Дж/г. Для определения точности измерений при использовании метода ДСК проводился тестовый эксперимент, в ходе которого определялась зависимость абсолютной теплоемкости сапфира от температуры. Результаты тестового эксперимента и данные [103] приведены на рис. 3.1. Из сопоставления представленных данных следует, что погрешность измерений в нашем случае не превышала 2,5 %.



1 – данные из [103], 2 – настоящая работа, 3 – изменение температуры образца в процессе эксперимента

Рисунок 3.1 – Температурная зависимость теплоемкости сапфира

При использовании метода ДСК применительно к исследованиям пиролиза биомассы в процессе эксперимента измеряется величина теплового потока q (Вт/г), необходимого для поддержания заданного темпа нагрева исследуемого образца. При известном темпе нагрева $\delta T = \Delta T / \Delta t$, где T – температура образца, t – время, из полученных экспериментальных данных по величине теплового потока можно рассчитать значение, так называемой, эффективной теплоемкости:

$$C_{eff} = q / \delta T, \text{ (Дж/(г град))} \quad (3.1)$$

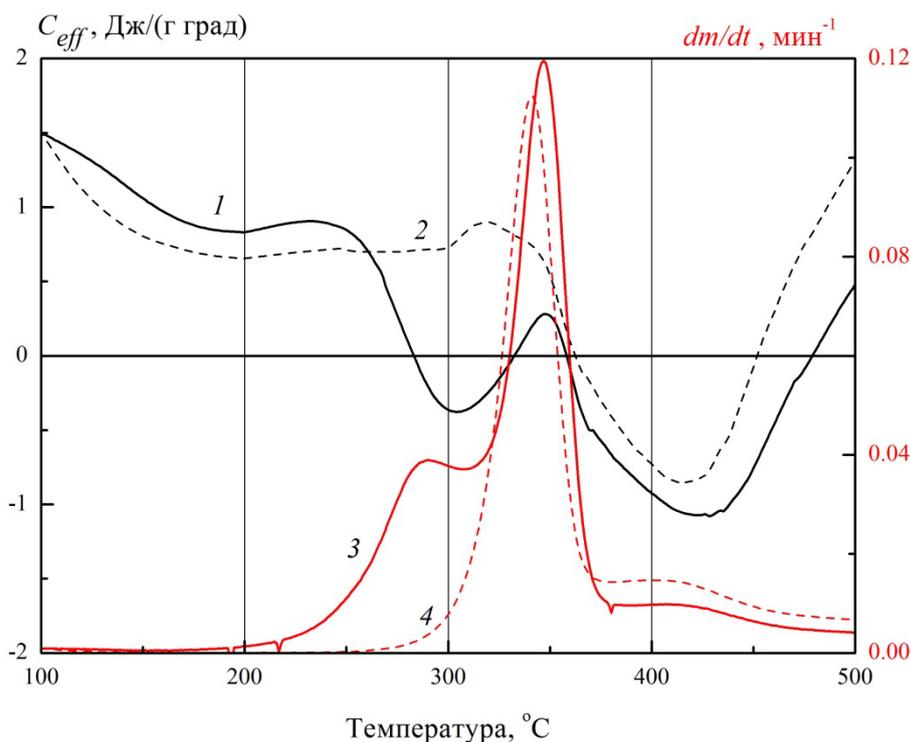
Термин «эффективная» теплоемкость применительно к материалу, подверженному термораспаду, отражает тот факт, что в момент измерения образец не находится в равновесном состоянии, поскольку в нем протекают химические процессы, приводящие к его термической деструкции и изменению

массы. Знание эффективной теплоемкости дает возможность рассчитать суммарную величину тепловой энергии, необходимой для проведения процесса пиролиза, а также интегральную величину тепловых эффектов, обусловленных химическими реакциями, протекающими в процессе пиролиза.

3.1.2 Результаты экспериментов и их обсуждение условия

На рис. 3.2 представлены ДТГ зависимость, описывающая скорость потери массы (dm/dt) образца древесины при его нагреве в инертной среде, и температурная зависимость эффективной теплоемкости образца, определенная методом ДСК (сплошные кривые). На этом же рисунке. нанесены аналогичные зависимости для образца древесины, прошедшего торрефикацию при температуре 270 °С и выдержке 60 мин. (пунктирные кривые). Как уже отмечалось в разделе 2.2 и видно из соответствующей ДТГ зависимости (кривая 4 на рис. 3.2) в образце, торрефицированном при таких режимных параметрах, практически полностью отсутствует гемицеллюлоза.

Из рис. 3.2 следует, что эффективная теплоемкость древесины при температуре 100 °С равна 1,5 Дж/(г×град), что хорошо согласуется с литературными данными [39]. На начальной стадии нагрева (до температуры 170 °С) происходит уменьшение эффективной теплоемкости при практически неизменной массе образца с последующей стабилизацией значения C_{eff} в области температур 175 – 250 °С. Сопоставление зависимостей $C_{eff} = C_{eff}(T)$ и $dm/dt = f(T)$ при более высоких температурах позволяет сделать вывод о корреляции характерных пиков, наблюдаемых на каждой из них. Падение эффективной теплоемкости при температурах выше 250 °С в основном связано с термораспадом гемицеллюлозы, который сопровождается заметным экзотермическим эффектом. Минимум значения C_{eff} в этой области достигается при температуре, близкой к температуре, соответствующей максимуму скорости термораспада, наблюдаемому на ДТГ зависимости при 290 °С. При этом выделение тепла может быть достаточным для изменения знака коэффициента эффективной теплоемкости.



1,3 – исходный образец, 2,4 – торрефицированный образец

Рисунок 3.2 – Температурная зависимость эффективной теплоемкости (1,2) и скорости потери массы (3,4) образца древесины

В отличие от исходного образца, торрефицированная древесина не имеет в своем составе гемицеллюлозы (о чем свидетельствует отсутствие характерного пика на кривой скорости потери массы) и, как следствие, экзотермический эффект, связанный с ее распадом, не проявляется на зависимости $C_{eff} = C_{eff}(T)$. Наблюдается практически неизменное (слегка растущее) значение эффективной теплоемкости (кривая 2 на рис. 3.2). Такое поведение является прямым свидетельством того, что экзоэффект в области температур, характерных для торрефикации, обусловлен распадом гемицеллюлозы.

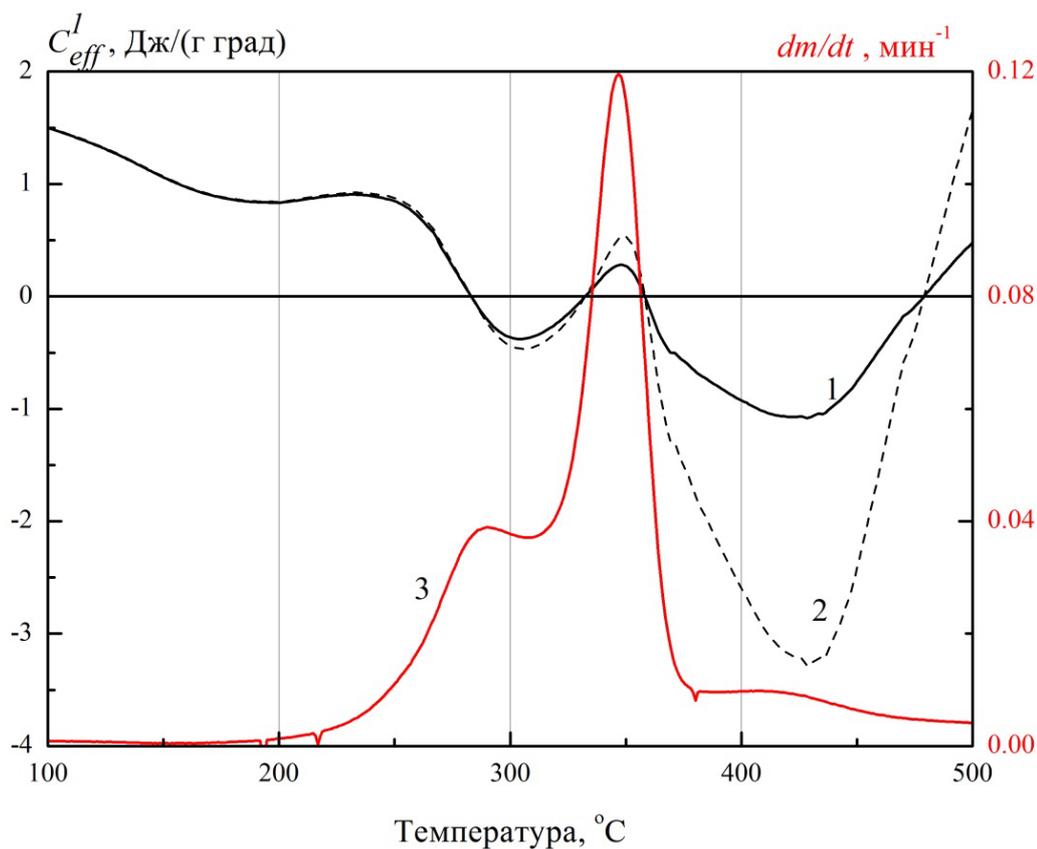
Термораспад целлюлозы сопровождается эндотермическим эффектом. При этом максимум скорости потери массы, наблюдаемый при температуре 346 °С, практически совпадает с максимумом на кривой $C_{eff} = C_{eff}(T)$. При достижении температуры в 370 °С гемицеллюлоза и целлюлоза практически полностью разложились, и лигнин остается единственной органической компонентой в

составе образца. Его термораспад сопровождается значительным выделением тепла, приводящим к изменению знака эффективной теплоемкости. В области температур выше 475 °С эффективная теплоемкость опять становится положительной и растет с ростом температуры. К этому моменту потеря массы образца за счет термораспада органической составляющей находится на уровне 70 %. Отметим, что теплоемкость образца, прошедшего предварительную термическую обработку при температуре 270 °С и затем измеренная при температурах меньше 270 °С (кривая 2 на рис. 3.2), по сути является истинной теплоемкостью материала, полученного в результате торрефикации исходного сырья. При температурах выше 270 °С кривая эффективной теплоемкости торрефицированного образца качественно воспроизводит аналогичную кривую для исходного образца: наблюдается небольшой эндотермический эффект, связанный с термораспадом целлюлозы, и экзоэффект, сопровождающий распад лигнина. Количественные отличия и сдвиг характерных максимумом в область более низких температур, по-видимому, связан со структурными изменениями, имевшими место в процессе торрефикации образца при температуре 270 °С.

Зависимость $C_{eff} = C_{eff}(T)$, приведенная на рис. 3.2, рассчитана без учета потери массы в процессе нагрева: измеренный тепловой поток отнесен к начальной массе образца m_0 . На кривой температурной зависимости эффективной теплоемкости, рассчитанной с учетом потери массы:

$$C_{eff}^1 = (q/\delta T) (m_0/m(T)) \quad (3.2)$$

где $m(T)$ – текущая масса образца, интенсивность экзо- и эндотермических пиков увеличивается (см. рис. 3.3), поскольку по мере прогрева масса исследуемого образца уменьшается в результате выхода летучих продуктов пиролиза. Наиболее ярко этот эффект проявляется в области температур выше 360 °С. При этом из органических компонентов в составе образца остается только лигнин, а потеря массы составляет около 60 %.



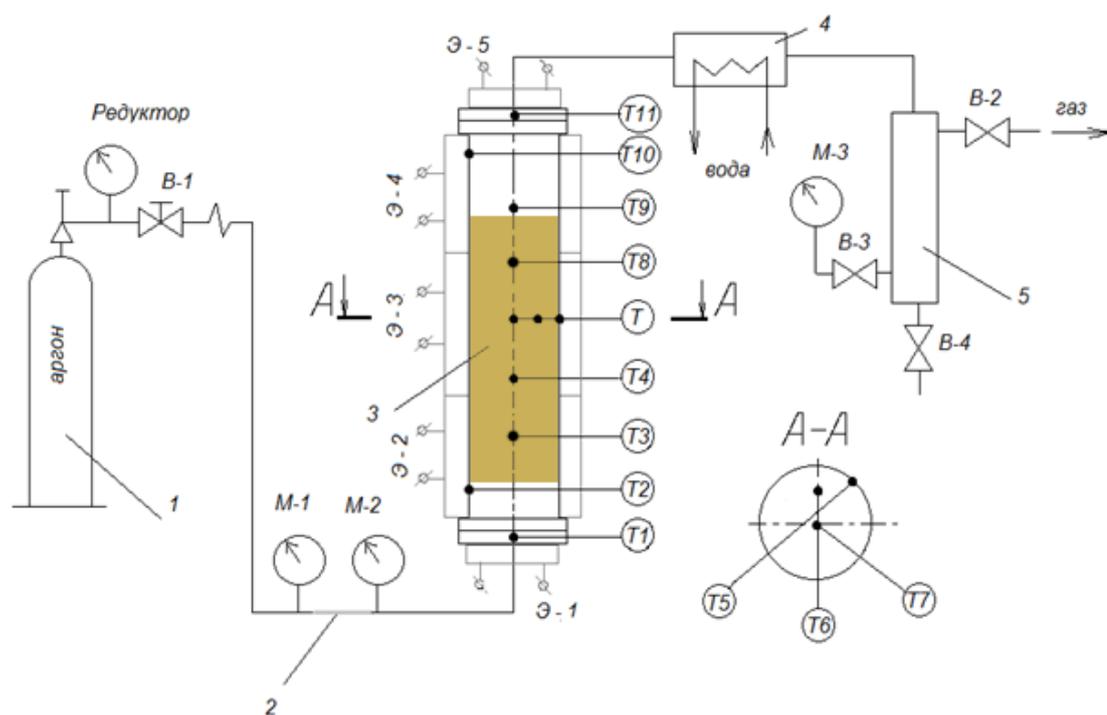
1 – эффективная теплоемкость, рассчитанная без учета потери массы; 2 – эффективная теплоемкость, рассчитанная с учетом потери массы

Рисунок 3.3 – Температурная зависимость эффективной теплоемкости образца древесины (1,2) и скорости потери массы (3)

3.2 Исследование тепловых эффектов на лабораторной установке

3.2.1 Экспериментальная установка и методика исследований

Принципиальная схема лабораторной установки, на которой проводились эксперименты, моделирующие процесс торрефикации биомассы в реакторе с непрямым (через стенку) нагревом, представлена на рисунке 3.4.



1 – баллон с аргоном; 2 – трубопровод для подачи аргона; 3 – реактор; 4 – водяной теплообменный аппарат; 5 – ёмкость для сбора жидкости; М-1...3 – манометры; В-1...4 – вентили; Э1...5 – электронагреватели; Т1...11 – термопары
Рисунок 3.4 – Принципиальная схема лабораторной установки по торрефикации биомассы

Основными элементами лабораторной установки являлись реактор-торрефикатор, снабженный термопарами; водяной теплообменник и ёмкость для сбора сконденсированных летучих продуктов пиролиза. Для предварительной продувки и заполнения газового тракта инертным газом использовался баллон с аргоном.

Реактор представлял собой теплоизолированную металлическую цилиндрическую трубу внутренним диаметром 66 мм и длиной 1100 мм. Реактор был оснащен несколькими независимыми нагревателями и термопарами, расположение которых приведено на рисунке 3.4. Перед проведением экспериментов реактор заполнялся перерабатываемым сырьем и продувался инертным газом. Летучие продукты пиролиза, образующиеся в процессе нагрева перерабатываемого сырья, отводились из реактора под действием возникающего

избыточного давления и поступали в водяной теплообменник. В нем они охлаждались и конденсировались, а затем отводились в емкость для сбора жидкости, из которой впоследствии удалялись из системы через вентиль В-4. В ходе экспериментов избыточное давление в реакторе не превышало 0,02 атм. и поддерживалось на этом уровне с помощью вентиля В-2.

Нагрев реактора осуществлялся при помощи трех ленточных электронагревателей типа ЭНГЛ-400, расположенных по высоте реактора, а также двух трубчатых электронагревателей типа ТЭН 670-14/1,0-220, расположенных на фланцах. Нагрев фланцев позволял стабилизировать температурное поле в реакторе и уменьшить продольный градиент температур. Кроме того, нагрев верхнего фланца исключал возможность конденсации летучих продуктов, образующихся в процессе низкотемпературного пиролиза биомассы, на выходе из реактора.

Для измерения температурного поля в процессе экспериментов реактор был оснащен хромель-алюмелевыми термопарами в количестве 11 штук. Показания термопар считывались двумя многоканальными термометрами ТМ 5103 компании ЭЛЕМЕР, которые в свою очередь были синхронизированы с ЭВМ, что позволяло в режиме реального времени проводить измерения температуры в различных сечениях реактора. Три термопары (Т5, Т6, Т7) были установлены в одном сечении (А-А на рис. 3.4): Т5 на стенке реактора, Т7 на его оси, Т6 посередине между осью и стенкой, что давало возможность измерять поперечное поле температур. Фотография лабораторной установки представлена на рисунке 3.5.

Эксперименты проводились с сухими древесными пеллетами (влажность не более 1 %) и пеллетами, прошедшими предварительную торрефикацию. На ДТГ зависимостях, соответствующих торрефицированным пеллетам, характерный для гемицеллюлозы пик не наблюдался (см. рис 3.2), что свидетельствовало об отсутствии гемицеллюлозы в их составе.

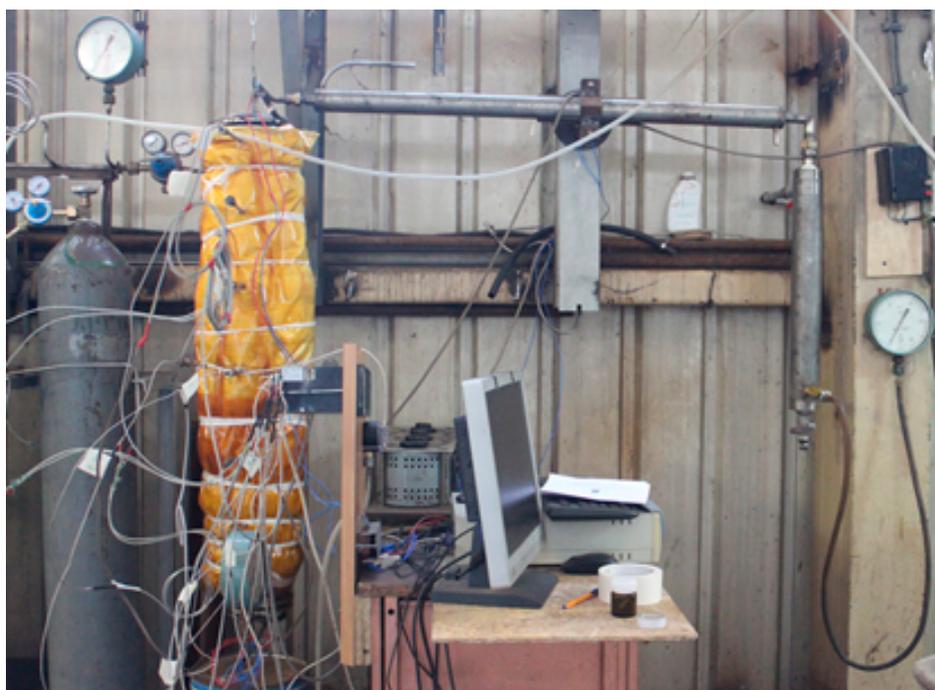


Рисунок 3.5 – Общий вид лабораторной установки

Объем реактора, в котором располагались пеллеты, выделен на рис. 3.4 желтым цветом. С целью минимизации влияния тепловых потерь через фланцы реактора нижняя и верхняя границы слоя пеллет располагались на расстоянии 130 мм от торцов реактора. В нижней части реактора для этого использовалась специальная газопроницаемая прокладка, которая устанавливалась внутри реактора на его нижний фланец. Верхняя граница слоя пеллет располагалась на расстоянии 10-15 мм от термопары Т9.

Поскольку целью исследований являлось изучение тепловых эффектов, сопровождающих процесс торрефикации, перед проведением экспериментов с древесными пеллетами были проведены эксперименты, позволившие оценить тепловую инерционность реактора как пустого, так и заполненного торрефицированными пеллетами. Для этой цели был проведен ступенчатый нагрев реактора с шагом по температуре в 25 °С. В ходе эксперимента реактор нагревался до температуры 225 °С, после чего нагреватели отключались. Когда температура реактора начинала падать, нагреватели опять включались и реактор нагревался до 250 °С. Процедура повторялась. Максимальная температура нагрева составляла 300 °С. Изменение температуры в различных сечениях

пустого реактора в процессе ступенчатого нагрева приведено на рис. 3.6. Аналогичный вид имели температурные зависимости, полученные при ступенчатом нагреве реактора, заполненного торрефицированными пеллетами. Из результатов измерений следует, что тепловая инерция как пустого реактора, так и реактора, заполненного торрефицированными пеллетами, приводила к росту температуры после выключения нагревателей не более чем на 3-5 °С, и этот нагрев продолжался не более 2-5 минут.

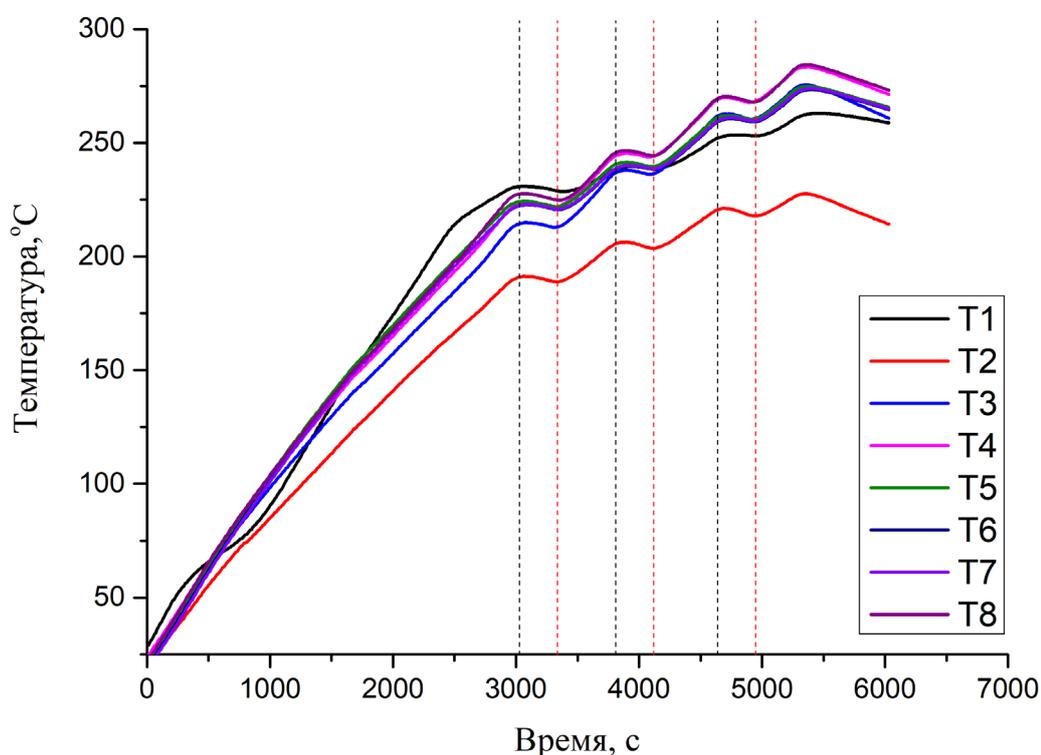


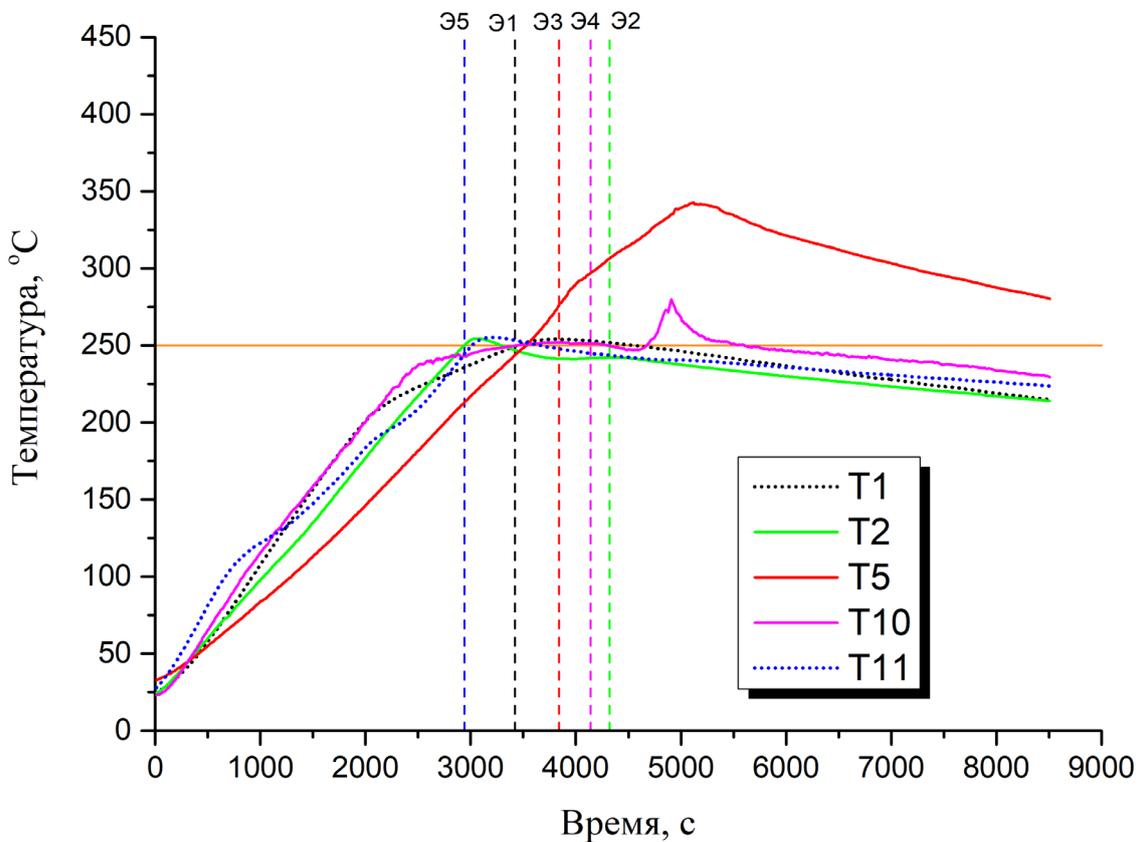
Рисунок 3.6 – Показания термопар в процессе ступенчатого нагрева пустого реактора: черными вертикальными линиями отмечен момент отключения нагревателей, красными - момент включения

3.2.2 Результаты экспериментов и их обсуждение

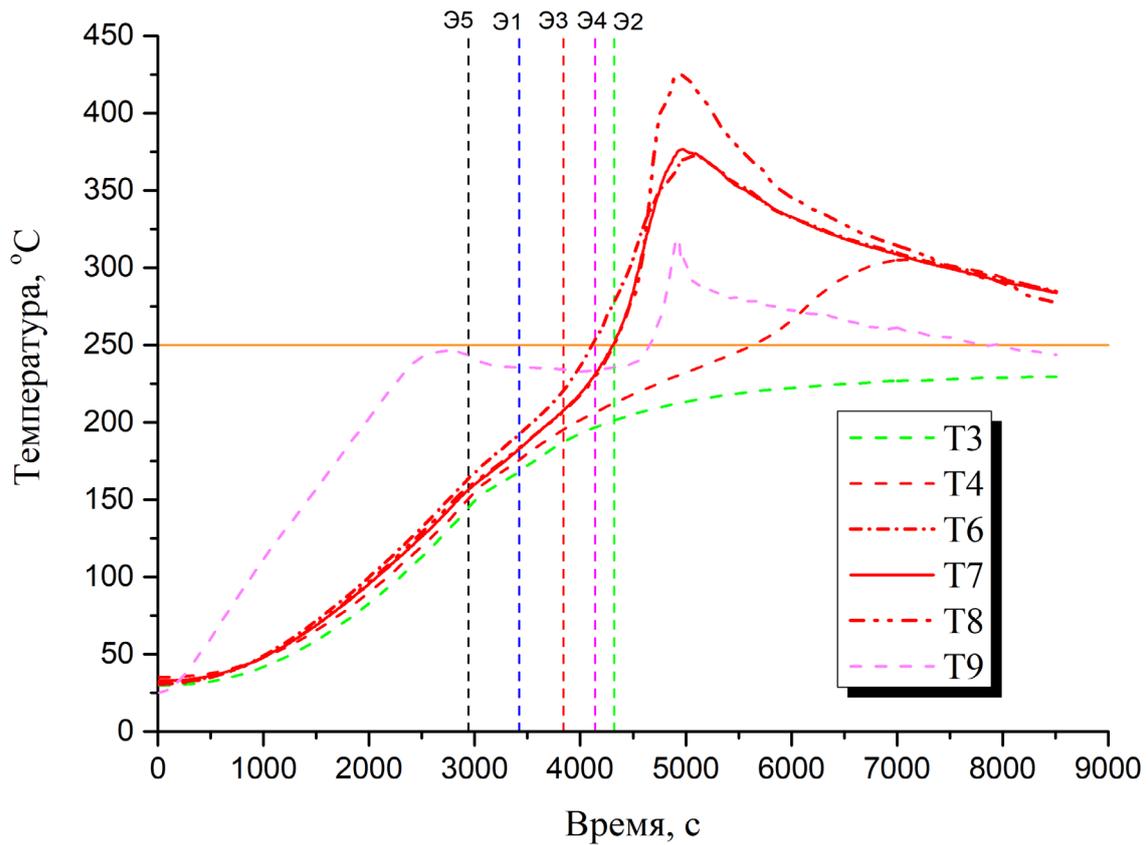
При проведении экспериментов по исследованию тепловых эффектов нагрев стенок реактора осуществлялся до температуры порядка 250 °С. При приближении к указанной температуре мощность нагревателей уменьшалась, а затем они отключались. В ходе всего эксперимента производилась непрерывная

регистрация показаний всех термопар, расположенных как на стенках реактора (T1, T2, T5, T10, T11), так и в слое пеллет (T3, T4, T6, T7, T8, T9).

Профили изменения температуры стенки реактора, заполненного древесными пеллетами, приведены на рис.3.7а. На рис. 3.7б приведены показания термопар, расположенных в слое пеллет. Моменты отключения нагревателей отмечены на графиках вертикальными линиями. Отключение нагревателей производилось с целью недопущения нагрева соответствующего слоя выше 250 °С.



а



б

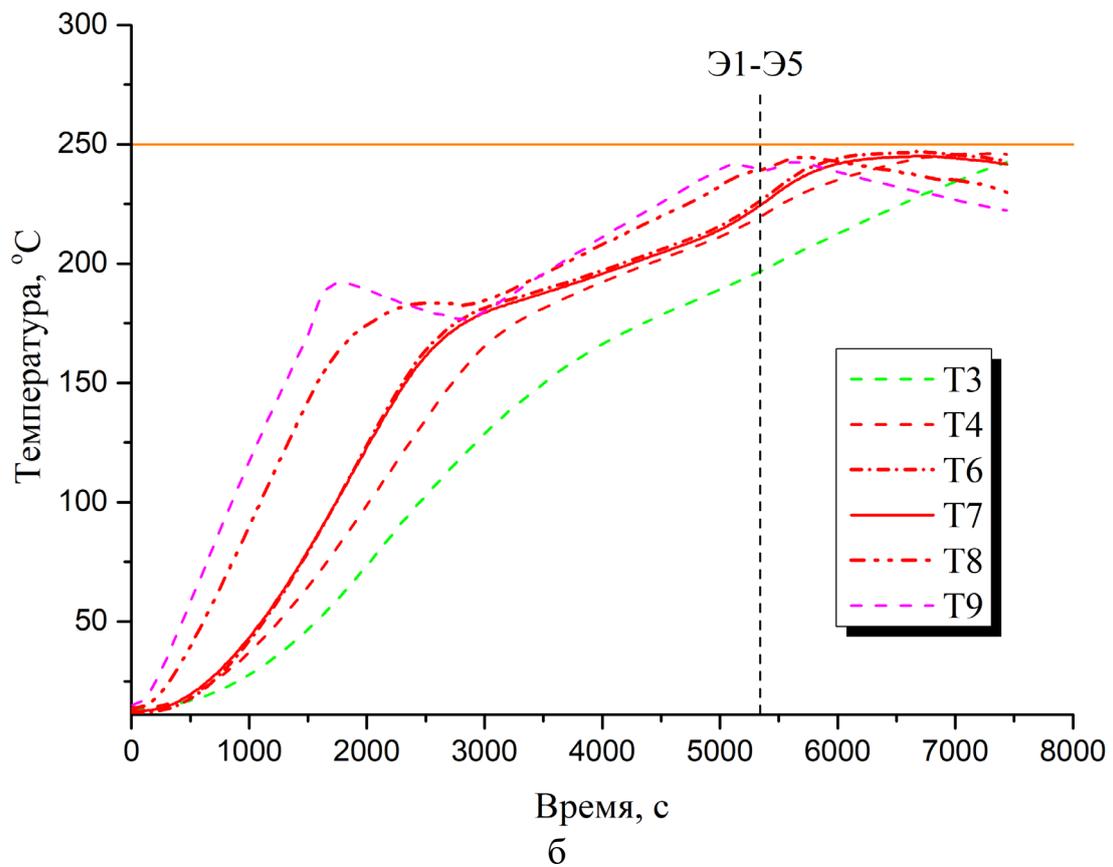
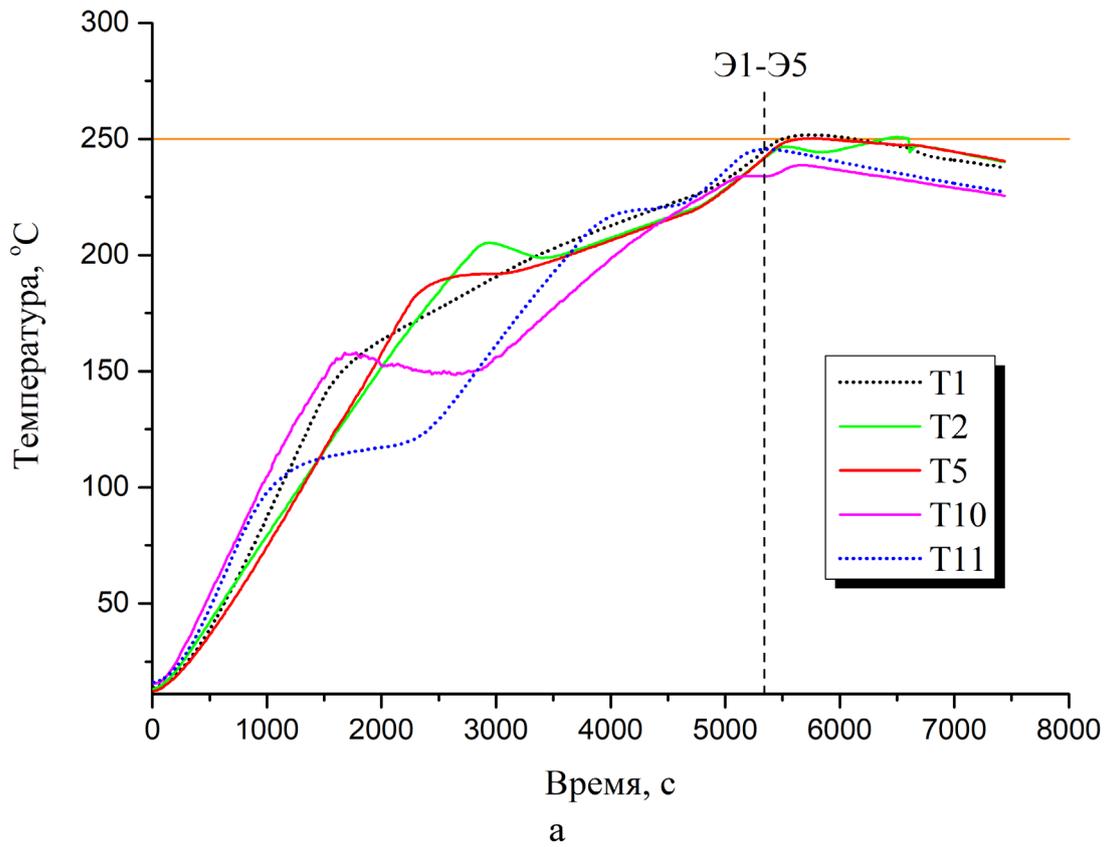
а – температура стенки; б – температура пеллет

Рисунок 3.7 – Изменение температуры в различных точках реактора в процессе нагрева древесных пеллет

Из температурных зависимостей, представленных на рис. 3.7а, видно, даже после выключения нагревателя Э-3 температура стенки (термопара Т5) продолжала расти и спустя 21 минуту достигла величины 340 °С. Еще раз отметим, что в разделе 3.2.1 было показано, что тепловая инерция пустого реактора и реактора, заполненного торрефицированными пеллетами, могла приводить к нагреву стенки после выключения нагревателя не более чем на 5 °С и этот нагрев продолжался не более 5 минут. Из вышесказанного следует, что рост температуры, наблюдаемый в пристеночной области (термопара Т5 на рис. 3.7а), мог быть обусловлен только тепловыделением в процессе термической деструкции древесной биомассы. Как видно из рис. 3.7б прогрев центральных

областей в том же сечении (термопары Т6 и Т7) вначале отставал во времени от прогрева в пристеночной области и продолжался за счет поступления тепла из нее. Спустя 13 мин после выключения нагревателя Э-3 температура в центре (термопара Т7) сравнялась с температурой на периферии, а затем превысила ее, достигнув величины 370 °С. Это свидетельствует о том, что на рассмотренный момент экзотермические реакции, протекающих в приосевой области, играли преобладающую роль. Максимальное значение температуры 425 °С наблюдалось на оси реактора в верхнем слое пеллет (термопара Т8). Увеличение амплитуды перегрева по высоте реактора, что следует из сравнения показаний термопар Т4, Т7 и Т8, можно объяснить заметным вкладом в экзотермический эффект вторичных процессов с участием летучих продуктов торрефикации. Часть летучих продуктов, образовавшихся в результате термической деструкции биомассы в нижних слоях, не успевает прореагировать и перемещаясь вверх приносит тепло, выделяющееся в результате экзотермических реакций, в верхние слои. Подтверждением этого служат и температурные пики в зоне реактора, свободной от биомассы (термопары Т9 и Т10), наблюдаемые через 11 минут после выключения нагревателя Э-4.

В аналогичных экспериментах, проведенных с предварительно торрефицированными древесными пеллетами, эффект саморазогрева обнаружен не был (см. рис.3.8). Отметим, что при нагреве реактора, заполненного торрефицированными пеллетами, температурное поле по высоте реактора было более однородно, что позволило произвести отключение нагревателей в один и тот же момент. Указанное обстоятельство, наряду с результатами, полученными в экспериментах на термоанализаторе, является прямым свидетельством того, что экзотермика, наблюдаемая в области температур, характерных для процесса торрефикации, обусловлена термическим распадом гемицеллюлозы.



а – температура стенки; б – температура пеллет

Рисунок 3.8 – Изменение температуры в различных точках реактора в процессе нагрева древесных пеллет

Выводы по главе 3

С помощью методов термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализа, а также дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 50 – 500 °С измерены температурные зависимости скорости термической деструкции древесины и ее эффективной теплоемкости. Показано соответствие между процессами термической деструкции основных органических составляющих древесины (гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин) и характерными эндо- и экзотермическими пиками на кривой эффективной теплоемкости. Продемонстрировано наличие температурных областей, в которых тепло, выделяющееся за счет экзотермических эффектов, может приводить к изменению знака эффективной теплоемкости.

В результате экспериментальных исследований, проведенных на лабораторной установке, моделирующей условия в реакторе торрефикации с нагревом перерабатываемого сырья через стенку, показано, что в процессе торрефикации древесной гранулированной биомассы при температурах выше 250 °С наблюдаются экзотермический эффект, приводящий к саморазогреву перерабатываемого сырья до температур, существенно превышающих температуру стенки реактора. Приведено экспериментальное подтверждение того, что указанный эффект связан с термической деструкцией гемицеллюлозы, и заметный вклад в его величину вносят вторичные процессы с участием летучих продуктов торрефикации.

Результаты исследований на термоанализаторе SDT Q600 и на лабораторной стенде, моделирующем условия в реакторе торрефикации с непрямым нагревом, находятся в хорошем соответствии друг с другом.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ТОРРЕФИКАЦИИ НА КРУПНОМАСШТАБНОЙ СТЕНДОВОЙ УСТАНОВКЕ В СОСТАВЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Из результатов исследований, проведенных на термоанализаторе и лабораторной установке и представленных в предыдущей главе, следует, что тепловой эффект экзотермических реакций термораспада гемицеллюлозы может оказывать существенное влияние на температуру перерабатываемого сырья. Естественно, при разработке технологии торрефикации необходимо учитывать эту особенность. В настоящей главе приведены результаты исследований экзоэффектов при торрефикации древесной биомассы в условиях, приближенных к условиям реального технологического процесса. Исследования проводились на пилотной установке с движущимся слоем и прямым нагревом перерабатываемого сырья восходящим потоком газа-теплоносителя. Целью работы являлась не только демонстрация проявления экзоэффектов, но и поиск возможности их использования для интенсификации процесса торрефикации и повышения производительности технологии. В качестве газа-теплоносителя использовались продукты сгорания газопоршневого двигателя. Результаты первых работ, проведенных в ОИВТ РАН и посвященных созданию энергокомплекса в составе энергогенерирующей установки на базе газопоршневого двигателя и реактора торрефикации, представлены в [83].

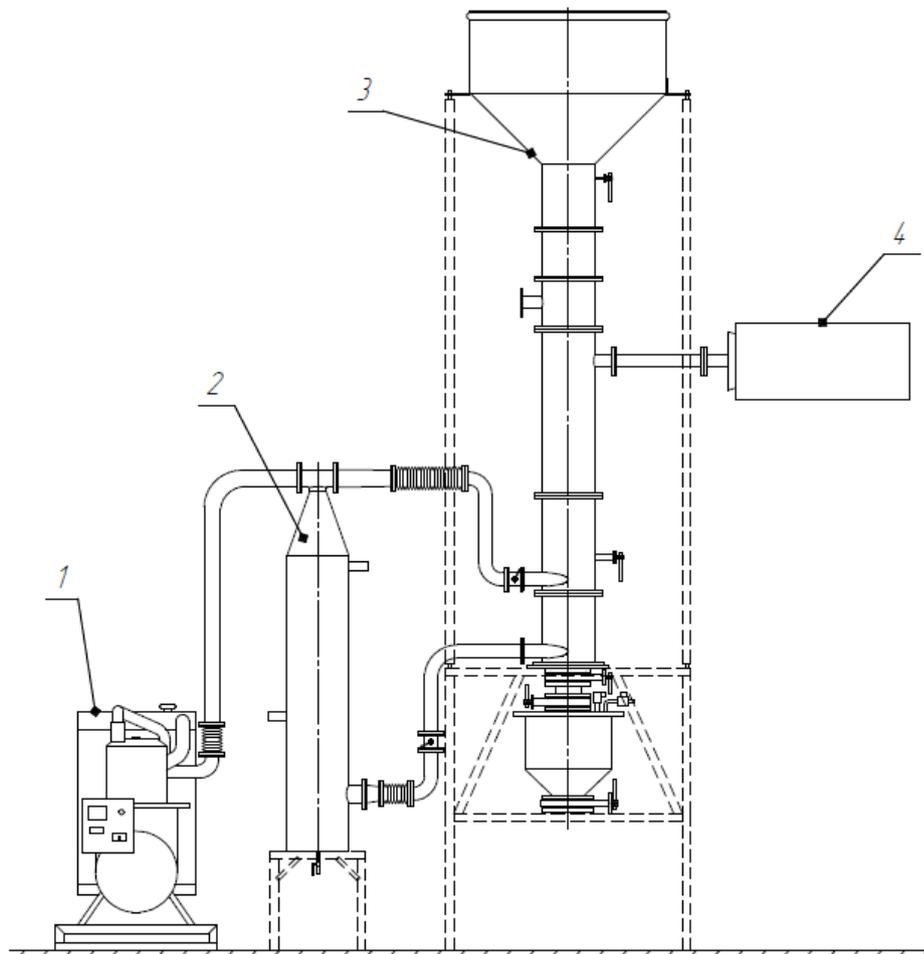
4.1 Описание пилотной установки для торрефикации биомассы

4.1.1 Основные узлы пилотной установки

В состав пилотной установки для торрефикации биомассы входят: газопоршневая электростанция, газовойдяной теплообменник, вертикальная торрефикационная колонна и дожигатель. На рис. 4.1 представлена принципиальная схема торрефикационного комплекса. Общая высота установки составляла 5,8 м. По сути, энерготехнологический комплекс работал в

когенерационном режиме, поскольку конечными продуктами являлись торрефицированное твердое биотопливо и электроэнергия.

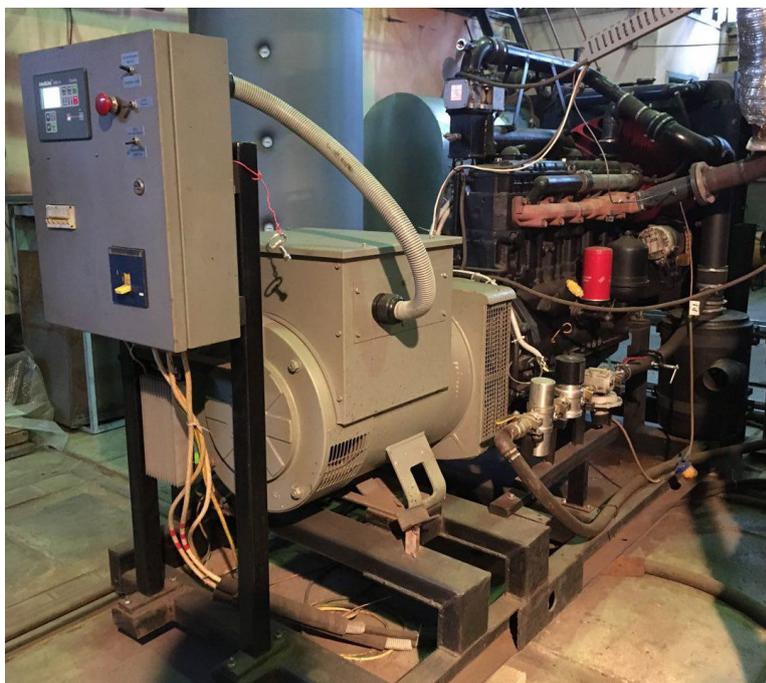
В качестве газа-теплоносителя использовались продукты сгорания (ПС) газопоршневого двигателя (1). Низкое содержание кислорода в продуктах сгорания ($\leq 0,5$ % по объему) позволяло применять их для прямого нагрева перерабатываемого сырья. Отметим, что по мнению авторов [39] газ-теплоноситель, используемый для прямого нагрева торрефицируемого биосырья, может содержать до 3 % (объемных) кислорода. В качестве топлива для газопоршневого двигателя использовался сетевой природный газ.



1 – газопоршневая электростанция, 2 – газовойдяной теплообменник, 3 – вертикальная торрефикационная колонна, 4 – дожигатель

Рисунок 4.1 – Принципиальная схема пилотной установки для торрефикации биомассы

Температура ПС на выходе из двигателя (рис. 4.2а) составляла 600 – 700 °С. После двигателя поток ПС разделялся на два: один поток направлялся непосредственно в зону смешения реактора торрефикации, а другой – через теплообменный аппарат (рисунок 4.2б), в котором охлаждался до требуемой температуры, и зону охлаждения реактора в зону смешения. Соотношение между потоками охлажденных и горячих ПС регулировалось специальной заслонкой, расположенной в газовом тракте после теплообменника, что позволяло обеспечивать заданную температуры газа-теплоносителя на входе в зону торрефикации.



а



б

Рисунок 4.2 – Газопоршневая установка мощностью 25 кВт (а) и газоводяной теплообменный аппарат (б)

Выходящая из верхней части реактора торрефикации смесь отработавших продуктов сгорания и летучих продуктов торрефикации через отводящие

патрубки поступала в дожигатель (рисунок 4.3), где их горючая составляющая сжигалась с помощью запального факела.



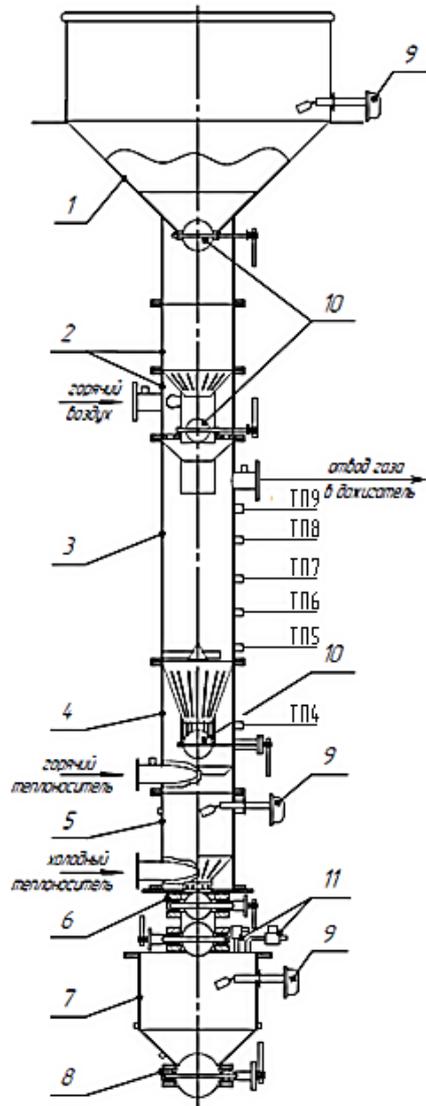
Рисунок 4.3 – Дожигатель

Дожигатель служил для утилизации летучих продуктов торрефикации, выделяющихся в процессе термической деструкции перерабатываемого сырья.

4.1.2 Устройство торрефикационной колонны и принцип ее работы

Схема вертикальной торрефикационной колонны представлена на рис. 4.4а. Колонна состояла из бункера-питателя (1), секции загрузки и подогрева (2), собственно реактора торрефикации (3), секции смешения горячего и охлажденного газообразного теплоносителя (4), секции охлаждения (5) и бункера выгрузки торрефицированных пеллет (7). Фотография торрефикатора представлена на рисунке 4.4б. Необработанные пеллеты поступали в бункер-питатель (1), снабженный датчиком уровня (9), по сигналу которого производилась дозагрузка. Далее пеллеты попадали в секцию загрузки и предварительного подогрева (2) для сушки и подготовки к торрефикации. Секция представляла собой конус, переходящий в цилиндр, через который пеллеты подавались в реактор торрефикации. Бункер-питатель и секция загрузки были

оснащены блоком поворотных заслонок (10), установленных с зазором и позволяющих свободно перекрывать поток обрабатываемого сырья без его разрушения.



а



б

1 – бункер-питатель, 2 – секция загрузки и подогрева, 3 – реактор торрефикации, 4 – секция смешения, 5 – секция охлаждения, 6 – блок поворотных заслонок, 7 – бункер выгрузки, 8 – герметичная заслонка, 9 – датчик уровня, 10 – поворотная заслонка, 11 – предохранительные клапаны

Рисунок 4.4 – Принципиальная схема (а) и фотография торрефикационной колонны (б)

При нагреве исходного сырья продуктами сгорания газопоршневой электростанции пары воды, содержащиеся в ПС, могли конденсироваться на загружаемых в установку из бункера-питателя (1) холодных пеллетах, приводя к их размоканию и образованию помех (так называемых «сводов») для их свободного поступления в секцию торрефикации. Поэтому непосредственно перед подачей пеллет в реактор торрефикации был предусмотрен их предварительный нагрев до температуры, превышающей температуру конденсации водяных паров. Нагрев пеллет в секции загрузки и подогрева (2) осуществлялся с помощью тепловой пушкой, подающей горячий воздух в слой пеллет через перфорацию в стенке конуса, установленного в нижней части секции. Горячий воздух подавался в секцию загрузки и подогрева с избыточным давлением, превышающим давление на выходе из реактора торрефикации, и выполнял функцию воздушного затвора. Воздушный затвор не позволял газу-теплоносителю, содержащему большое количество паров воды, поступать в слой холодных пеллет. Кроме того, воздушный затвор предотвращал попадание летучих продуктов торрефикации из реактора через узел загрузки в окружающую среду.

После предварительной подготовки сырье поступало в реактор торрефикации (3). Реактор торрефикации с движущимся слоем и восходящим потоком газа-теплоносителя представлял собой цилиндрическую трубу внутренним диаметром 325 мм, в верхней части которой было предусмотрено боковое отверстие для отвода смеси газа-теплоносителя и летучих продуктов торрефикации в дожигатель. Реактор торрефикации заполнялся пеллетами до уровня, соответствующего расположению термопары Т9 (см. рис. 4.4 а). Объем пеллет в реакторе торрефикации, составлял около $0,07 \text{ м}^3$, что соответствовало ~42 кг исходного сырья. В реакторе торрефикации осуществлялся прямой нагрев обрабатываемого сырья газом-теплоносителем, температура которого могла варьироваться в пределах 200 – 280 °С.

Непосредственно перед входом газа-теплоносителя в реактор торрефикации располагалась секция смешения (4), в которой для получения

заданной температуры теплоносителя горячие ПС смешивались с ПС, охлажденными в теплообменнике и прошедшими через слой пеллет в секции охлаждения (5). Постоянство температуры теплоносителя на выходе из зоны смешения обеспечивалось автоматическим электронным регулятором, который изменял расход горячего теплоносителя на входе в зону смешения путем вращения поворотной заслонки. Фотография регулятора смешения представлена на рисунке 4.5.

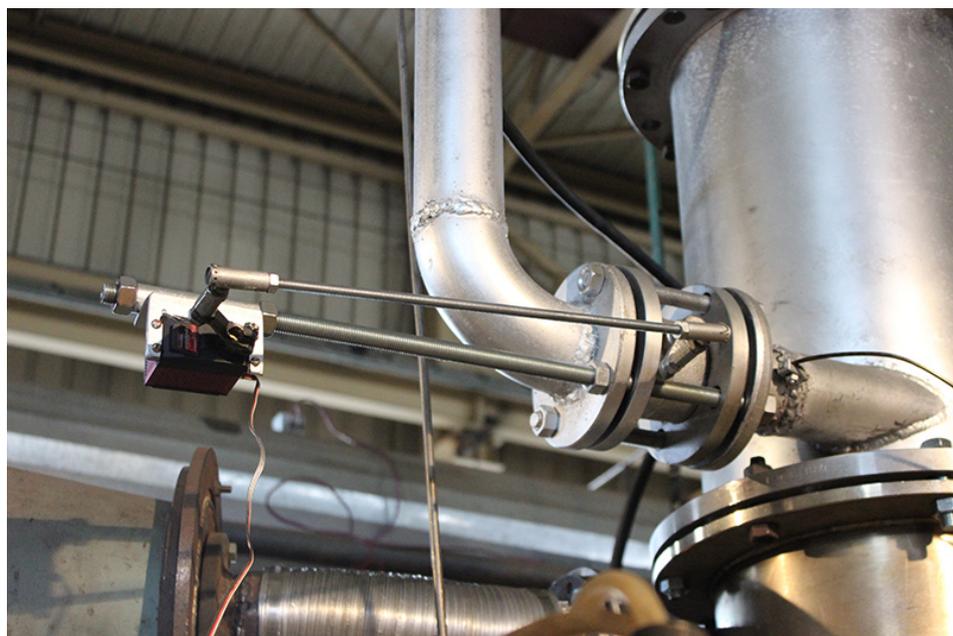


Рисунок 4.5 – Автоматический регулятор смешения горячего и холодного теплоносителя

Из реактора торрефикации пеллеты попадали в секцию смешения через конус, расположенный в нижней части реактора и оснащенный поворотной заслонкой (10). Данная заслонка, так же как и аналогичные заслонки в верхней части торрефикационной колонны, была установлена с зазором, обеспечивавшим её свободное вращение и исключавшим разрушение пеллет. Поскольку между секциями смешения (4) и охлаждения (5) не было никаких разграничительных устройств, то, поворачиваясь, заслонка (10) фактически перегружала порцию торрефицированных пеллет в секцию охлаждения (5). Одновременно в верхнюю

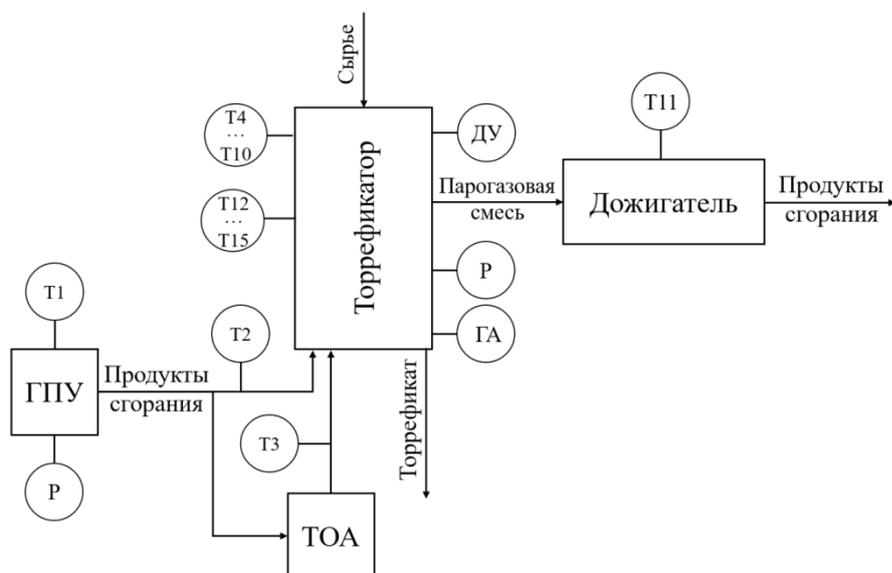
часть реактора автоматически поступал такой же объем исходного сырья. Управление заслонками осуществлялось с помощью пневматического привода.

Для обеспечения равномерности потока выгружаемых торрефицированных пеллет перед выходным сечением реактора был установлен конус. Перфорация в стенке конуса секции 4 обеспечивала поступление нагретого до заданной температуры теплоносителя в реактор торрефикации. В секции 5 происходило предварительное охлаждение выгружаемых из реактора пеллет до температуры 130 – 150 °С холодными продуктами сгорания, прошедшими через теплообменник. Выгрузка пеллет из секции 5 осуществлялась по сигналу датчика уровня 9. Объем секции охлаждения (до датчика уровня) составлял около 0.028 м³.

Через блок поворотных заслонок (6), обеспечивающих герметичность нижней части торрефикационной колонны, предварительно охлажденные торрефицированные пеллеты выгружались в бункер разгрузки (7), в котором происходило их окончательное охлаждение. Бункер был снабжен датчиком уровня (9), по сигналу которого осуществлялась выгрузка. Предохранительные клапаны (11) (электромагнитный и механический) были установлены для экстренного снижения давления в бункере (в случае возникновения избыточного давления, превосходящего допустимое значение), а также для снижения давления перед выгрузкой. Герметичная заслонка (8) предотвращала выход ПС из верхних секций при открытых заслонках блока (6).

4.1.3 Устройства регистрации и контроля

Основными варьируемыми параметрами, определявшими режим работы установки, являлись температура и расход газа-теплоносителя на входе в торрефикационную колонну. Принципиальная схема расположения элементов системы контрольно-измерительных приборов (КИП) представлена на рисунке 4.6. Состав датчиков и их характеристики приведены в таблице 4.1.



КИП: T1...T15 – термопары; P – манометр; ГА – газоанализатор; ДУ – датчик уровня; ПС – продукты сгорания; ПГС – парогазовая смесь

Рисунок 4.6 – Принципиальная схема расположения элементов системы КИП

Таблица 4.1 – Характеристики датчиков и приборов

Элемент КИП	Тип сигнала	Назначение	Диапазон измерения	Погрешность измерения
Контроллер ТМ-5103	цифровой	Интерпретация показаний, связь с ПК (RS-232L и RS-485)	-	-
Термопара ТХА(К2)	аналоговый	Температурное поле комплекса	-40 – +1250 °С	2,5 °С от -40 до +333 °С; 0,0075 × t °С > 333 до 1300 °С (t – текущая температура)
Проточный газоанализатор АСКОН-02	цифровой	Детектирование кислорода в ПС	O ₂ : 0 – 21,0 % с дискретностью измерения 0,1%	относительная погрешность ±6%
Манометр образцовый	аналоговый	Давление газа, воздуха	0 – 100 кгс/см ²	±0,25 %
Датчик уровня	аналоговый	Детектирование наличия пеллет в объеме	-	-

Для контроля режима работы установки в различных сечениях газового тракта и в самой торрефикационной колонне был установлен ряд термопар (см. рис. 4.6). Кроме того, режим торрефикации обрабатываемого сырья мог варьироваться за счет изменения частоты выгрузки и объема выгружаемых пеллет. На выходном патрубке газопоршневой электростанции, по которому ПС направлялись в торрефикационную колонну, были установлены хромель-алюмелевая термопара и манометр. Температура горячего и охлажденного в теплообменнике газа-теплоносителя измерялась непосредственно перед поступлением в торрефикационную колонну. Для контроля температуры теплоносителя непосредственно на входе в реактор торрефикации использовалась термопара Т4 (см. рис. 4.4а). В различных сечениях по высоте реактора торрефикации были установлены пять термопар Т5 – Т9 (см. рис. 4.4а). В верхней и нижней частях реактора были предусмотрены каналы для отбора проб газа на газовый анализ для оценки содержания кислорода в газе-теплоносителе. Давление внутри торрефикационной колонны контролировалось манометрами, установленными в реакторе, секции охлаждения и бункере разгрузки. В нижней части колонны и в разгрузочном бункере располагались каналы для подачи воды, что позволяло при необходимости интенсифицировать процесс охлаждения, а также на случай аварийного пожаротушения. В системе управления была предусмотрена возможность как ручного, так и автоматического управления процессом торрефикации.

Программа регистрации и обработки данных построена на базе программного пакета MasterSCADA. Сигналы с термопар поступали на контроллеры ТМ-5103, где оцифровывались и посредством стандарта RS-485 синхронизировались с ПК. В дальнейшем показания термопар отображались на разработанной мнемосхеме. Программное обеспечение позволяло строить профили температур в реальном времени, благодаря чему было возможно устанавливать необходимый режим обработки и загрузки/разгрузки исходного сырья. Интерфейс программы представлен на рис. 4.7.

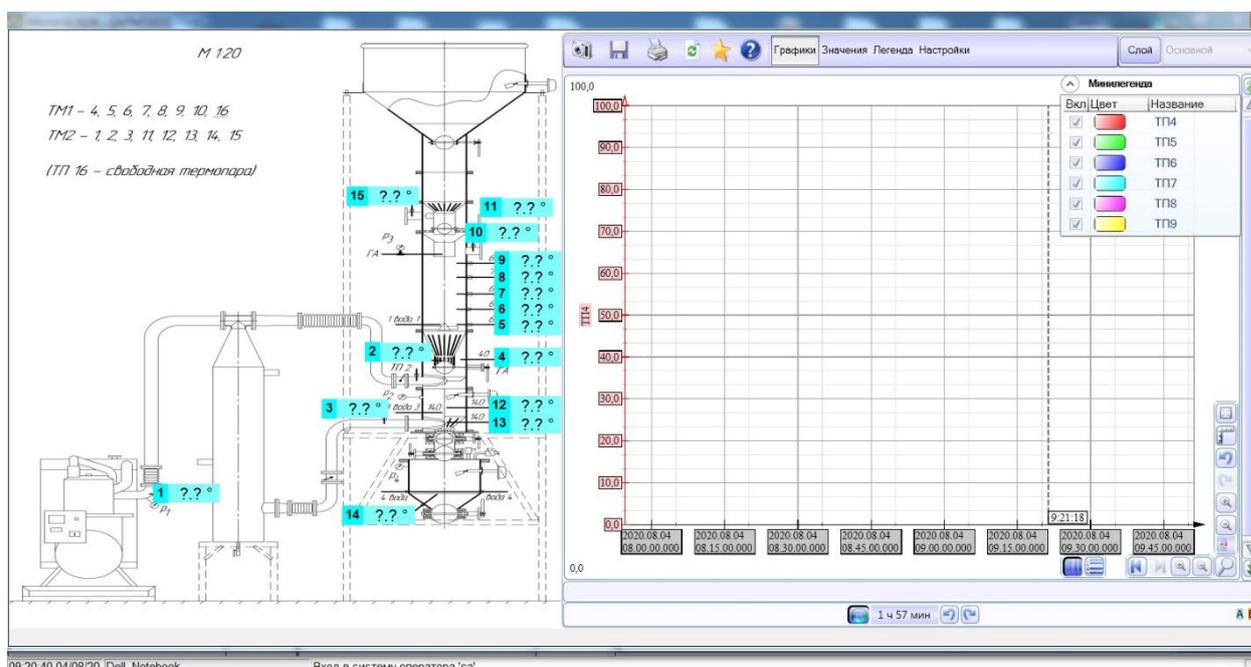


Рисунок 4.7 – Интерфейс программы регистрации и обработки данных

4.2 Методика экспериментов

В ходе экспериментов на пилотной установке были проведены исследования трех режимов работы реактора торрефикации: режим с неконтролируемыми экзотермическими реакциями (А) и два режима, в которых были использованы различные способы управления ростом температуры, обусловленным экзотермическими реакциями (Б и В). В режиме Б регулирование температуры в реакторе торрефикации осуществлялось за счет изменения температуры греющего газа на входе в реактор, в режиме В – за счет использования специального алгоритма выгрузки торрефицированных пеллет в секцию охлаждения.

Во всех режимах мощность газопоршневой установки поддерживалась на уровне 25 кВт, что соответствовало расходу продуктов сгорания 0,044 кг/с. В качестве перерабатываемого сырья использовались древесные пеллеты. Перед началом эксперимента реактор, заполненный пеллетами, прогревался с помощью тепловой пушки до температуры 90 °С. Дальнейший нагрев осуществлялся продуктами сгорания ГПУ, использовавшимися в качестве газа-теплоносителя, в

два этапа. На первом этапе температура газа-теплоносителя (термопара Т4) составляла около 220 °С и нагрев производился до момента, когда температура нижнего слоя пеллет (термопара Т5) достигала 200 °С. После этого за счет изменения соотношения между потоками горячих и охлажденных ПС температура газа-теплоносителя (термопара Т4) увеличивалась до значения 275 °С. Указанное значение было выбрано исходя из результатов экспериментов на термоанализаторе (раздел 3.1.2), из которых следует, что при этой температуре происходит изменение знака эффективной теплоемкости образца из древесины, свидетельствующее о значительном экзоэффекте.

4.3 Результаты экспериментов

Зависимости температуры пеллет от времени в различных сечениях реактора для режимов А, Б и В представлены на рис. 4.8 – 4.10. Номера кривых на рис. 4.8 – 4.10 соответствуют номерам термопар, указанным на рис. 4.4а.

Из рис. 4.8 видно, что по прошествии 4000 секунд с начала эксперимента температура нижнего слоя пеллет (термопара Т5) сравнялась с температурой газа-теплоносителя (термопара Т4) и продолжила расти, указывая на наличие внутреннего источника тепла, обусловленного экзотермическими реакциями, сопровождающими термический распад древесины. Когда температура на Т5 достигла величины 300 °С, была осуществлена выгрузка нижнего слоя пеллет (около 3 кг) в секцию смешения/охлаждения (отметка «1» на кривой 5), что вызвало «провал» на кривых 5 – 9 (отметка времени 4250 с). Указанный «провал» обусловлен снижением температуры в конкретном сечении за счет поступления в него более холодных пеллет из слоя, расположенного выше. Одновременно наблюдаемый рост температуры в зоне термопары Т4 связан с попаданием в зону охлаждения горячих пеллет из реактора торрефикации, что привело к повышению температуры холодного потока газа-теплоносителя, пришедшего из теплообменника. Наблюдаемое в дальнейшем падение температуры в зоне термопары Т4 (отметка «3» на кривой 4) связано с проведенной ранее выгрузкой пеллет из секции охлаждения в бункер разгрузки и, соответственно, уменьшением

температуры в секции охлаждения. Автоматический регулятор смешения при этом отработал лишь частично.

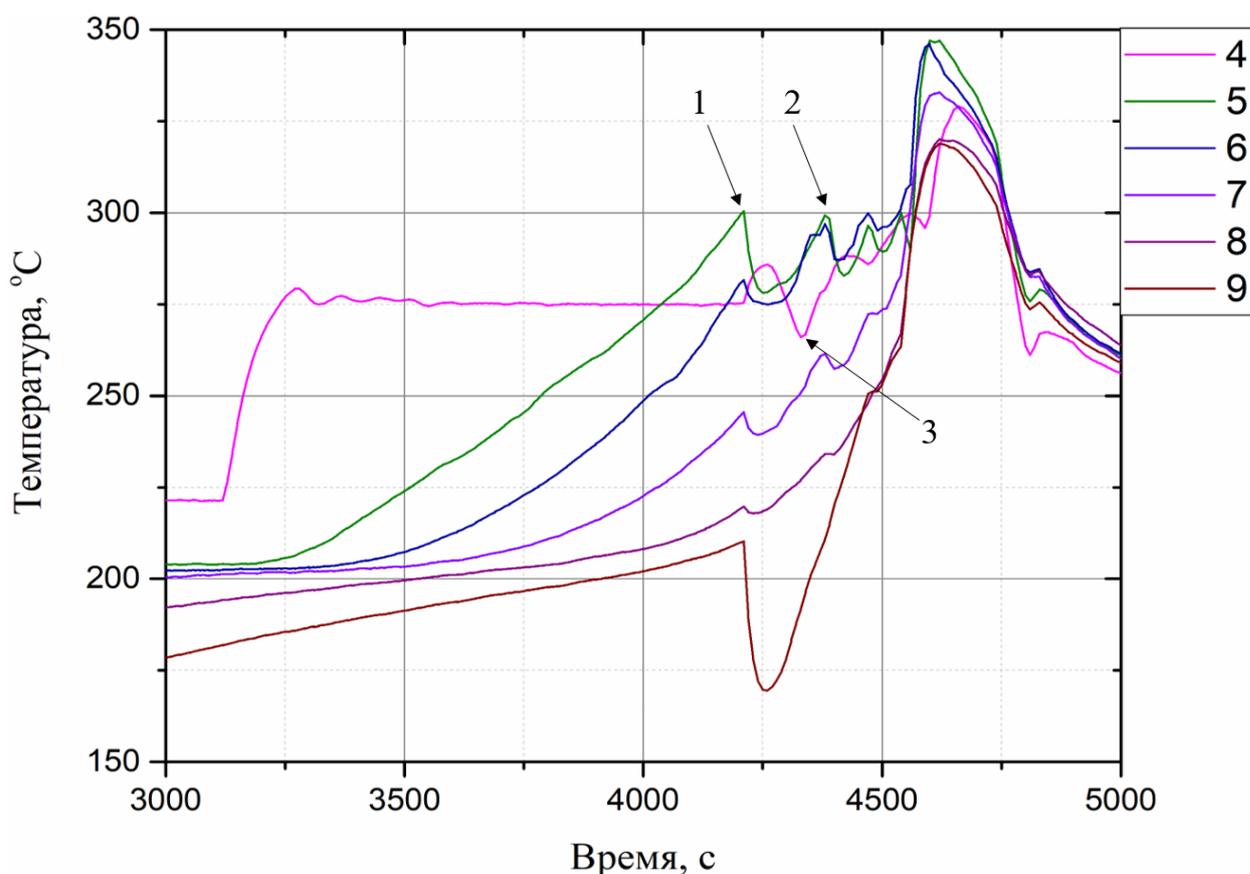


Рисунок 4.8 – Зависимость температуры пеллет в различных сечениях реактора от времени для режима А

Повторная выгрузка части пеллет в секцию смешения/охлаждения (отметка «2» на кривой 5), проведенная через 190 с после первой, привела к изменениям температурных профилей в различных сечениях реактора торрефикации, качественно аналогичных наблюдавшимся при первой выгрузке. Следует отметить, что в момент повторной выгрузки температуру газа-теплоносителя превысила не только температура в сечении, где расположена термопары Т5, но и в зоне термопары Т6, т.е. перегрев за счет экзоэффекта распространялся вверх по реактору торрефикации. В дальнейшем выгрузка пеллет из секции охлаждения в бункер разгрузки не проводилась, а регулятор смешения не смог обеспечить температуру газа-теплоносителя в 275 °С на входе в реактор. В результате

началось резкое повышение температуры как газа-теплоносителя (за счет его нагрева в секции охлаждения), так и пеллет в различных сечениях реактора. После отметки времени 4500 с температура во всех сечениях от 5 до 9 превысила температуру газа-теплоносителя и продолжала расти, достигнув величины в 350 °С в сечениях 5 и 6. Была произведена разгрузка всего реактора и эксперимент прекращен. Потеря массы пеллет в режиме А составила ~45 %. Таким образом, было показано, что без принятия специальных мер работать в диапазоне температур, соответствующих проявлению экзотермического эффекта, нельзя, поскольку это приведет к неконтролируемому росту температуры в реакторе торрефикации.

Следует также отметить, что при температуре в реакторе на уровне 320-350 °С выход летучих значительно интенсифицировался. В результате произошло обогащение газовой смеси на выходе из реактора тяжелыми углеводородами. Ряд рабочих узлов установки покрылся смесью сконденсировавшихся летучих продуктов пиролиза и древесной пыли, что привело к росту противодавления до 3,8 мбар и негативно сказалось на работе газопоршневой установки.

В режиме Б предотвращение неконтролируемого роста температуры в реакторе торрефикации осуществлялось за счет регулировки температуры газа-теплоносителя с помощью поворота заслонок системы смешения, которая проводилась вручную. Изменение температуры пеллет в различных сечениях реактора от времени для режима Б представлено на рис. 4.9.

При приближении температуры пеллет в нижней части реактора торрефикации (термопара Т5) к 270 °С терморегулятор, связанный с термопарой Т4, ступенчато перестраивался на более низкую температуру газа-теплоносителя, что позволяло поддерживать температуру пеллет в нижней половине реактора на уровне 270 °С. При этом максимальная температура пеллет, равная 275 °С, наблюдалась в сечении, в котором располагалась термопара Т6 (см. рис. 4.9). Начиная с момента, соответствующего временной отметке 3000 с, максимальное различие в температуре пеллет для различных сечений реактора не превышало 15 °С.

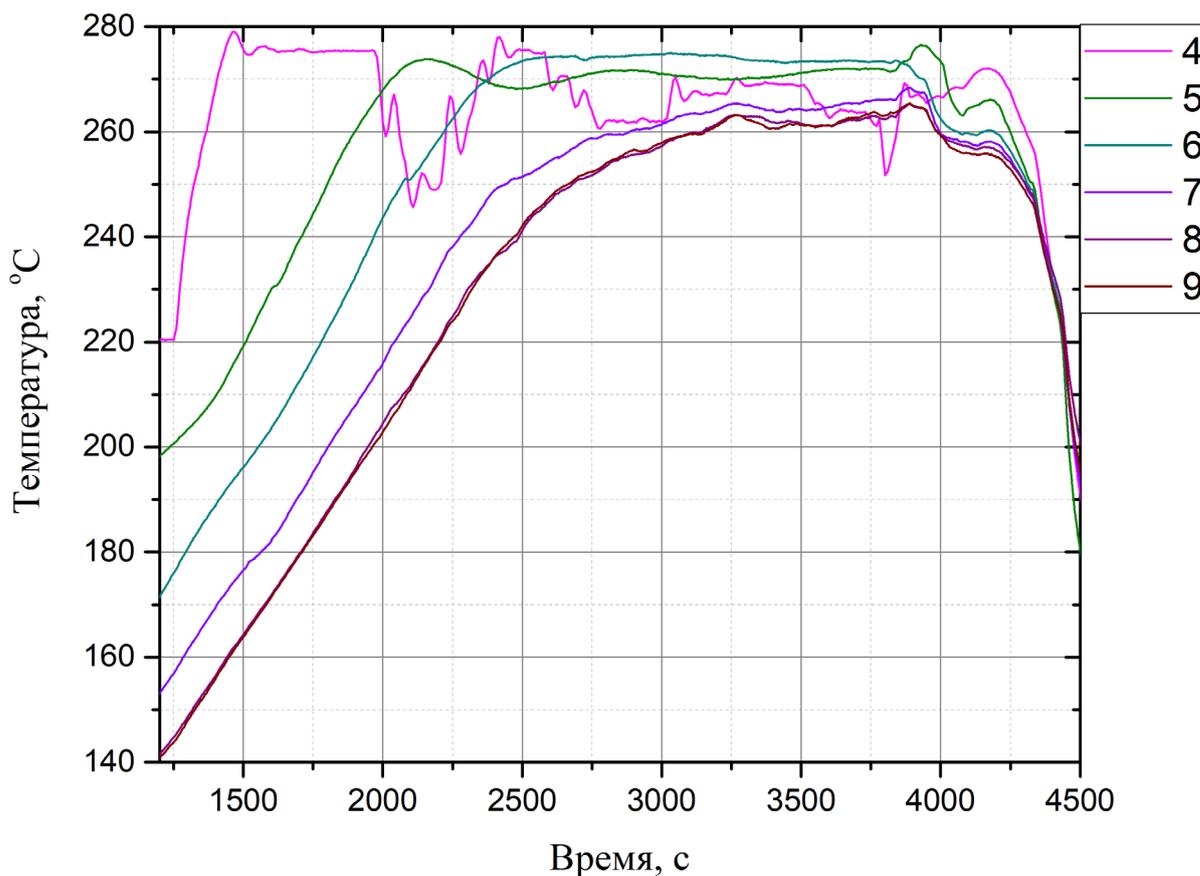


Рисунок 4.9 – Зависимость температуры пеллет в различных сечениях реактора от времени для режима Б

По истечении примерно 2000 с момента выхода температуры пеллет в нижнем слое реактора (термопара Т5) на уровень 270 °C была произведена их выгрузка в бункер охлаждения. Средняя по реактору потеря массы пеллет составила ~26 %. Суммарное время обработки пеллет в реакторе торрефикации (нагрев и выдержка при фиксированной температуре) было равно 4000 с, что соответствует производительности ~36 кг/ч по исходному сырью.

Другой способ, демонстрирующий возможность работы реактора торрефикации при температурах, соответствующих проявлению экзоэффекта, был реализован в режиме В. В этом режиме был применен специально подобранный алгоритм выгрузки торрефицированных пеллет из реактора в секцию охлаждения. Зависимость температуры пеллет в различных сечениях реактора торрефикации от времени в режиме В показана на рис. 4.10.

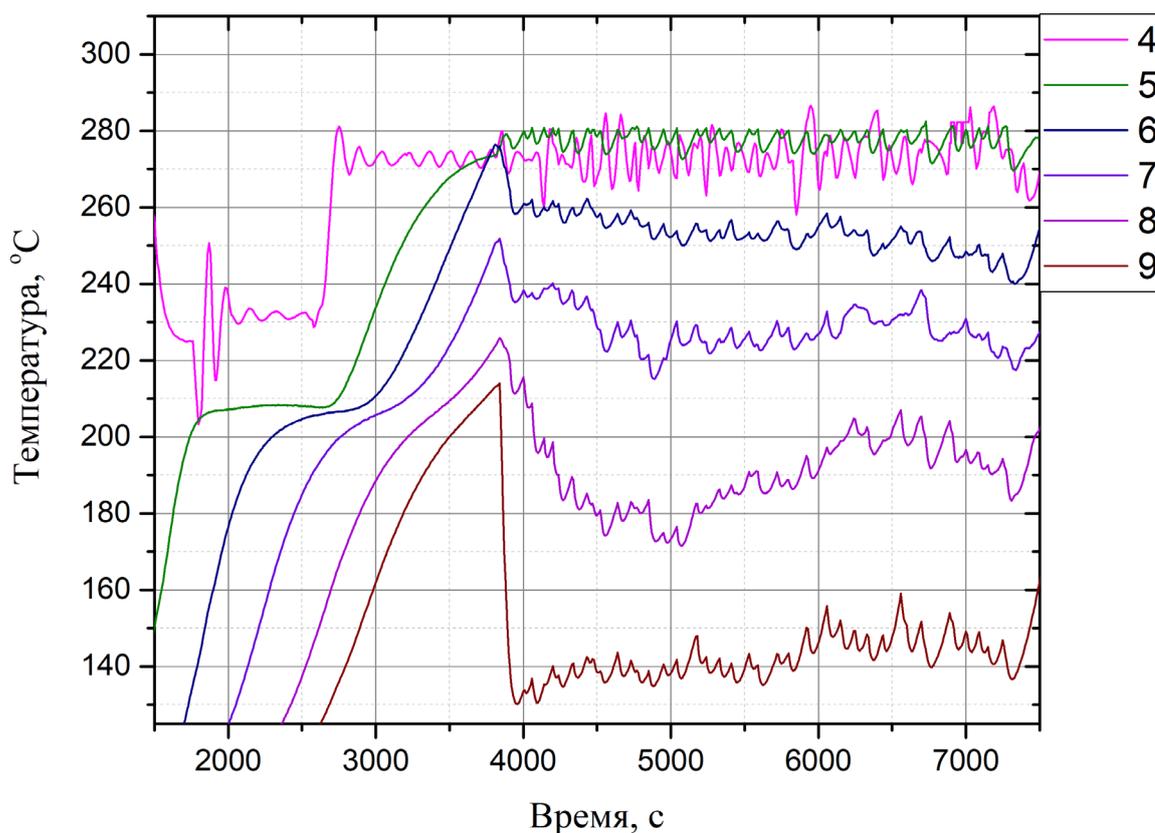


Рисунок 4.10 – Зависимость температуры пеллет в различных сечениях реактора от времени для режима В

При достижении температурой, регистрируемой термопарой Т5, значения, превышающего показания термопары Т4 более чем на 5 °C (временной интервал 4000 – 7500 с на рис. 4.10), производилась выгрузка порции торрефицированных пеллет в секцию охлаждения. Выгрузка производилась 1 раз в 80 с минуты порциями по ~4 л (в пересчете на исходное сырье). Одновременно соответствующая порция пеллет добавлялась в верхнюю часть реактора из секции загрузки и подогрева. Периодически, по сигналу соответствующего датчика уровня, порция пеллет из секции охлаждения перегружалась в бункер разгрузки. Постоянство температуры газа-теплоносителя на входе в реактор торрефикации поддерживалось с помощью регулятора смешения, работавшего в автоматическом режиме. Температурные максимумы на кривой 4 соответствуют моментам выгрузки. Причиной колебаний, наблюдаемых на температурных зависимостях в

сечениях 5 – 9, как и в режиме А, является перемещение в данный слой пеллет из вышерасположенного слоя с более низкой температурой. Из представленных на рис. 4.10 зависимостей видно, что благодаря циклической выгрузке пеллет удастся стабилизировать их температуру в нижней части реактора (термопара Т5) на уровне 280 °С и не допустить неконтролируемого разогрева перерабатываемого сырья. Потеря массы пеллет в режиме В составила 30 %. При этом, исходя из частоты выгрузки и порции выгружаемых пеллет, производительность установки в режиме В можно оценить в 110 кг/ч, что в 3 раза выше, чем в режиме Б. Возможность увеличения производительности реактора торрефикации при неизменном режиме работы теплогенерирующего устройства (в данном случае газопоршневой энергоустановки), обеспечивающего технологический процесс газом-теплоносителем, фактически означает эквивалентное повышение энергоэффективности реактора торрефикации.

Для сравнительной оценки энергетической эффективности процесса в режимах Б и В были сделаны оценки затрат тепловой энергии для каждого из режимов. Тепловая мощность ГПУ во всех режимах составляла ~30 кВт, что соответствовало 129,6 МДж/ч ($Q_{тепл}$).

Количество затраченной на переработку 1 кг исходного сырья тепловой энергии $Q_{уд}$ (МДж/кг) можно рассчитать по формуле:

$$Q_{уд} = \frac{Q_{тепл}}{G}, \quad (4.1)$$

где G – производительность установки в каждом из режимов, кг/ч.

Так, для режима Б величина $Q_{уд}$ составила 3,6 МДж/кг, а для режима В – 1,18 МДж/кг.

Также целесообразна оценка покрытия требуемых энергетических затрат на процесс торрефикации при использовании в качестве инертного теплоносителя продуктов сгорания исходного сырья. Поскольку оценке подлежит энергоэффективность непосредственно реактора-торрефикатора, количество

теплоты, необходимой для реализации процесса, принято идентичным случаем с использованием ГПУ. Тогда долю необходимой тепловой энергии $Q_{отн}$ (%) можно рассчитать по формуле:

$$Q_{отн} = \frac{Q_{тепл}}{Q_L \times G} \times 100\%, \quad (4.2)$$

где Q_L – теплота сгорания исходной биомассы, МДж/кг.

Так, в режиме Б необходимо затратить ~20 % перерабатываемой биомассы, а в режиме В – 6,4 %.

Из приведенных оценок следует, что за счет использования тепла экзотермических реакций энергопотребление процесса торрефикации может быть снижено до трех раз.

4.4 Характеристики пеллет, торрефицированных на пилотной установке

Характеристики пеллет, торрефицированных на пилотной установке при двух режимах ее работы (Б и В) приведены в таблице 4.2. Теплота сгорания, как и раньше (см. Глава 2), рассчитывалась по формуле Менделеева на основе данных элементного анализа.

Как видно из таблицы 4.2, несмотря на то, что время пребывания пеллет в реакторе торрефикации в режиме В более чем в 2 раза меньше, чем в режиме Б, их массовые потери и значение теплоты сгорания слегка превосходят аналогичные показатели для пеллет, полученных в режиме Б. Отмеченное обстоятельство связано с различием в значении максимальной температуры, до которой производился нагрев в процессе торрефикации. К достоинствам режима В следует отнести и то, что торрефицированные пеллеты, полученные в этом режиме, имеют более однородные свойства.

В результате торрефикации практически вдвое снизилось и значение предела гигроскопичности пеллет: для необработанных пеллет он составлял ~20 %, для торрефицированных ~10 %.

Характеристики пеллет, торрефицированных на пилотной установке, находятся в хорошем согласии с характеристиками пеллет, прошедших торрефикацию на лабораторной установке (см. рис. 2.8а и 2.10) и имеющих близкое значение величины потери массы.

Таблица 4.2 – Элементный состав и теплота сгорания необработанных и торрефицированных в режимах Б и В древесных пеллет

Характеристика		Исходное сырье	Режим Б	Режим В
Потеря массы при торрефикации, %		-	26	30
Зольность, %		0,32	0,43	0,46
Элементный состав, %	С	49,92	54,51	55,87
	Н	6,11	6,12	6,001
	Н	0,09	0,06	0,06
	С	0,02	0	0
	О	43,54	38,88	37,61
Низшая теплота сгорания, МДж/кг		18,48	20,56	21,03

Выводы по Главе 4

Проведены исследования в обоснование возможности реализации непрерывного технологического процесса торрефикации биомассы в интервале температур, характерном для интенсивного протекания экзотермических реакций, сопровождающих термический распад древесной биомассы.

В результате проведенных исследований экспериментально показано, что тепловыделение в процессе торрефикации может привести к неконтролируемому разогреву перерабатываемой биомассы. Рассмотрены две возможности управления технологическим процессом:

-за счет изменения температуры греющего газа на входе в реактор;

-за счет использования специального алгоритма выгрузки торрефицированных пеллет.

Показано, что оба способа позволяют эффективно управлять температурой в реакторе торрефикации и, тем самым, предотвратить неконтролируемый разогрев торрефицируемой древесной биомассы. При этом в обоих случаях температура биомассы в определенных сечениях реактора превосходит температуру газа-теплоносителя, что указывает на интенсивное протекание экзотермических процессов.

Из сопоставления двух способов управления процессом торрефикации следует, что использование второго способа позволяет более чем в два раза увеличить производительность реактора и, тем самым, повысить энергоэффективность технологического процесса.

5 ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА ИЗ ПРОДУКТОВ ТОРРЕФИКАЦИИ

Синтез-газ, представляющий собой смесь, основными компонентами которой являются водород и монооксид углерода, может быть использован как в качестве газообразного топлива в газовых котлах, двигателях внутреннего сгорания и газотурбинных агрегатах, так и в качестве сырья для ряда химических технологий и, в частности, для получения жидких синтетических топлив. Исходя из того для каких целей предполагается использовать синтез-газ, формулируются требования к его составу и характеристикам. Существующие методы позволяют получать синтез-газ с мольным соотношением водорода и монооксида углерода H_2/CO в диапазоне от 3:1 до 1:2 [104]. Состав синтез-газа определяется методом его получения и природой исходного сырья.

Использование термических методов переработки позволяет получать синтез-газ практически из любого вида углеводородного сырья. Из ископаемых углеводородных ресурсов синтез-газ получают методами паровой и углекислотной конверсии метана, парциальным окислением метана, паровоздушной конверсией угля [105]. Для конверсии возобновляемого углеводородного сырья (биомассы) в синтез-газ применяются воздушная, кислородная, плазменная газификация и пиролиз.

Методы конверсии твердого углеводородного сырья в газообразное топливо в зависимости от способов генерации тепла, необходимого для осуществления процесса, и подвода его к перерабатываемому сырью, можно разделить на две группы: автотермические и аллотермические. При использовании автотермических методов газификации в составе получаемой газовой смеси значительную долю составляют буферные газы (азот, двуокись углерода). Основным недостатком аллотермических методов, к которым относится пиролиз, является низкая степень конверсии исходного сырья в газообразное состояние. От указанных недостатков свободен метод двухстадийной пиролитический переработки биомассы, предложенный в [106] и использованный в [107, 108] применительно к переработке древесины, торфа и соломы. Суть метода состоит в

пиролизе исходного сырья и последующей высокотемпературной конверсии пиролизных газов и паров в синтез-газ путем их фильтрации через пористую углеродную среду. Указанный процесс позволяет достигать высокой степени конверсии исходного сырья в синтез-газ за счет гетерогенного крекинга как неконденсирующихся, так и конденсирующихся летучих продуктов пиролиза при их взаимодействии с нагретой углеродной поверхностью. Одновременно он обеспечивает достаточно высокое значение теплоты сгорания получаемого газа за счет уменьшения в нем доли негорючих составляющих (например, азота, являющегося неотъемлемым компонентом газовой смеси, получаемой при воздушной газификации).

Еще одной проблемой, характерной для большинства методов газификации биомассы и особенно актуальной при использовании пиролитических методов переработки, является высокая концентрация смол в получаемой газовой смеси, что ограничивает возможность ее применения без предварительной очистки. Для решения этой проблемы используют так называемые многоступенчатые газификаторы, в которых зоны пиролиза и газификации пространственно разнесены [109]. Аналогичный подход реализован и в упомянутом выше методе двухстадийной пиролитической переработки биомассы, в котором процесс термической деструкции исходного сырья и крекинг летучих продуктов пиролиза протекают в различных зонах реактора. В результате этот метод позволяет получать синтез-газ с содержанием пиролизных смол менее 50 мг/м^3 [110], что исключает необходимость его очистки при дальнейшем использовании в различных приложениях.

Поскольку процесс торрефикации представляет собой не что иное, как низкотемпературный пиролиз, естественно рассмотреть возможность использования метода двухстадийной пиролитической конверсии применительно к процессу торрефикации с целью утилизации летучих продуктов торрефикации, представляющих экологическую угрозу для окружающей среды (см. Глава 2). В данной главе представлены результаты экспериментальных исследований процесса конверсии летучих продуктов, выделяющихся при торрефикации трех

видов биомассы (древесина, солома и торф), в синтез-газ, а также по влиянию режимных параметров торрефикации на состав синтез-газа, который можно получить методом двухстадийной пиролитической конверсии из биомассы, прошедшей предварительную торрефикацию.

5.1 Экспериментальная установка и методика поведения эксперимента

Эксперименты по конверсии летучих продуктов, выделяющихся в процессе пиролиза биомассы, в синтез-газ проводились на экспериментальной установке, аналогичной ранее использованной в работах [107, 108]. Схема установки представлена на рис. 5.1.

Реактор, выполненный в виде металлической трубы диаметром 37 мм и высотой 850 мм, помещался в двухсекционную печь с независимыми нагревателями.

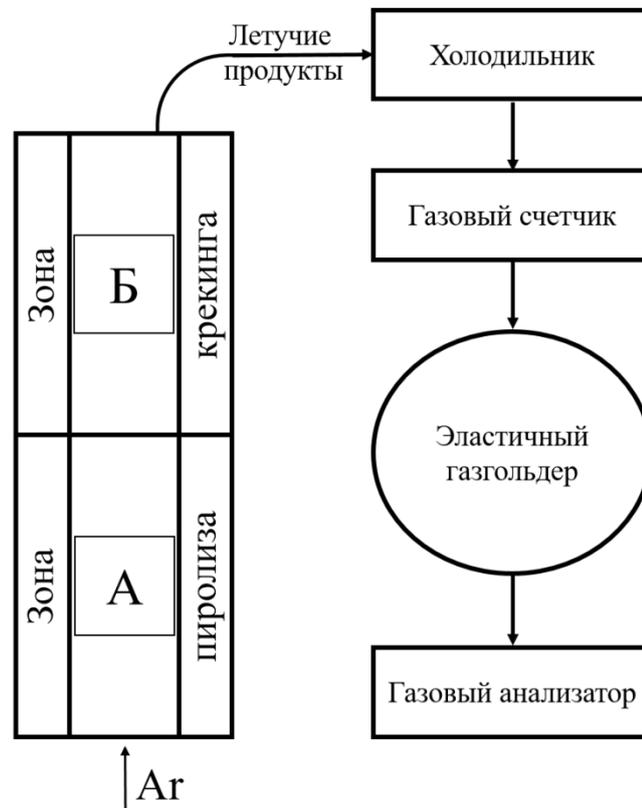


Рисунок 5.1 – Схема лабораторной установки по двухстадийной пиролитической конверсии биомассы

В зонах пиролиза и крекинга устанавливались тигли, плотно прилегавшие к стенкам реактора и имевшие газопроницаемое перфорированное дно. В тигель, расположенный в зоне пиролиза (А), помещалось перерабатываемое сырье, в качестве которого использовались пеллеты из древесины (ДП), соломы (СП) и торфа (ТП). В тигель, расположенный в зоне крекинга (Б), помещался древесный уголь или угольный остаток (УО), полученный путем пиролиза исходного сырья. Перед экспериментом реактор продувался аргоном для обеспечения инертной газовой среды. В начале эксперимента зона крекинга нагревалась до температуры 1000 ± 5 °С, которая в дальнейшем поддерживалась в процессе всего эксперимента. После этого реактор еще раз продувался аргоном, и включался нагреватель зоны пиролиза.

При проведении экспериментов по конверсии летучих продуктов торрефикации биомасса в зоне пиролиза нагревалась до температуры торрефикации ($T_t = 230, 250$ и 270 °С) с темпом нагрева 10 °С/мин. Выдержка при заданной температуре была такой, что полное время процесса с начала нагрева составляло 100 мин.

При проведении исследований по влиянию режимных параметров процесса торрефикации на состав синтез-газа, получаемого из торрефиката, в зону пиролиза помещались предварительно торрефицированные пеллеты, а их нагрев осуществлялся до температуры 1000 ± 5 °С. Темп нагрева составлял 7 °С/мин.

За счет возникающего избыточного давления образующиеся в результате термической деструкции исходного сырья пиролизные газы и пары из секции А поступали в секцию Б, в которой происходило термическое разложение высокомолекулярных органических соединений, входящих в состав летучих продуктов. Кроме того, в результате взаимодействия паров воды (реакция паровой конверсии) и двуокиси углерода (реакция Будуара) с развитой поверхностью УО происходило образование водорода и монооксида углерода. На выходе из реактора газовая смесь поступала в холодильник, где охлаждалась до комнатной температуры. Отсутствие в холодильнике следов конденсата являлось

свидетельством полной термической деструкции высокомолекулярных органических соединений, образующихся в процессе пиролиза биомассы и в нормальных условиях конденсирующихся в виде жидкой фракции.

После холодильника газовая смесь поступала в барабанный газовый счетчик с жидкостным затвором (РГ 7000) и далее собиралась в газгольдере. В конце эксперимента при достижении температуры 1000 °С в зоне пиролиза реактор еще раз продувался аргоном для того, чтобы все образовавшиеся в нем газы поступили в газгольдер. После этого состав газовой смеси определялся с помощью газового анализатора Vario Plus Industrial (MRU GmbH).

5.2 Синтез-газа из летучих продуктов торрефикации

На рис. 5.2 представлены данные по объемному выходу водорода и монооксида углерода, полученных путем высокотемпературного гетерогенного крекинга летучих продуктов, выделяющихся при торрефикации древесных (ДП), соломенных (СП) и торфяных (ТП) пеллет. Отметим, что водород и монооксид углерода являлись основными компонентами получаемых газовых смесей. Примесь других газов (двуокись углерода и метан) не превышала нескольких процентов (объемных). Из полученных данных следует, что мольное соотношение водорода и монооксида углерода в полученном синтез-газе, независимо от температуры торрефикации и вида использованного сырья, в пределах $\pm 15\%$ было равно 1:1.

Теплота сгорания синтез-газа составляла около 11 МДж/м³, что позволяет рассматривать его как вполне приемлемое газообразное топливо для электрогенерирующих устройств на базе газопоршневого двигателя. С этой точки зрения представляется целесообразным сопоставить энергопотребление при производстве гранулированного биотоплива с электроэнергией, которую можно выработать при использовании в качестве топлива синтез-газа, полученного в результате конверсии летучих продуктов торрефикации.

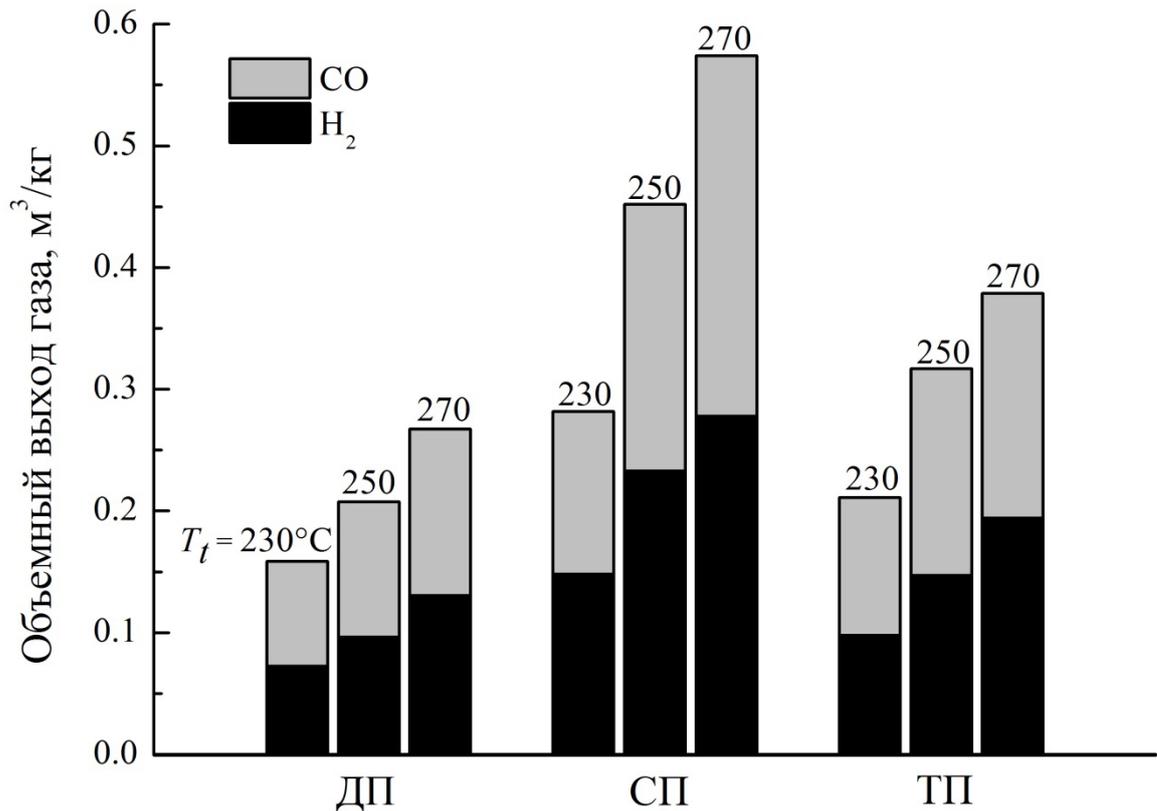


Рисунок 5.2 – Объемный выход водорода и монооксида углерода в расчете на 1 кг исходного сырья, полученный путем конверсии летучих продуктов торрефикации при различных температурах $T_t = 230, 250$ и 270 °C

Как следует из рис. 5.2 объемный выход синтез-газа, который можно получить путем конверсии летучих продуктов, выделяющихся при торрефикации 100 кг пеллет, в зависимости от температуры торрефикации и типа использованного сырья составляет от 16 до 57 m^3 . Примем коэффициент преобразования электрогенерирующей установки на базе газопоршневого двигателя равным 30 %. Тогда использование синтез-газа, полученного при торрефикации 100 кг пеллет в час, позволит обеспечить топливом работу электрогенерирующей установки с мощностью 15 – 52 кВт. В тоже время электрическая мощность установки по пеллетизации растительной биомассы производительностью 100 кг пеллет в час составляет около 7.5 кВт и, следовательно, для ее работы с большим запасом хватает синтез-газа, который можно получить путем конверсии летучих продуктов торрефикации.

5.3 Синтез-газа из торрефицированной биомассы

Из [111] следует, что отношение мольных долей водорода и монооксида углерода H_2/CO в составе синтез-газа, который можно получить методом двухстадийной пиролитической переработки из различных видов биомассы (древесина, торф, отходы сельскохозяйственного производства), лежит в диапазоне 1 – 1.2. Это отношение, как и объем синтез-газа, получаемого указанным методом, определяются элементным составом перерабатываемого сырья, а именно содержанием в нем кислорода и водорода. При этом характеристики синтез-газа могут быть легко оценены на основе уравнений материального баланса, в предположении, что весь водород, содержащийся в перерабатываемом сырье выделяется в виде H_2 , а кислород в виде CO [111]. Таким образом, подбирая вид сырья с соответствующим содержанием водорода и кислорода или целенаправленно изменяя элементный состав перерабатываемого сырья перед его конверсией можно получать синтез-газа с заранее заданным составом.

Из литературы известно, что в процессе низкотемпературного пиролиза (торрефикации) биомассы, происходит изменение ее элементного состава. При этом для древесной биомассы с ужесточением режимов торрефикации (увеличение температуры и времени выдержки) соотношение между содержанием водорода и кислорода в торрефицированном сырье увеличивается в пользу водорода [96]. Об этом свидетельствуют и данные, представленные в разделе 2.3 (см. рис. 2.6) настоящей работы.

В данной разделе представлены результаты измерений элементного состава древесных, соломенных и торфяных пеллет, прошедших торрефикацию при различных температурах в интервале от 230 до 350 °C, проведенных с помощью HCNS анализатора Vario MACRO Cube. Темп нагрева составлял 20 °C/мин, время выдержки при заданной температуре было равно 30 мин. Торрефикация образцов биомассы проводилась на термоанализаторе SDT Q600. На рис. 5.3 приведена построенная на основе полученных данных диаграмма Ван Кревелена для

древесных и соломенных пеллет. На этом же рисунке представлены данные из [96]. Отметим, что в цитируемой работе интервал температур торрефикации составлял 240 – 340 °С, нагрев до нужной температуры осуществлялся за несколько минут, а время выдержки было равно 60 мин.

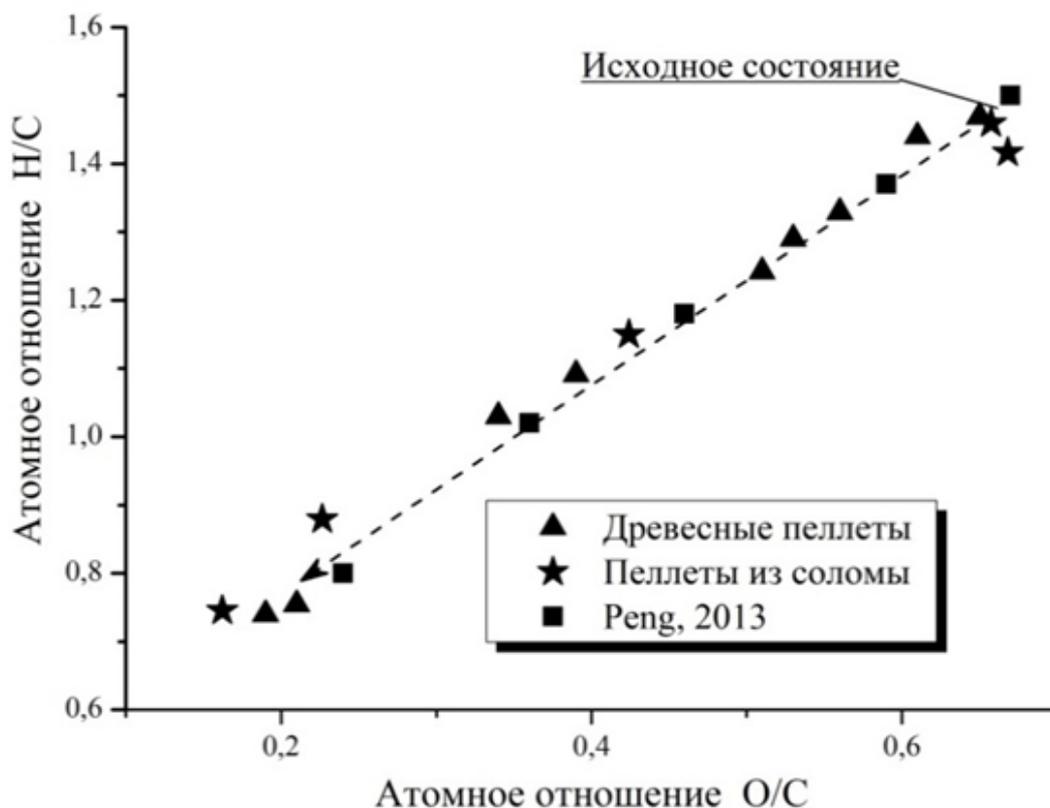
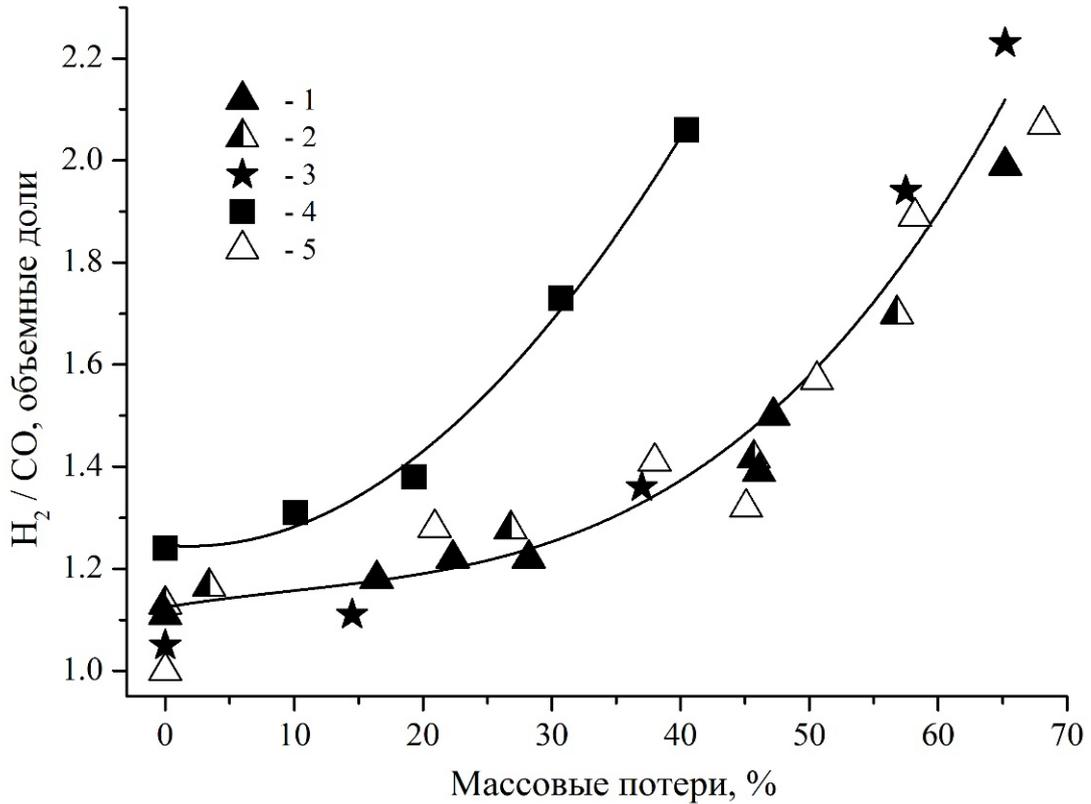


Рисунок 5.3 – Диаграмма Ван Кревелена для древесных и соломенных пеллет

Как видно из рис. 5.3, несмотря на различие в режимных параметрах процесса торрефикации, результаты, полученные в данной работе, хорошо согласуются с результатами [96].

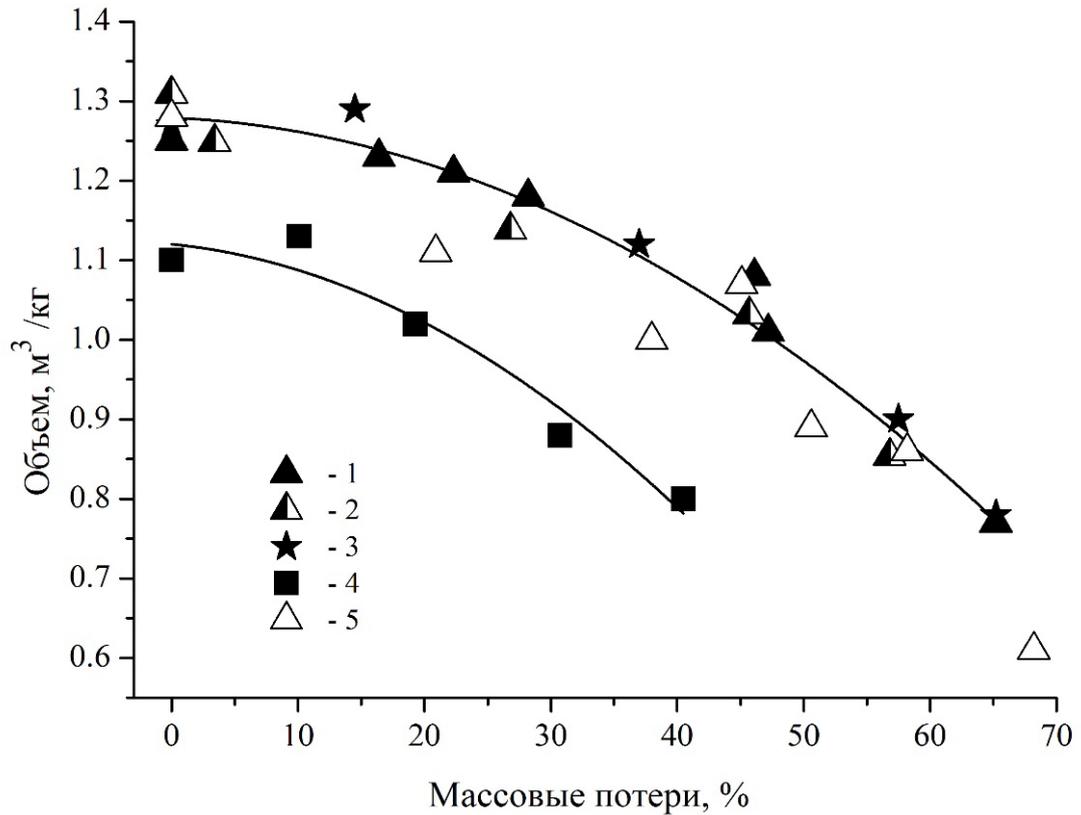
Представленные на рис. 5.3 данные свидетельствуют о том, что с ростом величины массовых потерь в процессе торрефикации уменьшение содержания кислорода превалирует над уменьшением содержания водорода, что дает возможность за счет изменения режимных параметров процесса торрефикации целенаправленно менять элементный состав перерабатываемого сырья.

На основе данных элементного анализа были проведены расчеты состава и объемного выхода синтез-газа, который можно получить методом двухстадийной пиролитической конверсии биомассы, прошедшей предварительную торрефикацию при различных условиях. Соответствующие результаты представлены на рис. 5.4 и 5.5.



Расчет: 1 – ДП, 2 – древесина [96], 3 – СП, 4 – ТП; эксперимент: 5 – ДП

Рисунок 5.4 – Отношение объемных долей H_2/CO в синтез-газе из исходного и торрефицированного сырья в зависимости от величины массовых потерь при торрефикации



Расчет: 1 – ДП, 2 – древесина [96], 3 – СП, 4 – ТП; эксперимент: 5 – ДП

Рисунок 5.5 – Удельный объемный выход синтез-газа из исходного и торрефицированного сырья в зависимости от величины массовых потерь при торрефикации

На рис. 5.4 и 5.5 также приведены результаты экспериментальных исследований состава и объемного выхода синтез-газа, полученного путем двухстадийной пиролизической конверсии торрефицированных древесных пеллет. Эксперименты проводились на установке, описанной в разделе 5.1. Из представленных на рис. 5.4 и 5.5 данных видно, что результаты расчета и эксперимента хорошо согласуются между собой.

В качестве универсального параметра, определяющего изменение элементного состава исходного сырья в процессе торрефикации и характеризующего состав и удельный объемный выход синтез-газа, была использована величина массовых потерь при торрефикации, рассчитанная на сухое беззольное состояние. Введение этого параметра позволяет проводить

сопоставление свойств как продуктов торрефикации, полученных при различных условиях проведения процесса (см. раздел 2.3), так и характеристик синтез-газа, полученного из торрефицированного сырья.

Из рис. 5.4 видно, что за счет предварительной торрефикации исходного сырья и последующей его переработки методом двухстадийной пиролизической конверсии из древесины, соломы и торфа можно получать синтез-газ с отношением мольных долей водорода и монооксида углерода H_2/CO в диапазоне от 1 до 2. Как следует из рис. 5.4 резкое увеличение объемного содержания водорода в синтез-газе, полученном из древесных и соломенных пеллет, начинается при использовании торрефицированного сырья, массовые потери которого составляют 30 % и более. Для торфяных пеллет это значение несколько ниже и составляет около 20 %. Одновременно существенно падает удельный объемный выход синтез-газа (см. рис. 5.5).

Выводы по главе 5

В результате проведенных исследований показано, что летучие продукты, получаемые в процессе торрефикации биомассы, могут быть конвертированы в синтез-газ методом двухстадийной пиролизической переработки. С одной стороны, это решает проблему их утилизации, а с другой стороны, повышает энергетическую эффективность процесса торрефикации. Рассмотренный подход может быть использован при разработке и создании автономных комплексов по переработке различных видов биомассы (древесные и сельскохозяйственные отходы, торф) в гранулированное твердое биотопливо с улучшенными потребительскими характеристиками.

Показано, что сочетание двух методов термической переработки биомассы, а именно торрефикации и двухстадийной пиролизической конверсии, может быть использовано и для получения синтез-газа с заранее заданным составом, что существенно расширяет возможности его дальнейшего применения, в частности для синтеза жидких моторных топлив.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итогом проведенных в настоящей диссертационной работе исследований являются следующие результаты:

1. На основе комплексных экспериментальных исследований характеристик гранулированного топлива из трех видов растительной биомассы (древесина, солома, торф), прошедшего торрефикацию, показано существенное улучшение потребительских свойств торрефицированного биотоплива: уменьшение содержания летучих продуктов, повышение удельной теплоты сгорания, уменьшение предела гигроскопичности.

2. Показано, что для описания теплофизических свойств как торрефицированной биомассы, так и летучих продуктов торрефикации в качестве универсального параметра целесообразно использовать величину массовых потерь в расчете на сухое беззольное состояние исходного сырья. Использование указанного параметра дает возможность проводить сопоставление свойств твердых и летучих продуктов торрефикации, полученных при различных режимных параметрах процесса.

3. Проведен расчет теплоемкости, низшей теплоты сгорания, стехиометрического коэффициента, плотности и адиабатической температуры горения летучих продуктов торрефикации древесины, предложена аппроксимационная зависимость для описания теплоемкости летучих продуктов торрефикации в интервале температур 300 – 1300 К.

4. С помощью методов термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализа, а также дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 50 – 500 °С определены температурные зависимости скорости термической деструкции древесины и ее эффективной теплоемкости. Показано соответствие между процессами термической деструкции основных органических составляющих древесины (гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин) и характерными эндо- и экзотермическими пиками на кривой эффективной теплоемкости. Определены температурные области, в которых

тепло, выделяющееся за счет экзотермических эффектов, может приводить к изменению знака эффективной теплоемкости.

5. В результате экспериментальных исследований, проведенных на лабораторной установке, моделирующей условия в реакторе торрефикации с нагревом через стенку, показано, что при температурах выше 250 °С наблюдается экзотермический эффект, приводящий к саморазогреву перерабатываемого сырья до температур, существенно превышающих температуру стенки реактора. Показано, что указанный эффект связан с термической деструкцией гемицеллюлозы, и заметный вклад в его величину вносят вторичные процессы с участием летучих продуктов торрефикации.

6. Исследования, проведенные на пилотной установке с движущимся слоем и прямым нагревом перерабатываемого сырья восходящим потоком газа-теплоносителя, продемонстрировали возможность реализации непрерывного технологического процесса торрефикации биомассы в интервале температур, характерном для интенсивного протекания экзотермических реакций. Полученные результаты свидетельствуют о значительном повышении энергоэффективности процесса торрефикации биомассы за счет использования тепла экзотермических реакций.

7. Показана возможность получения синтез-газа заданного состава (соотношение CO/H_2) путем последовательного использования процессов торрефикации и двухстадийной пиролизической конверсии, что существенно расширяет возможности его использования в химической промышленности, в частности, в производстве жидких моторных топлив.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Зайченко, В.М. Сравнение характеристик распределенных и централизованных схем энергоснабжения / В.М. Зайченко, А.А. Чернявский // Промышленная энергетика. – 2016. – № 1. – С. 2 – 8.
2. Ресурсы торфа // География: интернет-изд. URL: <https://geographyofrussia.com/resursy-torfa/>
3. Park, S.W. Torrefaction and low-temperature carbonization of woody biomass: evaluation of fuel characteristics of the products / S.W. Park, C.H. Jang, K.R. Baek [et al.] // Energy. – 2012. – Vol. 45. – P. 676–85.
4. Chen, W.H. Thermal pretreatment of wood (Lauan) block by torrefaction and its influence on the properties of the biomass / W.H. Chen, H.C. Hsu, K.M. Lu [et al.] // Energy. – 2011. – Vol. 36. – P. 3012–3021.
5. Безруких, П.П. Состояние и перспективы использования возобновляемых источников энергии в мире [Электронный ресурс] / П.П. Безруких, П.П. Безруких (мл.) // СОК. – 2014. – № 8. – Режим доступа: <http://www.c-o-k.ru/articles/sostoyanie-i-perspektivy-ispol-zovaniya-vozobnovlyaemyh-istochnikov-energii-v-mire>.
6. Zhao, Z. Assessment of the biomass power generation industry in China / Z. Zhao, H. Yan // Renew Energy. – 2012. – Vol. 37. – P. 53–60.
7. Kumar, A. Renewable energy in India: current status and future potentials / A. Kumar, K. Kumar, N. Kaushik [et al.] // Renew Sustain Energy Rev 2010. – Vol. 14. – P. 2434–2442.
8. Chen, W.H. An evaluation on improvement of pulverized biomass property for solid fuel through torrefaction / W.H. Chen, W.Y. Cheng, K.M. Lu // Applied Energy. – 2011. – Vol. 88. – P. 3636–3644.
9. Arias, B. Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass / B. Arias, C. Pevida, J. Feroso [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2008. – Vol. 89. – P. 169–175.

10. Chen, W.H. Thermal pretreatment of wood (Lauan) block by torrefaction and its influence on the properties of the biomass / W.H. Chen, H.C. Hsu, K.M. Lu [et al.] // *Energy*. – 2011. – Vol. 36. – P. 3012–3021.
11. Mosier, N. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. / Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y.Y., Holtzapple M., Ladish M. // *Bioresource Technology*. – 2005. – Vol. 96. – P. 673–686.
12. Tillman, D.A. Biomass co-firing: the technology, the experience, the combustion consequences / D.A. Tillman // *Biomass Bioenergy*. – 2000. – Vol. 19(6). – P. 365–384.
13. Baxter, L. Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy / L. Baxter // *Fuel*. – 2015. – Vol. 84(10). – P. 1295–1302.
14. Исьёмин, Р.Л. Водогрейные котлы с кипящим и интенсивно продуваемым слоем топлива для сжигания низкосортных углей и биомассы – результаты десятилетнего опыта разработки и эксплуатации: проблемы и перспективы / Р.Л. Исьёмин, С.Н. Кузьмин, В.В. Коняхин [и др.] // *Новости теплоснабжения*. – 2008. – № 5(93). – С. 22–26.
15. Li, S.Y. Characterization of combustion and emission of several kinds of herbaceous biomass pellets in a circulating fluidized bed combustor / S.Y. Li, H.P. Teng, W.H. Jiao [et al.] // *20th International conference on fluidized bed combustion*. – 2009. – P. 1095–1102.
16. McKendry, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies / P. McKendry // *Bioresour Technol.* – 2002. – Vol. 83. – P. 47–54.
17. Damartzis, T. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design – a review / T. Damartzis, A. Zabaniotou // *Renew Sustain Energy Rev.* – 2011. – Vol. 15. – P. 366–378.
18. Seitarides, T. Modular biomass gasification-based solid oxide fuel cells (SOFC) for sustainable development / T. Seitarides, C. Athanasiou, A. Zabaniotou // *Renew Sustain Energy Rev.* – 2008. – Vol. 12. – P. 1251–1276.

19. Goyal, H.B. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review / H.B. Goyal, D. Seal, R.C. Saxena // *Renew Sustain Energy Rev.* – 2008. – Vol. 12. – P. 504–517.
20. Balat, M. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1 / M. Balat, M. Balat, E. Kırtay [et al.] // *Pyrolysis systems. Energy Convers Manage.* – 2009. – Vol. 50. – P. 3147–3157.
21. White, J.E. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies / J.E. White, W.J. Catall, B.L. Legendre // *Anal Appl Pyrol.* – 2011. – Vol. 91(1). – P. 1–33.
22. Bridgwater, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass / A.V. Bridgwater // *Chem Eng J.* – 2003. – Vol. 91. – P. 87–102.
23. Mohan, D. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review / D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele // *Energy Fuels.* – 2006. – Vol. 20. – P. 848–889.
24. Dutschke, M. Risks and chances of combined forestry and biomass projects under the clean development mechanism / M. Dutschke, G. Kapp, A. Lehman [et al] // *CD4CDM working paper series, working paper no. 1.* – Hamburg Institute of International Economics, 2006.
25. Demirbas, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals / A. Demirbas // *Energy Convers Manage.* – 2001. – Vol. 42. – P. 1357–1378.
26. Demirbas, A. An overview of biomass pyrolysis / A. Demirbas, G. Arın // *Energy Source Part A.* – 2002. – Vol. 24. – P. 471–482.
27. Demirbas, A. Recent advances in biomass conversion technologies / A. Demirbas // *Energy Edu Sci Technol.* – 2000. – Vol. 6. – P. 77–83.
28. Передерий, С. Солома для денег или деньги из соломы / С. Передерий // *ЛесПромИнформ.* – 2010. – № 4(70). – С. 148–151.
29. Передерий, С. Перспективы мирового рынка пеллет / С. Передерий // *ЛесПромИнформ.* – 2010. – № 1(67). – С. 130–135.
30. Передерий, С. Перспективы мирового рынка торрефицированной биомассы / С. Передерий // *ЛесПромИнформ.* – 2016. – № 4(118). – С. 116–119.

31. Передерий, С. Какие пеллеты лучше: черные или белые? / С. Передерий // ЛесПромИнформ. – 2012. – № 3(85). – С. 158–162.
32. Глобальная оценка лесных ресурсов 2010 года. Основной отчет [Электронный ресурс] / Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН. – Рим, 2011. – 371 с. – Режим доступа: <http://www.fao.org/docrep/014/i1757r/i1757r.pdf>.
33. Никишов, В.Д. Комплексное использование древесины / В.Д. Никишов. – М.: Лесная промышленность, 1985. – 261 с.
34. Казанцев, Т.В. Российский и мировой рынок торфа / Т.В. Казанцев // Энциклопедия маркетинга. – Режим доступа: <http://www.marketing.spb.ru/mr/industry/peat.htm>.
35. Peng, J.H. Development of torrefaction kinetics for British Columbia softwoods / J.H. Peng, X.T. Bi, J. Lim [et al.] // International Journal of Chemical Reactor Engineering. – 2012. – Vol. 10(1). – P. 1542–6580.
36. Blasi, C.D. Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues / C.D. Blasi, G. Signorelli, C.D. Russo [et al.] // Ind Eng Chem Res. – 1999. – Vol. 38. – P. 2216–2224.
37. Lu, K.M. Torrefaction and low temperature carbonization of oil palm fiber and eucalyptus in nitrogen and air atmospheres / K.M. Lu, W.J. Lee, W.H. Chen [et al.] // Bioresour Technol. – 2012. Vol. 123. – P. 98–105.
38. Blasi, C.D. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere / C.D. Blasi, M. Lanzetta // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 1997. – Vol. 40-41. – P. 287–303.
39. Basu, P. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. Practical Design and Theory / P. Basu. – Academic Press. 2013. – 530 p.
40. Orfao, J.J.M. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model / J.J.M. Orfao, F.J.A. Antunes, J.L. Figueiredo // Fuel. – 1999. – Vol. 78. – P. 349–358.

41. Chen, W.H. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications / W.H. Chen, J. Peng, X.T. Bi // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – P. 847-866.
42. Felfli, F.F. Wood briquette torrefaction / F.F. Felfli, C.A. Luengo, J.A. Suarez [et al.] // *Energy Sustain Develop.* – 2005. – Vol. 9(3). – P. 19–22.
43. Pach, M. Torrefied biomass a substitute for wood and charcoal / M. Pach, Z. Zanzi, E. Bjornbom // *6th Asia-Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization*. – Kuala Lumpur, 2002.
44. Prins, M.J. More efficient biomass gasification via torrefaction / M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen // *Energy*. – 2006. – Vol. 31(15). – P. 3458e70.
45. Demirbas, A. Biorefineries: current activities and future developments / A. Demirbas // *Energy Convers Manag.* – 2009. – Vol. 50. – P. 2782–2801.
46. Van der Stelt, M.J.C. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: a review / M.J.C. Van der Stelt, H. Gerhauser, J.H.A. Kiel [et al.] // *Biomass Bioenergy*. – 2011. – Vol. 35. – P. 3748–3762.
47. Tran, K.Q. Stump torrefaction for bioenergy application / K.Q. Tran, X. Luo, G. Seisenbaeva [et al.] // *Appl Energy*. – 2013. – Vol. 112. – P. 539–546.
48. Simonic, M. Impact of torrefaction on biomass properties depending on temperature and operation time / M. Simonic, D. Goricanec, D. Urbancl // *Science of the Total Environment*. – 2020. – Vol. 740. – № 140086.
49. Bergman, P.C.A. Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations “biocoal”. Report ECN-C-05-013 / P.C.A. Bergman, A.R. Boersma, R.W.R. – Zwart Petten, The Netherlands: ECN, 2005.
50. Pentananunt, R. Upgrading of biomass by means of torrefaction / R. Pentananunt, A.N.M.M. Rahman, S.C. Bhattacharya // *Energy*. – 1990. – Vol. 15(12). – P. 1175–1179.
51. Bourgeois, J. Characterization and analysis of torrefied wood / J. Bourgeois, R. Guyonnet // *Wood Sci Technol*. – 1988. – Vol. 22 (2). – P. 143–155.

52. Bourgeois, J. Thermal treatment of wood; analysis of the obtained product / J. Bourgeois, M.C. Bartholin, R. Guyonnet // *Wood Sci Technol.* – 1989. – Vol. 23 (4) – P. 303–310
53. Li, J. Evaluation of woody biomass torrefaction / J. Li, J. Gifford. – *Forest Res Roturua; New Zealand*, 2001.
54. Mowrant, A. Biomass: Torrefaction Case Study / A. Mowrant. – *Renewable energy focus.* – 2013.
55. Bergman, P.C.A. Torrefied biomass for entrained-flow gasification of biomass / P.C.A. Bergman, A.R. Boersma, J.H.A. Kiel [et al.] // ECN, Petten, The Netherlands, Technical Report No. ECN-C-05-026. – 2005.
56. Nurminen, F. Environmental impacts of torrefied wood pellet production / F. Nurminen // *Energy.* – 2012. – Vol. 475. – P. 500–600.
57. Yang, H. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis / H. Yang, R. Yan, H. Chen [et al.] // *Fuel.* – 2007. – Vol. 86. – P. 1781–1788.
58. Gomez, C. Influence of secondary reactions on the heat of pyrolysis of biomass / C. Gomez, E. Velo, F. Barontini [et al.] // *Ind Eng Chem Res.* – 2009. – Vol. 48. – P. 10222–10233.
59. Milosavljevic, I. Thermal effects in cellulose pyrolysis: relationship to char formation processes / I. Milosavljevic, V. Oja, E.M. Suuberg // *Ind Eng Chem Res.* – 1996. – Vol. 35. – P. 653–662.
60. Mok, W.S.L. Effects of pressure on biomass pyrolysis. II. Heats of reaction of cellulose pyrolysis / W.S.L. Mok, M.J.Jr. Antal // *Thermochim Acta.* – 1983. – Vol. 68. – P. 165–186.
61. Nguyen, T. Thermal Analysis of Lignocellulosic Materials Part 1. Unmodified Materials / T. Nguyen, E. Zavarin, E.M. Barrall // *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* – 1981. – Vol. 20(1). – P. 1–65.
62. Кислицын, А.Н. Пиролиз древесины. Химизм, кинетика, продукты, новые процессы / А.Н. Кислицын. – М.: Лесная промышленность, 1980. – 313 с.
63. Агроскин, А.А. Теплофизика твердого топлива / А.А. Агроскин, В.Б. Глейбман. – М.: Недра, 1980. – 256 с.

64. Park, W.C. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis / W. C. Park, A. Atreya, H. R. Baum // *Combustion and Flame*. – 2010. – Vol. 157(3). – P. 481–494.
65. Ohliger, A. Torrefaction of beechwood: A parametric study including heat of reaction and grindability / A. Ohliger, M. Förster, R. Kneer // *Fuel*. – 2013. – Vol. 104. – P. 607–613.
66. Van der Stelt, M.J.C. Chemistry and Reaction Kinetics of Biowaste Torrefaction: Ph. D. Thesis / M.J.C. Van der Stelt. – Eindhoven University of Technology, 2011.
67. Prins, M.J. Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction: PhD Thesis / M.J. Prins. – Technische Universiteit Eindhoven; The Netherlands, 2005.
68. Chen, W.H. An evaluation on ricehusk and pulverized coal blends using a drop tube furnace and a thermogravimetric analyzer for application to a blast furnace / W.H. Chen, J.S. Wu // *Energy*. – 2009. – Vol. 34. – P. 1458–1466.
69. Bridgeman, T.G. An investigation of the grindability of two torrefied energy crops / T.G. Bridgeman, J.M. Jones, A. Williams [et al.] // *Fuel*. – 2010. – Vol. 89. – P. 3911–3918.
70. Li, J. Co-firing based on biomass torrefaction in a pulverized coal boiler with aim of 100% fuel switching / J. Li, A. Brzdekiewicz, W. Yang [et al.] // *Appl Energy*. – 2012. – Vol. 99. – P. 344–354.
71. Hu, Z.H. Enhancing enzymatic digestibility of switchgrass by microwave-assisted alkali pretreatment / Z.H. Hu, Z.Y. Wen // *Biochem Eng J*. – 2008. – Vol. 38. – P. 369–378.
72. Deutmeyer, M. Possible effect of torrefaction on biomass trade [Electronic resource] / M. Deutmeyer, D. Bradley, B. Hektor [et al.] // *IEA bioenergy task*. – 2012. – Vol. 40. – Mode of access: https://www.researchgate.net/publication/256088251_Possible_effect_of_torrefaction_on_biomass_trade.

73. Ciolkosz, D. A review of torrefaction for bioenergy feedstock production / D. Ciolkosz, R. Wallace // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. – 2011. – Vol. 5(3). – P. 317–329.
74. Bergman, P.C.A. Torrefaction for entrained flow gasification of biomass / P.C.A Bergman, A.R. Boersma, J.H.A. Kiel [et al.] // *Second world biomass conference / W.P.M. Van Swaaij, T. Fjällström, P. Helm, editors*. – Rome, Italy. ETA-Florence and WIP-Munich, 2004. – P. 679–682.
75. Gera, D. Effect of large aspect ratio of biomass particles on carbon burnout in a utility boiler / D. Gera, M.P. Mathur, M.C. Freeman [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2002. – Vol. 16. – P. 1523–1532.
76. Zulfiqar, M. Flow properties of biomass and coal blends / M. Zulfiqar, B. Moghtaderi, T.F. Wall // *Fuel Processing Technology*. – 2006. – Vol. 87. – P. 281–288.
77. Bridgeman, T.G. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties / T.G. Bridgeman, J.M. Jones, I. Shield [et al.] // *Fuel*. – 2008. – Vol. 87. – P. 844–856.
78. Pimchuai, A. Torrefaction of agriculture residue to enhance combustible properties / A. Pimchuai, A. Dutta, P. Basu // *Energy Fuels*. – 2010. – Vol. 24. – P. 4638–4645.
79. Bergman, P. Torrefaction for entrained flow gasification of biomass / P. Bergman, A. Boersma, J. Kiel // *2nd world conference and technology exhibition biomass for energy, industry and climate protection*. – Rome, Italy, 2004. – 7 p.
80. Zwart, R.W.R. The impact of biomass pretreatment on the feasibility of overseas biomass conversion to Fischer–Tropsch products / R.W.R. Zwart, H. Boerrigter, A. Van der Drift // *Energy and Fuels*. – 2006. – Vol. 20. – P. 2192–2197.
81. Couhert, C. Impact of torrefaction on syngas production from wood / C. Couhert, S. Salvador, J-M. Commandre // *Fuel*. – 2009. – Vol. 88(11). – P. 2286e90.
82. Deng, J. Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction / J. Deng, G. Wang, Jh. Kuang [et al.] // *J Anal Appl Pyrolysis*. – 2009. – Vol. 86(2). – P. 331e7.

83. Кузьмина, Ю.С. Экспериментальное исследование процесса низкотемпературного пиролиза (торрефикации) гранулированного биотоплива: 05.14.01.– дисс.канд.тех.наук.– Москва, 2016. – 147 с.
84. Патент РФ № 2013122072/05, 15.05.2013. Зайченко В.М., Косов В.Ф., Кузьмина Ю.С., Марков А.В., Морозов А.В. Энерготехнологический комплекс с торрефикатором биопеллет // Патент России № 136801. 2014. Бюл. № 2.
85. Патент РФ 2015142402/13, 06.10.2015. Зайченко В.М., Косов В.Ф., Кузьмина Ю.С., Сычев Г.А. Установка для торрефикации гранулированной биомассы // Патент России № 161775. 2016. Бюл. № 13
86. Victor Zaichenko, Valentin Kosov, Julia Kuzmina, Vladimir Lavrenov. Torrefied Pellets as Fuel for Two-stage Technology of Biomass Conversion into Synthesis Gas // Journal of Energy and Power Engineering. 2014. Vol. 8. P. 79–84
87. Bergman P. Combined torrefaction and pelletisation: the TOP process. ECN-C-05-073 / P. Bergman. – Petten, The Netherlands, 2005. – 29 p.
88. Bergman, P. Torrefaction for biomass upgrading. ECN-RX-05-180 / P. Bergman, J. Kiel. – Published at 14th European Biomass Conference & Exhibition, Paris, France, 2005.
89. Bergman, P. Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass. ECN-C--05-067 / P. Bergman, A.R. Boersma J. Kie [et al.]. – Petten, The Netherlands, 2005. – 50 p.
90. Phanphanich, M. Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass / M. Phanphanich, S. Mani // Bioresource technology. – 2011. – Vol. 102(2). – P. 1246–1253.
91. Sokhansanj, S. Torrefaction: Pre- or Post-Pelletization [Electronic resource] / S. Sokhansanj // Biomass Mag. – 2013. – 7 Oct. – Mode of access: <http://biomassmagazine.com/articles/9522/torrefaction-pre-or-post-pelletization>.
92. Энергетическое топливо СССР: (Ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий природ. газ): Справочник / Вдовченко В. С. [и др.]. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 183 с.

93. Koufopoulos, C.A. Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components / C. A. Koufopoulos, A. Lucchesi, G. Maschio // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1989. – Vol. 67(1). – P. 75–84.
94. Sermyagina, E. Effect of heat integration method and torrefaction temperature on the performance of an integrated CHP-torrefaction plant / E. Sermyagina, J. Saari, B. Zakeri [et al.] // *Applied Energy*. – 2015. – Vol. 149. – P. 24–34.
95. Prins, M.J. Torrefaction of wood. Part 2. Analysis of products / M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2006. – Vol. 77. – P. 35–40.
96. Peng, J.H. Torrefaction and densification of different species of softwood residues / J.H. Peng, X.T. Bi, S. Sokhansanj [et al.] // *Fuel*. – 2013. – Vol. 111. – P. 411–421.
97. Shoulaifar, T.K. Measuring the concentration of carboxylic acid groups in torrefied spruce wood / T.K. Shoulaifar, N. DeMartini, A. Ivaska [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2012. – Vol. 123. – P. 338–343.
98. Serrano, C. Effect of moisture content, particle size, and pine addition on quality parameters of barley straw pellets / C. Serrano, E. Monedero, M Lapuerta [et al.] // *Fuel Process Technol.* – 2011. – Vol. 92. – P. 699–706.
99. Li, H. Pelletization of torrefied sawdust and properties of torrefied pellets / H. Li, X. Liu, R. Legros [et al.] // *Applied Energy*. – 2012. – Vol. 93. – P. 680–685.
100. NIST Chemistry WebBook [Electronic resource]: official web-site. – Mode of access: <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>.
101. Joback, K.G. Estimation of pure-component properties from group-contributions / K.G. Joback, R.C. Reid // *Chem. Eng. Commun.* – 1987. – Vol. 57. – P. 233–243.
102. Справочник химика / Ред. коллегия: чл.-кор. АН СССР Б. П. Никольский (глав. ред.) [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва; Ленинград: Химия. [Ленингр. отд-ние], 1965-1968. – Т. 1. – 1072 с.

103. Ditmars, D.A. Enthalpy and heat-capacity standard reference material: synthetic sapphire (α -Al₂O₃) from 10 to 2250 K / D.A. Ditmars, S. Ishihara, S. S. Chang // *J Res Natl Bur Stand.* – 1982. – Vol. 87(2). – P. 159–163.
104. Шелдон, Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа / Р.А. Шелдон. – М.: Химия, 1987. – 248 с.
105. Козюков, Е.А. Искусственные горючие газы и жидкие топлива / Е.А. Козюков, А.Ю. Крылова. – М.: Изд. МАИ, 2007. – 222 с.
106. Chembukulam, S.K. Smokeless Fuel from Carbonized Sawdust / S.K. Chembukulam, A.S. Dandge, N.L. Kovilur [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – 1981. – Vol. 20. – P. 714–719.
107. Батенин, В.М. Термические методы переработки древесины и торфа в энергетических целях / В.М. Батенин, А.В. Бессмертных, В.М. Зайченко [и др.] // *Теплоэнергетика.* – 2010. – № 11. – С. 36–42.
108. Батенин, В.М. Пиролитическая конверсия биомассы в газообразное топливо / В.М. Батенин, В.М. Зайченко, В.Ф. Косов [и др.] // *Доклады РАН.* – 2012. – Т. 446(2). – С. 179.
109. Heidenreich, S. New concepts in biomass gasification / S. Heidenreich, P.U. Foscolo // *Progress in Energy and Combustion Science.* – 2015. – Vol. 46. – P. 72–95.
110. Зайченко, В.М. Исследование процесса гетерогенного крекинга пиролизных смол на коксовом остатке древесной биомассы / В.М. Зайченко, В.А. Лавренов, В.А. Синельщиков // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2016. – № 23–24. – С. 42–50.
111. Лавренов, В.А. Двухстадийная пиролитическая конверсия различных видов биомассы в синтез-газ / В.А. Лавренов, О.М. Ларина, В.А. Синельщиков [и др.] // *ТВТ.* – 2016. – Т. 54(6). – С. 950–956.