

УДК 620.9

Астафьев Александр Владимирович, аспирант, инженер
(ТПУ, г. Томск)

Табакаев Роман Борисович, научный сотрудник, к.т.н.
(ТПУ, г. Томск)

Alexander V. Astafev, PG student, engineer
(TPU, Tomsk)

Roman B. Tabakaev, researcher, PhD in technical sciences
(TPU, Tomsk)

ПОИСК УСЛОВИЙ ПРОТЕКАНИЯ ПИРОЛИЗА СОЛОМЫ В АВТОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ ЗА СЧЁТ СОБСТВЕННОГО ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ

THE SEARCH OF CONDITIONS FOR STRAW PYROLYSIS IN AUTO- THERMAL MODE BY HEAT OF DECOMPOSITION

Аннотация

Исследованы тепловые эффекты пиролиза соломы: в интервале температур 235-575 °С протекают экзотермические реакции, сопровождающиеся выделением теплоты 1475 кДж/кг. Определено, что максимальный суммарный тепловой эффект термопереработки (398,9 кДж/кг) наблюдается при температуре процесса 460 °С.

Abstract

The thermal effects of straw pyrolysis have been investigated: the exothermic reactions behavior take place in the temperature range 235-575 °C, and the value of thermal effect is 1475 kJ/kg. The maximum thermal effect (398.9 kJ/kg) can be obtained at a process temperature, equal to 460 °C.

Введение

Истощение запасов каменного угля и природного газа приводит к необходимости привлечения возобновляемых ресурсов в топливно-энергетический баланс. Вовлечение таких ресурсов наиболее актуально для сельских и отдалённых районов, которые не обладают собственными запасами традиционных топлив или их транспортировка сопровождается большими затратами. Существующие технологии в области возобновляемой энергетики позволяют получать энергию по стоимости конкурентоспособную с энергией из традиционных источников [1]. При этом, на настоящий момент ведутся исследования и уже существуют разработки в различных областях: солнечной, геотермальной, гидро- и ветроэнергетике и др. [2]. Для Томской области, ввиду климатического фактора, наиболее актуально использование

биомассы, как ресурса для получения энергии. Томск занимает второе место по запасам торфа [3], а также обладает большими запасами соломы, древесных отходов, отрубей. Однако, при сжигании биомассы в существующем котельном оборудовании, возникает ряд проблем (отложения смол в газоходах котла, химический недожог и др.) [4], кроме того сама биомасса обладает низкой теплотворной способностью ввиду высоких значений влажности и зольности (при рассмотрении некоторых видов торфа). В связи с этим её переработка традиционными методами неэффективна, и как следствие, необходим поиск технологий, позволяющих раскрыть энергетический потенциал биомассы.

Одним из перспективных направлений является термическая переработка с целью получения энергетически ценных твердых, жидких и газообразных продуктов. Применительно к биомассе в литературе широко встречаются исследования, посвященные пиролизу [5-7]. Однако некоторые авторы утверждают, что для организации пиролиза требуется подвод значительного количества теплоты, так как в сырье во время нагрева преобладают эндотермические реакции [8]. С другой стороны, существуют работы [6, 9], в которых показана возможность пиролитической переработки биомассы за счёт собственных тепловых эффектов разложения.

Целью данной работы является исследование теплового эффекта пиролиза соломы, определение тепловых затрат на организацию данного процесса и оценка возможности его организации в автотермическом режиме.

Методика исследования и экспериментальная часть

Объектом исследования являлась солома из Томской области. Зольность и выход летучих веществ исходного сырья определены по ГОСТ Р 55661-2013 и ГОСТ Р 55660-2013, теплота сгорания с помощью бомбового калориметра АБК-1. Солома обладает низкой для органических топлив зольностью (при пересчёте на сухую массу) – 2,8 % и высоким выходом летучих (на горючую массу) – 78,5 %, что говорит о её высокой реакционной способности и низкой температуре воспламенения. Низшая теплота сгорания соломы после достижения воздушно-сухого состояния составила 17,7 МДж/кг.

Удельную теплоёмкость соломы определяли методом лазерной вспышки на анализаторе температуропроводности DLF-1200 (TA Instruments, США) в температурном диапазоне от 25 °С (комнатная температура) до начала термического разложения органического сырья (150 °С) [10].

Для изучения тепловых эффектов, возникающих в соломе во время нагрева, проведён термогравиметрический и дифференциально-термический анализ на микротермоанализаторе STA 449C (Netzsch, Германия). Эксперимент выполнен со скоростью нагрева 10 °С в минуту от 25 до 600 °С в

инертной среде (гелий) с целью исключения влияния окислительных реакций на результаты исследования. Результаты представлены на рис. 1.

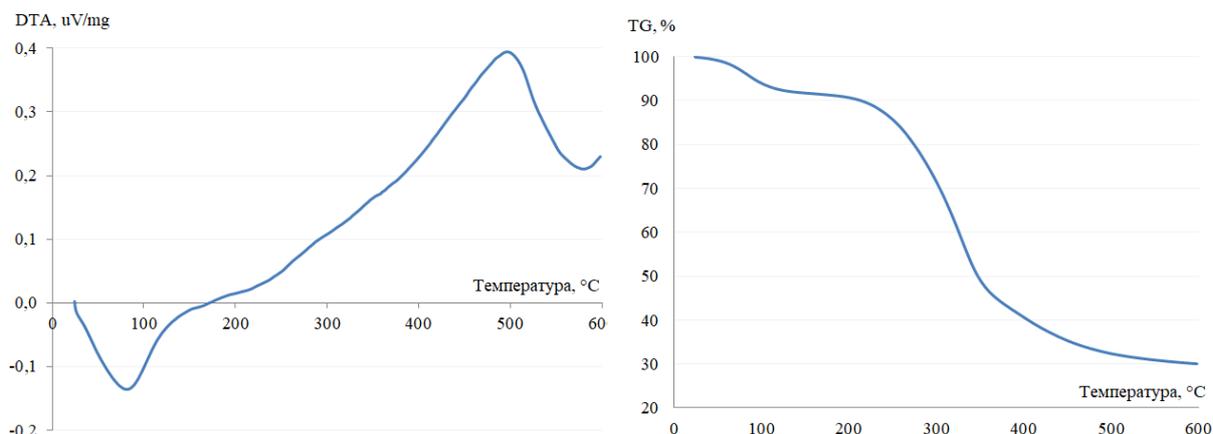


Рис. 1 – Результаты ДТА-анализа соломы

На кривой ДТА выявлены два пика: эндотермический (25-120 °С), соответствующий процессу испарения влаги, и экзотермический (235-575 °С). Из сопоставления площадей этих пиков получено значение теплового эффекта разложения соломы, равное 1475 кДж/кг. Учитывая, что при этом разложилось 57,5 % сырья (относительно его исходной массы), определена удельная величина теплового эффекта на 1 % сырья, равная 25,65 кДж/кг.

Для некоторых значений температуры из рассмотренного выше диапазона рассчитаны тепловые затраты на организацию процесса пиролиза, а также значения суммарного теплового эффекта, как разницы между собственным тепловыделением органических составляющих соломы и тепловыми затратами процесса (рис. 2).

Согласно данной схеме подведённая теплота (Q) расходуется на испарение остаточной в сырье влаги (Q_1), его нагрев до температуры начала термического разложения (Q_2) и нагрев до состояния углеродистого остатка (Q_3), а также на нагрев летучих продуктов пиролиза (Q_4): газов, паров пирогенетической воды и смолы.

Количество теплоты, необходимой для осуществления пиролиза, можно определить из уравнения:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 \pm Q_{TЭ}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad (1)$$

Слагаемые уравнения определяются по следующим формулам.

$$Q_1 = \frac{W^a}{100} \cdot [C_{PH_2O} \cdot (t_d - t_0) + r], \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad (2)$$

где W^a – влажность сырья, равная 8,5 % (рис. 1); C_{PH_2O} – средняя теплоемкость воды, равная 4,187 кДж/(кг·°С) [11]; t_d – температура полного испарения влаги из топлива, равная 110 °С [12]; t_0 – начальная температура

соломы, принятая равной 20 °С; r – теплота парообразования, равная 2258,2 кДж/кг [11].



Рис. 2 – Схема распределения теплоты в процессе пиролиза биомассы

$$Q_2 = \left(1 - \frac{W^a}{100}\right) \cdot C_{pb} \cdot (t_1 - t_0), \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad (3)$$

где C_{pb} – средняя теплоёмкость соломы в интервале температур $t_0 \div t_1$, определённая экспериментально и равная 2,3431 кДж/(кг·°С); t_1 – температура начала активной стадии разложения соломы, равная 180 °С (рис. 1).

$$Q_3 = 0,5 \cdot \left(1 - \frac{W^a}{100}\right) \cdot (t_p - t_1) \cdot C_{pch} \cdot (\omega_{ch1} + \omega_{ch2}), \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad (4)$$

где t_p – температура окончания разложения соломы, °С (для значений из диапазона 235-575 °С); ω_{ch1} – выход углеродистого остатка из исходного сырья, отнесенный к единице высушенной массы, при температуре t_1 , % (рис. 1); ω_{ch2} – выход углеродистого остатка из исходного сырья, отнесенный к единице высушенной массы, при температуре t_p , % (рис. 1); C_{pch} – средняя теплоемкость углеродистого остатка, равная 1,7 кДж/(кг·°С) [13, 14].

$$Q_4 = 0,5 \cdot \left(1 - \frac{W^a}{100}\right) \cdot (t_p - t_1) \cdot C_{pvol} \cdot (\omega_{wol1} + \omega_{wol2}), \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad (5)$$

где ω_{wol1} – выход летучих веществ из единицы массы высушенного сырья при температуре t_1 , % (рис. 1); ω_{wol2} – выход летучих веществ из единицы

массы высушенного сырья при температуре t_p , % (рис. 1); C_{pvol} – средняя теплоёмкость летучих веществ, определяется согласно [15] по формуле:

$$C_{pvol} = 0,85 \cdot C_{ptar} + 0,15 \cdot C_{pg} \quad (6)$$

где $C_{ptar} = -0,10 + 4,4 \cdot 10^{-3} \cdot (t_{tarcp.} + 273) - 1,57 \cdot 10^{-6} \cdot (t_{tarcp.} + 273)^2$ – средняя массовая теплоёмкость смолы, кДж/(кг·°C); $t_{tarcp.}$ – средняя температура в процессе выхода смолы в интервале температур $t_1 \div t_p$, °C; $C_{pg} = 0,77 + 6,29 \cdot 10^{-4} \cdot (t_{gcp.} + 273) - 1,91 \cdot 10^{-7} \cdot (t_{gcp.} + 273)^2$ – средняя массовая теплоёмкость газа, кДж/(кг·°C); $t_{gcp.}$ – средняя температура в процессе выхода газа в интервале температур $t_1 \div t_p$, °C.

Автотермичность процесса будет обеспечиваться в случае, когда величина теплового эффекта будет превышать сумму необходимых тепловых затрат для осуществления процесса пиролиза. Таким образом, уравнение (1) может быть преобразовано для условий автотермичности пиролиза:

$$Q_{TЭ} \geq Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4. \quad (7)$$

Влажность сырья для расчёта принята исходя из потери массы, соответствующей эндотермическому пику на ДТА-кривой. За температуру начала активного разложения соломы принята температура 180 °C, при которой согласно ТГ-кривой (рис. 1) начинается основная потеря массы. Выход углеродистого остатка и летучих веществ при температурах начала и окончания разложения определены согласно рис. 1. Результаты расчёта представлены на рис. 3.

Из полученного графика видно, что при температуре пиролиза менее 310 °C тепловые затраты превышают тепловой эффект разложения, следовательно, процесс не может быть организован в автотермическом режиме. Для более высоких температур процесса значение теплового эффекта больше суммарных тепловых затрат на его организацию. Наибольшее значение суммарного теплового эффекта (398,9 кДж/кг) достигается при нагреве до 460 °C, после чего наблюдается его снижение. Это связано с тем, что основная часть сырья разлагается до этой температуры, после чего тепловыделение увеличивается незначительно, а тепловые затраты продолжают возрастать по линейной зависимости.

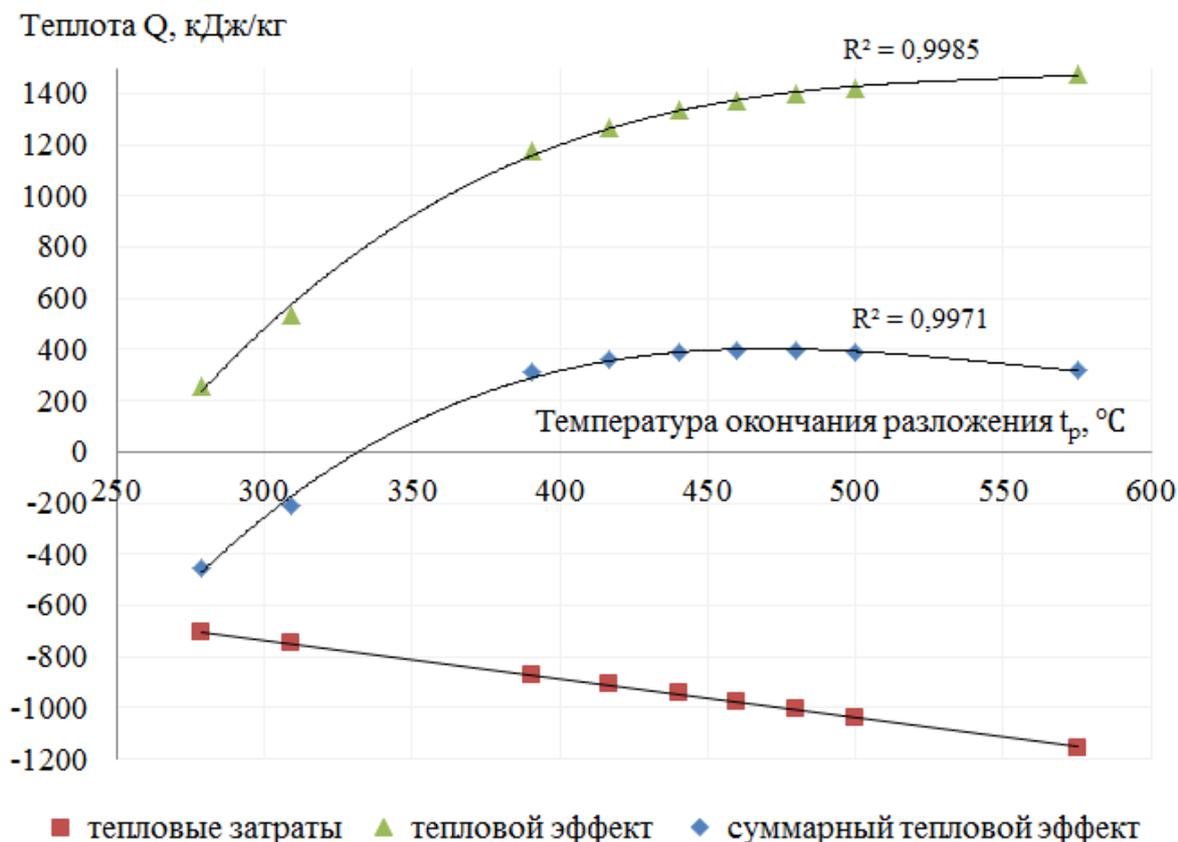


Рис. 3 – Зависимость суммарного теплового эффекта от температуры окончания пиролиза

Выводы

С помощью дифференциально-термического анализа выявлено, что процесс пиролиза соломы протекает с выделением тепла от 235 до 575 °C. Значение теплового эффекта в этом диапазоне температур составило 1475 кДж/кг. Проведён расчёт тепловых эффектов и тепловых затрат на осуществление процесса. Установлено, что наибольший тепловой эффект (398,9 кДж/кг) можно получить при температуре окончания процесса, равной 460 °C.

Список литературы

1. Painuly J.P. Barriers to renewable energy penetration; a framework for analysis // Renewable energy. 2001. №24. P. 73-89.
2. Ермоленко Г.В. и др. Справочник по возобновляемой энергетике европейского союза. – М.: Институт энергетики НИУ ВШЭ, 2016. 96 с.
3. Казаков А.В., Казакова О.А., Новосельцев П.Ю. Теплотехнические характеристики местных топлив томской области // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314. №4. С. 38-41.

4. Боднар Л.А., Ткаченко С.И., Дахновская О.В. Проблемы сжигания низкосортного топлива в котлах малой мощности // Научные труды винницкого национального технического университета. Винница, 2012. №4. С. 1-7.
5. Tabakaev R.B., Shanenkov I.I., Kazakov A.V., Zavorin A.S. Thermal processing of biomass into high-calorific solid composite fuel // Journal of analytical and applied pyrolysis. 2017. №124. P. 94-102.
6. Соколовская Ю.Г., Фалюшин П.Л. Пиролиз отходов мебельного производства // Природопользование. 2011. №20. С. 143-146.
7. Антропов А. П., Батенин В. М., Зайченко В. М. Новые технологии распределённой энергетики // Теплофизика высоких температур. 2015. Т. 53. № 1. С. 111–116.
8. Shafizadeh F. T., Cochran G., Sakai Y. Application of pyrolytic methods for the saccharification of cellulose // AIChE Symp. Ser. 1979. №184. P. 24-34.
9. Силин В.Е., Рыжков А.Ф., Надир С.М.Ш. Особенности воспламенения и горения биомасс // Известия академии наук. Энергетика. Москва, 2011. №4. С. 93-103.
10. Федосеев С.Д., Чернышев А.Б. Полукоксование и газификация твердого топлива. М.: ГНТИ нефтяной и горючепродуктовой литературы (Гостоптехиздат), 1960. 327 с.
11. Dupont C., Chiriac R., Gauthier G., Toche F. Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues // Fuel. 2014. Volume 115. P. 644-651.
12. Ohliger A., Förster M., Kneer R. Torrefaction of beechwood: A parametric study including heat of reaction and grindability // Fuel. 2013. Volume 104. P. 607-613.
13. Park W. C., Atreya A., Baum H. R. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis // Combustion and Flame. 2010. Volume 157. Issue 3. P. 481-494.
14. Микова Н.М., Фетисова О.Ю., Иванов И.П., Павленко Н.М., Чесноков Н.В. Изучение термического воздействия на превращения древесины и коры осины // Химия растительного сырья. Барнаул, 2017. №4. С. 53-64.
15. Di Blasi C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis // Progress in Energy and Combustion Science. 2008. Volume 34, Issue 1. P. 47-90.