

Зайченко В.М., Косов В.В., Косов В.Ф., Синельщиков В.А.

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Торрефикация — способ улучшения потребительских характеристик гранулированного топлива из биомассы

Рассмотрены возможности использования низкотемпературного пиролиза (торрефикации) для улучшения теплотехнических характеристик гранулированного топлива из биомассы. Представлены данные по гигроскопичности, содержанию летучих и удельной теплоте сгорания торрефицированного топлива, полученного при различных условиях обработки таких видов биомассы, как древесина, торф, отходы сельскохозяйственного производства. Показано, что высокотемпературная конверсия газов и паров, выделяющихся при торрефикации, является эффективным методом их экологически чистой утилизации и повышает энергетическую эффективность процесса переработки биомассы в гранулированное топливо.

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

Розглянуто можливості використання низкотемпературного піролізу (торрефікації) для покращання теплотехнічних характеристик гранульованого палива з біомаси. Наведено дані з гігроскопічності, вмісту летючих та питомої теплоти згоряння торрефікованого палива, отриманого при різних умовах обробки таких видів біомаси, як деревина, торф, відходи сільськогосподарського виробництва. Показано, що високотемпературна конверсія газів та пари, що виділяються при торрефікації, є ефективним методом їх екологічно чистої утилізації та підвищує енергетичну ефективність процесу переробки біомаси на гранульоване паливо.

Ключові слова: біомаса, торрефікація, піролиз, синтез-газ.

В последние годы углеводородное сырье растительного происхождения (биомасса) все шире используется в энергетических целях. Поводом для этого служит развитие средств автономной энергетики, повышение внимания к экологическим аспектам производства тепло- и электроэнергии, доступность и возобновляемый характер биомассы как топлива. Методы энергетического использования биомассы можно разделить на две основные группы: прямое использование в качестве твердого топлива и переработка в газообразное и жидкое топливо. Несмотря на различие свойств таких видов биомассы, как древесина, отходы сельскохозяйственного производства (шелуха подсолнечника и риса, солома), торф, широкое распространение получила технология изготовления из указанных видов биомассы гранулированного твердого топлива (пеллетизация). Одним из основных недостатков гранулированного твердого топлива из биомассы является высокая гигроскопичность, что затрудняет его хранение и перевозку и приводит к необходимости использования не пропускающей влагу упаковки. Снижения гигроскопичности гранулированного топлива из биомассы можно добиться за счет его термической обработки.

Термическая обработка в интервале температур до 300 °С, проводимая в инертной газовой среде (низкотемпературный пиролиз), приводит к улучшению потребительских свойств твердого топлива из биомассы. В иностранной литературе этот процесс известен как торрефикация (от английского слова *torrefy* — обжигать, сушить) и может использоваться на стадии подготовки исходного сырья перед гранулированием [1, 2] и для обработки твердого гранулированного (брикетированного) топлива из биомассы [3]. В процессе торрефикации происходит не только удаление влаги из исходного сырья, то есть его сушка, но и частичная термическая деструкция органической составляющей биомассы. В результате образуется твердый гидрофобный продукт, удельная теплота сгорания Q_t которого превосходит аналогичный показатель для исходного сырья. В случае использования в качестве исходного сырья древесных отходов в зависимости от условий, при которых проводится торрефикация, величина Q_t может достигать 19–23 МДж/кг [1]. Теплота сгорания сухой древесины и обычных древесных пеллет не превышает 18 МДж/кг. Данная работа посвящена изучению влияния усло-

вий, при которых проводится торрефикация, на такие свойства получаемого продукта, как выход летучих, удельная теплота сгорания, гигроскопичность.

В качестве исходного сырья использовались пеллеты из древесных и сельскохозяйственных (солома) отходов и торфа. Процесс термической обработки состоял в том, что образцы из исследуемого сырья нагревались в инертной газовой среде (азот) до температуры торрефикации $T_t = 230, 250$ и 270 °С со скоростью 10 °С/мин и некоторое время выдерживались при этой температуре.

При нагреве биомассы происходит ее термическое разложение, в результате которого образуются неконденсирующиеся газы CO_2 , CO , H_2 , N_2 и C_nH_m (среди газообразных углеводородов основным является CH_4), пары пирогенетической воды, кислот и смол, при нормальных условиях формирующих жидкую фракцию, и твердый угольный остаток. Состав каждой из фракций и количественное соотношение между ними зависит от конечной температуры, до которой производится нагрев, и от скорости нагрева. Выход летучих продуктов определяет массовые потери исходного сырья в процессе термической обработки. Для определения количественных характеристик, связанных с потерей массы исходного сырья в процессе нагрева, проводились термогравиметрические измерения с помощью термоанализатора SDT Q600.

Изменение массы, наблюдаемое на начальной стадии нагрева (до 150 °С), обусловлено выходом физически связанной воды и характеризует исходную влажность исследуемого материала, которая в нашем случае составляла для пеллет из древесины $5,4$, из торфа — $6,6$, из соломы — $5,6$ %. Дальнейшее изменение массы обусловлено термодеструкцией органической составляющей исходного сырья. Углеводородное сырье растительного происхождения состоит из органической и минеральной составляющих. Органическая часть подразделяется на гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин. Гемицеллюлоза является наименее стойким компонентом по отношению к нагреву. Активный распад гемицеллюлозы с потерей массы происходит в интервале температур 200 – 270 °С (с максимумом скорости при 245 °С), целлюлозы — при 280 – 370 °С (с максимумом скорости при 330 – 335 °С) [4]. Термический распад лигнина протекает более равномерно по сравнению с двумя другими компонентами и характеризуется температурным интервалом 200 – 540 °С. Динамика процесса потери массы древесными пеллетами при торрефикации хорошо видна из диф-

ференциальных термогравиметрических кривых (ДТГ), представленных на рис.1: первый пик описывает скорость сушки исходного образца, второй пик — скорость термической деструкции материала. Максимальная скорость деструкции наблюдается при достижении температуры T_t , после чего скорость падает вследствие уменьшения массы образца. Через 100 мин после начала нагрева скорость потери массы падает почти на порядок. Исходя из этого, при анализе влияния процесса торрефикации на теплотехнические характеристики гранулированного топлива из биомассы время термической обработки было ограничено указанной величиной.

На рис.2 приведены ДТГ кривые, описывающие динамику потери массы образцами исходного и прошедшего торрефикацию сырья в

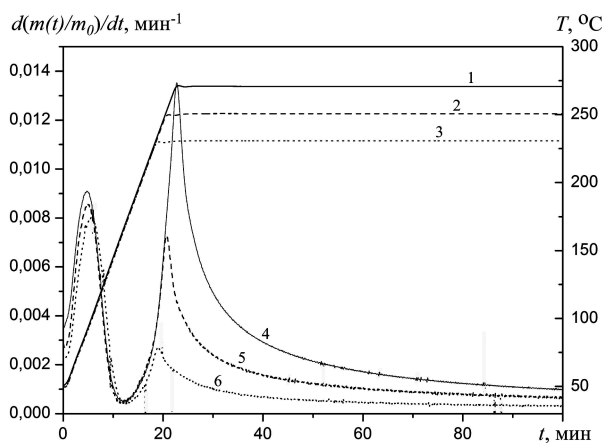


Рис.1. Изменение температуры (1–3) и скорости убыли массы (4–6) в процессе торрефикации древесных пеллет при разных T_t , °С: 1, 4 — 270 ; 2, 5 — 250 ; 3, 6 — 230 (m_0 — начальная масса образца).

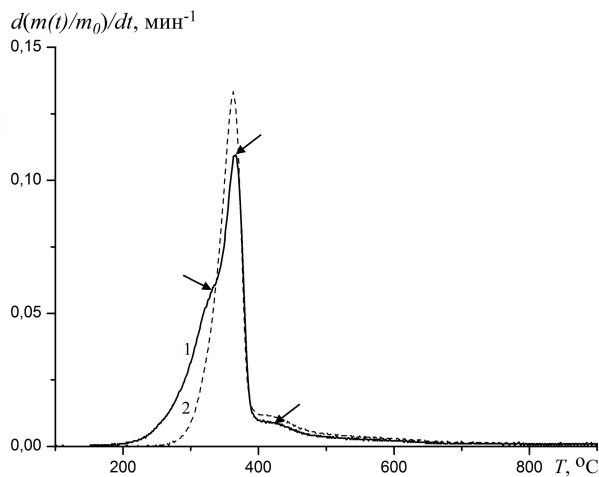


Рис.2. ДТГ кривые исходной (1) и торрефицированной при $T_t = 270$ °С (2) древесной пеллеты (скорость нагрева — 10 °С/мин).

процессе пиролиза (нагрев до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин). На ДТГ кривой, соответствующей исходному образцу, отчетливо видны три характерные изгиба (помечены стрелками), обусловленные распадом гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. На ДТГ кривой, соответствующей торрефицированному образцу, характерный изгиб, связанный с термической деструкцией гемицеллюлозы, пропадает, что свидетельствует о ее практически полном отсутствии в составе образца, прошедшего термическую обработку при $T_t = 270$ °С.

В табл.1 представлены данные по потере массы для разных видов исходного сырья в результате нагрева до температуры торрефикации и последующей выдержки при этой температуре. Из нее видно, что наименьшая потеря массы при торрефикации наблюдается у древесных пеллет, наибольшая – у пеллет из соломы, что связано с различным содержанием гемицеллюлозы в этих видах сырья. Максимальная потеря массы при пиролизе (нагрев до 1000 °С) в расчете на сухое состояние составляет 82, 64 и 72 % для пеллет из древесины, торфа и соломы соответственно.

Таблица 1. Потеря массы Δm_t (%) при торрефикации сырьевого материала*

T_t , °С	Пеллеты древесные	Пеллеты из торфа	Пеллеты из соломы
230	6,4	18	17
250	14	23	27
270	25	30	43

* В пересчете на сухое состояние.

Разложение органической части перерабатываемого сырья, происходящее при торрефикации, приводит к изменению внутренней структуры материала, о чем свидетельствуют снимки, сделанные с помощью электронного микроскопа. Следствием выхода летучих является изменение соотношения между углеродом, водородом и кислородом, что приводит к изменению теплоты сгорания. В результате исходное сырье меняет свои теплотехнические свойства, важные при его использовании в качестве твердого топлива.

Соотношение между содержанием летучих и твердых продуктов пиролиза в твердом топливе существенно влияет на эффективность процесса сжигания. В частности, скорость горения твердого топлива в основном определяется скоростью горения твердого углеродного остатка, при сгорании которого выделяется основное количество тепла.

В табл.2 представлены данные по содержанию летучих в исходном сырье и сырье, про-

шедшем торрефикацию при разных температурах. Видно, что увеличение температуры T_t приводит к уменьшению содержания летучих и, следовательно, возрастанию доли твердого углеродного остатка, причем наибольшие различия между исходным и прошедшем термическую обработку сырьем наблюдаются для пеллет из соломы. Уменьшение содержания летучих приводит к уменьшению содержания в продуктах сгорания твердого топлива сажистых частиц, образующихся в результате разложения углеводородных компонентов летучих продуктов и ответственных за дымность топлива.

Таблица 2. Массовая доля летучих в исходном и торрефицированном сырье m_l^* , %

T_t , °С	Пеллеты древесные	Пеллеты из торфа	Пеллеты из соломы
Исходное состояние	82	64	72
230	81	60	66
250	79	57	62
270	76	53	51

* В пересчете на сухое состояние.

Другими важными параметрами, характеризующими твердое топливо, являются теплота сгорания Q и предел гигроскопичности W . На рис.3, 4 представлены данные по изменению указанных параметров в результате торрефикации пеллет из различных сырьевых материалов, проведенной при разных температурах T_t . Предел гигроскопичности определялся как максимальная устойчивая влажность исследуемых образцов при их длительной выдержке в насыщенном влагой воздухе при 26 °С.

Из рис.3 видно, что торрефикация позволяет существенно улучшить гидрофобные свойства гранулированного твердого топлива из разных видов биомассы: предел гигроскопичность пеллет, прошедших термическую обработку при $T_t = 270$ °С, уменьшается почти вдвое по сравнению с аналогичным параметром для исходного сырья. Необработанные древесные пеллеты после 24 ч выдержки на воздухе при 26 °С и 100 %-й относительной влажности разбухали и разваливались. Древесные пеллеты, прошедшие торрефикацию, сохраняли свою форму.

Для исследования влияния торрефикации на теплоту сгорания твердого гранулированного топлива из биомассы использовался термоанализатор SDT Q600, который позволял проводить дифференциальный калориметрический анализ. На рис.4 представлены данные по изменению теплоты сгорания твердого гранулированного топлива из разных видов биомассы в

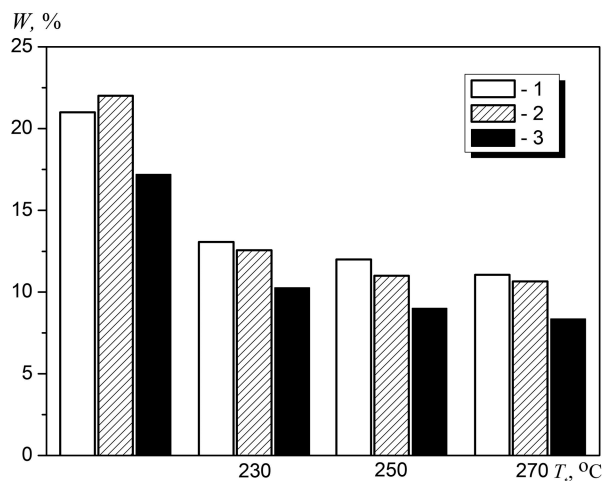


Рис.3. Предел гигроскопичности W исходных и торрефицированных пеллет при разных T_t : 1 — из соломы; 2 — из древесины; 3 — из торфа.

результате его термической обработки. Видно, что с ростом температуры торрефикации происходит заметное увеличение удельной теплоты сгорания. Максимальное изменение наблюдается для торфяных пеллет.

При торрефикации биомассы выделяется заметное количество летучих (см. табл.1). При этом в состав конденсирующейся части летучих продуктов торрефикации, массовая доля которых в несколько раз превосходит массовую долю неконденсирующихся газов, помимо воды, входят уксусная, муравьиная и молочная кислоты, а также метанол и фурфурол [5]. Их утилизация актуальна с экологической точки зрения. Для этой цели может быть использована технология термической конверсии пиролизных газов и паров в синтез-газ, предложенная в

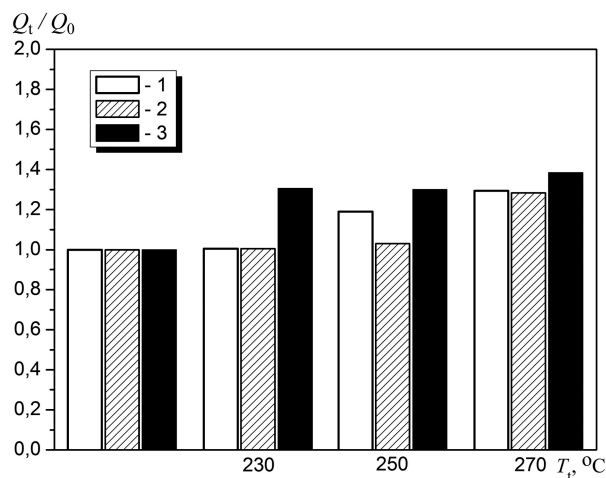


Рис.4. Отношение теплоты сгорания Q_t пеллет, торрефицированных при разных температурах T_t , к теплоте сгорания Q_0 исходных пеллет (в расчете на сухое состояние): 1 — из соломы; 2 — из древесины; 3 — из торфа.

[6] и рассмотренная в [7] применительно к процессу торрефикации. Суть технологии состоит в том, что выделяющиеся при нагреве перерабатываемого органического сырья газы и пары фильтруются через пористую углеродную среду, подерживаемую при фиксированной температуре.

В качестве пористого углеродного материала может быть использован угольный остаток, полученный пиролизом исходного сырья (нагрев в инертной газовой среде до 600–1000 °C). Благодаря его развитой поверхности происходит быстрый нагрев летучих продуктов и интенсивное разложение высокомолекулярных органических соединений, входящих в их состав. Кроме того, при взаимодействии паров воды и диоксида углерода с углеродной поверхностью происходит образование водорода и монооксида углерода (реакция паровой конверсии) и восстановление диоксида углерода до монооксида углерода (реакция Будуара). При температуре углеродной среды около 1000 °C и соответствующем времени взаимодействия пиролизных газов и паров с углеродной поверхностью имеет место практически полная конверсия последних в синтез-газ, то есть смесь водорода и монооксида углерода.

На рис.5 представлены данные по объемному содержанию водорода и монооксида углерода в составе газа, который можно получить в результате высокотемпературной конверсии летучих продуктов, образующихся при торрефикации разных видов биомассы. Примеси других газов, основным из которых является диоксид углерода, в составе получаемой газовой смеси не превышают 10 % (об.).

Теплота сгорания получаемого синтез-газа 11 МДж/нм³. Это позволяет рассматривать его

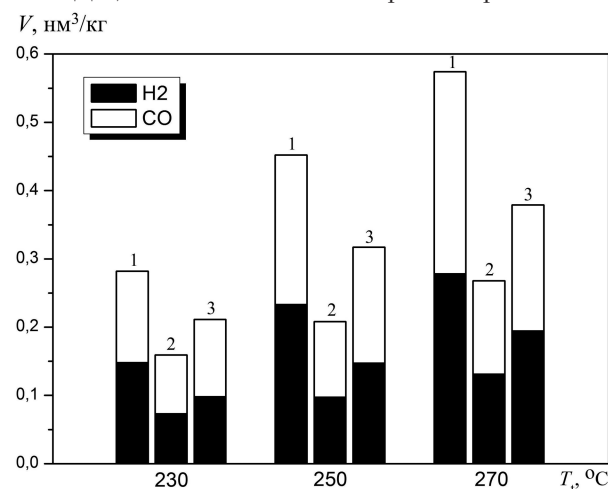


Рис.5. Объемный выход водорода и монооксида углерода на 1 кг исходного сырья при различных режимах торрефикации пеллет: 1 — из соломы; 2 — из древесины; 3 — из торфа.

как вполне приемлемое топливо для энергоустановок на базе газопоршневого двигателя. Примем, что средний КПД преобразования электрогенерирующих установок на базе газопоршневого двигателя около 30 %, а удельный выход синтез-газа, который можно получить при высокотемпературной переработке летучих, выделяющихся в процессе торрефикации 100 кг пеллет, лежит в диапазоне от 20 до 55 нм³ в зависимости от типа сырья и температуры торрефикации (см. рис.5). В этом случае использование синтез-газа, получаемого при торрефикации 100 кг/ч пеллет, позволит обеспечить работу электрогенерирующей установки мощностью 18–50 кВт. В то же время электрическая мощность установки по производству древесных пеллет производительностью 100 кг/ч не превышает 7,5 кВт и с большим запасом может быть обеспечена за счет переработки летучих продуктов торрефикации в синтез-газ.

Выводы

В результате проведенных экспериментальных исследований показано, что термическая обработка твердого гранулированного топлива из разных видов биомассы (древесина, торф, солома) позволяет заметно улучшить его потребительский свойства, а именно: практически вдвое снизить предел гигроскопичности и на несколько десятков процентов увеличить значение удельной теплоты сгорания. Получаемые в процессе торрефикации летучие продукты могут быть конвертированы в синтез-газ, что решает проблему их утилизации, повышает энергетическую эффективность процесса переработки ис-

ходного сырья. Рассмотренный подход может быть использован при разработке и создании автономных комплексов по переработке разных видов биомассы (древесные и сельскохозяйственные отходы, торф) в гранулированное твердое топливо, обладающее повышенными потребительскими характеристиками, и работающих непосредственно в местах производства биомассы.

Список литературы

1. Bergman P.C.A. Combined torrefaction and pelletisation – the TOP process // ECN Report, ECN-C-05-073. – 2005. – P. 1–29.
2. Bergman P.C.A., Kiel J.H.A. Torrefaction for biomass upgrading // ECN report, ECN-RX-05-180. – 2005. – P. 1–8.
3. Felfi F.F., Luengo C.A., Suarez J.A., Beaton P.A. Wood briquette torrefaction // Energy and Sustainable Development. – 2005. – Vol. 9. – P. 19–22.
4. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины : Химизм, кинетика, продукты, новые процессы. – М. : Лесн. пром-сть. – 1990. – 313 с.
5. Prins Mark J., Ptasinski Krzysztof J., Janssen Frans J.J.G. Torrefaction of wood. Part 2. Analysis of products // J. Anal. Appl. Pyrol. – 2006. – Vol. 77. – P. 35–40.
6. Батенин В.М., Бессмертных А.В., Зайченко В.М. и др. Термические методы переработки древесины и торфа в энергетических целях // Теплоэнергетика. – 2010. – № 11. – С. 36–42.
7. Антропов А.П., Исьемин Р.Л., Косов В.В. и др. Получение синтез-газа в процессе торрефикации биомассы // Альтернат. энергетика. – 2011. – № 10. – С. 42–46.

Поступила в редакцию 20.07.12

Zaichenko V.M., Kosov V.V., Kosov V.F., Sinelshchikov V.A.

Joint Institute for High Temperature RAS, Moscow, Russia

Torrefaction as the Method for Consumer Characteristics of Granulated Biomass Fuel Improvement

The possibilities of low-temperature pyrolysis (torrefaction) application for heat engineering characteristics of biomass granulated fuel improvement are considered. The data of hygroscopic properties, content of volatile matter and specific combustion heat of the torrefied fuel produced under various conditions of processing of such types of biomass as wood, peat and agricultural waste are presented. It is displayed that high-temperature conversion of gases and vapors escaping during torrefaction is an effective method of their environmentally clean utilization, it increases energy efficiency of biomass processing into granulated fuel.

Key words: biomass, torrefaction, pyrolysis, synthesis gas.

Received July 20, 2012