

DOI 10.23859/1994-0637-2017-3-78-4
УДК 662.6/9

© Любов В.К., Попова Е.И., Шкаева Н.В.,
Болотова К.С., Солнышкова Л.М., 2017

Любов Виктор Константинович

Доктор технических наук, профессор,
Северный (Арктический) федеральный
университет им. М.В. Ломоносова
(Архангельск, Россия)
E-mail: vk.lubov@mail.ru

Lyubov Viktor Konstantinovich

Dr.Sci.Tech., Professor, Northern (Arctic) Federal
University named after M.V. Lomonosov
(Arkhangelsk, Russia)
E-mail: vk.lubov@mail.ru

Попова Евгения Игоревна

Ассистент, Северный (Арктический)
федеральный университет
им. М.В. Ломоносова (Архангельск, Россия)
E-mail: ev.popova@narfu.ru

Popova Evgeniya Igorevna

Assistant, Northern (Arctic) Federal University
named after M.V. Lomonosov
(Arkhangelsk, Russia)
E-mail: ev.popova@narfu.ru

Шкаева Наталья Викторовна

Кандидат химических наук, старший
научный сотрудник Центра коллективного
пользования «Арктика», Северный
(Арктический) федеральный университет
им. М.В. Ломоносова
(Архангельск, Россия)
E-mail: n.shkaeva@narfu.ru

Shkaeva Natalia Victorovna

Phd (Chemistry), Northern (Arctic) Federal
University named after M.V. Lomonosov
(Arkhangelsk, Russia)
E-mail: n.shkaeva@narfu.ru

Болотова Ксения Сергеевна

Кандидат технических наук, доцент,
Северный (Арктический) Федеральный
университет имени М.В. Ломоносова
(Архангельск, Россия)
E-mail: k.bolotova@narfu.ru

Bolotova Ksenia Sergeevna

Phd (Chemistry), Associate Professor,
Northern (Arctic) Federal University named after
M.V. Lomonosov (Arkhangelsk, Russia)
E-mail: k.bolotova@narfu.ru

Солнышкова Лада Михайловна

Студент, Северный (Арктический)
федеральный университет
им. М.В. Ломоносова (Архангельск, Россия)
E-mail: solnyshkva@yandex.ru

Solnyshkova Lada Mihailovna

Student, Northern (Arctic) Federal University
named after M.V. Lomonosov
(Arkhangelsk, Russia).
E-mail: solnyshkva@yandex.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ТОРРЕФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ**

**A STUDY OF WOOD
TORREFACTION**

Аннотация. Процесс торрефикации позволяет максимально сблизить характеристики биотоплив и энергетических углей. Разная степень термической обработки биомассы приводит к разному выходу и разной теплотворной способности биоугля. Поэтому при проведении торрефикации стараются найти оптимальный режим, обеспечивающий наивысшую теплотворную способность биоугля

Abstract. The process of wood torrefaction provides an opportunity to combine properties of biofuel and steam coal. Different degrees of biofuel heat treatment lead to varied outcomes and varied biochar heating value. Therefore, the torrefaction process requires optimal operation that ensures the highest heating value of biochar with the lowest energy loss. In this paper we present the experimental results of drying cycle and

при наименьшей потере исходной энергии. В данной работе представлены результаты экспериментального исследования процессов сушки и термического разложения частиц стволовой древесины ели в среде аргона при разных температурных условиях и влажности исходного материала.

thermal decomposition of particles of spruce stem wood in argon under various temperature conditions and basic material humidity.

Ключевые слова: древесное топливо, целлюлоза, лигнин, гемицеллюлоза, биоуголь, термогравиметрия, термическое разложение, сушка, выход летучих веществ

Keywords: wood fuels, cellulose, lignin, hemicellulose, biochar, thermogravimetry, thermal decomposition, drying, volatile matter

Введение

Российская Федерация располагает огромными запасами традиционных энергетических ресурсов (газа, нефти и углей). Данное обстоятельство оказывает сдерживающее влияние на развитие возобновляемой энергетики в РФ. Расширение масштабов использования возобновляемых источников энергии в России и в первую очередь энергии биомассы является актуальной проблемой совершенствования исторически сложившихся систем энергоснабжения и повышения энергетической безопасности регионов, богатых лесными ресурсами. В индустриально развитых странах для уменьшения воздействия «парниковых» газов на климат планеты активно поощряется замена ископаемых топлив биотопливом. Однако побочные продукты заготовки, обработки и переработки древесины ввиду их высокой влажности, низкой энергетической плотности и крайне неоднородного гранулометрического состава относятся к трудносжигаемым топливам.

Перспективным направлением облагораживания отходов переработки биомассы является их гранулирование, которое позволяет в 2,5–3,5 раза увеличить их удельную теплоту сгорания, а также их транспортабельные характеристики в 3–4 раза [1]. Дальнейшим шагом по пути повышения энергетической плотности и эффективности использования биотоплив является торрефикация биомассы, основанная на ее термической обработке без доступа воздуха при температурах 250–330 °С. В результате данного процесса получают биоуголь, который может использоваться в порошкообразном виде или для производства пеллет и брикетов. Процесс торрефикации позволяет максимально приблизить свойства биотоплива к свойствам энергетических углей. Разная степень термической обработки приводит к разному выходу и разной теплотворной способности готового продукта (18–31 МДж/кг). Поэтому при проведении торрефикации стараются найти оптимальный режим, который позволяет добиться наивысшей теплотворной способности при наименьшей потере исходной энергии.

Торрефицированные гранулы обладают хорошей сыпучестью и прочностью, гидрофобны, подчиняются тем же законам измельчения, что и угли. Высокая энергетическая плотность определяет экономическую обоснованность их транспортировки на большие расстояния. По всем параметрам торрефицированные гранулы превосходят древесные пеллеты. Замена ими угля не приводит к снижению производительности котлов и не требует модернизации системы топливоприготовления [2].

Исследования по термической обработке и гранулированию торрефицированной биомассы ведутся в США, Канаде, Нидерландах, Бельгии, Швеции, Испании и других странах. Создано несколько промышленных установок, выпускающих торрефици-

цированные гранулы. Опыт работы первого в РФ предприятия (ОАО «Бионет») по производству торрефицированных гранул из гидролизного лигнина показал, что их низшая теплота сгорания на рабочую массу составляет не менее 21,34 МДж/кг (при $W^r = 6,27\%$; $A^r = 2,45\%$).

Основная часть

Основными факторами, определяющими характер технологического процесса торрефикации, являются его температура и продолжительность. Общая продолжительность процесса торрефикации состоит из времени прогрева исходного сырья до температуры испарения влаги, времени испарения влаги, времени дополнительного прогрева биомассы до температуры термического разложения и времени разложения органических компонентов.

Для исследования кинетики процессов сушки и термического разложения органических компонентов древесной биомассы была выбрана стволовая древесина ели. Выбор породы обоснован тем, что на лесопильно-деревообрабатывающих комбинатах г. Архангельска обрабатывается до 65 % еловых лесоматериалов.

Экспериментальные образцы были подвергнуты размолу в молотковой мельнице «Борей», просеяны на аналитическом ситовом анализаторе Retzsch AS 200 Control. Для выполнения работ на термоанализаторе использовалась фракция с размером частиц от 250 до 500 мкм. Теплотворная способность исследуемых образцов была определена с помощью калориметра IKA C 2000 Basic Version 2. Элементный состав ели на сухую массу имел следующие значения: зольность $A^d = 0,49\%$; $C^d = 51,72\%$; $H^d = 7,52\%$; $N^d = 0,38\%$; $O^d = 39,89\%$; низшая теплота сгорания на горючую массу $Q_{daf}^d = 18,834$ МДж/кг и выход летучих веществ на горючую массу $V_{daf}^d = 85,39\%$.

Термический анализ биотоплива проводился при трех температурных режимах: 250, 275, 300 °C в среде аргона с расходом газа 20 см³/мин. на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter фирмы «Netzsch Gerätebau GmbH Selb». Исследуемые образцы нагревались со скоростью 10 °C/мин. до соответствующей температуры, после этого выдерживались 60 мин. при изотермических условиях. Начальная относительная влажность испытуемого материала составляла: $W^r = 10,0$; 30,0 и 50,0 %.

По результатам исследований были получены термограммы, одна из них приведена на рис. 1. Для анализа кинетики сушки и термического разложения органических компонентов древесины использовались кривые, характеризующие изменение массы (ТГ), скорости изменения массы вещества (ДТГ); а также тепловые эффекты, происходящие в исследуемом образце (ДТА).

В качестве основной классификации форм связи влаги с материалом обычно принимают схему, где все формы связи делятся на химическую, физико-химическую (адсорбционную и осмотическую) и физико-механическую (содержащуюся в капиллярах и жидкость смачивания). Химически связанная влага обладает наибольшей энергией связи с материалом и находится в определенных количественных соотношениях с сухим веществом. Эта влага может быть удалена из древесины при температуре выше 180 °C, но при этом будет изменяться молекулярная структура материала.

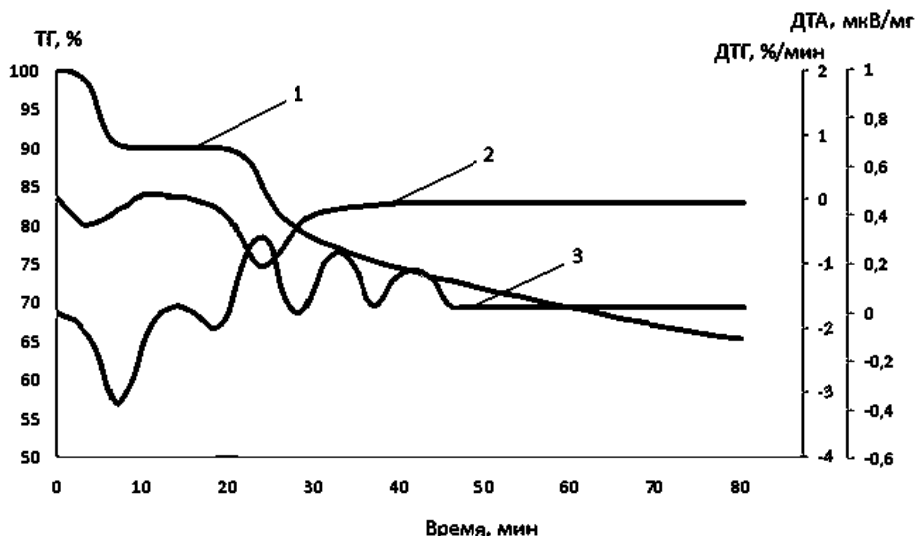


Рис. 1. Термограмма для ели с относительной влажностью 10 % при скорости нагрева 10°С/мин. до 250 °С, с последующей изотермической выдержкой: 1 – ТГ; 2 – ДТГ; 3 – ДТА

На основании полученной термогравиметрии строились зависимости, характеризующие кинетику сушки древесины (рис. 2). В период прогрева соответствующее участку АБ тепло расходуется на прогрев материала и испарение части влаги, которое происходит сравнительно медленно. С увеличением относительной влажности материала с 10 до 50 % продолжительность периода прогрева увеличивалась с 1,8 до 3 мин. при одинаковом темпе нагрева.

Период постоянной скорости сушки (БВ рис. 2а) соответствует удалению физико-механической влаги и лимитируется скоростью внешней диффузии влаги. Повышение влажности древесины увеличивало продолжительность данного периода. Суммарная продолжительность данных периодов сушки в исследованном диапазоне изменения влажности древесины составляла 5,10 – 7,75 мин. После этого начинается удаление связанной влаги (физико-химической, участок ВГ) – период убывающей скорости сушки. Точка В, разделяющая данные периоды сушки, называется критической точкой, а влажность материала, соответствующая ей, – первой критической влажностью. Конечная влажность материала (точка Г) характеризует его равновесную влажность при данных условиях сушки.

Для построения зависимости скорости сушки древесины от времени предварительно строились кривые изменения влагосодержания материала (ω) во времени с использованием формулы пересчета:

$$\omega = 100W^* / (100 - W^*), \%$$

Далее выполнялось графическое дифференцирование, по результатам которого получали функцию $U = d\omega / dt$, %/мин. (рис. 2б). Данная функция характеризует скорость сушки еловой древесины, и на ней различаются те же периоды, что и на кривой сушки (рис. 2а). Зависимость $U = d\omega / dt$ (рис. 2б) в период падающей скорости имеет довольно сложную форму. При этом происходит изменение направления выпуклости кривой, т.е. имеется точка перегиба, которой соответствует вторая критическая точка влагосодержания.

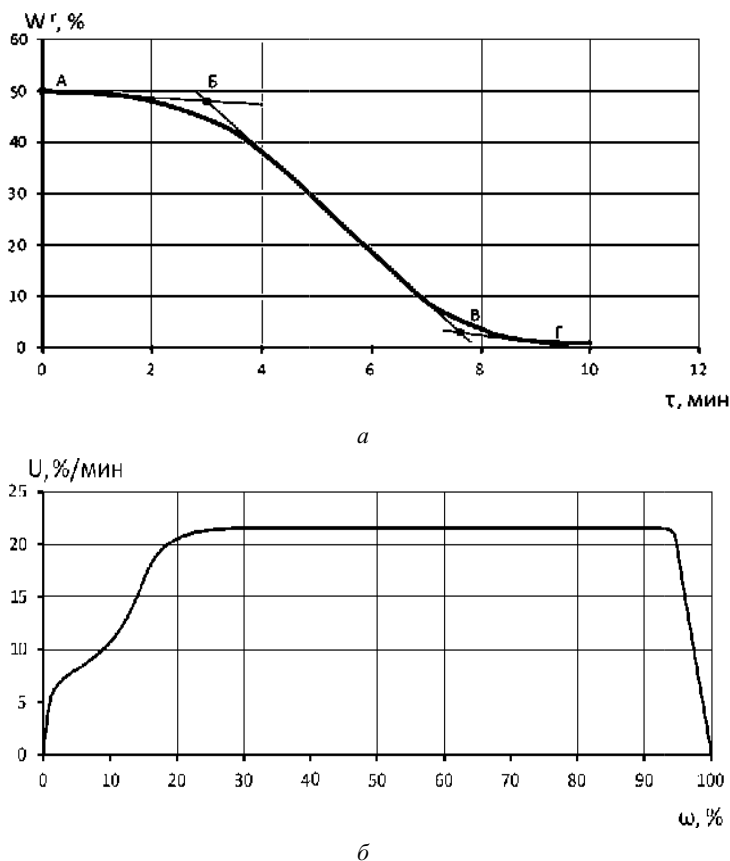


Рис. 2. Изменение относительной влажности (а) и скорости сушки (б) древесины ели с начальной влажностью 50 % при скорости нагрева 10 °C/мин. в среде аргона

Температура, соответствующая завершению процесса сушки, изменялась от 105 до 140 °C, увеличиваясь с ростом влажности испытуемого материала. При температуре около 190 °C в поверхностных слоях древесины начинают происходить реакции пиролиза, фронт которых, по мере прогрева, перемещается внутрь материала. При этом происходит разложение наименее термостойких компонентов древесины, сопровождающееся выделением монооксидов углерода и азота, химически связанной влаги и других продуктов [3]. Компонентный состав древесины при этом начинает изменяться.

Древесная биомасса состоит из трех основных полимерных структур: целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы. Гемицеллюлоза начинает разлагаться при температуре около 190 °C, ее распад начинается с потери влаги и образования летучих продуктов. Предполагается, что в это время идут частичный гидролиз глюкозидных связей, декарбоксилирование боковых цепей и процесс уплотнения молекулы. Основной разрыв β-глюкозидных связей протекает в диапазоне температур 220–280 °C, при этом максимальная скорость потери массы соответствует 240 °C [4].

Целлюлоза и лигнин более термоустойчивы, так разложение целлюлозы происходит в диапазоне температур 280–370 °C, максимальную скорость данный процесс имеет при 335 °C. Терморазложение основной части лигнина происходит в темпера-

турном диапазоне 200–540 °С, при этом максимальная скорость потери массы наблюдается при 420 °С [4].

Таким образом, в процессе торрефикации происходит уплотнение потенциальной энергии биомассы за счет удаления из древесины влаги, а также летучих веществ, образующихся в ходе распада гемицеллюлозы и частичного разложения целлюлозы и лигнина. Учитывая, что в еловой древесине лигнина и целлюлозы содержится значительно больше, чем гемицеллюлозы (в 8,0 и 5,2 раза соответственно), процесс торрефикации будет определяться терморазложением двух основных компонентов (лигнина и целлюлозы).

При нагреве еловой древесины в инертной среде до 300 °С имеют место следующие соотношения объемных концентраций углеводородов (НС) и монооксидов азота (NO) и углерода (CO) в продуктах терморазложения: НС/ NO/ CO = 1,0/0,27/5,33 [3]. С повышением температуры нагрева до 330 °С содержание оксида углерода в газообразных продуктах терморазложения увеличивается (НС/ NO/ CO = 1,0/0,36/6,67). Однако при дальнейшем повышении температуры тепловая ценность выделяющихся летучих веществ увеличивается за счет повышения доли углеводородов. Кроме этого, интенсивное разложение органических компонентов древесины сопровождается образованием и уносом из реактора сажевых частиц с «аэродинамическим» диаметром менее 0,1 мкм. Исходя из этого, а также учитывая вероятность самовоспламенения биоугля при его охлаждении после реактора, верхней температурной границей процесса торрефикации следует считать 330 °С.

В процессе торрефикации происходит изменение структуры древесины. В интервале температур 250–300 °С происходит расслоение трахеид, образуются окаймленные поры размером от 4 до 15 мкм, идет плавление целлюлозы клеточных стенок. При 300 °С происходит отслоение и деструкция микрофибрильных волокон целлюлозы [4]. Изменяется и гранулометрический состав древесного сырья в процессе торрефикации. Так, термообработка без доступа воздуха частиц ствольной ели размером от 250 до 500 мкм при скорости нагрева 60 °С/мин до 300 °С с последующей изотермической выдержкой 130 мин. вызвала образование в биоугле более мелких фракций. Значения фракционных остатков (F) на ситах с размером ячеек 250, 125, 63 и 45 мкм составили: $F_{250} = 87,45\%$; $F_{125} = 9,76\%$; $F_{63} = 0,80\%$; $F_{45} = 0,54\%$. С укрупнением гранулометрического состава древесного сырья доля фракций в биоугле, имеющая размер меньше нижней границы исходного сырья, увеличивается. Так, термообработка частиц ели с размером от 500 до 1000 мкм при тех же режимных параметрах показала, что в биоугле более 34 % (по массе) частиц имеют размер менее 500 мкм ($F_{500} = 65,11\%$).

Выполненные исследования показали, что определяющими параметрами в процессе производства биоугля являются температура и продолжительность торрефикации. При увеличении температуры и времени термообработки теплотворная способность торрефиката повышается (рис. 3). Следует ожидать, что она будет асимптотически стремиться к теплоте сгорания древесного угля. Влажность исходного древесного сырья не оказывает определяющего влияния на процесс торрефикации (рис. 3), поэтому для упрощения технологической схемы и уменьшения материальных и финансовых затрат процессы сушки и термообработки следует осуществлять в объеме одного аппарата (реактора).

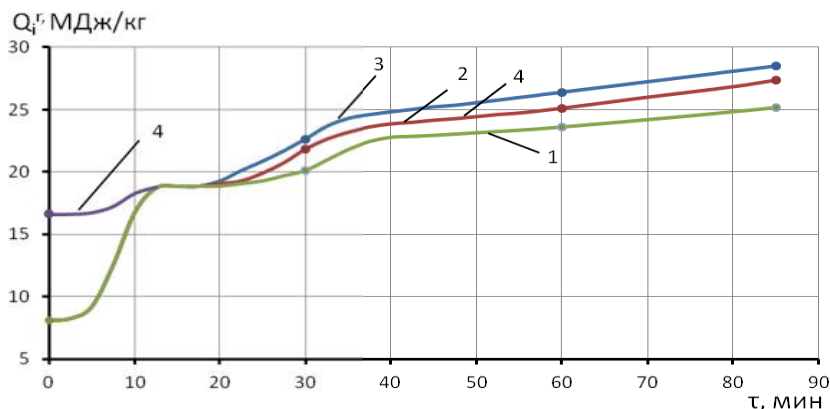


Рис. 3. Изменение теплотворной способности древесины ели с начальной относительной влажностью 50 % (1,2,3) и 10 % (4) в процессе торрефикации при скорости нагрева 10°С/мин. с последующей изотермической выдержкой при температурах: 1 – 250; 2 – 275; 3 – 300 °С

Экспериментальные исследования показали, что при скорости нагрева 10 °С/мин. древесины ели в среде аргона с последующей изотермической выдержкой в течение 60 мин. при температурах: 250, 275, 300 °С выход биоугля от массы сухого материала составил соответственно: 73,76; 49,74; 41,08 %.

В промышленных установках скорость нагрева древесной биомассы в 5–6 раз выше, чем при проведении экспериментов в синхронном термоанализаторе, что позволит сократить продолжительность процесса на 18–23 мин. при близком выходе и качестве биоугля, как и в лабораторных условиях. Готовый продукт после реактора проходит зону охлаждения без доступа воздуха во избежание самовозгорания. Охлажденный материал подается в молотковую мельницу для измельчения. При этом термообработка биомассы позволяет значительно уменьшить затраты энергии на размол. Торрефицированная мука пропускается через систему сортировочных сит с отделением и возвратом крупных частиц на повторное измельчение. Оптимальной технологической дисперсностью следует считать муку, в составе которой доминируют частицы размеров $0,25 < \delta < 2,0$ мм. Далее торрефицированная мука направляется в пресс-гранулятор, перед поступлением в который проводится ее кондиционирование с использованием насыщенного или слабо перегретого пара. Для повышения эффективности процесса выделяющиеся при модификации древесины горючие компоненты следует использовать для нагрева рабочего агента реактора. Гранулирование биоугля позволяет значительно улучшить его транспортабельные характеристики и эффективность использования в теплогенерирующих установках со слоевым сжиганием.

Выводы

1. Экспериментальные исследования процессов сушки и термического разложения частиц стволовой древесины ели показали, что в процессе торрефикации происходит уплотнение потенциальной энергии биомассы за счет удаления из древесины влаги, а также летучих веществ, образующихся в ходе распада гемицеллюлозы и частичного разложения целлюлозы и лигнина. Учитывая, что в еловой древесине содержание лигнина и целлюлозы значительно больше, чем гемицеллюлозы, процесс торрефикации будет определяться терморазложением двух основных компонентов (лигнина и целлюлозы).

2. Определяющими параметрами в процессе производства биоугля являются температура и продолжительность торрефикации. При увеличении температуры и времени термообработки теплотворная способность торрефиката повышается и асимптотически стремится к теплоте сгорания древесного угля. Влажность исходного древесного сырья не оказывает определяющего влияния на процесс торрефикации, поэтому для упрощения технологической схемы и уменьшения материальных и финансовых затрат процессы сушки и термообработки биомассы следует осуществлять в объеме одного аппарата.

Литература

1. Любов В.К., Любова С.В. Повышение эффективности энергетического использования биотоплив. Архангельск, 2010. 496 с.
2. Любов В.К., Ивуть А.Е. Совместное сжигание каменного угля с биотопливом // Вестник Череповецкого государственного университета. 2016. № 5. С. 16–20.
3. Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Любов В.К., Брильяк Ж.-Ф., Туве Г. Исследование состава уходящих газов в процессе термического разложения и горения биотоплива // Биотехнологии в химико-лесном комплексе: Материалы международной научной конференции. 2014. С. 209–212.
4. Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Попова Е.И., Есеев М.К., Любов В.К. Исследование процесса изотермического разложения древесины // Химия твердого топлива. 2016. №6. С. 51–59.

References

1. Liubov V.K., Liubova S.V. *Povyshenie effektivnosti energeticheskogo ispol'zovaniia biotopliv* [Increasing the efficiency of energy use of biofuels]. Arkhangel'sk, 2010. 496 p.
2. Liubov V.K., Ivut' A.E. *Sovmestnoe szhiganie kamennogo uгля s biotoplivom* [Co-firing of coal with biofuel]. *Vestnik Cherepovetskogo gosudarstvennogo universiteta* [Cherepovets State University bulletin], 2016, no. 5, pp. 16–20.
3. Mar'iandyshch P.A., Chernov A.A., Liubov V.K., Bril'iak Zh.-F., Tuve G. *Issledovanie sostava ukhodiashchikh gazov v protsesse termicheskogo razlozheniia i gorenii biotopliva* [Investigation of the composition of the exhaust gases in the process of thermal decomposition and burning of biofuel]. *Biotehnologii v khimiko-lesnom komplekse: Materialy mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii* [Biotechnology in the chemical and forestry complex: Proceedings of the International Scientific Conference], 2014, pp. 209–212.
4. Mar'iandyshch P.A., Chernov A.A., Popova E.I., Eseev M.K., Liubov V.K. *Issledovanie protsesssa izotermicheskogo razlozheniia drevesiny* [Investigation of the process of isothermal decomposition of wood]. *Khimiia tverdogo topliva* [Solid fuels chemistry], 2016, no. 6, pp. 51–59.

Любов В.К., Попова Е.И., Шкаева Н.В., Болотова К.С., Солнышкова Л.М. Исследование процесса торрефикации древесины // Вестник Череповецкого государственного университета. 2017. №3(78). С. 38–45.

For citation: Lubov V.K., Popova E.I., Shkaeva N.V., Bolotova K.S., Solnyshkova L.M. A study of wood torrefaction. *Bulletin of the Cherepovets State University*, 2017, no. 3 (78), pp. 38–45.