

М. Ф. Гильфанов, В. Н. Башкиров, Г. М. Файзрахманова,
С. А. Забелкин, А. Н. Грачев, А. З. Халитов, И. Г. Земсков

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА, ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ И ЛЕСНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Ключевые слова: термохимический метод, быстрый пиролиз, органические отходы, материальный баланс, реактор.

Представлены результаты экспериментального исследования процесса термического разложения различных органических отходов на экспериментальной установке быстрого пиролиза. Цель исследований – определение материального баланса процесса быстрого пиролиза и изучение свойств получающихся в данном процессе продуктов.

Keywords: thermochemical method, fast pyrolysis, organic wastes, material balance, reactor.

The results of experimental investigation of the thermal decomposition of various organic wastes at the Pilot fast pyrolysis. The purpose of research is definition of material balance fast pyrolysis process and study of the properties of the resulting product in this process.

В последнее время, на фоне подорожания ископаемых топлив, все более актуальным становится вопрос использования возобновляемых энергетических ресурсов, одним из которых является биомасса. Ежегодно в России в результате деятельности предприятий лесопромышленного и агропромышленного комплексов образуется большое количество органических отходов [1]. Большая часть данных отходов, как правило, остается невостребованной, ухудшая экологическую обстановку и пожарную безопасность в местах расположения предприятий.

Одним из наиболее перспективных способов переработки органических отходов, является термохимический метод, который представляет собой термическое разложение материала в отсутствие окислителя при относительно низких температурах 450 - 550°C, высокой скорости нагрева 500 - 1000°C/сек и при незначительном времени пребывания продуктов в реакционном пространстве (до 2 - 3 с) [2]. В результате термического разложения органических материалов образуются углистый остаток и парогазовая смесь, которая впоследствии разделяется на жидкие продукты и неконденсируемый газ.

Для исследования режимных параметров процесса быстрого пиролиза была разработана экспериментальная установка, в которой обеспечивается быстрый нагрев исследуемого сырья и быстрый отвод продуктов разложения. В установке предусмотрена возможность фиксации температуры процесса и динамики образования парогазовой смеси в режиме реального времени.

Экспериментальная установка для исследования термического разложения органических материалов (рис.1) состоит из пяти блоков и включает в себя:

- блок продувки системы инертным газом, состоящим из баллона 1 и трёхходового крана 2;
- блок подачи электрического тока, состоящий из трансформатора 3 и регулятора 4;

- реактор, состоящий из корпуса 5, токоподводящих электродов 6, нагревательного элемента 7 и крышек 8;
- блок измерения температуры и обработки данных, состоящий из термопары 9, АЦП 10 и компьютера 11 и видеокамеры 12;
- блок сбора и измерения количества газообразных и жидких продуктов пиролиза, состоящий из конденсатора 13, сборника конденсата 14 и газгольдера 15.

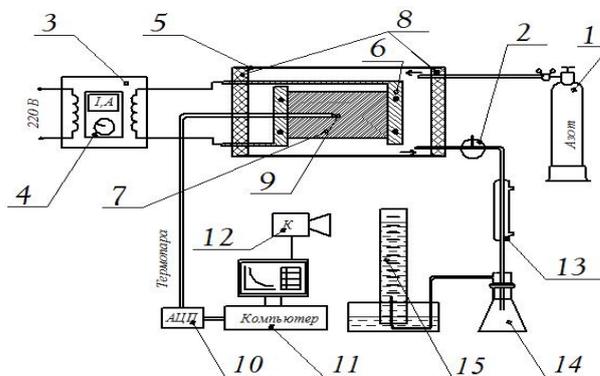


Рис. 1 - Экспериментальная установка для исследования процесса термического разложения органических материалов

Корпус реактора 5 выполнен в виде трубы диаметром 60 мм и длиной 300 мм из жаропрочного стекла, что предотвращает возможность замыкания и позволяет наблюдать за протеканием процесса. Корпус реактора с двух сторон герметично закрывается крышками в виде резиновых пробок, в которые вмонтированы токоподводящие электроды, термопара и штуцеры для подвода инертного газа и отвода парогазовой смеси.

Нагревательный элемент 7 представляет собой сетку из нержавеющей стали с размером ячейки 0,16 мм. Сетка должна выдерживать

нагрузку тока, обеспечивать равномерный нагрев и исключать потери находящегося внутри материала.

Токоподводящие электроды 6 выполнены в виде медных шин с медными зажимными пластинами для крепления сетки. Подача электрического тока осуществляется через трансформатор 3. Сила тока, а соответственно скорость и температура нагрева регулируются регулятором 4.

Для измерения изменения температуры во время процесса к сетке крепится термопара 9. Показания термопары при помощи АЦП и компьютера записываются с частотой 5 Гц. Образующаяся в процессе термического разложения парогазовая смесь проходит через конденсатор 13, охлаждаемый водопроводной водой. Пиролизная жидкость собирается в сборнике конденсата 14. Объем неконденсируемого газа, собираемого в газгольдере 15, фиксируется видеокamerой 12.

Исследования на представленной установке осуществлялись следующим образом. Проба материала биомассы измельчается, просеивается для получения монодисперсной фракции и высушивается до постоянной массы при температуре 105 °С. Нагревательная сетка сгибается втрое в виде плоской трубы, т.е. в форму, необходимую для размещения навески. Взвешиванием фиксируется исходная масса сетки.

Внутри сетки равномерно распределяется проба. Для обеспечения более равномерного и плотного контакта сетка с пробой уплотняется в прессе. Далее сетка с пробой вновь взвешивается на аналитических весах с точностью 0,0001 г.

Подготовленная сетка с навеской крепится в медных зажимных пластинах. В средней части наружной поверхности сетки фиксируется термопара. Перемещением электродов в отверстиях резиновой пробки устанавливается необходимая степень натяжения сетки. Собранный нагревательный элемент с помощью пробки плотно устанавливается в корпус. С другой стороны корпус герметично закрывается второй пробкой. Для удаления кислорода воздуха вся система продувается азотом. С этой целью, при положении трехходового крана, обеспечивающем выброс вытесняемого воздуха в атмосферу, в систему на несколько секунд осуществляется подача азота из баллона. После вытеснения воздуха из системы трёхходовой кран устанавливается в положение прекращения подачи азота. На компьютере активируется система фиксации температуры и видеофиксация расхода неконденсируемого пиролизного газа.

Далее при определённом режиме нагрева, который задается регулятором, осуществляется термическое разложение навески сырья. После окончания термического разложения и охлаждения реактора до комнатной температуры осуществляется аккуратный демонтаж нагревательного элемента, с дальнейшим взвешиванием сетки с образовавшимся углистым остатком. Корректировка расхода газа и учёт температурного расширения инертного газа в системе при различных температурных режимах осуществлялся путём вычитания из

экспериментальных значений изменения объёма газа при эквивалентном нагреве пустого реактора.

В качестве исследуемых материалов использовались березовые и сосновые опилки, древесно-подстилочная пометная масса (ДППМ) и отходы зернообработки. В результате проведённых исследований фиксировались масса исходной пробы и масса получающегося в процессе пиролиза углистого остатка, а также объём выделившихся пиролизных газов.

На основе проведенных исследований определен материальный баланс процесса термохимического разложения при различных режимах (рис. 2), а также выявлено влияние скорости нагрева и конечной температуры пиролиза на выход продуктов (рис. 3).

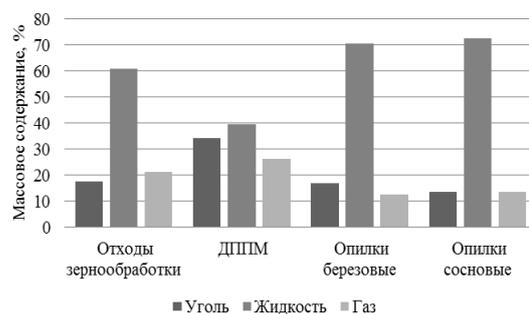


Рис. 2 - Материальный баланс продуктов термического разложения различных органических отходов

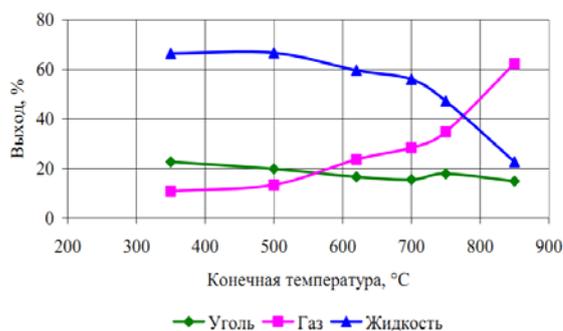


Рис. 3 - Материальный баланс процесса термического разложения отходов зернообработки при различных температурах

Углистый остаток содержит в основном углерод и может быть использован как металлургическое топливо и химический реагент в производстве ферросплавов и в цветной металлургии, для получения кристаллического кремния, для выработки сероуглерода, для производства активных углей, для производства электродов, как катализатор в контактных процессах, для изготовления карбюратора и др. [3]. Имея значительное количество микроэлементов углистый остаток можно использовать как добавку к кормам животных. Ещё одно менее изученное направление использования полученного мелкодисперсного угля – применение его в качестве добавки к почвам, так называемого biochar, которое получило популярность во всём мире [4].

Газообразные продукты в основном состоят из насыщенных и ненасыщенных углеводородов, водорода, оксида и монооксида углерода. Имея теплотворную способность около 9000 кКал/м³, пиролизный газ может быть использован для выработки тепловой и генерации электрической энергии, с целью энергетического обеспечения процесса пиролиза.

Жидкие продукты термического разложения биомассы представляют собой маслянистую непрозрачную темно-коричневую или черную жидкость. Физические свойства жидкого продукта быстрого пиролиза отходов древесины сосны представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Физические свойства пиролизной жидкости

Показатель	Величина
Плотность, кг/м ³	1200
Низшая теплота сгорания, МДж/кг	20,2
Вязкость, сСт	13-250
Зольность, %	0,14
Температура вспышки в открытом тигле, °С	113
Температура начала кипения, °С	110
Кислотное число, мг КОН/г	1,2
pH	2-3,7

Исследование химического состава жидкого продукта быстрого пиролиза методом жидкостной хроматографии показали наличие нескольких сотен химических соединений (рис. 4), значительная часть из которых не идентифицирована.

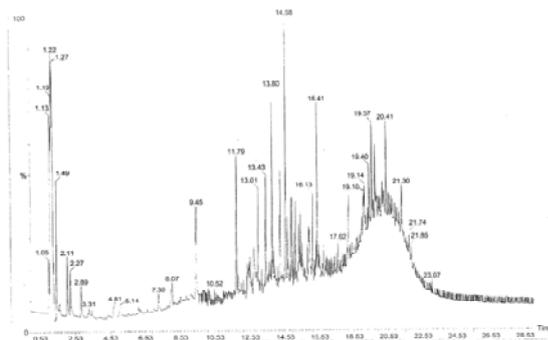


Рис. 4 - Хроматограмма древесной пиролизной жидкости

В общем виде химический состав жидкого продукта быстрого пиролиза представлен в табл. 2.

Основные области применения пиролизной жидкости – это использование в качестве топлива с целью получения тепловой и электрической энергии [5], и в качестве сырья для дальнейшей переработки и технологического использования.

Продукты переработки пиролизной жидкости благодаря специфическим свойствам часто не имеют заменителей и применяется в различных отраслях промышленности в качестве ингибиторов

окисления моторных топлив, понизителей вязкости бурильных растворов, антисептирующих составов, литейных крепителей, воздухововлекающих и пластифицирующих добавок в бетоны, копильных жидкостей для бесканцерогенной обработки мясных и рыбных изделий [6,7,8].

Таблица 2 - Химический состав пиролизной жидкости

Класс соединения	Содержание, %
Альдегиды	9,8
Ароматические углеводороды	2,1
Кетоны	16,4
Кислоты	8,2
Моносахариды	9,7
Полициклические углеводороды	0,1
Сложные эфиры	3,1
Спирты	1,3
Фенолы	30,2
Фураны	0,5
Не идентифицировано	18,6

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по соглашению 14.В37.21.0299.

Литература

1. Башкиров В.Н., Исследование термохимического метода переработки куриного помета и определение материального баланса продуктов // Вестник Казан. технол. ун-та.- 2012.- № 1.- С. 105-107.
2. Гелетуха Г.Г., Обзор современных технологий получения жидкого топлива из биомассы путем быстрого пиролиза. Часть 1 // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. - №2. – С. 3-30.
3. Гордон, А.В. Технологии и оборудование лесохимических производств: Учебное пособие. - М.: Лесн. промышленность, 1988. – 356 с.
4. Schahczenski, J., Biochar and Sustainable Agriculture, Jeff Schahczenski // A Publication of ATTRA—National Sustainable Agriculture Information Service, 02/2010, Number IP358, p.1-12.
5. Забелкин, С.А. Энергетическое использование жидких продуктов быстрого пиролиза // Вестник МГУЛ – Лесной вестник – 2010. №4 – С. 79-84.
6. Выродов, В.А., Технология лесохимических производств: Учебник для вузов. - М.: Лесн. промышленность, 1987. – 352 с.
7. Ильина О.Н., Исследование жидких продуктов быстрого пиролиза низкокачественной древесины (бионефти) в качестве комплексной добавки для дорожно-строительных материалов // Вестник Казан. технол. ун-та.- 2011.- № 20.- С. 213-216.
8. Забелкин, С.А. Синтез химических продуктов с использованием древесной пиролизной // Вестник МГУЛ – Лесной вестник – 2012. №7 – С. 131-135.

© М. Ф. Гильфанов - асп. каф. химической технологии древесины КНИТУ, zaex@mail.ru; В. Н. Башкиров - д-р техн. наук, проф. каф. химической технологии древесины КНИТУ, vlad_bashkirov@mail.ru; Г. М. Файзрахманова – асп. той же кафедры; С. А. Забелкин – доц. той же кафедры; А. Н. Грачев – канд. техн. наук, проф. той же кафедры; А. З. Халитов – асп. той же кафедры; И. Г. Земсков – студ. КНИТУ.