

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 видеокамерой 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 видеофиксации 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

Угlistый 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 угlistый 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/м<sup>3</sup>, 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 <sup>3</sup>             | 1200     |
| Низшая теплота сгорания, МДж/кг          | 20,2     |
| Вязкость, сСт                            | 13-250   |
| Зольность, %                             | 0,14     |
| Температура вспышки в открытом тигле, °C | 113      |
| Температура начала кипения, °C           | 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, воздухоовлекающих 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          |