

применение // *Материалы первой междуна. Конф. "Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов"* Т.1. Москва, 9 – 12 октября 2001г. 5. Патент RU № 2330029. Левданский В. А., Полежаева Н. И. Способ получения производных 3-ароилантра-[1,9-сд]изоксазол-6-она. 6. *DiazoChemistry/ Heinrich Zollinger*. – Weinheim; New-York; Basel; Cambridge; Tokyo; VCH. – 1994. р.385-386. 7. *Лабораторный практикум по синтезу промежуточных продуктов и красителей* / Под ред. А.В. Ельцова. – Л.: Химия, 1985. – 352 с. 8. Обушак Н.Д. 1-Аминоантрахинонилдиазоний тетрагидрокурат(II) и его дediaзонирование / Н.Д. Обушак, М.Б. Ляхович, Н.С. Федорович, Н.И. Ганущак // *ЖОрХ*. – 1997. – Т.33, вып. 3. – С. 392 – 394. 9. В.Я. Починок. Окситриазены антрахинона / В.Я. Починок, В.П. Помпа, О.Д. Тонкошкур // *Укр. хим. ж.*, 1957. – т. XXIII, в.5 – С.629 – 633. 10. Пучков В.А. Превращения в ряду диазоаминосоединений // *ЖОХ*. 1959. Т.29. – С. 3058–3064.

УДК 621.314

Д.М. Корінчук

Інститут технічної теплофізики НАН України

ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГОЄМНОСТІ БІОПАЛИВА НА ОСНОВІ ТОРФУ І БІОМАСИ

© Корінчук Д.М., 2013

Дослідження присвячене визначенню впливу брикетування, гранулювання та термічної обробки біомаси на якісні показники біопалива. Запропоновані нові методи переробки біомаси з використанням в'язучого та термічною обробкою за температур 275–295 °С.

Ключові слова: біомаса, торф, пресування, в'язуче, термічне розкладання.

The study is devoted to the influence of effects of biomass briquetting, granulation, and heat treatment to improve the quality of biofuels. Another method of biomass treatment, such as briquetting and granulation with bonding and thermal treatment at 275-295 °C is proposed.

Key words: biomass, peat, pressing, bonding, thermal decomposition.

Вступ. Розвиток промисловості, загалом, і промислових підприємств, як її складової частини, має важливе значення для економічного зміцнення України й підвищення добробуту її мешканців. Однак, слід зазначити, що на роботу промислових підприємств впливають деякі фактори, одним з яких є використання енергоресурсів як складової виробничого процесу і в цілях обігрівання. Нестача власної сировинної бази енергоресурсів призводить до необхідності купувати їх, а це своєю чергою позначається на собівартості продукції і, як наслідок, на її конкурентоспроможності. Енергетична залежність держави впливає на зовнішню політику й торгівлю, знижуючи її економічний потенціал. За обмежених фінансових можливостей перехід до високоефективних, енергозберігаючих ресурсоощадних технологій можливий з використання місцевих видів палива (дрова, торф, відходи сільського господарства), що при сьогоднішніх цінах на газ, вугілля є найдоступнішими видами палива (рис 1.).

Залучення місцевих палив до енергетичного балансу областей України має значний соціальний аспект, через скорочення відтоку коштів з місцевих бюджетів та забезпечення роботою значної частини

населення. Сучасні тенденції переведення котельного обладнання на використання місцевих альтернативних поновлюваних джерел енергії вимагають детального вивчення властивостей цих палив і розроблення методик вибору палива з найоптимальнішими теплотехнічними й екологічними характеристиками для наявних технологій спалювання.

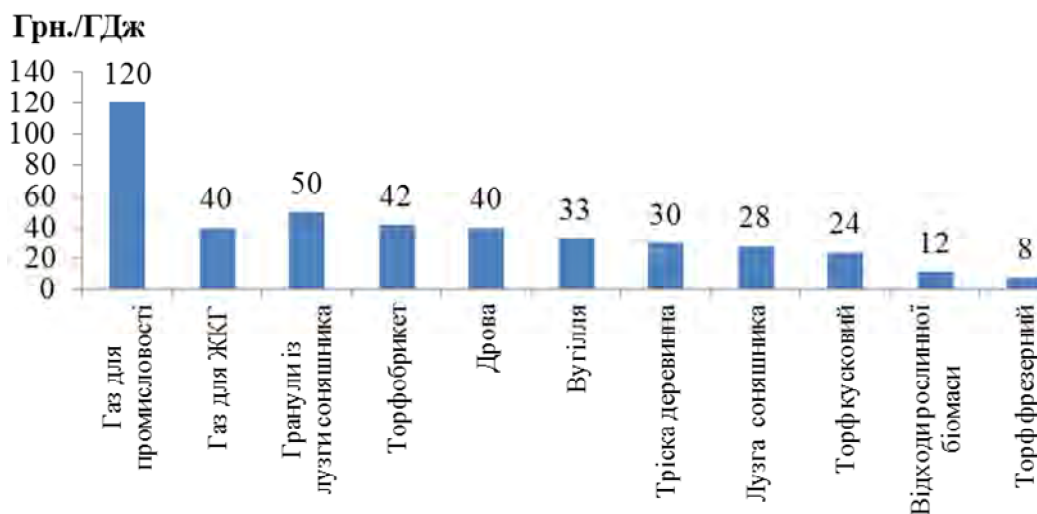


Рис. 1. Вартість палива в перерахунку на одиницю теплоти згоряння.

Найчастіше у випадках переведення котелень на місцеві види палива використовуються палива на деревній основі, рідше солома, і в окремих випадках ще деякі палива на основі природної біомаси. Усі ці види біопалива є поновлюваними. Разом із твердими біопаливами розглядається і торф. Хоча торф за походженням – біопаливо, що виникло із залишків рослин під час їх часткового розкладання в середовищі з надлишком води й нестачею кисню, але його зараховують до повільно поновлюваних біопалив. Часто торф'яне паливо спалюють у котлах у суміші з деревною та рослинною біомасою (або по черзі).

Процес горіння біомаси є набагато складнішим, ніж горіння викопного палива. Викопні види палива, на відміну від більшості видів біопалива, мають значно вищу якість. Фундаментальна різниця між спалюванням біомаси й викопного палива полягає в температурі горіння. У викопних видів палива температура горіння може досягати приблизно 2000 °С. Горіння вологого біопалива (деревної тріски, торфу, відходів сільського господарства з 50 % вологістю), може досягати температури, нижчої, ніж 1100 °С. Лише варіації вологості в більшості видів біопалива створюють проблеми різного характеру за спроби досягнення високої ефективності спалювання.

Фракційний склад деревних та рослинних відходів залежно від джерела утворення може змінюватися в дуже широких межах. Значна відмінність у фракційному складі біопалив є причиною створення різних топкових пристроїв для утилізації відходів сільського господарства і лісопереробки. Отже, основні проблеми, що виникають під час спалювання біомаси, пов'язані з їхньою високою вологістю, яка значно погіршує процес горіння й знижує економічні показники роботи котла, загалом, а також з неоднорідним фракційним складом.

Метою статті є огляд та аналіз перспективних напрямків переробки біомаси та торфу і отримання твердого біопалива підвищеної енергоємності.

Виклад основного матеріалу. Біомаса в природному стані є складним об'єктом енергетичного використання. Окрім зазначених вище проблем, використання біомаси як палива в деяких випадках малоєфективне через те, що вона розсіяна по території, має малу транспортну

щільність і практично не пристосована до існуючої виробничої інфраструктури, орієнтованої на споживання викопних ресурсів.

Перспективним напрямком покращення властивостей біомаси є гранулювання або брикетування. Гранули зазвичай мають форму циліндрів $d=5-10$ мм і довжину 10–20 мм. Цим шляхом пішли країни Скандинавії, де гранули і брикети використовуються як у промислових котельнях, так і в побуті. Гранулювання й брикетування біомаси дозволяє в 2,7–3, 4 рази збільшити її теплоту згоряння, підвищує їхні транспортабельні характеристики в 4–5 разів, підвищує здатність до тривалого зберігання, забезпечує однорідність фракційного складу, що значно спрощує системи механізації й автоматизації всіх циклів технологічного процесу котлоагрегату. Отже, біопаливо виходить з категорії місцевих палив і може транспортуватися в межах України, залишаючись конкурентоспроможним.

Розроблення універсальних технологій гранулювання й брикетування біомаси ускладнене через істотну неоднорідність її властивостей. Пресування біомаси не підлягає математичному опису через складність процесів, які відбуваються під час стискання. Здебільшого відпрацювання режимів пресування відбувається під час виробництва, що збільшує собівартість впровадження технологій в 4–10 разів та обмежує розвиток енергетичного використання твердого альтернативного палива.

В Інституті технічної теплофізики НАН України проведено дослідження шляхів вирішення вказаної проблеми. Встановлено, що використання торфу як в'язучого дозволяє зменшити кількість факторів, які впливають на структурно-механічні властивості біопалива, обмежуючи їх тиском пресування, вологістю сировини та композиційним складом, що визначається як співвідношенням між рослинним наповнювачем та в'язучим [1]. Знайдено діапазон варіювання параметрів процесу брикету- та гранулоутворення, в межах якого саме властивості в'язучого визначають якісні показники біопалива.

Установлено [2], що в межах тиску пресування 80 – 120 МПа міцні брикети ($\sigma = 3,5 - 5,5$ МПа) можна отримати при вологості $\varphi = 10 - 12$ % (може досягати 15 %) в широкому діапазоні варіювання вмісту наповнювача та в'язучого. При зменшенні тиску пресування від 80 до 60 МПа і нижче, що характерно в виробництві паливних гранул, спостерігається зміщення піка міцності брикетів у бік збільшення вологості $\varphi = 18 - 25$ %, а діапазон варіювання вмісту наповнювача та середньої вологості зужується до ± 5 % від оптимального. Отримання міцних брикетів за низького тиску можливе при збільшенні вологості. Слід враховувати, що збільшення вологості сировини веде до зменшення теплоти згоряння композиційних брикетів, тому з припустимого діапазону належить надавати перевагу меншим значенням вологості сировини.

Збільшення вмісту наповнювача до 40 % веде до зростання міцності брикетів та збільшення теплоти згоряння. Згідно з проведенням аналізом результатів досліджень, раціональний вміст наповнювача для процесів брикетування становить до 40 %; тиск пресування – 100 МПа, вологість становить 10–12 % (може досягати 15 %). Для лінії гранулювання вміст наповнювача становить 40%, вологість – 18–19 % (може досягати 25 %) для отримання гарантовано міцних гранул.

Проведені дослідження дали змогу розробити методику прогнозування якісних показників композиційного біопалива залежно від використаного обладнання та підбирати оптимальні режими оброблення біомаси [3].

Запропонована технологія використання торфу як в'язучого дозволяє отримати транспортабельне біопаливо монофракційного складу, з теплою згоряння в межах 17–19 МДж/кг. Використання композиційних сумішей для пресування дозволило підвищити не тільки структурно - механічні властивості, а і енерговміст біопалива за рахунок використання наповнювачів з біомаси більшої калорійності порівняно з торф'яними брикетами. Технологія може бути рекомендована для впровадження в торфобрикетній галузі.

Аналіз компонентного та елементного складу представників біомаси показав, що основні складові палива (табл. 1) є лігнін, целюлоза, геміцелюлоза, смоли та мінеральна складова, яка

визначає кількість золи. Високий вміст геміцелюлози (в межах 17–40 %) та її низька порівняно з іншими компонентами теплота згоряння, а також температурна нестійкість (розкладається при температурах 200–295 °С [4]) є передумовами підвищення теплоти згоряння біопалива внаслідок термічної обробки.

Таблиця 1

Компонентний склад біомаси

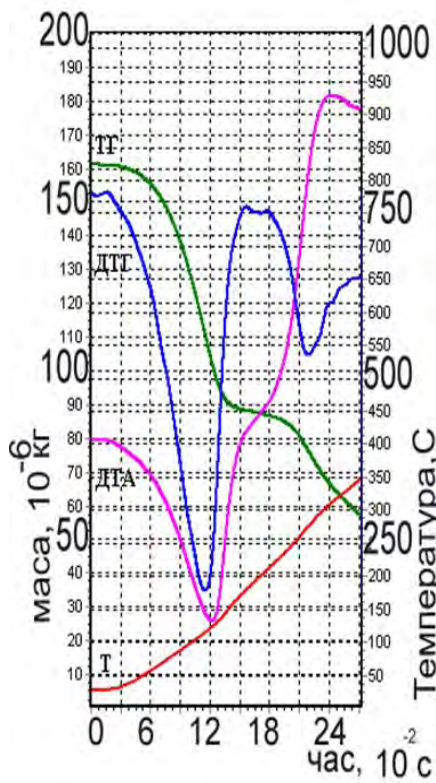
Компонент	Склад сировини для біопалива (середні значення), %(мас.)							Теплота згоряння,	Інтервал термічного розкладання,
	Вільха, дуб	Сосна, піхта	Міскантус	Солома	Лузга соняшника	Лузга гречки	торф	МДж/кг	°С
Лігнін	21	26	16	12	21	19	15	25	280-430
Целюлоза	46	50	44	41	52	33,9	10	17,5	300-380
Геміцелюлоза	22	17	24	17	24	40	18	13	200-320

Термогравіметричні дослідження біомаси дали змогу визначити подальші напрямки підвищення якісних показників біопалива. Дослідження проводились на дериватографі Q-1000. Були визначені етапи та температурні інтервали термічного розкладання, вид теплових ефектів та глибина структурно-хімічних перетворень палива. Дериватограми (рис. 2) містять криві зміни температури матеріалу (Т), диференціального термічного аналізу (ДТА), термічної гравіметрії (ТГ) та диференціальної термічної гравіметрії (ДТГ). Крива ДТА відображає теплові ефекти та структурні перетворення в матеріалі. За кривими ТГ та ДТГ визначають зміну маси матеріалу під час нагрівання, та інтенсивність процесу термічного розкладання. Зіставлення кривих ДТА та ДТГ дозволяє за кривою температури зразка Т визначити температурні інтервали теплових ефектів та етапи термічної деструкції. На кривих ДТА всіх досліджених матеріалів з початку нагрівання при зменшенні маси зразка спостерігається ендотермічний ефект, що є результатом видалення води. Після видалення води подальше нагрівання спричиняє процес термічного розкладання матеріалу, який супроводжується виділенням теплоти (екзотермічні реакції). При цьому на кривих ТГ спостерігається різка зміна маси зразка. Саме в цьому температурному інтервалі відбувається розкладання геміцелюлози. В інтервалі температур 300–350 °С на дериватограмах як у деревини, так і у лузги гречки та соняшника, присутній ендотермічний ефект, який виникає внаслідок фазового переходу смол. Температурні інтервали та втрата маси вказаних стадій розкладання біомаси наведені в табл. 2.

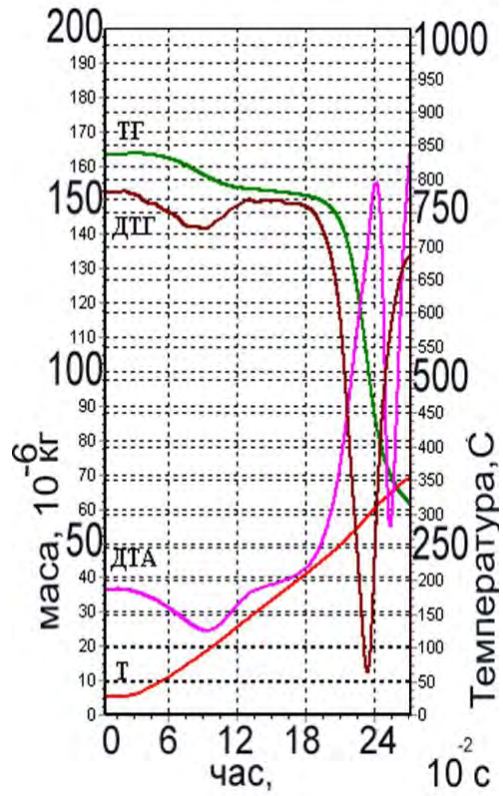
Таблиця 2

Втрата ваги біомасою внаслідок термічного розкладання

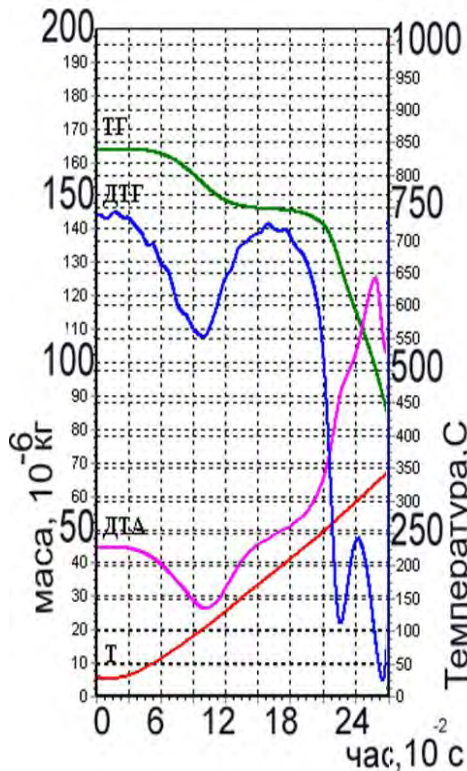
№ з/п	Вид біопалива	Теплота згоряння сухої маси, МДж/кг	Видалення води (ендоефект)		Термічне розкладання (екзоефект)		Прогнозна теплота згоряння залишку	
			Температурний інтервал, °С	%	Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %	МДж/кг	ккал/кг
1	Торф	17,6	26–180	42,55	180–290	25,56	23,6	5650
2	Деревина	19,0	26–147	6,02	147–295	41,33	32,4	7750
3	Лушпиння соняшника	21,9	26–165	8,55	165–290	40,00	36,5	8730
4	Лушпиння гречки	20,7	29–184	10,49	184–270	31,03	30,0	7180



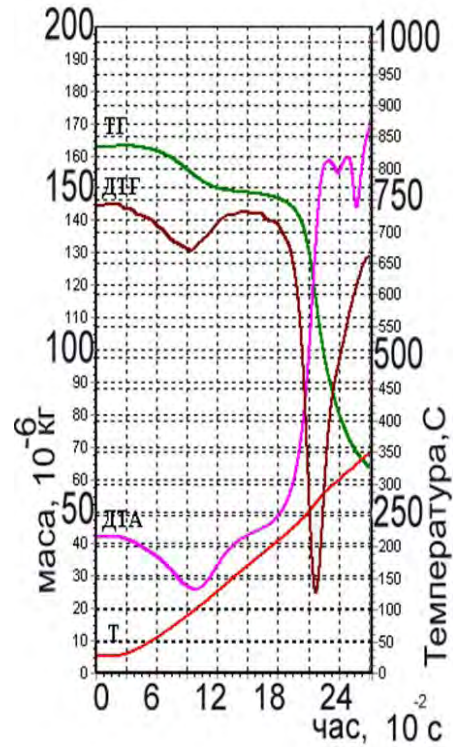
а



б



в



г

Рис. 2. Дериватограми термічного розкладання: а) торфу: б) деревини: в) лушпиння соняшника: г) лушпиння гречки

Геміцелюлоза – це полісахариди, що виконують у клітинній стінці біомаси функцію аморфної цементуючої складової. Геміцелюлози входять до складу клітинної стінки, а також відкладаються в

клітках і слугують запасними живильними речовинами. Вона є тим компонентом деревини, яка зазнає найбільшої деструкції під час термообробки.

У межах температурного інтервалу 200 – 300 °С на деривотограмах різка втрата маси зразків свідчить, що геміцелюлоза, яка міститься в біомасі, інтенсивно розкладається. При цьому спостерігається її декомпозиція за рахунок виділення летучих і карбонізації. Декомпозиції целюлози й лігніну практично не відбувається в цьому температурному інтервалі. В процесі термічного розкладання геміцелюлоз відбувається руйнування гідроксильних груп (ОН), що підвищує гідрофобні властивості матеріалу. Продуктами розкладання геміцелюлози є кисеньовмісні гази: O₂, CO, CO₂, хімічно зв'язана вода (піролізна та реакційна), оцтова кислота та феноли. Частка води у втраченій масі становить близько 70 %. Енерговміст продуктів термічного розкладання незначний і не перевищує 5–10 %. Одночасно відбувається значна втрата (до 30 %) ваги біомаси. Відповідно енергетична щільність і теплота згоряння біомаси підвищується (табл. 2). Попередні розрахунки показали, що очікувана теплота згорання біопалива може знаходитися в межах 23–30 МДж/кг.

Відомо [4], що процес екзотермічного розкладання геміцелюлози супроводжується виділенням істотної кількості теплоти. Так для деревини вона становить 8,0–8,5 МДж/кг або 5–6 % теплоти згоряння. Відповідні екзотермічні піки отримані і на деривотограмах термічного розкладання біомаси. Цю теплоту можна використовувати для практичної реалізації процесу обробки біомаси на підприємстві за умови мінімізації втрат у навколишнє середовище.

Аналіз втрати маси зразками деревини в залежності від часу та температури обробки (рис. 3) показав, що обробляти суміш ефективно проводити в межах температури зразків 275–295 °С. Час проведення термічної обробки достатній для розкладання 20–30 % маси зразка становить 40–50 хв. Істотним є час прогрівання матеріалу, і, відповідно, доцільно термічно обробляти подрібнену мілко-дисперсну сировину. Та слід враховувати, що при пресуванні матеріалу, з нього витісняється майже все повітря, відповідно підвищується його теплопровідність, а відсутність повітря в порах приводить до зменшення інтенсивності окиснення продуктів розкладання.

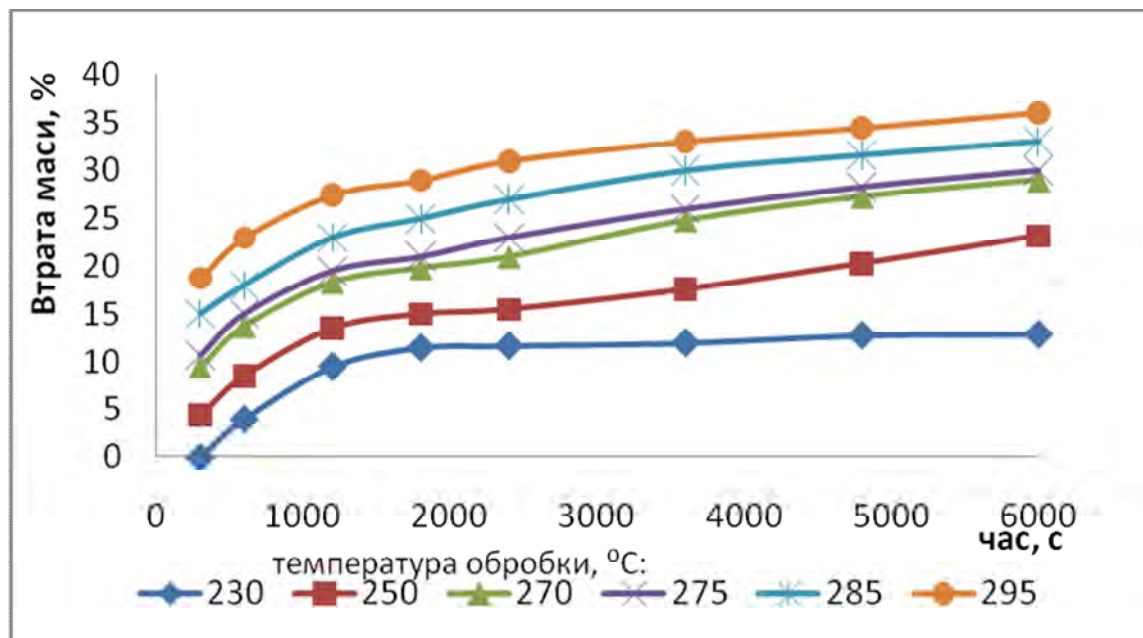


Рис.3. Втрата маси деревини внаслідок термічної деструкції залежно від часу обробки

На сучасних заводах з виготовлення біопалива інтенсивність процесів сушіння біомаси визначає продуктивність всієї лінії. Одним із головних факторів підвищення продуктивності всієї лінії є

інтенсифікація процесу зневоднення. Це можливе за рахунок підвищення температури теплоносія. Актуальним сьогодні є розроблення технологій високотемпературного зневоднення біомаси газами з температурою 600–800 °С. За своєю суттю технологія повинна включати як процеси зневоднення, так і початкового термічного розкладання палива. Екзотермічний ефект розкладання дає змогу компенсувати додаткові втрати теплоносія. Це дозволить отримати висококалорійне гідрофобне біопаливо з собівартістю на рівні з традиційними біобрикетами та гранулами.

Висновки. Біомаса у природному стані є складним об'єктом енергетичного використання і потребує розроблення технологій переробки на паливо. Пресування та гранулювання дозволяє підвищити об'ємну теплоту згоряння палива, робить його однорідним за гранулометричним складом, транспортабельним та здатним до тривалого зберігання. Використання в'язучих дозволяє спростити відпрацювання режимів пресування різних видів біомаси в межах існуючих технологій гранулювання та брикетування та отримувати біопаливо з теплотою згоряння в межах 17–19 МДж/кг. Термічна обробка сировини або гранул та брикетів за рахунок витримки палива при температурах 275–295 °С дає змогу, в наслідок розкладання та карбонізації геміцелюлози, підвищити теплоту згоряння біопалива до 23–30 МДж/кг. Технологія може бути реалізована за рахунок використання в процесах зневоднення високотемпературного теплоносія.

1. Корінчук Д.М. Властивості торфу та рослинної біомаси як об'єктів брикетування для виготовлення твердого композиційного палива/ Д.М. Корінчук // Відновлюв. енергетика. — 2011. — N 4 (27). — С. 80–85. 2. Корінчук Д.М. Розробка композиційного палива на основі торфу і рослинної біомаси: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.14.06 05.14.06 – “Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика” / Корінчук Д.М. – К., 2010. – 20 с. 3. Корінчук Д.М. Оптимізація параметрів виготовлення композиційного біопалива з використанням торфу як в'язучого/ Д.М. Корінчук // Пром. теплотехника. – 2011. – Т. 34, № 3. – С. 73–77. 4. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. – М.; Л.: АН СССР, Институт высокомолекулярных соединений, 1962. – 711 с.