

УДК 630.839

ПЕРЕРАБОТКА БИОМАССЫ И БЕДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ПИРОЛИЗОМ

Э.Ф. Вайнштейн

Рост потребности в различных видах энергии для развития промышленности и жизнедеятельности человека требует поиска новых источников энергии и улучшения их использования. Поэтому большое внимание обращается на вовлечение в процесс получения энергии не перерабатываемых (частично перерабатываемых) бедных органических полезных ископаемых и возобновляемых источники энергии. По-видимому, большинство источников энергии являются возобновляемыми. Однако часть источников возобновляются очень медленно (нефти, угли и т.д.). Для развития промышленности целесообразно использовать источники, возобновляемые в течение короткого срока. Поэтому для определения понятия возобновляемые источники энергии желательно установить срок их возобновления.

Биомасса - один из относительно быстро возобновляемых источников. Срок возобновления ее примерно год и выше. Запасы биомассы на земле настолько велики, что ее даже сегодня достаточно для обеспечения энергетических и пищевых потребностей значительно большего количества населения, чем сегодня проживает на земле и развиваемой промышленности и транспорта. Очевидно, что для удовлетворения потребности в энергии необходимо сочетание всех источников энергии, как быстро, так и медленно и возобновляемых.

По-видимому, общий прирост биомассы, который может быть использован для получения энергии в меньшей степени зависит от погодных условий и места расположения страны, чем более быстро возобновляемые источники энергии, например, энергии ветра. Энергию более быстро возобновляемых источников, например, ветра, солнца, где это целесообразно, можно использовать и для переработки биомассы бедных полезных ископаемых.

Биомасса, перерабатываемая для энергетических целей, может быть получена, как на специальных плантациях, как это планируется в Западной Европе, так и в виде отходов переработки промышленности, например, деревоперерабатывающей в России. Отметим, что количество биомассы может быть значительно увеличено путем селекции. Кроме того, в производство может быть вовлечена биомасса водных бассейнов.

Существует несколько видов переработки отходов и специально выращенной

древесины. Основными являются непосредственное сжигание, прессование (выжим горючей жидкости) и химическая переработка. Возможны и другие виды переработки биомассы с целью получения топлива, например, биологические.

По-видимому, наиболее выгодной является химическая переработка, поскольку непосредственно перед сжиганием может удаляться вода, которая существенно снижает энергетические характеристики сжигаемого топлива, и в процесс сжигания может быть вовлечен значительно больший процент исходной биомассы.

Биомасса в основном содержит полимерные (целлюлоза, лигнин), олигомерные (гемилцеллюлоза) соединения и воду. Кроме того, в ней содержится в относительно небольших количествах множество других химических веществ, часть из которых, если это целесообразно, может быть удалена предварительно, например, экстракцией.

Сжигание наиболее выгодно в газовой, затем в жидкой фазах. Наиболее сложным является сжигание твердой фазы. Поэтому для лучшего сжигания биомассы наряду с удалением влаги нужно разорвать полимерные соединения (уменьшить их молекулярную массу вплоть до получения низкомолекулярных соединений), входящие в исходную биомассу, что может быть осуществлено частичным окислением или пиролизом. Аналогичный подход должен осуществляться и при переработке для сжигания бедных полезных ископаемых. Любое частичное окисление веществ приводит к потере их энергетических характеристик. Поэтому для переработки биомассы и бедных полезных ископаемых с целью получения топлива был выбран процесс пиролиза, различные варианты которого и разрабатываются в ряде стран мира. По-видимому сжигание целесообразно осуществлять в месте, где должна использоваться получаемая энергия.

Поскольку до достижения параметров границы существования полимерного вещества в конденсированной фазе может возникать деструкция, то скорость достижения должна быть достаточно велика так, чтобы в системе за время достижения нужных параметров практически не наблюдались физико-химические процессы. Практически при относительно медленном нагреве при достижении заданной температуры (параметров) в реакцию вступает не исходное вещество, а продукт реакции, получаемых при нагреве. Температура, вероятно, - наиболее простой технически изменяемый параметр.

Процесс и установка для высокоскоростного пиролиза высокомолекулярных соединений должны позволять осуществлять быстрое (практически мгновенное) приближение параметров вещества (в данном случае температуры) к параметрам границы существования его в конденсированной фазе. Процесс высокоскоростного пиролиза высокомолекулярных соединений был открыт автором совместно с проф. О.Ф. Шленским (МХТИ им. Д.И. Менделеева, ныне РХТУ им. Д.И.

Менделеева.) в середине 80 годов прошлого века. Скорость подъема температуры при проведении процесса пиролиза была порядка $10^3 - 10^5$ град/сек

На установке на примере некоторых полимеров, получаемых в крупнотоннажном производстве, была изучена зависимость параметров пиролиза, от температуры при мгновенном достижении ее. Установлено, что как в низкомолекулярных, так и в полимерных соединениях существует предельная температура достижимого перегрева вещества, зависящая и от параметров нагревательного прибора, и что она всегда ниже предельной температуры существования вещества в конденсированной фазе, определяемой энергией межмолекулярного взаимодействия. Выявлены пути достижения предельной температуры достижимого перегрева. При достижении предельной температуры достижимого перегрева в полимерных соединениях возникает процесс пиролиза, происходящий преимущественно в конденсированной фазе. В низкомолекулярных соединениях при достижении этой температуры наблюдается "взрывное вскипание" жидкостей.

Создан лабораторный прибор, позволяющий изучать зависимость скорости процессов, в частности, пиролиза от скорости нагрева (достижения заданной температуры, в том числе и температуры достижимого перегрева). Промышленный прибор для оценки состава продуктов реакции и их зависимости от скорости нагрева и времени выдержки образца при заданной скорости нагрева намечается выпустить в \том году. В настоящее время имеются два-три самодельных прибора для выполнения аналогичных функций. По мнению автора, без такого прибора трудно, а может быть и невозможно, оценивать параметры процесса пиролиза конкретных полезных ископаемых и отходов сельскохозяйственного производства, а следовательно, и параметры процесса разрабатываемых промышленных установок.

Метод использован для оценки возможности переработки ряда бедных органических полезных ископаемых (бурые угли, торф и др.) и отходов сельскохозяйственного производства (солома, рисовая шелуха и др.). Наиболее подробно изучен высокоскоростной пиролиз древесины. Установлена возможность перевода органической части рассматриваемых веществ в газообразное состояние с последующей частичной конденсацией их. При этом при температуре достижимого перегрева линейные полимеры подвергаются 100% пиролизу, а сшитые - частично разлагаются, образуя углеподобный осадок. Неорганические соединения при этом либо испаряются, либо подвергаются химической модификации. Отметим, что предлагаемый процесс может служить и для переработки отходов, содержащих полимерные составляющие, также отходов нефти (битумы, асфальтены). Подход может использоваться для переработки тяжелых нефтей.

По заказу министерства науки и технической политики РФ ООО “Фирма “Мангуст” создала опытную установку по пиролизу отходов древесины производительностью по сырью около 1т/сут. В работе принимали участие сотрудники ПО “Авиапромналадка” и Вечернего металлургического института. Основное внимание при создании установки было уделено возможности осуществления условий пиролиза и нагрева. Было доказано, что как нагрев, так и высокоскоростной пиролиз могут быть осуществлены существующими техническими средствами. Чтобы в установке были достигнуты требуемые условия нагрева и пиролиза, нужно чтобы составы продуктов пиролиза, полученные на опытной установке и в лабораторных условиях были близки. Достижение этих условий в первой установке показало возможность создания промышленной установки значительно большей мощности.

По заказу Министерства энергетики РФ в 2002 г. ГНУ ВИЭСХ РАСХН и ООО “Фирма “Мангуст” приступили к работе по созданию установки по переработке древесины производительностью по сырью 2т/сут. В основу создания установки был положен патент автора №20201951 от 16.01. 2 002 г. В дальнейшем ГНУ ВИЭСХ отклонился от патента и попытался создать свою установку. По мнению автора, в созданной ими установке не достигнуты условия, требуемые для процесса высокоскоростного пиролиза.

С учетом анализа работы установки, выявленных особенностей и условий проведения процесса переработки, можно думать, что имеются все технические возможности, позволяющие создать производственную установку по каждому конкретному виду сырья (по отходам сельскохозяйственного производства, бедным полезным ископаемым или по древесине) с гораздо большей производительностью по сырью. При описании установки в качестве показателя используется производительность по сырью, а не по получаемому продукту, что обусловлено преимущественно большими колебаниями влаги в исходной древесине или в бедных органических полезных ископаемых. Кроме того, в последних надо учитывать сильно изменяющийся в различных месторождениях химический состав неорганической фазы. Для создания блочно-модульных схем установок должна быть оценена зависимость стоимости единичной продукции от размеров установки. При оценке стоимости продукции должен учитываться пар, получаемый при сушки сырья, и уголь, который можно использовать в топливных брикетах. При использовании в качестве сырья бедных полезных ископаемых (бурые угли и др.) желательно, чтобы установка позволяла использовать неорганический остаток. Ясно, что поэтому целесообразна разработка использования неорганической части в народном хозяйстве.

Поскольку одной из важнейших характеристик сырья в процессе является размер его частиц, то во вновь создаваемую установку, по-видимому, будет встроена измельчающая приставка или образцы должны

предварительно измельчаться. Разрабатываемая приставка для измельчения частиц исходного сырья, по крайней мере, при переработке древесины и отходов сельскохозяйственного производства также будет действовать по принципу термоудара. Ясно, что создание таких приставок, в том числе и отдельных от установки пиролиза экономически целесообразно в связи с высокой стоимостью измельчения древесины до требуемых размеров. Создание приставки особенно важно при переработке специально выращиваемого на энергетических плантациях леса и если в процессе должны использоваться не только опилки древесины, например, частично погоревший лес.

Механизм высокоскоростного пиролиза заключается в разложении вещества без доступа воздуха (для полимеров - разрыв цепи) при параметрах, приближающихся к параметрам границы существования вещества в конденсированной фазе, например, при температуре достижимого перегрева.

За время нагрева в исходном веществе практически не должно протекать никаких химических процессов, т.е скорость достижения заданных параметров тела должна обеспечивать отсутствие химических реакций, т.е необходимо, чтобы в течение нагрева в конденсированной фазе не протекали бы химические реакции (правильнее, чтобы продукты этих реакций были бы на уровне ошибки эксперимента).

Поскольку скорость нагрева и протекающие химические процессы имеют временные рамки, то температура достижимого перегрева всегда ниже температуры границы существования вещества в конденсированной фазе. Обычно коэффициент между ними (α) находится в диапазоне от 1 до 1,05. Теоретически из-за скоростных факторов достичь равенства обеих температур невозможно. Поэтому необходимо максимальное сближение их.

Отметим, что при относительно медленном нагреве древесины в ней описано ряд протекающих химических процессов, которые начинаются при значительно более низких температурах (порядка 300⁰С), чем температура достижимого перегрева. Возникновение новых химических процессов и их температурные и временные зависимости приводят к зависимости выхода продуктов реакции от скорости достижения требуемой температуры, существенно отличающихся от тех, которые могут быть рассчитаны в предположении, что все химические реакции протекают в соответствии с законом Аррениуса. В отсутствии протекания химических реакции в определенном температурном интервале скорость подъема температуры в нем слабо влияет на равновесные характеристики системы при достигаемых условиях.

Процесс пиролиза протекает при температурах, при которых практически теряется межмолекулярное взаимодействие и разложение веществ, входящих в нагреваемую систему, можно считать не зависимым, т.е разложение каждого вещества протекает независимо других, входящих в нагретую систему веществ. Максимальная температура разложения должна

равняться наибольшей температуре достижимого перегрева для компонентов, содержащихся в исходной смеси.. Остальные компоненты цепи при переходе в газовую фазу имеют собственные температуры достижимого перегрева, что допускает последовательное разделение компонентов смеси с разложением или без него.

Вода (температура порядка 375⁰С) -один из компонентов, который можно удалить в начале процесса. При температуре достижимого перегрева наблюдается “взрывное вскипание” низкомолекулярных соединений (вода и др.) или их химическая модификация и химическая модификация разлагающихся при этой температуре соединений. Для линейных полимеров при данных условиях наблюдается разрыв цепей, а для трехмерных (сшитых) полимеров разрыв участков цепей между химическими сшивками с образованием углеподобного продукта.

Вследствие более слабой энергии межмолекулярного взаимодействия по сравнению с энергиями химических связей при высокоскоростном нагреве (правильнее, при температурах, при которых могут протекать эти реакции) происходит более быстрый разрыв межмолекулярных связей. У нагретых соединений, на поверхности, которые не могут испариться, не реализуется громадное количество состояний, которые имели бы эти вещества в газовой фазе. Система обладает громадным избытком свободной энергии Гиббса. Поскольку скорость процесса симбатна избытку термодинамического потенциала (в данном случае избытку свободной энергии Гиббса), то и наблюдаются взрывные процессы. Взрывной характер процесса должен учитываться при разработке установок высокоскоростного пиролиза. Отметим, чем ближе температура достижимого перегрева к температуре существования полимера в конденсированной фазе, т.е. чем меньше значение α , тем лучше процесс описывается законом “случая”. Ясно, что протекание процесса и выход продуктов реакции зависит и от конструкции установки.

Поскольку обе температуры (достижимого перегрева T_n и границы существования вещества в конденсированной фазе T_c) определяются потерей межмолекулярного взаимодействия, то их можно определить из данных по межмолекулярному взаимодействию аналогичных низкомолекулярных соединений (предполагается, что полимеры и аналогичные по строению низкомолекулярные соединения имеют одинаковые локальные параметры) по уравнениям

$$D = \alpha R T_n \text{ и} \\ T_c = \alpha T_n ,$$

где D – энергия локальной межмолекулярной связи, R – универсальная газовая постоянная. Очевидно, что данное уравнение позволяет из экспериментальных данных определить D .

Для оценки T_n строятся кинетические зависимости потери массы вещества, отнесенные к единице массы, при различных температурах, а затем

логарифм максимальной потери массы откладывается от обратной температуры. Полулогарифмическая кривая стремится к пределу при стремлении температуры к температуре границы существования полимерного вещества в конденсированной фазе. Поскольку в соответствии с теорией выше T_c вещество не существует в конденсированной фазе, то α имеет минимальное значение. Чем ближе температура достижимого перегрева приближается к температурной границе, тем более термодинамически, а следовательно, и экономически выгоден процесс.

В процессе образуются газообразные при температуре пиролиза вещества и углеподобный остаток, который может направляться на брикетирование или для другого использования. Если газообразные продукты реакции направляются на последующую частичную конденсацию, то время их пребывания при высокой температуре должно быть максимально ограничено. При повышении времени выдержки при этой температуре газообразные вещества могут подвергаться дальнейшей модификации. При сжигании газа ограничение времени пребывания газа при высокой температуре не имеет большого значения, поскольку теплотворная способность определяется элементным составом сжигаемой смеси, а не строением сжигаемых соединений. Наблюдаемая иногда некоторая зависимость выделяемой теплоты сжигания при постоянном элементном составе определяется зависимостью скорости горения и полноты сжигания от строения сжигаемых веществ. Часть газа расходуется для поддержания работы установки. Остальной газ можно сжигать для получения тепла или электричества. При сжигании в охлаждении газа нет необходимости. При охлаждении с последующей частичной конденсацией газа возможно разделение получаемых в пиролизе веществ для индивидуального применения. При частичной конденсации газа возможен сбор жидких веществ, выделяемых в определенном температурном диапазоне.

Отрабатываются следующие основные разновидности процесса высокоскоростного пиролиза: в кипящем слое, по методу абляции и по изложенному выше процессу. Очевидно, что конструкций конкретных установок значительно больше. Первые две разновидности разработаны за границей и направлены на создание установок высокой мощности. Последний метод, разработанный в СССР, служит для обеспечения энергией (пар, газообразное и жидкое топливо, угольные брикеты) локальных объектов и индивидуальных хозяйств.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Поступило 1 июня 2007 г.