## МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ СЕВЕРНЫЙ (АРКТИЧЕСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

на правах рукописи

II Mal.

Марьяндышев Павел Андреевич

# Теплоэнергетические основы использования древесного биотоплива

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

05.14.04 Промышленная теплоэнергетика

Научный консультант: д.т.н, профессор Любов В.К.

Архангельск 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение
1 Обзор научных исследований по теме диссертации 18
1.1 Анализ литературных источников18
1.2 Термогравиметрические исследования
1.3 Анализ литературы по исследованиям в реакторе с неподвижным слоем 22
1.4 Анализ литературы по исследованиям в реакторе скоростного нагрева25
1.5 Анализ литературы по исследованиям численного моделирования
топочного процесса
2 Комплексное исследование древесного топлива
2.1 Изотермические и динамические исследования процессов горения и
термического разложения твердых топлив
2.1.1 Термическое разложение и горение твердых топлив при
динамическом нагреве
2.1.2 Термическое разложение и горение биотоплив при
изотермическом нагреве40
2.2 Кинетика процессов термического разложения и горения древесного
топлива45
2.2.1 Кинетика пиролиза биотоплива50
2.2.2 Исследования процесса термического разложения при
изотермическом и динамическом нагреве52
2.2.3 Анализ кинетических параметров, рассчитанных для древесного
топлива и его органических компонентов57
2.2.4 Применение расширенной независимой параллельной модели при
линейном нагреве
2.2.5 Сравнение результатов, полученных с помощью РНП модели и
дифференциальным изоконверсионным методом
2.2.6 Моделирование процесса термического разложения биомассы при
изотермических условиях с помощью РНП модели
2.3 Исследование газовых компонентов и твердых частиц, образующихся в
процессе термического разложения и горения биотоплив

2.4 Исследование процесса торрефикации древесины ели	.79
3 Исследование процесса термического разложения торфа	. 91
3.1 Реактор скоростного нагрева	.93
3.2 Медленный пиролиз и горение торфяного топлива	.95
3.3 Изотермический процесс пиролиза торфа в реакторе скоростного	
нагрева	.96
3.4 ТГ и ДТГ анализы образцов биоугля, полученного из торфа	.97
4 Исследование гидролизного лигнина	101
4.1 Экспериментальные данные 1	103
4.1.1 Свойства топлива1	103
4.1.2 Термогравиметрический анализ1	105
4.1.3 Реактор скоростного нагрева1	105
4.2 Результаты1	106
4.2.1 Медленный пиролиз гидролизного лигнина 1	106
4.2.2 Быстрый пиролиз гидролизного лигнина в реакторе скоростного	
нагрева1	107
4.2.3 Сравнение графиков для высоких и низких скоростей нагрева 1	108
4.2.4 Сравнение процесса быстрого пиролиза гидролизного лигнина и	
коры ели в реакторе скоростного нагрева1	109
4.3 Исследование процесса торрефикации гидролизного лигнина 1	111
4.3.1 Материалы и методы1	112
4.3.2 Эксперименты по торрефикации в реакторе с неподвижным слоем	
в инертной среде1	115
4.3.3 Термогравиметрический анализ неторрефицированного и	
торрефицированного гидролизного лигнина1	117
4.3.4 Кинетическое моделирование с использованием РНП модели1	125
4.3.5 Морфологические исследования1	128
5 Анализ эффективности энергетического использования древесного топлива	
в котлоагрегатах среднего давления	132
5.1 Общая характеристика котлоагрегатов1	132
5.2 Результаты комплексного энергетического обследования1	134
5.3 Выводы и рекомендации 1	138

6	Анализ эффективности сжигания природного газа в котлоагрегатах	
ВЬ	сокого давления в сравнении с древесным топливом	140
	6.1 Общая характеристика котлоагрегатов	140
	6.2 Результаты комплексного энергетического обследования	141
	6.3 Выводы и рекомендации	146
י 7	Численное моделирование топочного процесса низкоэмисионного вихревого	
ко	отла ПК-10	148
	7.1 Схема и технические характеристики котельного агрегата ПК-10	150
	7.2 Модель горения угольного топлива	151
	7.3 Моделирование турбулентности	152
	7.4 Модель топочного устройства котельного агрегата	153
	7.5 Результаты численного моделирования	155
	7.6 Численное моделирование топочного процесса низкоэмисионного	
	вихревого котла ПК-10 для перевода его на сжигание древесного топлива	157
	7.6.1 Модель и результаты численного моделирования котельного	
	агрегата ПК-10 при сжигании древесного топлива	159
	7.6.2 Численное моделирование топочного процесса	
	низкоэмиссионного вихревого котла ПК-10 при совместном сжигании	
	угля и древесного топлива	163
	7.6.3 Оценка экономической эффективности предложенных	
	технических решений	168
Ha	аучные выводы и рекомендации	170
Сг	писок использованных источников	173
Пj	риложение №1	195
Пj	риложение №2	196

#### введение

В настоящее время, человечество сильно зависит от ископаемых видов топлива, так как 80 % первичной энергии производится путем сжигания ископаемых видов топлив. Процесс горения ископаемых топлив сопровождается выбросами парниковых газов, что ведет к стремительному повышению средней температуры окружающей среды на нашей планете. Продолжающееся широкое освоение твердых топлив формирует значительные риски для человеческой цивилизации, но, тем не менее, устойчивое развитие человечества требует определённого уровня энергетического потребления.

Один из наиболее перспективных методов решения данной дилеммы – это альтернативные (возобновляемые) источники энергии. Человечеству следует опираться не на постепенно уменьшающиеся разведанные запасы твердых топлив, а полагаться на возобновляемые природные энергетические потоки. Кроме того, увеличение внимания к изменению климата дает концепции возобновляемых источников энергии мощный и универсальный фокусирующий инструмент, который был встроен и адаптирован в климатические и энергетические стратегии во всем мире.

Необходимость решения экологических проблем заставляет обратить внимание на текущую ситуацию в мировой энергетике. Увеличение спроса и потребления энергии является результатом технического прогресса и рассматривается как наиболее важный фактор ускорения изменений климата и окружающей среды, наблюдаемых и описываемых научным обществом [1]. Мировое потребление энергии к 2040 году увеличится приблизительно на 40 % по сравнению с показателем 2017 года [2]. Использование возобновляемых источников энергии (ВИЭ) становится приоритетом для государств из-за растущих экологических проблем, безопасности поставок ископаемого топлива [3].

Несмотря на тот факт, что возобновляемые источники энергии активно развиваются во всем мире, в Российской Федерации они не находят масштабного применения.

Главная сложность - это тот факт, что хотя исходная энергия и является доступной и возобновляемой, но вследствие её суточной и сезонной

нестабильности, а также малой плотности энергетических потоков, аккумулирование энергии в необходимых количествах и преобразование в полезное тепло, электроэнергию или другие ее полезные виды, является очень дорогостоящим мероприятием.

В итоге, стоимость электрической и тепловой энергии, произведенной на базе систем, работающих от возобновляемых источников энергии, является очень высокой и не конкурентоспособной, в сравнении с традиционными источниками энергии. Несмотря на этот факт, технологии энергоустановок на базе ВИЭ с каждым годом становятся все совершеннее, стоимость производства электрической и тепловой энергии падает, происходит увеличение масштабов использования ВИЭ.

Энергетическая стратегия Российской Федерации до 2030 года является основополагающим документом в области развития возобновляемых источников энергии. В стратегии, впервые определены целевые показатели по генерации электрической энергии от возобновляемых источников энергии.

Рассматривая возобновляемые источники энергии в России, не учитывая гидроэнергетику, следует отметить, что наиболее развитым сектором в этой области является твердое биотопливо (особенно гранулированное топливо) в Северо-Западном регионе Российской Федерации. Более двух десятилетий этот регион был активно вовлечен в производство твердых биотоплив и их экспорт в Европейские страны. Учитывая этот факт, исследования, представленные в диссертационной работе, направлены на повышение эффективности энергетического использования древесного топлива.

Актуальность темы исследования. По оценкам специалистов, запасы возобновляемой биомассы в России составляют около 3 млрд. тонн, в основном в виде отходов лесной промышленности и сельского хозяйства. По своей энергетической ценности они сопоставимы с разведанными на сегодня запасами углеводородного сырья. Однако эти огромные ресурсы практически не используются. Для производства энергии следует использовать побочные продукты лесопиления и неделовую древесину.

Для примера Архангельская область является одним из крупнейших регионов Российской Федерации по запасам древесины и площади лесного фонда.

Ежегодно в области заготавливается около 12 млн. пл. м<sup>3</sup> древесины. При заготовке и переработке такого количества древесины в регионе ежегодно образуется (экономически доступных) около 3,95 млн. пл. м<sup>3</sup>/год лесосечных отходов с энергетическим потенциалом в 6800 Ткал/год, обрезных отходов около 1,17 млн. пл. м<sup>3</sup>/год при энергетическом потенциале 2017 Ткал/год и отходов от переработки древесины в лесной промышленности - 1,26 млн. м<sup>3</sup>/год (2170 Ткал/год). Таким образом, энергетический потенциал древесных отходов в Архангельской области при существующем уровне заготовки и переработки древесины составляет около 11000 Ткал/год, что более чем в три раза превышает годовую потребность в топливных ресурсах муниципальной энергетики Архангельской области (3371,6 Ткал/год) при существующем низком уровне энергоэффективности теплогенерирующих установок (30-70 %). Аналогичная картина наблюдается и по другим лесным регионам России.

Наличие значительных запасов древесины в усыхающих и биоповрежденных лесных массивах усиливает актуальность реализации данного проекта. Для примера в Архангельской области признаки усыхания лесов были обнаружены на площади 2,5 млн. гектаров (10 % лесопокрытой площади области). По оценкам экспертов процессами усыхания охвачен огромный объем древесины (на корню - 150 млн. м<sup>3</sup>). Рассеянные очаги усыхания ели в массовом количестве встречаются также в Ленинградской и Новгородской областях, в Карелии и Псковской области. В лесах Вологодской области и республики Коми также наблюдаются подобные симптомы усыхания ельников.

Торфяное топливо является очень перспективным топливом, которое является медленно возобновляющимся топливом с длительным периодом его восстановления. Следует также отметить, что использование торфяного топлива в Российской Федерации намного меньше, чем его естественный прирост, что позволяет его рассматривать как альтернативный источник энергии.

Разработка и внедрение современных высокоэффективных технологий и оборудования для добычи, агломерации и сжигания торфа позволит увеличить его долю в топливно-энергетическом балансе торфодобывающих регионов с 1...2 % до 8...10 % к 2030 г.

Древесное биотопливо давно и повсеместно используется для выработки тепловой и электрической энергии, однако, до сих пор, имеется большой потенциал повышения эффективности его энергетического использования. Комплексное исследование теплотехнических и теплофизических характеристик различных видов биотоплива и торфа, а также процессов, протекающих при термической подготовке, разложении, воспламенении и горении биотоплив и торфа при различных скоростях нагрева с анализом состава, выделяющихся газов имеет для фундаментальной, так и прикладной науки. важное значение, как Предполагаемые исследования позволят также определить эмиссии вредных веществ (NO<sub>x</sub>, CO, сажа и др.) при сжигании различных биотоплив и торфа, а также факторы, определяющие степень негативного влияния объектов энергетики на окружающую среду.

Исследования термических процессов, протекающих с биотопливами и торфом при высоких скоростях нагрева, характерных для промышленных установок, с анализом загрязняющих веществ, образующихся «тонких» и «сверхтонких» частиц, с изучением структуры и состава коксового остатка с помощью электронной микроскопии, создадут основу для построения модели термического разложения при высоких скоростях нагрева. Данная модель может быть использована при проектировании промышленных теплогенерирующих установок.

Гранулирование или брикетирование древесного биотоплива позволяет повысить теплотехнические характеристики, обеспечить механическую прочность и транспортабельность высококалорийного топлива. Так гранулированное топливо широко используется в Швеции, Германии, Австрии, Италии, Канаде на котельных, ТЭС и для обогрева индивидуальных домохозяйств. Наблюдается рост производства и совершенствование оборудования для производства гранулированного топлива.

В Российской Федерации также активно ведется производство гранулированного топлива, их доля в топливно-энергетическом балансе страны увеличивается, впрочем, как и экспорт древесных гранул.

Энергетическое использование гранулированного топлива оказывает минимальное воздействие теплогенерирующего оборудования на окружающую

среду. Гранулированное биотопливо обладает высокой скоростью сгорания и значительным теплосодержанием. Еще одним из важных преимуществ биотопливных гранул является возможность значительного повышения КПД теплогенерирующих установок и возможность их полной автоматизации.

Основными факторами, оказывающими влияние на процесс прессования и качество гранул, являются: происхождение сырья, его гранулометрический состав и дисперсность, относительная влажность, температура и давление прессования, время нахождения сырья в нагруженном состоянии, способ охлаждения. Исходя из этого, требуется экспериментально-расчетное определение оптимальных значений данных параметров, обеспечивающих высокое качество готового продукта, и соответственно высокую энергоэкологическую эффективность работы теплогенерирующих установок.

Последние годы интенсивно ведутся научно-исследовательские работы по изучению процесса торрефикации, который базируется на термической обработке древесного сырья без доступа воздуха. Результатом процесса торрефикации становится гомогенный продукт (биоуголь) с высокой энергетической плотностью, измельчение которого подчиняется тем же законам, что и для углей. Биоуголь обладает гидрофобностью и способен противостоять процессам гниения и брожения, а торрефицированные пеллеты могут быть энергетически утилизированы совместно с угольным топливом.

Торрефицированные гранулы измельчают вместе с углем, поэтому не требуется модернизация системы топливоприготовления, на их измельчение требуется меньше энергии, чем на измельчение классических гранул. Торрефицированный материал можно заранее смешивать с углем на топливном складе ТЭС. Применение торрефицированных пеллет позволяет сократить затраты на их перевозку и складирование, они могут храниться под открытым небом, вместе с углем. Однако основной мотивацией применения процесса торрефикации биомассы является экологическая направленность, обеспечивающая сокращение выбросов парниковых газов при совместном сжигании торрефицированной биомассы с углем, а также ограниченность ресурсной базы для производства обыкновенных древесных гранул.

Для успешного промышленного освоения производства биоугля необходимо исследовать влияние на процесс торрефикации теплотехнических И гранулометрических характеристик исходного сырья и его вида, влияние температуры процесса и времени изотермической выдержки. Изучить изменение структуры и реакционной способности коксового остатка с помощью электронной микроскопии. Проанализировать кинетические характеристики торрефицированной биомассы. Процесс торрефикации сопровождается выделением комплекса газообразных веществ, а также образованием «тонких» и «сверхтонких» твердых частиц, что требует детального изучения механизмов их генерации.

Арктический регион является стратегически важной территорией для Российской Федерации и имеет огромное количество разведанных запасов природных ресурсов. Основными целями России в ее арктической политике являются использование природных ресурсов, защита экосистем, использование морей как транспортной системы в интересах России. Поэтому развитие данного региона является одной из приоритетных государственных задач.

Согласно «Стратегии научно-технического развития Российской Федерации» приоритетами следует считать те направления, которые обеспечат переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике. Подтверждение этого тезиса можно найти в «Энергетической стратегии России на период до 2035 года», где говорится о том, что задачей развития энергетического сектора в сфере экологии и противодействия изменениям климата является всемерное сдерживание роста и уменьшение негативного влияния производства И потребления энергоресурсов на окружающую среду, климат и здоровье людей. Актуальность темы подтверждает и пункт 15 Указа Президента Российской Федерации от 07.05.2018 №204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период до 2024 года», который говорит о необходимости утверждения комплексного плана модернизации и расширения магистральной инфраструктуры, гарантированно обеспечивающей доступной электроэнергией за счет развития распределенной генерации, в том числе на основе возобновляемых источников энергии.

Древесное биотопливо может сыграть ключевую роль в развитии распределенной генерации для энергообеспечения отдаленных поселений.

Комплекс предполагаемых научных исследований по разработке перспективных технологических решений позволит использовать ВИЭ в климатических условиях Крайнего Севера, решит проблему энергообеспечения отдаленных территорий Арктической зоны РФ путем создания независимых энергосистем на основе возобновляемых источников энергии, а также снизит негативное воздействие энергоресурсов на окружающую среду.

**Цель исследования.** Целью диссертационной работы является повышение эффективности энергетического использования древесного биотоплива и увеличение его доли в топливно-энергетическом балансе Российской Федерации.

#### Задачи исследования:

1. определение теплотехнических характеристик и элементного состава древесного биотоплива, торфяного топлива, гидролизного лигнина в сравнении с угольным топливом;

2. выполнение экспериментальных и теоретических исследований по кинетике термического разложения и горения различных видов биотоплива, торфа, гидролизного лигнина в сравнении с угольным топливом при различных скоростях нагрева испытуемых топлив в инертной и окислительной средах;

3. выполнение экспериментальных исследования эмиссий вредных веществ (NO<sub>x</sub>, CO и др.), а также твердых частиц при сжигании различных биотоплив, торфа, гидролизного лигнина в сравнении с угольным топливом;

4. проведение комплексных исследований эффективности сжигания различных видов древесины, торфа и гидролизного лигнина;

5. проведение комплексных исследований эффективности работы теплогенерирующих установок различной мощности при сжигании различных видов биотоплива, сравнение с газовым топливом и разработка рекомендаций по повышению их энергетических и экологических показателей;

6. исследование термических процессов, протекающих с биотопливами, торфом и гидролизным лигнином при высоких скоростях нагрева, характерных для промышленных установок, с анализом загрязняющих веществ, в том числе образующихся «тонких» и «сверхтонких» частиц;

7. изучение структуры исходных и торрефицированных образцов древесного биотоплива с помощью электронной микроскопии;

8. разработка модели термического разложения биотоплив, гидролизного лигнина и торфа при высоких скоростях нагрева, которая может быть использована при проектировании промышленных теплогенерирующих установок;

 определение влияния на процесс торрефикации температуры процесса и времени изотермической выдержки;

10. изучение изменения структуры и реакционной способности торрефицированной биомассы с помощью электронной микроскопии, а также изменения кинетических характеристик торрефицированной биомассы с помощью различных кинетических моделей, разработка собственной кинетической модели для описания процесса термического разложения древесного биотоплива;

11. исследование процесса термического разложения, состава газообразных веществ, выделяющихся в процессе торрефикации биомассы в установке «Drop tube furnace», а также образования «тонких» и «сверхтонких» твердых частиц.

Методология и методы исследования. При выполнении лабораторных исследований применялось высокотехнологичное оборудование: синхронные термоанализаторы STA 449 F3 Jupiter немецкой фирмы Netzsch и TA Instruments Q500, хроматограф GC-MSQP2010 Plus (Shimadzu, Япония), элементный CHNS анализатор EA-3000, волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр Lab Center XRF-1800, электрическая печь фирмы Nabertherm RHTV 80/1000/17s, электронный растровый микроскоп Zeiss Sigma VP, электронный растровый микроскоп Vega 3 Tescan,

Подготовка топлива осуществлялась с помощью шаровой мельницы Retzsch PM 200 и ситового анализатора Retzsch AS 200.

Энергетические обследования и промышленно-эксплуатационные испытания котельных агрегатов проводились с помощью газоанализатора «Testo-350 XL» (температуры и состав дымовых газов). Для оценки состояния ограждающих поверхностей котлоагрегатов была выполнена тепловизионная съемка с помощью «Testo 885-2».

Удельная теплота сгорания испытуемых образцов определялась с помощью калориметра IKA C 2000 Basic version 2.

#### Научная новизна диссертационной работы:

- Исследованы теплотехнические характеристики и элементный состав органических топлив: древесины различных пород, торфа и гидролизного лигнина, получены новые научные сведения по кинетике термического разложения и горения различных видов биотоплива, торфа в сравнении с угольным топливом при различных скоростях нагрева испытуемых топлив в инертной и окислительной средах; а также по эмиссиям вредных веществ (NO<sub>x</sub>, CO, твердые частицы и др.) при сжигании данных топлив;

- разработаны методики экспериментов и созданы стенды для комплексного исследования процесса термического разложения и горения различных видов биотоплива, торфа, гидролизного лигнина, в сравнении с угольным топливом, которые после окончания НИР будут использованы для постановки новых лабораторных работ И проведения научных исследований студентами, магистрантами и аспирантами. Так установка реактора скоростного нагрева позволяет провести еще много различных оригинальных экспериментов, позволяющих получить новые данные, описывающие механизмы протекания процессов термического разложения и горения различных топлив;

 разработана методика проведения экспериментов и обработки их результатов для определения кинетических констант термических процессов, протекающих с различными видами биотоплива, торфа в сравнении с угольным топливом с помощью синхронного термоанализатора STA 449 F3 Jupiter и уникальной установки «термобаланс»;

разработана и предложена кинетическая модель – Расширенная
Независимая Параллельная Модель, описывающая процесс термического
разложения и горения древесного топлива;

- получены новые научные данные по термическим процессам, протекающим с биотопливами, торфом и гидролизным лигнином при высоких скоростях нагрева, характерных для промышленных установок, с анализом загрязняющих веществ, в том числе образующихся «тонких» и «сверхтонких» частиц;

 изучены структура, состав образцов древесины, гидролизного лигнина, их коксовых остатков с помощью электронной микроскопии;

- разработана модель термического разложения биотоплив при высоких скоростях нагрева, которая может быть использована при проектировании промышленных теплогенерирующих установок;

- получены новые научные данные по процессу торрефикации древесной биомассы при различных температурах и изотермической выдержке;

- проведены энергетические обследования и разработаны рекомендации по повышению эффективности котельных агрегатов Тампелла-Карлсон, КМ-75-40, БКЗ-160-100, БКЗ-210-140;

- описаны процессы теплообмена, образования NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub>, аэродинамика и горение топлива в топочной устройстве низкоэмиссионного вихревого котла Е-220/100 (ПК-10) Северодвинской ТЭЦ-1 (СТЭЦ-1), утилизирующего каменный уголь Печорского бассейна;

выполнено численное моделирование топочных процессов котла ПК-10,
которое подтверждает возможность и эффективность совместного сжигания
угольного и древесного топлива.

#### Теоретическая и практическая значимость работы:

 Показана перспективность и необходимость использования твердых биотоплив и торфа в топливно-энергетическом балансе Архангельской области и лесных регионов Российской Федерации.

2. Результаты кинетического исследования – математическая основа описания процесса горения древесного топлива в топочном устройстве энергетических котлов. Определены константы скорости реакции и энергий активации различных биотоплив, используемых при моделировании процесса горения котельных агрегатов. Сформированы кинетические данные не только для древесного биотоплива различных видов, но и для угольного топлива различных месторождений.

 Морфологические исследования древесного биотоплива позволили изучить пористую структуру и происходящие с ней изменения в процессе термической обработки;

4. Представлено морфологическое исследование торрефицированных образцов гидролизного лигнина при разных температурах и времени выдержки, что позволило установить и описать механизмы образования пористой структуры.

5. Разработаны рекомендации по повышению эффективности работы котельных агрегатов среднего давления КМ-75-40, «Тампелла Карлсон», а также высокого давления БКЗ-160-100Ф, БКЗ-210-140Ф.

6. Моделирование топочного устройства котельного агрегата показало хорошую сходимость данных численного моделирования с опытными данными, что является основой для разработки оптимальных режимов эксплуатации котельного агрегата и быстрого проведения режимно-наладочных работ.

**7.** Предложены практические рекомендации и разработана схема совместной энергетической утилизации угольного и древесного топлив в топочной камере вихревого котельного агрегата при обеспечении минимальных капитальных вложений.

#### На защиту выносятся:

1. Результаты комплексного термического анализа древесного биотоплива, торфа и гидролизного лигнина в синхронных термоанализаторах и реакторе скоростного нагрева, а также методические параметры проведения данных экспериментов.

2. Результаты кинетического, термогравиметрического и морфологического исследований процессов термического разложения и горения древесного биотоплива.

3. Результаты исследования различных изоконверсионных моделей, используемых для вычисления кинетических параметров древесного биотоплива.

4. Предложенная кинетическая модель «Независимая расширенная параллельная кинетическая модель», наиболее достоверно описывающая процесс термического разложения и горения древесного биотоплива.

5. Методические параметры проведения термического и газового анализов в реакторе с неподвижным слоем.

6. Результаты морфологического исследования древесных биотоплив и их коксовых остатков.

 Комплексный метод проведения и оценки процесса торрефикации древесного биотоплива при различных характерных температурах (от 250 до 300 °C) и времени выдержки.

 Результаты морфологического исследования древесного биотоплива в процессе торрефикации при различных характерных температурах (от 250 до 300 °C) и времени выдержки.

9. Предложенные мероприятия по повышению эффективности работы котельных агрегатов среднего давления КМ-75-40 и «Тампелла Карлсон».

10. Предложенные мероприятия по повышению эффективности работы котельных агрегатов БКЗ-160-100Ф и БКЗ-210-140Ф.

11. Результаты исследования совместного сжигания древесного и угольного топлива в низкоэмиссионом вихревом котельном агрегате.

Достоверность И обоснованность результатов подтверждаются комплексными И всесторонними исследованиями, основанными на апробированных методиках экспериментальных исследований; большим объемом экспериментальных и опытных данных; сравнением полученных данных с результатами ранее опубликованных научно-исследовательских работ ученых; применением современного программного обеспечения и средств измерения; подтверждением результатов численного моделирования экспериментальными данными.

Апробация работы. Достигнутые в рамках данной диссертационной работы результаты были представлены и получили положительную оценку на следующих конференциях: «шестая Российская национальная конференция по теплообмену (РНКТ-6), проходившая на базе Национального Исследовательского Университета «Московский Энергетический Институт» с 27 по 31 октября 2014 года, а также на международной научно-практической конференции «Арктические рубежи 2015» в Университете Тромсе, 21-23 января 2015 года; на Международной конференции «Современные проблемы теплофизики и энергетики», проходившей на базе НИУ «Московский Энергетический Институт» с 9 по 11 октября 2017 года; на П Балтийском форуме энергоэффективных и чистых технологий, проходившем в Балтийском федеральном университете имени И. Канта с 30 по 1 декабря 2017 года; на конференции «Development of the UK-Russia Arctic Research and

Collaboration Network - Social Sciences in the North», проходившей в Полярном исследовательском институте Университета Кембриджа (Scott Polar Institute) с 12 по 14 января 2018 года; на седьмой Российской национальной конференции по теплообмену (РНКТ-7), проходившей на базе НИУ «Московский Энергетический Институт» с 22 по 26 октября 2018 года; на Международной конференции «Физика и химия горения», проходившей с 24 по 28 июля 2018 года; на Форуме «Арктические проекты. Сегодня и Завтра», проходившем с 18 по 19 октября 2018 Международной конференции «Арктические года; на исследования: OT экстенсивного освоения к комплексному развитию», проходившей в САФУ имени М.В. Ломоносова с 26 по 28 апреля 2018 года; на Международной конференции EMERTECH 2018 «Прорывные технологии: Вызовы развитию общества и глобального управления», проходившей в НИИ мировой экономики И международных отношений имени Е.М. Примакова с 13 по 14 декабря 2018 года.

Результаты работы представлялись на ежегодных профессорскопреподавательских конференциях в 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019 годах в САФУ имени М.В. Ломоносова».

Публикации. Всего автором опубликованы 42 научные и учебные работы, по теме диссертационной работы - 30. В журналах, включенных в перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий ВАК, опубликовано 17 работ. В базы данных цитирования Scopus, Web of Science включены 13 статей. В журналах первого квартиля (Q1) базы данных Web of Science опубликованы 2 работы и в журналах второго квартиля (Q2) – 1 работа.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, содержит 198 страниц, в том числе 39 таблиц, 67 рисунков и список литературы из 236 наименований, 2 приложений с актами внедрения результатов диссертационной работы.

## 1 ОБЗОР НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Целью данной главы является исследование литературных источников и научных работ зарубежных и российских групп ученых на тему комплексного исследования процессов термического разложения и горения гидролизного лигнина, древесного и торфяного топлива.

#### 1.1 Анализ литературных источников

Количество информации, производимое и потребляемое обществом, как и количество информационных источников растет с каждым днем. В связи с этим появляется необходимость использования специальных методов ДЛЯ статистического исследования документальных информационных потоков. В научной сфере эти методы позволяют оценить потенциал отдельных стран, изучить вклад в развитие научного направления ученого, научного коллектива или страны, динамику прогнозировать дальнейшие исследования, выявлять развития исследований по конкретной тематике. Библиометрический анализ позволяет количественно изучить научные информационные потоки.

В данной главе был проведен анализ публикаций, представленных в базах данных eLIBRARY и Science Direct.

База данных eLIBRARY по состоянию на 2018 год насчитывает более 3000 журналов с открытым доступом и более 30,7 млн. статей. Для выделения публикаций по необходимой теме были выполнены поисковые запросы.

Термогравиметрическому анализу посвящено большое количество работ, большая часть которых описывают исследования различных компонентов, смесей и строительных материалов, что говорит о недостатке комплексных исследований древесного биотоплива в российских журналах.

В опубликованной автором работе [4] представлены сведения о количестве статей в российских журналах, посвященных тематике комплексного термического анализа, а также приведен ряд названий журналов, публикующих статьи по данной тематике.

Также в базе данных eLIBRARY по поисковому запросу было найдено 9159 работ, посвященных исследованиям в реакторе с неподвижным слоем. Однако большинство из этих статей не связаны с исследованиями свойств биотоплива и описывают эксперименты в химическом реакторе с неподвижным слоем катализатора, в котором, например, исследуются процессы гидрирования и дегидрирования химических соединений [6, 7].

Публикаций исследований, проводимых в реакторе скоростного нагрева, в базе данных eLIBRARY найдено не было. Безусловно это связано с тем, что реактор скоростного нагрева является уникальным оборудованием, которым обладают лишь несколько стран в мире: Франция, Португалия, Германия, США и Великобритания.

Таким образом, в российской технической литературе уделяется недостаточно внимания исследованиям твердого топлива, в особенности древесного биотоплива, методами термического анализа, а некоторые из тем, которые рассматриваются в данной диссертации, в литературе освещены недостаточно или совсем не представлены.

Science Direct – это база данных, которая предоставляет доступ к научным публикациям, принадлежит издательству Elsevier и содержит 2500 научных журналов и 26000 электронных книг. Для выделения статей с необходимой тематикой также был выполнен ряд поисковых запросов, результаты представлены на рисунке 1.1.

В базе данных Science Direct было найдено 69393 публикации на темы, связанные с термогравиметрическим анализом, 81946 публикаций, посвященных исследованиям с использованием реактора с неподвижным слоем, и всего 70 публикаций, посвященных исследованиям с использованием реактора скоростного нагрева. Результаты анализа публикаций на портале Science Direct однозначно свидетельствуют о том, что реактор скоростного нагрева является уникальным и единичным оборудованием, с использованием которого выполнено небольшое количество исследований по всему миру. Исследованиями с использованием реактора скоростного нагрева занимаются группы ученых в Португалии [8–12], Германии [13–14], Франции [15–16], США [17] и Великобритании [18].



#### 1.2 Термогравиметрические исследования

В опубликованной работе автора [4] представлен обзор литературы по кинетике процесса термического разложения и горения биомассы на базе термогравиметрических исследований. В публикациях [19-41] приведены кинетические константы процесса термического разложения и горения, описаны кинетические модели, приведены значения кинетических констант для различных типов биомассы.

Научные работы по тематике исследования процессов термического разложения и горения твердых топлив термогравиметрическими методами в основном публикуются в следующих журналах: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Journal of analytical and applied pyrolysis, Bioresource technology, Fuel, Fuel processing technology, Thermochimica Acta, Химия твердого топлива, Теплоэнергетика и другие. В опубликованных работах, в начале приводятся теплотехнические характеристики различной биомассы, И определяется элементный состав. Содержание летучих веществ в древесной биомассе, обычно составляет от 80 до 85% подтверждает тот факт, что основной процесс термического разложения биомассы – это процесс выхода летучих веществ, в виду большого их содержания в исходном топливе.

Авторы в работе [28] описывают процесс пиролиза биомассы, базируясь на термогравиметрическом исследовании. В качестве экспериментальных образцов были выбраны: солома, зерно, овес. Содержание влаги биомассы не превышает 10%, процессы дополнительной сушки не описаны. Содержание зольности от 2 до 5% в зависимости от типа биомассы. Данные значения близки к значениям зольности для древесного биотоплива.

Значениями азота и серы при проведении элементного анализа, ученые пренебрегают для древесного биотоплива, так как их содержание менее 0,012%. Содержание углерода варьируется от 43 до 48%, водорода от 6 до 8 и кислорода от 42 до 46 %. В работе [28] для сухой биомассы – сельскохозяйственных культур авторы приводят значения серы 1% и хлора 0,05%, что является принципиальным отличием от древесного биотоплива. Данный факт следует учитывать при выборе топочного устройства с целью энергетической утилизации биомассы. Значение отношения Cl/S не должно превышать 0,454. При превышении данного значения в топке котельных агрегатов будет резко возрастать коррозийное воздействие хлора.

Основным исследованием в работе [28] являются термогравиметрическое и дифференциально-термогравиметрическое исследования в инертной среде (расхода аргона 50 мл/мин) сухой биомассы. Кроме того, проведен также анализ газообразных продуктов методом массовой спектроскопии, определены соотношения газообразных продуктов: CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>. Все эти данные могут быть использованы при проектировании топочных устройств энергетических котлов.

Ранее в СССР издавался научно-теоретический журнал, который назывался «Химия древесины». В этом журнале публиковались статьи и научные исследования, в которых рассматриваются состав и структура древесины, особенности превращений древесины, процессы катализа, гидролиза, пиролиза древесины [42–53].

Например, в публикации [44] исследуется применение катализаторов при деминификации и гидролизе древисины, каталитический пиролиз и окисление, а также газификация древесного топлива, характеристики процесса катализа.

В работе [45] исследуется химический состав и структура приморской сосны. В ходе исследования были сделаны срезы древесины, по которым определялась структура. В работе представлены рисунки и описания срезов.

Публикация [46] исследует процесс термообработки древесины, взаимодействие древесины и борной кислоты во время этого процесса. Также представлены графики потери массы целлюлозы.

Множество статей рассматривает термический и газохроматографический методы анализа. Например, в работах [47,48] автором описывается газохроматографический анализ и определение продуктов термолиза древесины.

В публикации [49] не только описаны методы кинетической оценки превращений лигнина в ходе химических реакций, но и приведен анализ их использования. Помимо этого, в работе представлена зависимость постоянной скорости реакции от времени.

В статье [50] авторами исследовался процесс термического разложения рисовой шелухи и ее гидролизного лигнина с помощью термического анализа в воздушной и инертной атмосфере. В результате для двух сред были получены ДТГ кривые изменения массы образцов. Также в работе были выполнены хроматографические исследования.

В работе [51] для изучения карбонизации лигнина авторами были применены методы инфракрасной спектроскопии с использованием принципа многократно нарушенного полного внутреннего отражения.

В опубликованной автором работе [54] проанализированы также еще ряд статей [52, 53, 55–58].

Подводя итог, можно сказать, что существует достаточное количество литературы, посвященной морфологической структуре и строению древесного топлива, его составу и химическим компонентам. Однако при этом выявлен недостаток статей на тему термической обработки биотоплива.

# 1.3 Анализ литературы по исследованиям в реакторе с неподвижным слоем

Большинство найденных публикаций описывают эксперименты в химическом реакторе с неподвижным слоем катализатора, в котором исследуются

процессы, связанные с преобразованием химических соединений. В данной главе рассмотрены лишь те публикации, которые посвящены исследованию свойств биотоплив.

В работах [59, 60] для моделирования процесса пиролиза угля в реакторе с неподвижным слоем была разработана трехмерная динамическая модель. Модель учитывала ряд аспектов, связанных с пиролизом угля, таких как испарение и конденсация воды, выделение летучих веществ, вторичный крекинг пиролизной смолы и изменение пористости. Все три типа теплопередачи были учтены в модели. Фазовое преобразование воды моделировалось с использованием модели Ли, доступной в коммерческом программном обеспечении для численного моделирования Fluent. Модель множественной независимой параллельной реакции была применена для прогнозирования выхода летучих веществ. Вторичный был описан с использованием модели, предложенной крекинг смолы Вюрценбергером. Модель была написана с использованием языка Fluent и подтверждена путем моделирования процесса пиролиза низкосортного полубитуминозного угля в четырех лабораторных реакторах с внешним подогревом и неподвижным слоем.

Публикация [61] посвящена исследованию процесса пиролиза целлюлозы в реакторе с неподвижным слоем, в частности образованию отходов и влиянию температуры, толщины материала и скорости потока газа на распределение продуктов и состав биомасла. Значительные расхождения в поведении целлюлозы при пиролизе в микромасштабном пиролизере и в крупномасштабном реакторе затрудняют промышленное применение результатов, поэтому в данной работе исследовалось поведение целлюлозы в процессе пиролиза в реакторе с неподвижным слоем для последующего промышленного применения. Также был представлен возможный способ образования циклопентанонов, И проанализированы конкурирующие реакции во время пиролиза целлюлозы с учетом эффекта тепломассопереноса. Было обнаружено, что высокая температура способствует разложению целлюлозы И выделению ИЗ нее фурфурола, циклопентанонов и легких линейных соединений (таких как уксусная кислота, гидроксиацетальдегид), а относительно низкая температура (<450 °C) и большая толщина материала (более 2 мм) способствуют дегидратации целлюлозы с

получением соединений левоглюкозенона и фуранов. Быстрая скорость потока газа снизила выход большинства соединений, но способствовала восстановлению левоглюкозана. Результаты настоящего исследования могут быть использованы в качестве руководства по оптимизации процесса пиролиза целлюлозы в крупномасштабном реакторе для получения желаемых химических веществ.

Целью работы [62] является изучение термических изменений биомассы в процессе медленного низкотемпературного пиролиза в ходе экспериментов в реакторе с неподвижным слоем. Стремление повысить роль возобновляемых ресурсов биомассы в энергетическом секторе вызывает необходимость поиска перспективных областей для ее эффективного использования. Пиролитическое превращение (пиролиз) биомассы можно рассматривать как одно из таких направлений. В работе были использованы следующие методы: физический эксперимент, дифференциальный термический анализ и электронная сканирующая микроскопия. В результате исследования было доказано, что в процессе низкотемпературного пиролиза соломы и торфа (скорость нагрева 10 °С/мин.) при температуре внутри реактора 500 °С наблюдается эффект экзотермического разложения. Этот эффект приводит к увеличению скорости нагрева слоя биомассы. Более того, в случае пиролиза соломы температура в слое начинала превышать температуру стенки реактора (до 55-60 °C) при нагреве выше 303 °C. Суммарные значения экзотермического эффекта пиролиза соломы и торфа в интервале температур 170-600 °C составили 1475 кДж/кг и 862 кДж/кг соответственно (в расчете на сухую массу образца). Метод сканирующей микроскопии показал изменение структуры биомассы в процессе пиролитического разложения.

В работе [63] оценивается влияние торрефикации на газификацию трех видов биомассы масличной пальмы, то есть пустых плодовых пучков, волокон мясистой части плода и оболочек ядра пальмы. Газификация является одним из привлекательных способов получения топливного газа (то есть синтетического горючего газа и углеводородов) из биомассы масличной пальмы в Малайзии. В данном случае торрефикация используются для улучшения свойств биомассы масличной пальмы перед газификацией. Торрефикация проводилась в реакторе с неподвижным слоем. В результате было получено, что по сравнению с пустыми плодовыми пучками и мясистой частью плода, оболочка ядра пальмы более

эффективна для производства топливного газа, о чем свидетельствует более высокий показатель выхода легких углеводородов (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>).

## 1.4 Анализ литературы по исследованиям в реакторе скоростного нагрева

Реактор скоростного нагрева является уникальным и единичным оборудованием, с использованием которого выполнено небольшое количество исследований по всему миру. Исследованиями с использованием реактора скоростного нагрева занимаются группы ученых в Португалии [8–12], Германии [13–14], Франции [15–16], США [17] и Великобритании [18]. В данном пункте рассмотрены некоторые публикации этих групп ученых.

Статья португальской группы ученых [8] посвящена исследованию зольных отложений при сгорании измельченного виноградного жмыха в реакторе скоростного нагрева. Все эксперименты проводились в реакторе скоростного нагрева при температуре 1200 °C. Изначально были получены осевые измерения температуры, концентрации основных видов газов и степени выгорания частиц для определения параметров режима работы реактора скоростного нагрева. Эти измерения позволили установить правильное осевое положение реактора для размещения коллектора сбора твердых продуктов реакции, снабженного съемной капсулой из нержавеющей стали, для последующего изучения образовавшейся золы. В ходе экспериментов были получены данные о скорости образования зольных отложений для семи интервалов выдержки образца от 2 до 14 часов. Наконец, образцы отложений для всех времен выдержки были проанализированы на сканирующем электронном микроскопе, оборудованном энергодисперсионным Важными отличительными чертами настоящего рентгеновским детектором. исследования являются изучение изменения в течение времени характеристик отложений, таких как степень их спекания, что имеет решающее значение для оценки необходимости очистки котла, и метод анализа химического состава отложений. Сделан вывод о том, что степень спекания отложений возрастает со временем выдержки, а при выдержке образца в течение 8 часов и больше отложения становится очень трудно удалить. Также выяснилось, что время выдержки образца незначительно влияет на концентрации калия, фосфора и

магния, концентрация кислорода уменьшается с увеличением времени выдержки, а для кальция и кремния характерно противоположное поведение. В целом результаты показывают, что использование данного вида биомассы в промышленных системах сжигания может привести к серьезным проблемам при эксплуатации и обслуживании, а также необходимости частой очистки котла.

Измельчение и дробление для получения топлива из биомассы для пылевидного сжигания в промышленных печах может быть очень дорогим. Исследование, проведенной португальской группой ученых и описанное в публикации [9], направлено на оценку влияния размера частиц на выгорание и выбросы твердых частиц в результате сжигания сельскохозяйственных отходов (пшеничной соломы и рисовой шелухи) в реакторе скоростного нагрева. Изначально два образца биомассы были измельчены и просеяны. Размер просяных частиц не превышал 1000 мкм. Дополнительно для каждого образца частицы были разделены еще на три класса в зависимости от размера: 100–200 мкм, 400–600 мкм и 800–1000 мкм. Далее все три класса частиц двух образцов сельскохозяйственных отходов сжигались в реакторе скоростного нагрева при температуре 1100 °C. В результате были получены следующие данные: профили температуры, степени выгорания частиц и концентрации твердых частиц, а также распределение частиц по размерам. Основные выводы из этого исследования: частицы размером 100–200 мкм имеют самые высокие значения степеней выгорания частиц, затем следуют частицы размером 400–600 мкм и 800–1000 мкм, это характерно для обоих видов образцов биомассы; значения степени выгорания для рисовой шелухи выше, чем для пшеничной соломы, а общие выбросы твердых частиц довольно схожи для обоих сельскохозяйственных образцов, независимо от размера частиц; на последних стадиях сгорания пшеничной соломы происходит фрагментация частиц, частицы размером 400–600 мкм и 800–1000 мкм в наибольшей степени способствуют этому явлению, при сгорании рисовой шелухи фрагментация частиц не наблюдалась.

В статье исследователей из Германии [13] представлен метод определения кинетических параметров реакции в ходе экспериментов с использованием реактора скоростного нагрева. С помощью экспериментов в лабораторных реакторах скоростного нагрева с параметрами близкими к крупномасштабным

газификационным реакторам возможно получить выражения, описывающие кинетику процесса. В работе была представлена разработанная одномерная модель процесса газификации, учитывающая влияние состава реакционного газа, изменений структуры коксового остатка, диффузии пор и газовой фазы реакции. Необходимые кинетические параметры были определены путем аппроксимации модели газификации и экспериментальных данных. Эксперименты по газификации и экспериментальных данных. Эксперименты по газификации с использованием газовых смесей пара, углекислого газа, оксида углерода и водорода проводились в изотермическом реакторе скоростного нагрева под давлением при общем давлении 6 бар и температуре 900–1100 °C. В результате было подтверждено, что полученные кинетические выражения соответствуют экспериментальным данным. Наилучшее соответствие экспериментам было достигнуто путем применения выражения скорости типа Ленгмюра-Хиншелвуда в отношении ингибирования газообразного продукта.

В работе [15] ученых Университета Верхнего Эльзаса представлены исследования выбросов твердых частиц при сжигании твердого топлива. Важность исследований объясняется тем, что данные частицы оказывают негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. Комплексное параметрическое исследование количества и распределения по размерам выбросов частиц при сжигании твердого топлива было выполнено с использованием реактора скоростного нагрева. Эксперименты проводились для углей и биомассы при различных рабочих условиях, включающих атмосферу горения (условия воздуха или кислородного топлива), время пребывания частиц и температуру. В результате экспериментов было выяснено, что газовая атмосфера оказывает значительное влияние на выбросы частиц РМ1 только от сжигания угля. При увеличении времени пребывания частиц количество частиц РМ1 имеет тенденцию увеличиваться при сжигании биомассы, но уменьшаться при сжигании угля. Повышение температуры во время сжигания биомассы приводит к увеличению выбросов ультрадисперсных частиц, таких как РМ0,1. Тип угля сильно влияет на выбросы частиц РМ1 при сгорании. Совместное сжигание угля с биомассой оптимизирует количество выбрасываемых частиц РМ1 при доле биомассы в смеси -25%.

В статье [16] французской группы ученых представлены экспериментальные исследования по быстрому пиролизу измельченного угля и древесной биомассы в реакторе скоростного нагрева. Пиролиз является первым химическим этапом в общем термохимическом процессе, характерном для твердого топлива, и оказывает значительное влияние на последующие этапы. Таким образом, требуется моделирование кинетики этого процесса для лучшего понимания изменений, происходящих с твердым топливом, и для численного моделирования котельных установок. Эксперименты были проведены при нескольких температурах (от 600 до 1400 °C) и в двух средах (азота и углекислого газа). Реактор скоростного нагрева обеспечивает измерение профилей температуры газа и стенки. Коксовый остаток может быть собран на разных высотах, данные о летучей фракции топлива были Эксперименты по медленному пиролизу получены. с использованием термогравиметрического анализа также были рассмотрены для проведения сравнения. В результате работы была предложена модель термохимического превращения твердого топлива в реакторе скоростного нагрева, основанная на неизотермических методах, поскольку известны данные о времени и температуре. Кинетические параметры пиролиза угля получены с использованием схемы Кобаяши. Для древесной биомассы была успешно применена модель реакции первого порядка. Результаты показали, что в случае экспериментов с углем на максимальный выход летучих веществ значительно влияет установленное значение температуры, в то время как для древесной биомассы такого влияния не Наконец, газификация угля в атмосфере углекислого наблюдается. газа наблюдается только при высоких температурах и длительном времени выдержки.

В Государственном университете Пенсильвании (США) был спроектирован и построен лабораторный реактор скоростного нагрева, описанный в статье [17]. Предварительное экспериментальное численное моделирование использовалось в качестве вспомогательного средства при проектировании реактора, а также для понимания и объяснения результатов эксперимента. Постэкспериментальное моделирование реактора проводилось с использованием программного обеспечения для численного моделирования ANSYS Fluent. В статье представлены результаты экспериментов, проведенных в реакторе. Изначальное определение параметров работы реактора скоростного нагрева осуществлялось при

атмосферном давлении. Моделирование и эксперименты проводились при трех различных температурах: 1573 К, 1673 К и 1773 К. Используя модели вычислительной гидродинамики, была обнаружена некоторая рециркуляция частиц и газа на входе в реактор. Расчетное время пребывания в реакторе составляет 0,5 с для биомассы и 0,4 с для угля, расстояние перемещения частиц составляет 0,65 м. Смола и угарный газ являются доминирующими продуктами при газификации угля и биомассы при 1573 К, однако с повышением температуры образование смол уменьшается, в то время как образование угарного газа увеличивается. Степень газификации топлива значительно варьируется для угля и биомассы. Минимальные значения, наблюдаемые в ходе экспериментов, составляли 86,7% для биомассы и 56,8% для угля при 1573 К. Степень газификации, равная 90,5%, наблюдалась для биомассы при 1773 К, в то время как максимальная наблюдаемая конверсия угля составляла 64,0% при 1773 К.

Исследование [18] группы ученых из Великобритании посвящено пиролизу опилок и сосны (120-250 мкм). Эксперименты осуществлялись в реакторе скоростного нагрева при температурах 900, 1100, 1300 °C и времени пребывания 50-600 мс в атмосфере углекислого газа и азота. Образцы подавались в реактор со скоростью 5-10 г/ч при слабом потоке азота (1 л/мин.) для обеспечения ламинарного потока. Метод трассировки диоксида кремния был разработан для точного определения высокотемпературного выхода летучих веществ. Элементный анализ собранных коксовых остатков позволил изучить выход азота. Рентгеноструктурный анализ, а также исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа были проведены для изучения полученных коксовых остатков. Испытания на выгорание частиц проводились при температуре 1100 °С в среде углекислого газа и азота, время выдержки 200 мс. В азоте максимальный выход летучих составил 97 мас.%, в то время как в среде углекислого газа максимальный выход летучих составил более 99 мас.% при времени выдержки более 200 мс, что указывает на практически полную газификацию коксового остатка. Это самые высокие из зарегистрированных показателей выходов летучих веществ для биомассы, полученных с использованием реактора скоростного нагрева. Изображения, полученные с помощью сканирующего электронного

микроскопа, показали, что образцы в среде углекислого газа имеют более высокую пористость по сравнению с образцами в среде азота.

## 1.5 Анализ литературы по исследованиям численного моделирования топочного процесса

В настоящее время опубликовано довольно много работ по численному моделированию процессов, теплообмена, аэродинамики, горения и образования газовых компонентов. Большинство работ [64–66] описывают моделирование топочных процессов котельных агрегатов марок БКЗ и ТПЗ, энергетически утилизирующих угольное топливо различных месторождений. В опубликованных работах описаны процессы теплопереноса и определены характеристики топочного процесса: температура, поле концентраций, аэродинамика, состав продуктов горения. Целью работ является оптимизация процесса сжигания топлива. Работа [64] описывает численное моделирование процесса энергетической утилизации экабастузского угля с зольностью до 40%. Работа [65] описывает физико-химические процессы в топочной камере БКЗ 210-140, в то время как в работе [66] представлены результаты моделирования котла ТП-109.

Особенность математического моделирования циркулирующего кипящего слоя (ЦКС) состоит в том, что твердая фаза (топливные и золовые частицы) всегда полидисперсной средой. В [67] является статье была сформулирована математическая модель газодинамики, тепломассообмена и горения в топочном объеме парогенератора ЦКС высококонцентрированным с содержанием дисперсной фазы применительно к исследованию аэротермохимических процессов в топке ЦКС. В работе учитывались: турбулентная структура двухфазного потока, радиационный теплообмен в запыленной среде, химическая кинетика реакций воспламенения и горения, эффекты силового и теплового взаимодействия между частицами и частиц со стенкой. В качестве модели такой среды была выбрана феноменологическая модель взаимопроникающих континуумов Х. А. Рахматулина. Характерными признаками технологии ЦКС являются: во-первых, организованная внутритопочная циркуляция твердых частиц; во-вторых, повторный возврат недогоревших крупных фракций в псевдоожиженный слой. В результате этого время выгорания в низкотемпературном ЦКС увеличивается практически на два

порядка по сравнению с факельным режимом, что позволяет выжечь самые тяжелые топлива. Анализ данных численных расчетов показал, что наилучшие результаты по воздействию полидисперсного состава топлива на характеристики топочного процесса в ЦКС обеспечивает распределение частиц по размерам, в котором преобладает более мелкая фракция.

В [68] статье рассматриваются возможности повышения энергоэффективности в сфере производства котлоагрегатов малой и средней теплопроизводительности. Выполнено моделирование первого хода топочного Unimat UT-L18 Bosch. устройства котла Найдены теплотехнические И гидродинамические параметры потока дымовых газов на основании численного исследования процесса горения в топочном устройстве. Результаты расчета позволяют анализировать преимущества и недостатки конструктивных параметров топочного устройства, моделировать траекторию движения дымовых газов.

#### 2 КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДРЕВЕСНОГО ТОПЛИВА

В ведущих странах Европы, Америки и Азии большие инвестиции направляются в биоэнергетику с целью модернизации данного направления. Качественное улучшение необходимо также и для многих стран, экспортирующих и в некоторой степени зависящих от углеводородного топлива. В России развитие биоэнергетики необходимо с целью более эффективного использование лесных ресурсов [54].

Целью данной главы является комплексное изучение термических свойств древесных биотоплив, их реакционной способности, процессов термического разложения и горения.

## 2.1 Изотермические и динамические исследования процессов горения и термического разложения твердых топлив

Рассматривая процесс энергетической утилизации древесного биотоплива, следует отметить пиролиз, как первую стадию, за которой следует процесс газификации [69–73]. Газификация представляет собой процесс частичного окисления углеродсодержащего сырья с получением газообразного энергоносителя – генераторного газа. Реакции, протекающие во время процесса газификации, довольно сложные. В настоящее время существует не так много статей, посвященных исследованию процесса газификации [74].

Пиролиз – процесс термического разложения твердых топлив в инертной атмосфере. Рассматривая биотоплива, процесс выхода летучих веществ играет огромную роль, так как в биотопливе их содержится от 70 до 85 % и процесс их разложения начинается уже при температуре 160 °C. Монооксид углерода, несгоревшие углеводороды, водород, водяные пары и кислоты – продукты процесса пиролиза. Все эти продукты выделяются как смесь газовых паров. Таким образом, изучение процесса пиролиза является очень важным для эффективного энергетического использования древесного топлива.

Термогравиметрический (ТГ) анализ часто используется для изучения термического разложения биомассы в инертной и воздушной средах. Он позволяет

анализировать потерю массы образца в течение определенного промежутка времени.

Ha обеспечить базе древесного топлива можно энергетическую независимость регионов богатых лесными ресурсами. Развитие лесной биоэнергетики может решить такие важные проблемы, как энергетическое использование побочных продуктов лесо- и деревоперерабатывающих комбинатов, производство энергии невысокой стоимости и уменьшение негативного влияния объектов энергетики на окружающую среду. Таким образом, древесное биотопливо является очень актуальным топливом.

Северо-Западный регион Российской Федерации и, в частности, Архангельская область имеет мощный лесопромышленный комплекс.

Учитывая, что доля углей в мировом энергетическом балансе и в топливном балансе ТЭС РФ составляет более 23 %, полное их замещение возобновляемыми биотопливами, в настоящее время не представляется возможным. Тем не менее, частичное замещение углей древесным топливом является перспективным направлением внедрения возобновляемых источников энергии в мировую и отечественную энергетику. Для обеспечения эффективного совместного сжигания угольного и древесного топлива в топочных камерах котельных агрегатов требуется детальное изучение термических свойств углей и биотоплив, а также процессов горения их смесей. Поэтому в данной работе изучены свойства древесных биотоплив и проведено их сравнение с угольным топливом различных месторождений.

Ель, сосна, кора сосны и кора ели были выбраны в качестве древесного биотоплива для экспериментов. Образцы угольного топлива были получены на теплоэлектроцентрали в городе Северодвинск.

Изначально образцы топлива были измельчены в установке Retzsch PM 200, а затем отобраны частицы с размером от 63 до 125 мкм с помощью Retzsch AS 200 Control.

С помощью анализатора EuroVectorEA-3000 была получена массовая доля водорода, углерода, серы и азота. Содержание кислорода вычислялось из массового баланса. Результаты представлены в таблице 2.1.

Образец	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
Гидролизный лигнин	52,6	5,8	0,2	-	29,8
Древесина ели	47,9	7,0	0,3	-	36,9
Кора ели	49,2	7,2	0,9	-	28,8
Древесина сосны	47,7	7,0	0,4	-	37,1
Кора сосны	48,0	7,0	0,6	-	32,4
Уголь Интинского	40,7	2,7	1,4	2,3	7,9
месторождения					
Уголь Воркутинского	52,6	3,3	1,5	1,0	4,2
месторождения					
Уголь Хакасского	58,1	4,0	1,7	0,3	9,7
месторождения					

Таблица 2.1 – Элементный анализ древесины ели, сосны, гидролизного лигнина и углей различных месторождений

При исследовании теплотехнических характеристик топлив использовались стандартные методики, полученные результаты, представлены в таблице 2.2.

Образец	Влажность W <sup>a</sup>	Зольность Аа	Содержание	Низшая теплота
	(%)	(%)	летучих	сгорания Qi <sup>r</sup>
			веществ V <sup>a</sup> (%)	(кДж/кг)
Гидролизный	8,6	3,0	57,8	19315
лигнин				
Древесина ели	6,9	1,0	79,1	17028
Кора ели	11,6	2,2	65,5	16982
Древесина сосны	7,4	0,3	79,1	17313
Кора сосны	9,5	2,5	68,6	17292
Уголь	9,5	35,5	22,0	15567
Интинского				
месторождения				
Уголь	8,0	23,6	27,0	21961
Воркутинского				
месторождения				
Уголь	9,5	16,8	31,8	21676
Хакасского				
месторождения				

Таблица 2.2 – Теплотехнические характеристики топлив

а – данные на аналитическую массу

Для более глубокого понимания процессов термического разложения и горения древесных топлив, нужно знать, из каких компонентов они состоят. Для этого был выполнен рентгенофлуоресцентный анализ, результаты которого приведены в таблице 2.3.

Vunuuec	Испытуемые образцы						Метод	
кий элемент	Зола ели	Зола сосны	Зола гидроли зного лигнина	Древ есина ели	Древ есина сосн ы	Гидро лизны й лигни н	Кор а ели	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	2,23	3,46	5,84	0,05	0,61	0,19	0,03	
SiO <sub>2</sub> , %	4,59	5,22	43,09	0,08	0,08	1,49	0,55	
CaO, %	49,67	42,13	22,28	0,42	0,35	0,82	6,34	
K <sub>2</sub> O, %	11,19	8,96	2,23	0,16	0,16	0,08	0,65	
CuO	0,05	2,47	0,32	0,14	0,15	0,02	0,01	
SO <sub>3</sub> , %	5,74	5,56	11,29	0,29	0,9	0,75	0,64	
$P_2O_5, \%$	1,21	1,85	1,79	0,02	0,02	0,04	0,22	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0,96	1,06	7,53	0,02	0,27	0,34	0,10	
Cl, %	0,42	0,43	0,01	-	-	0,01	0,03	
PbO, %	0,11	0,21	0,01	-	-	-	-	
NiO, %	0,01	0,03	0,02	0,23	0,22	0,01	0,01	
Na <sub>2</sub> O, %	0,91	1,39	1,09	0,81	2,37	0,89	1,18	
BaO, %	0,52	0,47	0,27	-	-	-	-	
ZrO <sub>2</sub> , %	0,04	0,04	0,03	-	-	-	-	
SrO, %	0,23	0,25	0,06	0,01	-	0,01	0,02	
Rb <sub>2</sub> O, %	0,03	0,03	0,01	-	-	-	-	
ZnO, %	0,90	1,13	0,0304	0,01	0,01	0,01	0,06	
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	-	0,01	-	-	-	-	-	Рентгенофлуор
MnO, %	4,63	3,21	0,09	0,04	0,03	0,01	0,21	есцентная
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0,04	2,19	0,58	0,01	0,01	0,01	0,01	спектроскопия
TiO <sub>2</sub> , %	0,22	0,24	0,99	0,01	-	0,02	0,01	(XRF-1800)
MgO, %	5,84	6,18	2,42	0,05	0,86	0,08	0,37	
SnO <sub>2</sub> , %	-	-	-	0,01	-	0,02	0,01	
O, %	0,41	0,01	0,01	43,53	37,9	30,58	35,4 2	
Н, %	0,09	0,13	0,02	7,19	7,34	6,55	7,09	Элементный
C, %	9,95	13,34	-	46,86	47,78	57,93	46,8 1	анализ
N, %	-	-	-	0,09	0,17	0,02	0,24	(EA3000)

Таблица 2.3 – Рентгенофлуоресцентный анализ твердых топлив и их золы

Зола твердых биотоплив была собрана после процесса горения в котле Herz Firematic 60 кВт, который является резервным источником теплоснабжения учебно-научного центра энергетических инноваций Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

## 2.1.1 Термическое разложение и горение твердых топлив при динамическом нагреве

Данный раздел подробно описан в публикациях автора [75–77].

Процессы выхода влаги и летучих веществ описываются на классических ТГ ДТГ кривых рисунках 2.1-2.3. Ha данных И на рисунках отчетливо просматриваются 3 зоны: 1 зона с небольшой потерей массы (до 10%) в диапазоне температур от окружающей среды до 140 °С. В первой зоне происходит прогрев образца и испарение влаги. Вторая зона находится в широком диапазоне температур. Во второй зоне происходит разложение органических соединений, а также выход летучих веществ. Для третьей зоны характерен процесс пассивного разложения органических компонентов, в основном лигнина. Детально все процессы с указанием температур максимальных скоростей реакции, указанием температурных диапазонов всех зон реакции описаны в публикации автора [75]. Температурные зоны представлены в таблице 2.4.



Рисунок 2.1 – Результаты ТГ и ДТГ исследований древесины сосны и ее коры в инертной среде




древесины ели и ее коры в инертной среде



Рисунок 2.3 – Результаты ТГ и ДТГ исследований

гидролизного лигнина в инертной среде



Рисунок 2.4 – Результаты ТГ и ДТГ исследований углей Интинского, Хакасского и Воркутинского месторождений в инертной среде

Таблица 2.4 – Диапазоны температур, характерные для выхода летучих и сушки

1 серия опытов в инер	тной среде				
Образец	Температурные диапазоны, °С				
	Сушка	Выход летучих			
Сосна	20100	251395 (375)*			
Кора сосны	20121	215381 (361)			
Ель	2090	286400 (381)			
Кора ели	20106	230365 (349)			
Интинский уголь	20148	357481 (439)			
Хакасский уголь	20153	381495 (452)			
Воркутинский уголь	20161	402489 (443)			
Гидролизный лигнин	20126	279471 (347)			
2 серия опытов в возд	ушной среде				
Образец	Температурные диапазоны, °С				
	Сушка	Выход летучих			
Сосна	2095	261369 (349)*			
Кора сосны	20110	237355 (320)			
Ель	2096	273367 (350)			
Кора ели	20103	211348 (326)			
Интинский уголь	20126	392537 (481)			
Хакасский уголь	20131	376550 (452)			
Воркутинский уголь	20138	398598 (547)			
Гидролизный лигнин	2082	281401 (306)			

твердых топлив

\*В скобках указана температура, соответствующая максимальной скорости выхода летучих веществ.

Для углей различных месторождений, в отличие от древесного топлива следует отметить, что температурные диапазоны отличаются. Процесс сушки заканчивается примерно при 160 °C (рис. 2.4), начало выхода летучих приходится на 350 – 380 °C, максимум – на 445 - 455 °C. Соответственно процесс пассивного пиролиза протекает при более высоких температурах и заканчивается при 900 – 950 °C.



Рисунок 2.5 – Результаты ТГ и ДТГ исследований древесины сосны и ее коры в воздушной среде



Рисунок 2.6 – Результаты ТГ и ДТГ исследований древесины ели и ее коры в воздушной среде







Рисунок 2.8 – Результаты ТГ и ДТГ исследований углей Интинского, Хакасского и Воркутинского месторождений в воздушной среде

Кривые потери массы характерные для термического разложения древесных биотоплив в воздушной среде имеют 2 пика (рисунки 2.5–2.7). Температура пика, соответствующего процессу выхода летучих веществ, для воздушной среды ниже, чем для инертной приблизительно на 40 °C.

Для углей характерен всего один пик кривой потери массы как для инертной, так и для воздушной среды. Температура, в которой находится данный пик, составляет 450-500 °C.

## 2.1.2 Термическое разложение и горение биотоплив при изотермическом нагреве

Детально процесс термического разложения и горения биотоплив при изотермическом нагреве описан автором в ранее опубликованных работах [54,76].

Кривые остаточной массы в результате термического разложения образцов ели представлены на рисунке ниже.



Рисунок 2.9 – Остаточная масса образцов ели в результате динамического нагрева и изотермической выдержки в инертной (1) и воздушной (2) средах

При 400 и 450 °C массовая доля коксового остатка образцов составляет 16– 19% от первоначальной в случае проведения экспериментов в среде азота. Данные значения сопоставимы с аналогичными показателями для случая динамического изменения температуры до 800 °C также в среде азота.

Для данного диапазона температур в результате экспериментов в воздушной среде получены значения остаточной массы, свидетельствующие о полном термическом разложении образцов биотоплива.

Результаты термогравиметрического анализа образцов ели представлены на рисунке 2.10.



Рисунок 2.10 – Кривые потери массы для образцов ели при изотермическом нагреве в среде азота (I) и воздушной (II) среде

Также были выполнены исследования трех главных органических компонентов древесины. На рисунке 2.11 представлены схемы их строения. Подробный анализ гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина приведен в статьях [78,79].



Рисунок 2.11 – Структурные схемы составляющих компонентов древесины: целлюлозы (а), лигнина (б) и гемицеллюлозы (в)

В таблице 2.5 представлены теплотехнические характеристики гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина.

Таблица 2.5 – Теплотехнические характеристики органических компонентов древесины

Образец	Влажность W <sup>a</sup> (%)	Зольность	Содержание летучих
		Aª (%)	веществ V <sup>a</sup> (%)
Гемицеллюлоза	15,17	0,32	63,56
Целлюлоза	4,36	0,26	88,59
Лигнин	7,20	2,37	55,68

В инертной и воздушной средах были выполнены эксперименты с использованием этих трех компонентов при постоянной температуре и последующей выдержке 240 мин. (рис. 2.12).

На рисунке 2.12 видно, что как в инертной, так и в воздушной среде остаточная масса целлюлозы после изотермического нагрева составляет приблизительно 10 %. В то же время для лигнина этот показатель в инертной среде составляет 62 %, а в воздушной – 41 %, что говорит о том, что он разлагается при больших температурах.

Начальный участок графиков характеризует динамический нагрев до заданной изотермической температуры, поэтому на рисунках 2.10 и 2.12 не рассматривается. В результате выдержки в течение 240 минут при 200 °C происходит незначительная потеря массы за счет выход влаги. Выход летучих

компонентов и разложение коксового остатка происходит при увеличении температуры, что приводит к большому сокращению массы образцов.



Рисунок 2.12 – Результаты ТГ- (а) и ДТГ- (б) исследований целлюлозы (1), лигнина (2) и гемицеллюлозы (3) при нагреве в инертной (I) и воздушной (II) средах до 300°С и последующей изотермической выдержке

Начало распада гемицеллюлозы сопровождается образованием летучих веществ и выходом влаги. Основное разрушение гемицеллюлозы происходит при 220-280 °C, а выделяющиеся при этом вещества участвуют в реакциях окисления, конденсации и полимеризации. β-глюкозидные связи разрушаются в основном при 220 °C. Максимум потери массы гемицеллюлозы наблюдается при 240 °C.

Скорость потери массы лигнина при динамическом нагреве равномерна в диапазоне температур 220–540 °C. На начальном этапе распада лигнина протекает эндотермический процесс, максимум которого приходится на температуру 210 °C. Далее наблюдаются два эндотермических процесса при 320 и 390 °C, однако они не существенны. Около половины летучих компонентов распадается после 400 °C во время экзотермического распада. После 540 °C скорость распада лигнина резко уменьшается [80]. Отдельная серия экспериментов при различных температурах с дальнейшей выдержкой в течение 4 часов была проведена для целлюлозы, так как она является главным компонентом древесного топлива.

Наибольшая скорость потери массы при распаде целлюлозы наблюдается при температуре 330 °C. Активное разложение, в течение которого теряется около 60 % массы, проходит в диапазоне температур от 280 до 370 °C [80]. При разных температурах и в разных средах целлюлоза распадается по различным механизмам (табл. 2.6). Можно заметить, что при температуре 300 °C в среде азота высвобождающиеся за счет разрушения соединений частицы кислорода начинают вступать в реакции. В среде воздуха содержание коксового остатка больше, так как свободные частицы кислорода в этом случае, наоборот, оказывают сдерживающий эффект на процесс термического разложения. Однако процесс термического разложения протекает стабильнее при более высоких температурах (от 350 °C и выше). Таким образом, с изменением температуры термическое разложение целлюлозы протекает по разным сценариям.

Таблица 2.6 – Остаточная масса целлюлозы при нагреве и изотермической выдержке

Температура, °С	250	300	350	400	450	
0	воздуха	74,92	13,13	5,44	1,98	0,62
Остаточная масса образца, %, в среде	азота	93,34	10,78	5,56	4,58	3,62

Результаты изотермической термогравиметрии показали, что при температуре 200 °С термическое разложение древесины практически отсутствует, поэтому данная температура не может быть использована для определения кинетических параметров. Также температуры 400 и 450 °C не могут быть использованы, так как термическое разложение происходит еще до того, как достигается изотермическая температура, даже при больших скоростях нагрева образцов. Итак, в результате термогравиметрических исследований было выяснено, что для определения значений энергии активации и предэкспоненциального фактора могут быть использованы результаты экспериментов при 300 °C. При других температурах изменение массы образцов с течением времени заметно не так явно.

# 2.2 Кинетика процессов термического разложения и горения древесного топлива

Данный раздел детально представлен в опубликованной работе автора [81]. Скорость разложения вещества зависит от температуры, степени разложения и давления:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k(T) \cdot f(\alpha) \cdot h(P). \tag{2.1}$$

Показатель давления может существенно повлиять на кинетику процесса термического разложения, в котором участвуют газы. Однако во множестве изысканий данного процесса показатель давления не берется во внимание. Уравнения, характеризующие зависимость процесса кинетики термического разложения от показателя давления, описаны в [82-84].

В кинетическом анализе большинство математических моделей рассматривают степень разложения как функцию двух переменных

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k(T) \cdot f(\alpha). \tag{2.2}$$

«Уравнение 2.2 описывает одноступенчатый процесс. Степень разложения определяется экспериментально как функция полного изменения физических свойств, сопровождающих исследуемый процесс. Степень полного преобразования, происходящего вследствие двух параллельных реакций, может быть описана следующим уравнением» [81]:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k_1(T) \cdot f_1(\alpha) + k_2(T) \cdot f_2(\alpha). \tag{2.3}$$

«Зависимость константы скорости термического разложения от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k(T) = A \cdot \exp(\frac{-E}{RT}), \qquad (2.4)$$

где *А* и *Е* – кинетические параметры, предэкспоненциальный фактор и энергия активации соответственно;

*R* – универсальная газовая постоянная».

«Температурный режим может быть изотермическим, когда T = const, либо неизотермическим: T = T(t). Самая распространенная неизотермическая программа предполагает линейное изменение температуры от времени

$$\beta = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \mathrm{const},\tag{2.5}$$

где  $\beta$  – скорость нагрева.

Зависимость степени разложения от скорости реакции для твердых тел, в том числе и древесного топлива, могут быть выражены широким спектром моделей» [81,85]. Некоторые, из которых приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 –	Кинетические модели.	, используемые для	и твердых веществ
,			

	Модель реакции	Шифр	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
1	Степенной закон	<i>P</i> 4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
2	Степенной закон	<i>P</i> 3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
3	Степенной закон	<i>P</i> 2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
4	Степенной закон	P2/3	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^2$
5	Одномерная диффузия	D1	$1/2\alpha^{-1}$	$\alpha^2$
6	Мампел (первый	<i>F</i> 1	1-α	$-\ln(1-\alpha)$
	порядок)			
7	Авраами-Ерофеев	<i>A</i> 4	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
8	Авраами-Ерофеев	A3	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
9	Авраами-Ерофеев	A2	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
10	Трехмерная диффузия	D3	$3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
	(Яндер)			
11	Сжимаемая сфера	<i>R</i> 3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
12	Сжимаемый цилиндр	<i>R</i> 2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
13	Двухмерная диффузия	D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$

Джон Уайт и др. в работе [86] предложили дополнить таблицу 2.7 следующими моделями реакций, представленными в таблице 2.8.

Во всем разнообразии, применяемых кинетических моделей, может быть выделено три основных типа: ускоряющие, запаздывающие и сигмовидные (автокаталитические). Каждый из этих типов имеет характерный профиль или «кинетическую кривую». Форма кинетической кривой, характеризующей зависимость степени разложения вещества от температуры при изотермическом нагреве (рис. 13), т.е.  $k(T) = \text{const в уравнении (2), определяется только видом$ 

кинетической модели. При неизотермических условиях k(T) и  $f(\alpha)$  могут одновременно изменяться по сигмовидным кривым, что затрудняет определение типа модели реакции.

Таблица 2.8 – Дополнительные кинетические модели, используемые в твердотельной кинетике [86]

	Модель реакции	$f(\alpha) = (1/k)(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)$	$g(\alpha) = kt$						
	Порядок реакции								
1	Нулевой порядок реакции	$(1-\alpha)^n$	A						
2	Первый порядок реакции	$(1-\alpha)^n$	$-\ln(1-\alpha)$						
3	n порядок реакции	$(1-\alpha)^n$	$(n-1)^{-1}(1-\alpha)^{(1-n)}$						
	Į	Іиффузия							
4	Трехмерная диффузия	$3/2(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$						
	(Гинтслинг-Броунштейн)								
	Нуклеация (ядрообразование)								
5	Праут-Томпкинс	α (1- α)	$\ln[\alpha (1-\alpha)^{-1}] + C^a$						



Рисунок 2.13 – Характерные изменения степени разложения вещества от времени для ускоряющей (1), замедляющей (2) и сигмовидной моделей (3)

Ускоряющие модели характеризуют процессы, в которых скорость реакции возрастает с увеличением степени разложения и достигает своего максимума в конце процесса. Модели такого типа могут быть описаны степенным законом:

$$f(\alpha) = n \cdot \alpha^{(n-1)/n}, \qquad (2.6)$$

где *n* – постоянная величина.

Модели замедляющего (запаздывающего) типа представляют процессы, в которых максимум достигается в начале процесса и продолжительно снижается с

увеличением степени разложения. Наиболее подходящее уравнение для описания данного процесса

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n, \tag{2.7}$$

где *п* – порядок реакции.

Модели диффузии (табл. 2.7) характеризуют другой класс запаздывающих процессов.

Сигмовидные реакции характеризуют процессы, в которых начальная и конечная фазы отражают соответственно модель ускоряющего типа и модель запаздывающего типа. При этом скорость реакции достигает своего максимума в середине процесса при некотором промежуточном значении степени разложения. Это модели Авраами-Ерофеева

$$f(\alpha) = n \cdot (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{(n-1)/n}.$$
(2.8)

Сестак и Бергрен [88] ввели эмпирическую модель

$$f(\alpha) = \alpha^m \cdot (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p, \qquad (2.9)$$

которая зависит от комбинации значений коэффициентов *m*, *n*, *p*, характеризующих различные модели протекания реакции. Обычно уравнение (2.9) используется в усеченной форме (*p*=0), которое иногда называют расширенной моделью Праута-Томпкинса. Усеченная модель Сестака-Бергрена – пример автокаталитической модели.

Преобразуя уравнения (2.2) и (2.4) получим [86, 87]:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A \cdot \exp(\frac{-E}{RT}) f(\alpha). \tag{2.10}$$

«Уравнение (2.10) представляет собой основу для дифференциальных кинетических моделей. Для постоянной скорости нагрева – неизотермическом нагреве, уравнение (2.10) можно преобразовать к следующему виду»:

$$\beta \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A \cdot \exp(\frac{-E}{RT}) f(\alpha). \tag{2.11}$$

Интегрирование уравнения (2.10) дает следующее уравнение [86, 87]:

$$g(\alpha) = \int_{0}^{\alpha} \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{0}^{t} (\frac{-E}{RT}) \mathrm{d}t, \qquad (2.12)$$

где  $g(\alpha)$  – интегральная форма модели реакции (табл. 2.7, 2.8).

«Уравнение (2.12) является основой для разработки большого количества интегральных методов. В этой форме уравнение (2.12) может применяться при любых температурных режимах, замещая T на T(t).

При постоянной скорости нагрева интегральная зависимость от времени заменяется на интегральную зависимость от температуры»:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{0}^{T} (\frac{-E}{RT}) dT.$$
(2.13)

Кинетический анализ может иметь как практическую, так и теоретическую цель. Основное практическое применение – это прогнозирование скорости реакции и жизненного цикла материала. Теоретическая цель кинетического анализа – это преобразование экспериментально полученных кинетических триплетов. Каждое значение кинетического триплета связано с фундаментальной теорией. Энергия активации связана с энергетическим барьером, а предэкспоненциальный фактор с частой вибраций активированного комплекса [89],  $f(\alpha)$  или  $g(\alpha)$  связаны с механизмом реакции [85].

Кинетические постоянные процессов термического разложения и горения твердых топлив используются для вычисления параметров, например, скорости течения данных процессов. Многие ученые в исследованиях [86, 90-93] применяют разные модели протекания процесса разложения, так как этот процесс относится к сложным физико-химическим процессам и не может быть описан одной определенной моделью. Данный раздел посвящен поиску и определению наиболее оптимальной кинетической модели для вычисления кинетических постоянных процесса термического разложения и горения древесного топлива и каменных углей трех месторождений.

#### 2.2.1 Кинетика пиролиза биотоплива

«Кинетика процесса термического разложения биотоплива обычно описывается одноступенчатой реакцией [94-95]. Степень разложения α из уравнения (2.10) может быть определена либо из массового соотношения биотоплива, либо из соотношения выделяющихся летучих веществ»:

$$\alpha = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_f} = \frac{v}{v_f},$$
(2.14)

«где  $w_0$  – начальная масса образца; w – масса образца в период времени t;  $w_f$  – конечная масса образца;

v – масса летучих веществ в период времени t;

*v<sub>f</sub>* – полная масса летучих веществ, выделяющихся в процессе реакции».

Преобразование зависимости (2.11) позволяет получить уравнение для неизотермического нагрева:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp(\frac{-E}{RT}) f(\alpha). \tag{2.15}$$

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T}.$$
(2.16)

Использование моделей порядка реакции является повсеместным в термическом анализе биотоплива из-за простоты и сходства с гомогенной кинетикой [96-97]. В этих базовых моделях скорость реакции пропорциональна фракции не прореагировавшего образца, увеличиваемого по специальной экспоненте, называемой порядком реакции:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = k(T)(1-\alpha)^n,\tag{2.17}$$

где (1-а) – оставшаяся фракция летучих веществ в образце; n –порядок реакции. Динамика процесса разложения летучих веществ характеризуется первым порядком реакции, которая является результатом формирования отдельных фракций летучих веществ [98-106]:

$$\frac{\mathrm{d}V_i}{\mathrm{d}t} = k_i(T)(V_i^* - V_i), \tag{2.18}$$

где  $k_i(T)$  – константа скорости реакции для выделяющихся летучих веществ i;  $V_i$  – общая масса, выделяющихся летучих веществ в течение времени t и относящихся к фракции i;  $V_i^*$  – аффектирное системи для франции i

 $V_i^*$  – эффективное значение летучих для фракции *i*.

В основных схемах разложения органических веществ, отдельные фракции летучих классифицируются в рамках трех основных органических компонентов биотоплива (гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин), при этом иногда учитывается 104-105, 107-108]. Полная биомассы [98, скорость влажность процесса термического разложения органических веществ описывается линейной суммацией индивидуальных скоростей разложения для каждой фракции летучих веществ, количество которых зависит от процентного содержания органических веществ в начальном образце. При анализе термического разложения биотоплива иногда используют гипотезу о независимом протекании нескольких параллельных реакций, результатом которых является определённое количество, выделившихся летучих веществ [109-110].

Кинетические модели пиролиза биотоплива.

Большое количество моделей можно разделить на три основные категории: одноступенчатая глобальная модель реакции, многоступенчатая модель и полу [111-114]. глобальная модель Процессы, составляющие пиролиз, часто описываются как: а) происходящие одновременно (например, независимые параллельные) [115-116], б) последовательные [117-121], в) в комбинации [122-127]. Одиночные реакции глобальных схем описывают общую скорость процесса разложения органических веществ и выделения летучих веществ из биотоплива. Одноступенчатые глобальные модели хорошо сочетаются с экспериментальными кинетическими исследованиями [128-130]. Довольно широко цитируемая работа [131] показала, что пиролиз различных компонентов целлюлозы может быть описан необратимой, одноступенчатой эндотермической реакцией первого порядка

со средним значением энергии активации 238 кДж/моль. Тем не менее, полнота использования одноступенчатых глобальных моделей ограничена предположением о фиксированном соотношении масс продуктов пиролиза (летучие вещества и коксовый остаток). Продукты пиролиза биомассы можно представить как совокупность трех различных компонентов: летучие вещества, смолы и коксовый остаток.

Многоступенчатые модели.

Алвес и Фигуредо [119] сделали вывод, что пиролиз целлюлозы может быть описан тремя реакциями первого порядка. На долю первой реакции приходится до 30% от общего количества, выделяющихся летучих веществ, в то время как третью реакцию – оставшиеся 70% летучих веществ [132]. Во время второй реакции происходит реструктуризация поверхности биомассы при этом летучие вещества не выделяются. Однако возможны модели термического разложения биомассы, включающие более трех реакций. Так, например, Диболд [133] предложил семи ступенчатую глобальную кинетическую модель для пиролиза целлюлозы, в результате которой достигнуты подтвержденные значения скоростей реакций, как для быстрого, так и для медленного пиролиза. Расчетная модель учитывает скорость нагрева материала, время выдержки, давление и температуру. Варгас и Перлмуттер [118] показали, что кинетических последовательных актов, каждый из которых описывает разложение отдельных компонентов угля.

#### 2.2.2 Исследования процесса термического разложения при изотермическом и динамическом нагреве

Существует два режима процесса термического разложения: с динамическим и изотермическим нагревом. Перед исследователями часто стоит вопрос выбора режима, так как оба имеют как плюсы, так и минусы. В реальных условиях осуществить полностью изотермический нагрев невозможно, так как на начальном этапе происходит динамический нагрев для достижения изотермических характеристик. Основной недостаток изотермических экспериментов – это ограниченный диапазоном температур. При низких температурах довольно сложно достичь полное термическое разложение образцов в определенный промежуток

времени. При высоких температурах время нагрева соизмеримо со временем разложения образца, что означает, что основное разложение образца происходит в период прогрева материала до достижения изотермических условий. Данную ситуацию на практике довольно сложно исключить, особенно когда реакция запаздывающего типа (уравнение 2.7) и ее скорость имеет максимальные значения при  $\alpha = 0$ . Тогда, не нулевое значение степени разложения во время неизотермического нагрева должно приниматься BO внимание В дифференциальных кинетических моделях (уравнение 10), также как и В интегральных методах (T = T(t) в уравнении 2.12).

Основную проблему при не нулевой степени разложения легко преодолеть в экспериментах при постоянной скорости нагрева, которая намного ниже той, при которой процесс становится заметным. Большой недостаток экспериментов с постоянной скоростью нагрева состоит в определении ускоряющих и сигмовидных моделей, особенно для начального периода реакции, определяющего тип модели. В отличие от динамического нагрева, при изотермическом нагреве довольно сложно пропустить начальный период, так как время нагрева образца намного меньше, чем характерное время реакции. При любой скорости реакции, лучше всего осуществить один изотермический нагрев в добавлении к динамическим нагревам с постоянной скоростью. Изотермический нагрев способствует правильному выбору модели реакции (рис. 2.13) и позволяет проверить достоверность значений кинетического триплета, определенных при постоянных скоростях нагрева, которые могут быть использованы для моделирования изотермического нагрева. Следует также помнить, что экспериментальные данные могут быть получены не только из условий либо динамического, либо изотермического нагревов, а также численными методами, позволяющими использовать совместные температурные режимы. Таким образом, наиболее точные результаты при определении кинетических параметров могут быть получены при совместном использовании изотермического и динамического нагревов.

Изоконверсионные модели.

Все изоконверсионные методы базируются на принципе: при неизменной степени разложения скорость реакции является функцией температуры, что может

быть доказано путем логарифмирования производной скорости реакции в уравнении (2.2) при α=const:

$$\left[\frac{\partial \ln(d\alpha/dt)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha}, \qquad (2.19)$$

где нижний индекс α – изоконверсионные значения, связанные с определенной степенью разложения.

Так как  $\alpha$ =const,  $f(\alpha)$  также является постоянной, и второе слагаемое в правой части уравнения равно нулю. Таким образом, получаем:

$$\left[\frac{\partial \ln(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)}{\partial T^{-1}}\right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R}.$$
(2.20)

Существует необходимость проведения ряда экспериментов при различных режимах изменения температуры для выведения экспериментальной зависимости скорости реакции от температуры. Чаще всего для этого достаточно трех–пяти экспериментов, в ходе которых вычисляются значения энергии активации при степени разложения от 0,05 до 0,95 с шагом не более 0,05 с последующим определением зависимости энергии активации от степени разложения. Данная зависимость важна при анализе процессов с многоступенчатой кинетикой. Существенные отклонения  $E_{\alpha}$  при изменении  $\alpha$  показывают, что кинетика процесса является сложной, и невозможно применение одноступенчатой схемы с использованием уравнения (2.2) и/или (2.10) для описания кинетики процесса с учетом полного спектра экспериментальных данных по температурам и степени разложения. Однако изоконверсионный метод может применяться и для анализа многоступенчатых процессов, так как он позволяет описать кинетику процесса, используя уравнения многоступенчатой кинетики, каждое из которых описывает степень разложения в небольшом температурном диапазоне ( $\Delta T$ ) (рис. 2.14).

Множество изоконверсионных численных методов были получены с использованием изоконверсионного принципа. Изоконверсионные численные методы подразделяются на дифференциальные и интегральные.



Рисунок 2.14 – Соотношение уравнения одноступенчатой реакции к значению α и температурному диапазону

Дифференциальные изоконверсионные методы.

Наиболее распространенный изоконверсионный метод – это метод Фридмана [135]. Этот метод основывается на следующем уравнении:

$$\ln(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t})_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha)A_{\alpha} - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}}].$$
(2.21)

«Для линейных неизотермических программ уравнение (2.21) часто преобразуют к следующему виду»:

$$\ln[\beta_i (\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T})_{\alpha,i}] = \ln[f(\alpha)A_\alpha - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}].$$
(2.22)

Дифференциальные изоконверсионные методы не основаны на каком-либо приближении, поэтому потенциально являются более точными, чем интегральные. Тем не менее, практическое применение дифференциальных методов неизбежно связано с некоторыми погрешностями и неточностями. В первую очередь, когда они применяются к дифференциальным методам (например, ДСК и ДТА), большие погрешности в значениях степени разложения могут возникнуть из-за сложности определения базовой линии [136]. Погрешности могут также возникнуть, когда тепловыделение во время реакции сильно зависит от скорости нагрева [137].

Интегральные изоконверсионные методы.

Интегральные изоконверсионные методы также основаны на применении изоконверсионного принципа, но применительно к интегральному уравнению (2.12). Интеграл в уравнении (2.12) не имеет аналитического решения для произвольной температурной программы. Тем не менее, аналитическое решение может быть получено для изотермических условий процесса:

$$g(\alpha) = A \exp(\frac{-E}{RT})t.$$
(2.23)

Простые перестановки, используя изоконверсионный принцип, дают следующее уравнение:

$$\ln t_{\alpha,i} = \ln \left[\frac{g(\alpha)}{A_{\alpha}}\right] + \frac{E_{\alpha}}{RT_{i}},$$
(2.24)

где  $t_{\alpha,i}$  – продолжительность определенной степени разложения при разных температурах  $T_i$ .

Это уравнение для интегрального изоконверсионного метода при изотермических условиях. Значение  $E_{\alpha}$  определяется из угла наклона кривой  $\ln t_{\alpha,i}$  от  $1/T_i$ .

Для наиболее распространенного динамического нагрева при постоянной скорости нагрева уравнение (2.12) преобразовывается в уравнение (2.13), которое не имеет аналитического решения. По этой причине вводится несколько интегральных изоконверсионных методик, которые отличаются в приближении температурного интеграла в уравнении (2.13). Многие приближения предлагают линейное уравнение в общей форме [136]:

$$\ln(\frac{\beta_i}{T^B_{\alpha,i}}) = \operatorname{const-} C(\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}}), \qquad (2.25)$$

где *В* и *С* – параметры, определяющие тип температурного интегрального приближения.

Например, очень грубое приближение Дойле [138] предполагает, что *B*=0; *C*=1.052. Таким образом, уравнение (2.25) принимает вид, также известный как Озава [139] и/или Флинн и Уолл [140]:

$$\ln(\beta_i) = \text{const} - 1.052(\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}}).$$
(2.26)

Грубое интегральное приближение результатов выливается в неточные значения энергии активации  $E_{\alpha}$ . Более точное приближение Мюррея и Уайта предполагают *B*=2, *C*=1, что дает начало другому часто используемому уравнению Киссенджер-Акахира-Суноз [141]:

$$\ln(\frac{\beta_i}{T^2_{\alpha,i}}) = \operatorname{const-}(\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}}).$$

(2.27)

Сравнивая с методом Озава-Флинн-Уолла, метод Киссенджера-Акахиры-Суноза позволяет более точно определить значения энергий активации  $E_{\alpha}$ . Как показано Старинком [136], наиболее точные значения энергий активации  $E_{\alpha}$ получаются при *B*=1.92; *C*=1.0008:

$$\ln(\frac{\beta_i}{T^{1.92}\alpha,i}) = \text{const} - 1.0008(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}).$$
(2.28)

Уравнения (2.25–2.28) довольно просто решаются анализом линейной регрессии, при этом рекомендуется использовать уравнения (2.27, 2.28), которые дают более точные результаты.

## 2.2.3 Анализ кинетических параметров, рассчитанных для древесного топлива и его органических компонентов

Древесное топливо и его компоненты подвергались термическому разложению. По результатам экспериментов были вычислены кинетические параметры с помощью дифференциальных изоконверсионных методов, а также РНП-модели.

Дифференциальный изоконверсионный метод был описан выше. В результате преобразований исходного уравнения (2.14) степень разложения в зависимости от времени может быть вычислена следующим образом:

$$\alpha(t) = \frac{m_{ini} - m(t)}{m_{ini} - m_f},$$
(2.29)

где  $m_{ini}$  – начальная масса образца;  $m_f$  – конечная масса образца.

Возможны три профиля реакции (рис. 2.13). Описание профилей реакции для кинетики твердых тел необходимо выполнять, учитывая данные таблиц 2.7, 2.8 [142]. После преобразования уравнения (2.2) получаем [87]:

$$\ln(\frac{1}{f(\alpha)}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t})(t) = \ln(k(T(t))) = \ln(A) - \frac{E_{\alpha}}{RT(t)}.$$
(2.30)

Значения уравнения (2.30) для различных степеней разложения с шагом не более 0,05 и для минимум трех скоростей нагрева наносятся на график для нахождения значений энергии активации и предэкспоненциального фактора [90]. Две функции степени разложения из таблицы 2.7 были использованы в диссертации: модель Мампеля первого порядка  $f(\alpha) = 1 - \alpha$  и модель трехмерной диффузии  $f(\alpha) = 3/2(1 - \alpha)^{2/3}[1-(1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$ . Для сопоставления результатов, полученных изоконверсионным методом и с использованием РНП-модели, была использована модель Мампеля перового порядка. Трехмерная диффузия была выбрана, как другой пример запаздывающей реакции, когда максимум скорости реакции в начале процесса, а затем она уменьшается.

Значения кинетических параметров, вычисленные с использованием методов, указанных выше, были получены для образцов сосны в воздушной среде. Результаты показали, что кинетические параметры могут сильно изменяться в зависимости от степени разложения. Результаты представлены в таблице 2.9.

С использованием двух кинетических моделей были получены кинетические параметры. Среднее значение  $E_{\alpha}$  для модели Мампеля равно 204,5 кДж/моль при стандартном отклонении 31,4 кДж/моль, а для модели трехмерной диффузии – 218,7 кДж/моль и 50,4 кДж/моль соответственно. На примере стволовой сосны было выяснено, что термическое разложение биотоплива является совокупностью сложных физико-химических процессов, которая не может быть в полной мере описана одноступенчатой функцией, например, Вязовкина [87].

Таблица 2.9 – Энергия активации и предэкспоненциальный фактор образца, полученные с помощью изоконверсионных методов для различных функций степени разложения в воздушной среде

Степень	Изоконверсионный	метод $f(\alpha) = 1 - \alpha$	Изоконверсионный метод		
разложения α			$f(\alpha) = 3/2(1-\alpha)^{2/3}[$	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	
	$E_{\alpha}(\kappa$ Дж/моль)	$A(\mathbf{c}^{-1})$	$E_{\alpha}$ (кДж/моль)	$A(\mathbf{c}^{-1})$	
0,05	117,7	$5,3.10^{8}$	133,8	$1,1.10^{8}$	
0,10	156,1	1,6.1011	239,1	1,5.1018	
0,15	179,2	$1,9.10^{13}$	249,8	$1,1.10^{19}$	
0,20	183,9	$5,6\cdot 10^{13}$	272,3	$8,2\cdot 10^{20}$	
0,25	187,4	$1,2.10^{14}$	286,4	$1,1\cdot 10^{22}$	
0,30	190,7	$2,5 \cdot 10^{14}$	248,8	$3,8\cdot10^{18}$	
0,35	193,7	$4,2.10^{14}$	190,3	$2,5\cdot 10^{13}$	
0,40	194,9	$3,2\cdot10^{14}$	196,9	$1,1.10^{14}$	
0,45	194,5	$5,4\cdot 10^{14}$	195,1	$8,2\cdot10^{13}$	
0,50	196,1	$7,2\cdot10^{14}$	186,1	$1,3 \cdot 10^{13}$	
0,55	199,3	$1,3 \cdot 10^{15}$	177,6	$2,2\cdot10^{12}$	
0,60	200,9	$1,8\cdot10^{15}$	230,3	$4,8\cdot10^{16}$	
0,65	205,2	$4,1\cdot 10^{15}$	313,1	$1,9.10^{23}$	
0,70	208,3	$7,1\cdot10^{15}$	133,3	$2,2.10^{7}$	
0,75	213,3	$1,7.10^{16}$	278,2	$4,3 \cdot 10^{18}$	
0,80	226,2	$1,8\cdot10^{17}$	142,8	$2,4\cdot 10^7$	
0,85	243,6	$4,1\cdot 10^{18}$	164,5	$8,7.10^{8}$	
0,90	306,1	$2,9\cdot10^{23}$	202,7	$5,1\cdot 10^{11}$	
0,95	75,1	$2,4.10^3$	75,1	$3,8\cdot10^2$	

В дальнейшем результаты вычисления кинетических параметров были применены в моделировании термического разложения стволовой ели.

## 2.2.4 Применение расширенной независимой параллельной модели при линейном нагреве

Процессы, происходящие при термическом разложении древесины, затрагивают все её органические составляющие. Поэтому процесс термического разложения может быть рассмотрен раздельно для трех составляющих древесины: гемицеллюлозы *H*, целлюлозы *C* и лигнина *L*. Этот прием используется в РНПмодели.

Начальная масса образца включает в себя количественное содержание в образце золы, влаги, а также массу коксового остатка и летучих веществ. Масса образца, содержащая оставшуюся часть коксового остатка и летучих компонентов в момент времени *t*, вычисляется по уравнению:

$$m(t) = \sum_{i=H,C,L} m_i(t) = \sum_{i=H,C,L} (m_i(0) - m^e vol, i(t) - m^p char, i(t)), (1.31)$$

где  $m_i(t)$  – масса летучих веществ и коксового остатка *i* компонента в момент времени *t*;

 $m_i(0)$  – начальная масса *i* компонента;  $m^e_{vol,i}(t)$  – масса летучих веществ, выделяющихся из *i* компонента в момент времени *t*;  $m^p_{char,i}(t)$  – масса коксового остатка, получаемого из *i* компонента в момент времени *t*.

Для использования расширенной независимой параллельной модели необходимо знать соотношение содержания гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Определение этих коэффициентов является трудоемкой задачей [142]. В диссертации коэффициенты для трех органических компонентов были определены по ДТГ-кривым и результатам [79].

Принимая, что масса выделяющихся летучих веществ и масса получаемого коксового остатка равны, масса летучих компонентов для каждой составляющей была вычислена по уравнению:

$$m^{e} vol, i(t)/m^{p} char, i(t) = \tau_{vol,i}/\tau_{char,i},$$
(2.32)

где  $\tau_{vol,i}, \tau_{char,i}$  – соответственно часть летучих и кокосового остатка, содержащихся в образце *i* во время *t*;

Для каждой составляющей древесного топлива уравнение изменение массы выделяющихся летучих веществ имеет вид:

$$\frac{\mathrm{d}m^{e} vol, i}{\mathrm{d}t}(t) = k_{i}(T(t))(m_{i}(0) - \frac{m^{e} vol, i(t)}{\tau_{vol, i}}), \qquad (2.33)$$

где T(t) – температура образца во время t, К.

Кинетическая константа из предыдущего уравнения была определена по закону Арениуса:

$$k_i(T) = A_i \exp(-E\alpha_i / RT).$$
(2.34)

В воздушной среде термическое разложение коксового остатка образца должно быть принято во внимание. Масса коксового остатка образца *i* в период времени *t* определяется:

$$m_{char,i}(t) = m^{p} char, i - m^{c} char, i(t),$$
(2.35)

где  $m^{C}char, i(t)$  – уменьшение массы коксового остатка;  $m^{p}char, i(t)$  – масса коксового остатка *i* образца (*i=H,C,L*).

~

Приняв реакции первого порядка для каждого компонента, масса сокращения коксового остатка с течением времени *t* определяется:

$$\frac{\mathrm{d}m^{c}char,i}{\mathrm{d}t}(t) = k_{comb}(T(t))(m_{char,i}(t)P_{O_{2}}.$$
(2.36)

$$\frac{\mathrm{d}m^{c} char, i}{\mathrm{d}t} = k_{comb}(T(t))(m^{p} char, i - m^{c} char, i(t))P_{O_{2}}.$$
(2.37)

$$\frac{\mathrm{d}m^{c}char,i}{\mathrm{d}t}(t) = k_{comb}(T(t))(\frac{\tau_{char,i}}{\tau_{vol,i}}m^{e}vol,i-m^{c}char,i(t))P_{O_{2}}.$$
(2.38)

Постоянные скорости реакций для гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина были определены по закону Аррениуса:

$$k_{comb}(T) = A_{comb} \exp(-E\alpha_{comb}/RT).$$
(2.39)

 $P_{O_2}$  – давление кислорода, которое постоянно во время эксперимента;  $P_{O_2} = 2,1 \cdot 10^4 \Pi a$ .

С помощью расширенной независимой параллельной модели возможно вычислить кинетические параметры для каждого компонента образца древесины.

Результаты расчета кинетических параметров для различных образцов, которые были определены с использованием РНП-модели для инертной и воздушной среды, представлены в таблице 2.10. Разница между экспериментальными данными  $(x_j)_{3\kappa cn}$  и результатами моделирования  $(x_j)_{MOZ}$  была определена с использованием следующих уравнений:

$$l_{\infty} = \sup_{j} \left| (x_{j})_{\mathcal{HC}n} - (x_{j})_{\mathcal{MOO}} \right|, \tag{2.40}$$

$$l_2 = (\sum_j ((x_j)_{_{\mathfrak{s}\kappa cn}} - (x_j)_{_{\mathcal{M}OO}})^2)^{1/2}.$$
(2.41)

Кинетические параметры древесного топлива различных пород и гидролизного лигнина определялись с помощью данных термогравиметрических кривых, представленных на рисунках 2.1-2.3, 2.5-2.7.

Для сравнения в таблице 2.11 приведены кинетические параметры для углей трех месторождений: Интинского, Хакасского и Воркутинского.

ДТГ кривые процесса термического разложения углей в инертной среде имеют один основной пик (рис. 2.16), дополненный двумя небольшими пиками, возникающими при более высоких температурах (без учета пика сушки). Каждому пику на ДТГ кривой соответствует терморазложение определенного компонента каменного угля. Кинетические параметры определялись для каждого пика с использованием РНП модели, базирующейся на реакциях первого порядка.

Таблица 2.10 – Результаты вычисления кинетических параметров для различных образцов биотоплива, полученных с использованием РНП-модели для воздушной и инертной сред при скорости нагрева 10 °С/мин

Образец	Кинетические параметры				Доля	Доля
	Среда азо	га	Воздушная ср	еда	органическог	летучих
	$A(\mathbf{c}^{-1})$	$E_{\alpha}$	$A(c^{-1})$	$E_{\alpha}$	0	веществ,
		(кДж/		(кДж/	компонента,	$ au_{vol,i}$
		моль)		моль)	$C_i$	
Древесина сосны						
Гемицеллюлоза	$1,4.10^{4}$	75,0	$1,4.10^4$	72,0	0,3	0,7
Целлюлоза	$1,1.10^{10}$	150,0	$1,1\cdot 10^{10}$	140,0	0,6	0,7
Лигнин	2,3	69,0	2,3	69,0	0,1	0,5
Коксовый остаток	-	-	$6,0.10^4$	100,0		
Погрешность $l_{\infty}$	0,034		0,147			
Древесина ели						
Гемицеллюлоза	$4,4.10^{6}$	103,0	$4,6.10^{6}$	103,0	0,45	0,6
Целлюлоза	$1,9.10^{14}$	203,0	$1,9.10^{14}$	192,0	0,48	0,8
Лигнин	$9,1.10^{3}$	89,5	$9,4.10^{3}$	135,0	0,07	0,5
Коксовый остаток	-	-	$8,3 \cdot 10^5$	115,0		

#### Окончание таблицы 2.10

Погрешность $l_{\infty}$	0,043		0,093						
Кора сосны									
Гемицеллюлоза	$7,5.10^{6}$	96,5	$7,6.10^4$	96,0	0,20	0,8			
Целлюлоза	$1,9.10^{7}$	114,0	$1,9.10^{7}$	112,0	0,60	0,7			
Лигнин	3,1	44,0	2,1	44,0	0,20	0,5			
Коксовый остаток	-	-	$4,1.10^{4}$	195,0					
Погрешность $l_{\infty}$	0,016		0,133						
Кора ели									
Гемицеллюлоза	$1,5.10^4$	75,0	$2,5 \cdot 10^5$	86,0	0,40	0,95			
Целлюлоза	$2,5 \cdot 10^{6}$	112,0	$3,5.10^{5}$	105,0	0,40	0,95			
Лигнин	2,1	51,0	2,1	31,0	0,20	0,99			
Коксовый остаток	-	-	$6,0.10^4$	120,0					
Погрешность $l_{\infty}$	0,013		0,029						
Гидролизный лигни	ИH								
Гемицеллюлоза	$1,8.10^4$	78,0	$1,8.10^4$	79,0	0,60	0,5			
Целлюлоза	$1,1.10^4$	87,0	$4,1.10^{7}$	115,0	0,20	0,5			
Лигнин	10,1	60,0	10,1	50,0	0,20	0,5			
Коксовый остаток	-	-	$6,0.10^4$	99,0					
Погрешность $l_{\infty}$	0,013		0,035						

Таблица 2.11 – Результаты вычисления кинетических параметров для различных каменных углей, полученных с использованием РНП-модели для воздушной и инертной сред при скорости нагрева 10 °С/мин

Образец	Кинетические параметры			Доля	Доля	
	Среда а	зота	Воздуши	ная среда	органическо	летучих
	$A(c^{-1})$	$E_{\alpha}$	$A(c^{-1})$	$E_{\alpha}$	ГО	веществ,
		(кДж/моль)		(кДж/моль)	компонента,	$\tau_{vol,i}$
					$C_i$	
Уголь Интинског	о месторо	ждения				
Пик 1	$40.10^4$	110	$5,5.10^4$	110	0,30	0,36
Пик 2	$1,9.10^{3}$	88			0,30	
Пик 3	58	82			0,40	
Коксовый	-	-	$3,5 \cdot 10^4$	125		
остаток						
Погрешность $l_{\infty}$	0,003		0,014			
Уголь Хакасского	месторо	ждения				
Пик 1	$4 \cdot 10^5$	110	$5,5 \cdot 10^4$	110	0,60	0,36
Пик 2	$1,9.10^{3}$	87			0,15	
Пик 3	58	77			0,25	
Коксовый	-	-	$3,5 \cdot 10^4$	125		
остаток						
Погрешность $l_{\infty}$	0,006		0,012			
Уголь Воркутинск	кого мест	орождения				
Пик 1	$4 \cdot 10^{5}$	110	$1,5.10^{3}$	86	0,55	0,36

Окончание таблицы 2.11

Пик 2	$1,9.10^{3}$	88			0,25	
Пик 3	58	77			0,20	
Коксовый	-	-	$1,5 \cdot 10^3$	152		
остаток						
Погрешность $l_{\infty}$	0,007		0,014			

Полученные кинетические данные имеют хорошую сходимость с данными, опубликованными ранее [143-145]. Средние значения энергии активации для углей в инертной среде составили 92,2–98,3 кДж/моль, при этом меньшие значения относятся к интинскому углю. «Энергия активации для процесса выгорания коксовых остатков данных углей составила 125-152 кДж/моль (табл. 2.11). Для древесных биотоплив, включая гидролизный лигнин, среднее значение энергии активации процесса термического разложения в инертной среде находится в диапазоне 76,2–150,1 кДж/моль.». Процессу выгорания коксовых остатков коры ели и сосны соответствуют более высокие значения энергии активации, чем для стволовой древесины.

#### 2.2.5 Сравнение результатов, полученных с помощью РНП модели и дифференциальным изоконверсионным методом

Значения энергии активации и предэкспоненциального фактора для различных видов топлива представлены в таблицах 2.9, 2.10 и 2.11. Данные значения были получены как с помощью изоконверсионного метода, так и с помощью расширенной независимой параллельной модели. Необходимо выяснить является ли достаточной сходимость расчетных данных с экспериментальными.

С помощью РНП модели было выполнено моделирование термического разложения твердых топлив, используя параметры из таблиц 2.9 и 2.10. Сравнение экспериментальных и расчетных данных, характеризующих процесс термического разложения каменного угля Интинского месторождения в среде азота, представлено на рисунке 2.15.

Погрешность расчета  $l_{\infty}$ , характеризующая максимальное расхождение между экспериментальной и смоделированной кривой, составила 0,003 %/с.



Рисунок 2.15 – Экспериментальная (синяя) и смоделированная (красная) на основе кинетических параметров, определенных с помощью РНП модели, дифференциально-термогравиметрические кривые для угля Интинского месторождения в среде азота при скорости нагрева 10 К/мин

Для вычисления скорости изменения массы в зависимости от температуры были использованы кинетические параметры из таблицы 2.9, а также учтены изменения образцов стволовой сосны, протекающие при линейном нагреве в воздушной среде. Скорость изменения массы вычислялась по уравнению (2.42).

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}(t) = -A(t)\exp(-\frac{E_{\alpha}(t)}{RT(t)})(m(t) - m_f). \tag{2.42}$$

На рисунке 2.16 представлены ТГ- и ДТГ-кривые, полученные в ходе экспериментов и моделирования.

Погрешность расчета  $l_{\infty}$  равна: 0.152 (соответственно 0.157 и 0.147), вычисленные по изоконверсионной модели  $f(\alpha) = 1 - \alpha$  (соответственно  $f(\alpha) = 1,5(1-\alpha)^{2/3}/(1-(1-\alpha)^{1/3})$  и с помощью РНП модели).



Рисунок 2.16 – Экспериментальные (синяя) и смоделированные по дифференциально изоконверсионному методу с использование моделей  $f(\alpha) = 1 - \alpha$ (зеленая) и  $f(\alpha) = 1,5(1-\alpha)^{2/3}/(1-(1-\alpha)^{1/3})$  (фиолетовая), и по РНП модели (красная) кривые ТГ (левый график) и ДТГ (правый график) для образцов сосны в воздушной среде

# 2.2.6 Моделирование процесса термического разложения биомассы при изотермических условиях с помощью РНП модели

В опубликованной работе автора [81] представлено. «Для численного моделирования процесса термического разложения при изотермических условиях с помощью РНП модели, уравнения (2.33–2.38) могут быть решены, либо используя значения кинетических параметров из таблиц 2.10–2.11, либо оптимизируя значения кинетических параметров в случае нагрева при высоких скоростях (200 К/мин), с последующей изотермической выдержкой. В таблице 2.12 представлены оптимальные значения кинетических параметров для стволовой части ели для температуры изотермической выдержки 400 °С в среде азота».

Таблица 2.12 – Значения энергии активации и предэкспоненциального фактора для трех органических компонентов стволовой ели при моделировании процесса изотермического разложения в инертной среде

Применяемая	$A_{\Gamma},$	$E_{\alpha\Gamma},$	Aц,	EαLĮ,	Aл,	Еал,	$l_{\infty}$ .	$l_{\infty}$ ,%
модель и режим	c-1	кДж/	c-1	кДж/	c-1	кДж/	%	200 /
нагрева		моль		моль		моль	/0	
РНПдин. нагрев	$4, 4.10^{6}$	103,0	$1,9.10^{14}$	203,0	9055	89,5	20,3	93,0
РНПизотер. нагрев 400	$4,3.10^{6}$	100,0	$2,2 \cdot 10^{14}$	200,0	9580	85,0	13,6	62,5
РНПизотер. нагрев 350	$7,9.10^{6}$	100,0	$5,1.10^{14}$	200,0	15770	85,0	14,4	99,0
РНПизотер. нагрев 300	3,5.107	103,0	2,0.1015	203,0	34000	89,5	11,8	127,1

«Для температуры выдержки 400 °С значения кинетических параметров при РНП<sub>дин. нагрев</sub> и РНП<sub>изотер. нагрев 400</sub> имеют близкие значения. Однако при изменении температуры изотермической выдержки, значения предэкспоненциального фактора меняются очень значительно, в то время как значения энергий активации остаются почти такие же. Эти изменения также подтверждаются при расчетах отклонений расчетных данных от экспериментальных. Влияние высокой скорости нагрева (200 К/мин), испытуемого образца, до достижения температуры выдержки также должно приниматься во внимание. Структура древесного образца во время скоростного нагрева претерпевает существенные изменения, что также оказывает влияние на процесс выхода летучих веществ».

Таблица 2.13 – Значения энергии активации и предэкспоненциального фактора для трех органических компонентов при изотермических условиях в инертной среде, полученных с помощью РНП модели

Название	Температура	$A(c^{-1})$	Е <sub>α</sub> (кДж/моль)	1 %	1. %
	выдержки, °С			•∞, , , •	·200, 70
Гемицеллюлоза		$5,0.10^4$	75,0	26,2	98,3
Целлюлоза	350	$3,0.10^{14}$	201,0	12,4	33,2
Лигнин		4,0	40,0	12,8	435,7
Гемицеллюлоза		$5,0.10^4$	75,0	29,8	132,4
Целлюлоза	400	$3,0.10^{14}$	201,0	14,0	24,1
Лигнин		4,0	40,0	30,0	137,7
Гемицеллюлоза		$5,0.10^4$	75,0	34,2	131,6
Целлюлоза	450	$3,0.10^{14}$	201,0	14,0	36,8
Лигнин		4,0	40,0	9,3	308,5

Увеличивая температуру и время выдержки, получается добиться более полного термического сгорания образцов. Представленные в таблице 2.13 значения энергии активации схожи с результатами исследования с использованием РНП модели, выполненных Орфао. В случае гемицеллюлозы и лигнина наблюдаются значительные различия в значениях энергии активации и предэкспоненциального фактора, сравнивая с результатами, полученными Орфао. Это может быть вызвано неполнотой термического разложения образов или трудностями при моделировании данного процесса для органических компонентов [115].

Используя систему уравнений (2.33–2.37), было проведено моделирование термического разложения в среде воздуха образцов биомассы и его компоненов

при изотермическом нагреве. В таблице 2.14 представлены результаты моделирования.

Достаточно высокие значения температуры и времени выдержки биомассы гарантировали практически полное разложение. Значения энергии активации и предэкспоненциального фактора практически не изменяются в зависимости от среды для целлюлозы в отличии от лигнина и гемицеллюлозы.

Таблица 2.14 – Значения энергии активации и предэкспоненциального фактора для трех органических компонентов при изотермических условиях в воздушной среде, полученных с помощью РНП модели

Название	Температ	A, c <sup>-1</sup>	$E_{\alpha},$	$A_{ m kom b.}$	Еакомб,	$l_{\infty}$ ,	$l_{20}$
компонента	ура		кДж/	изотер. (С-	изотерм,	0/0	0/0
	выдержки		моль	¹∏a⁻¹)	кДж/моль	70	/0
	,°C						
Гемицеллюлоза		$5,5.10^{4}$	40,0	2,0	29,0	36,7	119,7
Целлюлоза	350	4,0·10 <sup>15</sup>	210,0	$6,4 \cdot 10^{4}$	145,0	31,4	460,1
Лигнин		$4,0.10^{4}$	22,0	$1,0.10^{3}$	63,0	78,3	298,7
Гемицеллюлоза		$5,5.10^{4}$	40,0	2,0	29,0	33,5	47,3
Целлюлоза	400	4,0.1015	210,0	$6,4.10^{4}$	145,0	37,3	91,6
Лигнин		$4,0.10^{4}$	22,0	$1,0.10^{3}$	63,0	79,2	122,6
Гемицеллюлоза		$5,0.10^{4}$	40,0	2,0	29,0	37,0	47,1
Целлюлоза	450	4,0·10 <sup>15</sup>	210,0	$6,4.10^{4}$	145,0	34,9	88,9
Лигнин		$4,0.10^{4}$	22,0	$1,0.10^{3}$	63,0	77,9	101,1

Таким образом, был выполнен комплексный кинетический анализ древесного топлива различного вида и его компонентов (гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина) при изотермическом и динамическом нагреве, проведено сравнение результатов с каменными углями трех месторождений. Используя данные экспериментов, было выполнено моделирование термического разложения образцов и последующие анализ и сравнение результатов моделирования и опытов. Опытные данные были получены с помощью термогравиметрии. Возможность применения полученных результатов для топочных камер теплогенерирующих установок, сжигающих размолотое топливо, будет оценена после проведения экспериментов в реакторе скоростного нагрева, где интенсивность повышения температуры составляет до 10<sup>3</sup> °С/с.

Разработана и предложена новая кинетическая модель – Расширенная Независимая Параллельная модель, оптимально описывающая процесс

термического разложения и горения древесного биотоплива, учитывающая процесс термолиза каждого составляющего органического компонента, входящего в состав древесного биотоплива.

#### 2.3 Исследование газовых компонентов и твердых частиц, образующихся в процессе термического разложения и горения биотоплив

Руководство многих стран мира для улучшения условий жизни людей и в целом мировой экологии внедряют в свое законодательство механизмы, стимулирующие переход от ископаемых видов топлива к биотопливу, например, древесине.

Одним из перспективных направлений является использование отходов переработки биомассы. На территории России существует огромное количество отвалов гидролизного лигнина, запасы которого составляют приблизительно 30 млн. т.

Отвалы гидролизного лигнина занимают большие территории, которые не могут быть использованы в хозяйственной деятельности людей. Помимо этого, они содержат кислотные компоненты, которые оказывают негативное влияние на окружающую среду. Поэтому имеет большое значение использование лигнина в качестве топлива. Целесообразность этой идеи была подтверждена исследованиями характеристик лигнина, расположенного в отвалах на территории Архангельской области [147-149]. Однако для повышения эффективности использования лигнина необходимо проводить мероприятия по повышению его энергетической плотности. Также гидролизный лигнин может быть использован как сырье для производства различных адсорбентов, включая активированные угли [148, 150, 151].

Использование гидролизного лигнина в качестве энергетического топлива в Российской Федерации обладает большими перспективами. Для того, чтобы данное применение лигнина было эффективным, необходимо не только изучить его свойства, но также процесс термического разложения и горения, провести анализ газовых компонентов и твердых частиц, образующихся во время этого процесса, выполнить сравнение с классическим древесным топливом на примере ели. Современные исследователи недостаточно внимания уделяют вопросу энергической утилизации гидролизного лигнина [150]. В бывшем Советском Союзе

данному направлению уделялось значительно большее внимание, однако масштабное промышленное использование гидролизного лигнина не было осуществлено, в первую очередь, из-за высоких инвестиционных затрат, требуемых на модернизацию технологического и энергетического оборудования.

В данном разделе диссертации представлено исследование веществ, образующихся в реакторе с неподвижным слоем в ходе термического разложения и горения гидролизного лигнина. Помимо этого, были проведены эксперименты при тех же условиях в реакторе с неподвижным слоем с использованием образцов ели и тремя органическими компонентами древесины. После этого было выполнено сравнение полученных результатов.

В опубликованной работе автора [81] представлено. «Органические компоненты (целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин) были приобретены у компании «Sigma Aldrich and Fluka» и имели чистоту более 95%. Гидролизный лигнин был предоставлен компанией ОАО «Бионет». Гидролизный лигнин имел следующий состав, % на сухую беззольную массу: лигнин – 79,67, гемицеллюлоза – 3,83 (в том числе ксилобиоза – 0,11, арабиноза – 0,02, галактоза – 0,11, ксилоза – 3,59), целлюлоза – 16,50. Зольность гидролизного лигнина на сухую массу – 3,3%».

Для выполнения экспериментов были отобраны образцы стволовой ели. Показатель зольности образцов на сухую массу составлял 0,49 %, содержание целлюлозы – 36,61 %, лигнина – 56,35 % и гемицеллюлозы – 7,04 %.

«Для определения содержания лигнина применяли метод, основанный на гидролизе полисахаридной части древесины и выделении лигнина в виде нерастворимого остатка» [152]. Содержание целлюлозы определяли методом количественного определения *D*-глюкозы в гидролизате трудногидролизуемых полисахаридов [153]. Гемицеллюлозы определяли методом Бертрана, который основан на реакции окисления моносахаридов медно-щелочным раствором [153].

Результаты исследования термического разложения биотоплив с помощью синхронного термоанализатора с целью определения кинетических параметров данного процесса представлены в [90, 91].

Образцы были подготовлены для экспериментов и измельчены с помощью мельницы Retzsch PM 200, после чего просеяны с помощью аппарата Retzsch AS 200 Control. Далее с учетом требований, предъявляемых конструкцией реактора с

неподвижным слоем, из всего фракционного состава были выделены частицы с размером от 500 до 1000 мкм.

Значения теплоты сгорания были определены с использованием калориметрической бомбы IKAC 2000 Basic version 2.

Элементный состав определялся с помощью аппарата Euro Vector EA-3000, а содержание кислорода были вычислено с использованием уравнений массового баланса. В опубликованной работе автора [81] представлены результаты. «Элементный состав гидролизного лигнина на сухую беззольную массу, %: углерод – 59,46; водород – 6,61; кислород – 33,70; азот – 0,23, Состав ели на сухую беззольную массу, %: углерод – 51,98; водород – 7,56; кислород – 40,08; азот – 0,38».

Теплотехнические характеристики образцов гидролизного лигнина и ели представлены в таблице 2.15. Вычислялись данные характеристики с использованием стандартов ГОСТ: 54211-2010, 54185-2010 и 54186-2010. Таблица 2.15 – Теплотехнические характеристики гидролизного лигнина и ели

Образец	Влажность Аналитическая (W <sup>a</sup> ), %	Зольность Аналитическая ( <i>A<sup>a</sup></i> ),%	Летучие вещества на горючую массу(V <sup>daf</sup> ),%	Низшая теплота сгорания ( <i>Q<sup>a</sup><sub>i</sub></i> ), МДж/кг
Гидролизный лигнин	8,60	3,02	65,44	19,33
Древесина ели	6,90	0,46	85,39	16,99

Для экспериментов был использован реактор с неподвижным слоем, схема которого представлена на рисунке 2.17. Реактор имеет оборудование, распознающее в реальном времени концентрации твердых частиц с делением их по размерам.

На решетку реактора с неподвижным слоем помещался с использованием специального мерного инструмента образец биотоплива массой 250 г. Образец нагревался до 550 °C при скорости нагрева 5 °C/мин, а затем находился в среде искусственно созданного воздуха при постоянной температуре в течение 1 часа. Расход воздуха через реактор составлял 200 нормальных л/час. Осуществление непрерывных замеров было возможно благодаря анализатору газовых компонентов

марки AnapolEU 5000, позволяющему определять содержание CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и общее количество углеводородов.



Рисунок 2.17 – Схема экспериментальной установки для изучения продуктов процессов термического разложения и горения

В опубликованной работе автора [81] представлено. «Для определения дисперсного состава твердых частиц газовый поток на выходе из реактора направляли в электрический импактор низкого давления (ЭИНД) производства фирмы «Dekati» (Финляндия) [154]».

С помощью синхронного термоанализатора ТА Q500 в ходе экспериментов был исследован гидролизный лигнин. Эксперименты проводились в воздушной и инертной средах в условиях динамического нагрева (рис. 2.18, 2.19). Результаты термогравиметрии были использованы для анализов процессов, происходящих с гидролизным лигнином термическом воздействии [75]. Кривые, при характеризующие изменение массы исследуемых образцов, представлены, начиная 120 °C, когда завершаетсяся процесс удаления температуры физикос механической и физико-химической влаги. Основной диапазон температур, при котором происходит выделение большей части летучих компонентов, находится в пределах от 275 до 470 °C, с максимальной скоростью потери массы – 347 °C (рис.
2.18). В отличие от гемицеллюлозы целлюлоза и лигнин разлагаются при больших температурах и, таким образом, являются более термоустойчивыми. Целлюлоза распадается в диапазоне от 280 до 370 °C с максимумом скорости термического разложения – 335 °C, лигнин – от 200 до 540 °C, максимум – 420 °C. Гемицеллюлоза начинает распадаться раньше, начиная с температуры 190 °C. Основное ее разложение происходит при температурах 220-280 °C с максимумом скорости распада при 240 °C [75].



Рисунок 2.18 – ТГ (1) и ДТГ (2) кривые процесса термического разложения гидролизного лигнина в инертной среде



Рисунок 2.19 – ТГ (1) и ДТГ (2) кривые процесса термического разложения и горения гидролизного лигнина в воздушной среде

Процесс выхода летучих веществ для гидролизного лигнина определяется терморазложением двух основных компонентов – лигнина и целлюлозы, так как их содержание значительно превышает содержание гемицеллюлозы, соответственно в 20,8 и 4,3 раза. Для стволовой древесины ели относительное содержание гемицеллюлозы и ее роль в воспламенении топлива возрастают. Тем не менее, как и в случае с гидролизным лигнином содержание гемицеллюлозы значительно меньше содержания лигнина и целлюлозы, соответственно в 5,2 и 8 раз. Поэтому процесс выхода летучих веществ также будет определяться в первую очередь разложением лигнина и целлюлозы.

В инертной среде кривая потери массы образца гидролизного лигнина стабилизируется на уровне 33,7 % (рис. 2.22), что соответствует выходу биоугля (коксового остатка).

Результаты термогравиметрии гидролизного лигнина в воздушной среде имеют принципиальные отличия от инертной. График, описывающий скорость изменения массы вещества, имеет два пика (рис. 2.19), один из которых обусловлен выходом летучих веществ, а второй – процессом горения коксового остатка. Максимум первого пика наблюдается при температуре 317 °C, второго – при 452 °C.

Информация о выделяющихся газовых компонентах, таких как угарный и углекислый газ, углеводородам, в процессе термического разложения ели и гидролизного лигнина представлены на рисунках 2.20 и 2.21. По графикам заметно, что при 200 °C для рассматриваемых образцов начинается термическое разложение органических веществ. Активной фазе горения коксового остатка, а также окончанию процесса выхода летучих компонентов соответствует пик графика на рисунке 2.20. Этот пик характеризует максимум выделения газовых компонентов. Результаты кинетических исследований подробно описаны в ранее опубликованной работе автора [75].



Рисунок 2.20 – Газовые компоненты, образующиеся в процессе термического

разложения и горения ели



Рисунок 2.21 – Газовые компоненты, образующиеся в процессе термического разложения и горения гидролизного лигнина

Помимо этого, были выполнены эксперименты использованием с целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, позволяющее в деталях понять какие изменения и какие процессы происходят с древесным топливом при его термическом сгорании. В результате экспериментов было определено количество газообразных выделяющихся твердых и компонентов. Ha рисунке 2.22 представлены результаты измерений количества выделяющегося углекислого газа при горении различных видов древесного топлива и органических компонентов.





Таблица 2.16 – Количество частиц, выделяющихся в процессе термического разложения и горения ели, гидролизного лигнина и органических компонентов древесины при среднем расходе газовой фазы 340 нл/ч

Материал	Общее количество частиц, частиц/см <sup>3</sup>	Процентное содержание частиц разни групп, %		
	<i>PM</i> 2.5	<i>PM</i> 0.1	<i>PM</i> 0.1-1	<i>PM</i> 1-2.5
Ель	$2,4\cdot 10^7$	95,87	4,10	0,03
Гидролизный				
лигнин	$2,6.10^{7}$	96,50	3,40	0,10
Целлюлоза	$1,7.10^{8}$	96,70	3,20	0,10
Гемицеллюлоза	$4,6.10^{7}$	95,50	4,10	0,40
Лигнин	$2,1\cdot 10^8$	96,9	2,9	0,2

Для проведения анализа твердых частиц, которые выделяются при термическом разложении древесного топлива, было выделено 5 групп твердых частиц в зависимости от их размера: PM 0,1, PM 0,1–1, PM 1–2,5, PM 2.5–10 и PM 2,5. Первые четыре группы измеряются в процентом соотношении от общего числа частиц, последняя группа – количеством частиц. Количество частиц с размером от 2,5 до 10 мкм незначительно, поэтому эти частицы не рассматриваются [155, 156].

Результаты измерения количества частиц, выделяемых при термическом разложении ели, гидролизного лигнина, целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, представлены в таблице 2.16. По результатам таблицы 2.16 заметно, что при

термическом разложении меньше всего выделяется частиц с размером от 1 до 2,5 мкм.

Эксперименты показали, что при термическом разложении гидролизного лигнина выделяется больше частиц с размером 2,5 мкм, чем при термическом разложении образцов ели. Это объясняется тем, что гидролизный лигнин содержит больше золы и нелетучего углерода. Результаты анализа выделения данных частиц представлены на рисунке 2.23. Из рисунка видно, что в случае разложения гидролизного лигнина имеется пик образования частиц PM 2,5. Он приходится на момент максимальной скорости выхода летучих компонентов. В момент пика количество выделяющихся частиц составляет  $3,5\cdot10^4$  частиц/см<sup>3</sup>. В случае экспериментов с образцами ели заметно, что пик смещен в правую сторону, но он также приходится на момент максимальной скорости выхода летучих компонентов. Для образцов ели пик образования частиц PM 2,5 равен  $5\cdot10^3$  частиц/см<sup>3</sup>. Также для образцов ели характерен второй пик в образовании частиц PM 2,5, он связан с моментом максимальной скорости горения коксового остатка.

В опубликованной работе автора [81] представлено. «Рассматривая органические компоненты, входящие в состав древесины, следует отметить, что наибольшее количество частиц *PM* 2.5 образуется в процессе термического разложения и горения целлюлозы и лигнина. Процесс деполимеризации гемицеллюлозы начинается раньше (при 190 °C) и сильно растянут по времени».

На рисунке 2.24 представлены графики образования частиц в ходе термического разложения органических компонентов древесины.

«Целлюлоза выделяет большое количество частиц *PM* 2.5  $(1,7\cdot10^8$  частиц/см<sup>3</sup>). Это объясняется широким температурным диапазоном ее разложения, максимум которого наблюдается при 335 °C [157]. Процессы термического разложения и горения лигнина сопровождаются образованием наибольшего количества частиц *PM* 2.5  $(2,1\cdot10^8$  частиц/см<sup>3</sup>)».



Рисунок 2.23 – Образование частиц *PM* 2.5 в результате термического разложения и горения органических компонентов древесины



Рисунок 2.24 – Образование частиц *РМ* 2.5 в результате термического разложения и горения органических компонентов древесины

В результате исследования в реакторе с неподвижным слоем процессов термического разложения гидролизного лигнина, в ходе которых происходит выделение твердых частиц и газовых компонентов, можно сделать вывод, что в основном образуются твердые частицы размером РМ 0,1, что отмечено в таблице 1.16 (95-97% от общего содержания). Таким образом, конструкции топочных устройств котельных агрегатов, работающих на древесном биотопливе, должны обеспечивать выгорание частиц РМ 0,1.

Подводя итоги данного раздела, в котором были представлены исследования процессов термического разложения и горения древесного топлива в реакторе с неподвижным слоем, можно сказать, что полученная информация о выделяющихся твердых и газообразных компонентах в процессе термического разложения может иметь практическое применение при анализе работы котлоагрегатов и протекающих в их топочных камерах процессах.

#### 2.4 Исследование процесса торрефикации древесины ели

Торрефикация – процесс «мягкого пиролиза», при котором биотопливо нагревается без доступа кислорода при низких скоростях нагрева до температур 250-300 °C и проходит изотермическую выдержку. Результатом данного процесса является получение биоугля с улучшенными химическими и физическими свойствами.

В данном разделе представлены результаты исследования процесса торрефикации древесного топлива на примере древесины ели.

Торрефикация древесины ели проводилась в реакторе с неподвижным слоем при разных температурных условиях. При этом определялись показатели удельной теплоты сгорания биоугля, массовый выход биоугля, его энергетический выход и морфологические изменения в структуре биомассы, происходящие в процессе торрефикации ели. Для анализа процессов, протекающих при энергетическом использовании древесины ели и продуктов ее торрефикации были выполнены термогравиметрические исследования при динамическом нагреве в среде азота и воздуха. Торрефицированные образцы ели начинают термически разлагаться при более высоких температурах в сравнении с не торрефицированной биомассой, так как в результате процесса торрефикации происходит не только испарение влаги, но и частичный выход летучих веществ. При торрефикации показатель теплоты сгорания топлива увеличивается, при этом он становится еще больше с увеличением температуры торрефикации. По результатам микроскопического исследования сделаны выводы о реструктуризации испытуемых образцов, формировании пористой структуры при разных температурах и времени выдержки в реакторе неподвижного слоя.

Результатом процесса торрефикации является получение биоугля с улучшенными физическими и теплотехническими свойствами [158]. В процессе торрефикации влага и летучие вещества с высоким содержанием кислорода удаляются, в результате чего происходит уменьшение гидроксильных групп, которые формируют водородные связи за счет влаги топлива, и небольшая потеря массы, ведущая к формированию более плотного гидрофобного топлива. Потеря летучих веществ в основном связана с разложением гемицеллюлозы и целлюлозы. При этом первая заполняет целлюлозные волокна в клеточной структуре, формируя ее целостность. Частичное разложение гемицеллюлозы и целлюлозы в древесном топливе снижает затраты энергии на измельчение торрефицированной древесины в 10 раз [159].

Результаты лабораторных и промышленных исследований показали, что совмещение процессов торрефикации и гранулирования позволяет получить гидрофобное, экологически чистое топливо, с повышенной теплотой сгорания и плотностью, ЧТО значительно расширяет возможности его эффективного использования [160-164]. Происходящие изменения теплотехнических, технологических и гранулометрических характеристик биомассы в процессе торрефикации позволяют использовать биоуголь в существующих топочных камерах котлоагрегатов. Биоуголь может быть размолот вместе с традиционными углями в существующих системах пылеприготовления, в то время как для сжигания обычных пеллет требуется модернизация систем топливоприготовления и топливоподачи, при этом возрастают эксплуатационные затраты [165].

Процессы прогрева, сушки, термического разложения органических веществ, протекающие при торрефикации биомассы, являются эндотермическими и требуют подвода теплоты. При этом часть исходной энергии биомассы теряется с выделяющимися летучими веществами.

В данном разделе диссертации выполняется исследование в реакторе с неподвижным слоем процесса торрефикации образцов ели, определение изменения морфологической структуры при разных температурных условиях и времени выдержки, а также изучение процессов, протекающих с древесиной ели и продуктами ее торрефикации при динамическом нагреве в среде азота и воздуха.

Порядок отбора проб ели, а также их характеристики описаны в предыдущем главы данной диссертации.

Теплотехнические характеристики исследуемых образцов вычислялись с использованием стандартов ГОСТ: 54211-2010, 54185-2010 и 54186-2010.

В опубликованной работе автора [81] описана методика определения низшей теплоты сгорания образцов, содержания углерода, азота, водорода, серы и кислорода.

Для проведения анализа процессов, происходящих с торрефицированными образцами в теплогенерирующих установках, был использован аппарат TA Instruments Q500. Эксперименты с образцами проводились при динамическом нагреве образцов от температуры окружающей среды до температуры 700 °C, изменение температуры 5 °C/мин, в условиях как воздушной, так и инертной сред.

Исследования микроструктуры образцов были выполнены с использованием электронного микроскопа Vega 3 Tescan [166].

На начальном этапе были проведены методические опыты по определению температурного режима и его стабилизации в рабочем объеме лабораторного реактора.

Оценивая данные, полученные с использованием реактора с неподвижным слоем, сделан вывод, что показатель потери массы находится в диапазоне от 34,33 до 45,67 % при торрефикационной температуре 250 и 275 °C, что связано с удалением влаги, термическим разложением гемицеллюлозы и частичным разложением целлюлозы. Повышение температуры до 300 °C вызывает значительную потерю массы исходного образца (77,67 %), так как в дополнение к ранее указанным компонентам происходит частичное термическое разложение лигнина.

В результате экспериментов было получено, что при торрефикации образцов ели значительно увеличивается показатели удельной теплоты сгорания у торрефицированных образцов. При чем с увеличением температуры торрефикации этот показатель увеличивается еще больше. Также торрефицированные образцы при увеличении температуры торрефикации содержат меньше кислорода и водорода [167].

Температура торрефикации, °С	Начальная масса образца, мг	Конечная масса образца, мг	Выход торрефиката от начальной массы, %	Низшая теплота сгорания, Дж/г
300	300	67	22,33	24174
275	300	163	54,33	20472
250	300	197	65,67	18824

Таблица 2.17 – Некоторые результаты процесса изотермической торрефикации

Для расчета энергетического выхода продуктов торрефикации ( $\eta_E$ ) был использован подход, предложенный в работе [167]:

$$\eta_{\rm E} = \eta_{\rm m} \cdot \frac{HHV_{\rm roppe\varphi}}{HHV_{\rm ucx}} \cdot 100\% ,$$

<sub>где</sub>  $\eta_{\rm m} = \frac{m_{\rm торреф}}{m_{\rm нcx}}$  – массовый выход;  $m_{\rm торреф}$ ;

 $m_{\rm ucx}$  – соответственно масса торрефицированного и исходного образца;

*ННV* – высшая теплота сгорания исходного материала и продукта торрефикации.

Энергетический выход биоугля был равен 72,8 %, 65,5 % и 31,8 %, соответственно при температурах торрефикации 250, 275 и 300 °C. Показатель энергетического выхода биоугля дает информацию об энергетических потерях, происходящих в процессе торрефикации.

Энергетический и массовый выходы биоугля в значительной мере зависят от температуры процесса торрефикации, а также от времени выдержки образцов.

Необходимо проведение термогравиметрических изысканий в условиях азота и воздуха для изучения биоугля и процессов, которые с ним происходят в ходе сжигания в теплогенерирующих установках. Некоторые результаты данных исследований для торрефицированных образцов представлены в табл. 2.18 и 2.19.

Таблица 2.18 – Процесс термического разложения и горения ели и биоугля, полученного из нее при температурах 250, 275 и 300 °C

	Температурные диапазоны процесса, °С					
Температура	20-200	2	70–340		370–470	20-750
торрефикации образца, °С	потеря массы, %	потеря массы, %	температура пика	потеря массы, %	температура пика	потеря массы, %
300	0,6	19,3	304,9	68,2	435,1	88,1
275	1,8	55,4	311,5	39,6	441,6	96,0
250	2,3	60,0	315,5	34,2	445,5	97,3
Исходный образец ели	14,9	57,5	317,3	25,2	443,4	97,6

Таблица 2.19 – Процесс термического разложения ели и биоугля, полученного из нее при температурах торрефикации 250, 275 и 300 °C в инертной среде

	Температурные диапазоны процесса, °С					
Температура	20-200	2	270-340	3	370-470	
торрефикации образца, °С	потеря массы, %	потеря массы, %	температура пика	потеря массы, %	температура пика	потеря массы, %
300	0,7	16,5	343,9	31,2	405	48,4
275	1,0	57,9	349,8	12,5	-	71,8
250	1,4	64,5	354,5	9,3	-	74,8
Исходный образец ели	13,7	70,4	354,4	9,0	-	84,1

Как уже было описано древесное топливо состоит из трех основных органических компонентов, разлагающихся в различных температурных диапазонах: гемицеллюлоза (в хвойных породах это в основном глюкоманнан), целлюлоза и лигнин [168].

На рисунке 2.25 представлены термогравиметрические кривые исходного образца ели и торрефицированных образцов. Процесс сушки у торрефицированных образцов на графике на заметен в отличие от исходного образца, так как почти вся влага из торрефицированных образцов вышла. С увеличением температуры торрефикации образцов увеличивается и температура выхода летучих веществ и горения кокса. Основные потери массы образцов происходят при температурах 250–450 °C.



Рисунок 2.25 – Термогравиметрические кривые для стволовой ели и биоугля, полученного из нее при температурах торрефикации 250, 275 и 300 °С (воздушная среда)

На рисунке 2.26 представлены ДТГ-кривые исходного и торрефицированных образцов. Независимо от образца все графики характеризуются двумя пиками – выхода летучих веществ и горения коксового остатка. Подробное описание характеристик график и их пиков представлены в ранее опубликованной работе автора [54].



Рисунок 2.26 – Дифференциально-термогравиметрические кривые для стволовой ели и биоугля, полученного из нее при температурах торрефикации 250, 275 и 300 °C (воздушная среда)

На термогравиметрических кривых, полученных в ходе экспериментов в условиях инертной среды, отсутствует отрезок, характеризующий процесс горения коксового остатка. ТГ-кривая исходного образца имеет участок сушки и выхода и горения летучих веществ подобно кривым, полученным в ходе экспериментов в воздушной среде. Кривые торрефицированных образцов характеризуются более высокими температурами выхода и горения летучих веществ по сравнению с исходным образцом.

Достаточно очевидно, что при термическом разложении исходного, неторрефицированного образца ели количество образующегося коксового остатка наименьшее по сравнению с торрефицированными образцами. При увеличении температуры, при которой образец торрефицировался, увеличивается и количество коксового остатка (рис. 2.27).



Рисунок 2.27 – Термогравиметрические кривые в среде азота для стволовой ели и биоугля, полученного из нее при температурах торрефикации 250, 275 и 300 °C



Рисунок 2.28 – Дифференциально-термогравиметрические кривые в среде азота для стволовой ели и биоугля, полученного из нее при температурах торрефикации 250,

# 275 и 300 °С

Полученные ДТГ-кривые у всех образцов, кроме образца, торрефицированного при 300 °C, характеризуются одним пиком, соответствующим максимальной скорости выхода летучих веществ и обозначающим температуру, при которой скорость термического разложения максимальна. Наличие двух пиков у образца, торрефицированного при 300 °C, объясняется спецификой термического разложения оставшегося лигнина. Для данного образца второй пик характеризуется температурами 370–470 °C. Данные о температурах пиков для всех образцов представлены в таблице 2.19.

Процесс термического разложения биомассы сопровождается реструктуризацией волокнистой и пористой структуры образца. Для оценки и сравнительного анализа изменений микроструктуры в процессе торрефикации ели были проведены исследования микроструктуры образцов с помощью электронной микроскопии. Для исследования были использованы образцы, торрефицированные при 250, 275, 300 °C и времени выдержки 30 минут и торрефицированные при 250 °C и времени выдержки 360 минут. На рисунке 2.29 представлены изменения в структуре клеток при воздействии температуры.



Рисунок 2.29 – Микроскопическое исследование образцов ели после торрефикации с временем выдержки 30 минут при температурах 250 (*a*), 275 (*б*), 300 °C (*e*) и с временем выдержки 360 минут при температуре 250 °C (*c*)

Индикаторами происходящих изменений являются, прежде всего, состояние трахеид – древесных клеток, как основных элементов древесины хвойных пород. В исходном состоянии это вытянутые веретенообразные структуры шириной порядка 30 мкм с цепочкой окаймленных пор диаметром около 15 мкм, диаметр отверстия – порядка 4-5 мкм. Изучая рисунок 2.30, можно сделать вывод, что при увеличении температуры трахеиды разрушаются.

Наибольшие разрушения трахеид заметны у образца, торрефицированного при 250 °C и с выдержкой 360 минут (рис. 2.29, г). Изменения в структуре требуют исследований при больших увеличениях. Причем, так как морфология поверхности образцов достаточно разнообразна, авторами для сравнений была выбрана область окаймленной поры, хорошо маркирующей изначально схожие участки древесных клеток образцов. В различных этом случае можно анализировать микромасштабную динамику морфологических изменений В исследуемых образцах.



Рисунок 2.30 – Динамика трещинообразования в биоугле в процессе торрефикации образцов ели с увеличением температуры и времени выдержки: 30 минут при температурах 250 (*a*), 275 (*б*), 300 °C (*в*) и 360 минут при температуре 250 °C (*г*)

В опубликованной работе автора [81] представлено подробное описание структуры образцов при термической обработке. Увеличение температуры вызывает увеличение размеров трещин, а увеличение времени выдержки влияет также и на толщину стенок клеток и их расслоение. Данные результаты морфологического исследования представлены на рисунке 2.30.

Для выполнения оценки изменений в структуре образцов при термической обработке авторами был предложен подход, при котором оценочными параметрами являются толщина трещин вблизи трахеид и расстояние от трещин до пор. Результаты оценки с помощью такого подхода подробно описаны автором в работе [81], а также представлены на рисунке 2.31.



Рисунок 2.31 – Характерные термические разрушения стенок трахеид вблизи окаймленных пор в процессе торрефикации: время выдержки 30 минут при температурах 250 (а), 275 (б), 300 °C (в) и время выдержки 360 минут при температуре 250 °C (г)

Термогравиметрические исследования при динамическом нагреве древесины ели и продуктов ее торрефикации в среде воздуха и азота позволили определить температурные диапазоны процессов термического разложения органических компонентов биомассы, выхода и горения летучих веществ, а также выгорания коксового остатка. Выход и горение летучих компонентов происходит в температурном отрезке от 270 до 340 °C. Горение коксового остатка происходит в температурном отрезке 370 до 470 °C.

Показано, что у торрефицированных образцов ели терморазложение начинается при более высоких температурах по сравнению с исходной биомассой, так как в результате процесса торрефикации происходит не только испарение влаги, но и частичный выход летучих веществ. Закономерности процессов термического разложения для торрефицированных образцов близки к соответствующим закономерностям, характерным для углей. Энергетический выход биоугля был равен 72,8 %, 65,5 % и 31,8 %, соответственно при температурах торрефикации 250, 275 и 300 °C. Показатель энергетического выхода биоугля дает информацию об энергетических потерях, происходящих в процессе торрефикации.

Значение низшей теплоты сгорания увеличивается с увеличением температуры торрефикации. Так, при температуре 250 °C значение низшей теплоты сгорания 18824 Дж/г, при температуре 275 °C – 20472 Дж/г, а при температуре 300 °C – 24174 Дж/г.

# **3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО** РАЗЛОЖЕНИЯ ТОРФА

Торфяное топливо может быть отнесено как к возобновляемым, так и невозобновляемым источникам энергии. Залежи торфа, располагающиеся на различных уровнях относительно поверхности земли, могут быть использованы в качестве топлива. На территории Российской Федерации годовое потребление торфяного топлива значительно меньше его естественного прироста. Этот факт позволяет отнести торф к медленно возобновляющимся видам топлива.

Торфяное топливо имеет множество экологических и экономических преимуществ. Например, его низшая теплота сгорания на горючую массу близка к бурому углю, также он характеризуется низким содержанием серы и золы и минимальным содержанием ртути. Торф дешевле мазута и природного газа, его цена сопоставима с древесным биотопливом.

Важное место в балансе полезных ископаемых нашей страны занимают торфяные месторождения, которые распространены практически на всей территории России.

Согласно «Концепции охраны и рационального использования торфяных болот России» Северо-Западный федеральный округ обладает наибольшими разведанными запасами торфа категорий А+В+С1 – 6,9 млрд. т, что соответствует 36,2 % от запасов всей страны. При этом общее количество месторождений в данном округе составляет 18912. Архангельская область среди всех регионов, входящих в Северо-Западный федеральный округ, обладает самыми большими запасами торфа, которые при 40 % влажности составляют 1,1 млрд. тонн. Кроме того, 23,7 млрд. тонн отнесены в ранг прогнозных ресурсов, перспективных для дальнейшего освоения В случае ИХ подтверждения соответствующими геологоразведочными работами. Открытие всех месторождений и проявлений торфа Архангельской области непосредственно связано с периодом массового использования торфа в качестве топливного ресурса.

Торфяное топливо обладает огромным потенциалом, использование которого в будущем может значительно повлиять на различные сферы

человеческой деятельности. Потенциал этого вида топлива может быть использован в энергетике, промышленности и сельском хозяйстве.

В современной литературе имеются работы, посвященные изучению процесса горения торфа, однако в основном в них представлены исследования по естественному тлению торфа [169-182] или результаты совместного сжигания торфяного и древесного топлив [183] в топочных устройствах различного конструктивного исполнения [184].

Итак, применение торфа в качестве топлива в энергетике является одним из эффективных направлений его использования. Несмотря на ранее приведенные работы, посвященные энергетическому использованию торфа, в современной технической литературе содержится мало информации по моделированию процессов термического разложения и горения торфа при изотермическом и динамическом нагревах.

Целью данного раздела является исследование термического разложения торфа в реакторе скоростного нагрева при условиях, характерных для низкотемпературных топочных камер промышленных теплогенерирующих установок, и последующее изучение горения торфяного биоугля на синхронном термоанализаторе при динамическом нагреве.

Отбор проб торфа был выполнен в Мезенском районе Архангельской области. Данный район располагает очень большими запасами торфа (более 500 млн. т), тем не менее, в его топливно-энергетическом балансе, в настоящее время, доминирует дорогостоящий завозной уголь, доля которого составляет более 96 %. Для замещения дорогостоящих углей необходимо выполнить комплекс торфяных исследований для залежей Мезенского района, В том числе теплотехнических и термогравиметрических.

Термогравиметрический (ТГ) анализ проводился в синхронном термоанализаторе компании ТА Instruments Q500 device. Испытуемые образцы торфа массой около 10 мг помещались в алюминиевые тигли и нагревались до 700 °C при постоянной скорости нагрева 5 °C/мин в воздушной и инертной средах. Образцы биоугля, собранные в процессе изучения пиролиза частиц торфа в реакторе скоростного нагрева, исследовались только в воздушной среде. ТГ и

дифференциально-термогравиметрические (ДТГ) кривые записывались в течение всего процесса нагрева.

Такие показатели, как влажность, зольность, содержание летучих веществ в исследуемых пробах торфа и полученном биоугле определялись по стандартным методикам. Результаты, представленные в таблице 3.1, сравнивались с данными термогравиметрических исследований. Калориметр IKA C 2000 Basic version 2 был использован для определения удельной теплоты сгорания испытуемых образцов. Таблица 3.1 – Теплотехнические характеристики торфа Мезенского месторождения на аналитическую массу

Наименование	Содержание	Связанный	Влажность,	Зольность,	Низшая
	летучих	углерод, %	%	%	теплота
	веществ, %				сгорания,
					МДж/кг
Торф	68,24	21,02	10,74	2,75	15,47

#### 3.1 Реактор скоростного нагрева

Схема реактора скоростного нагрева, разработанного в Университете Верхнего Эльзаса в лаборатории управления рисками и защиты окружающей среды, совместно с учеными Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, представлена на рисунке 3.1. Он состоит из трех основных частей: это система подачи топлива, зона реакции и система сбора продуктов термического разложения и горения. Реакционная зона выполнена из алюминиево-кремниевой трубы с внутренним диаметром 70 и внешним – 80 мм. Она нагревается с помощью электрической печи фирмы Nabertherm RHTV 80/1000/17s и состоит из 5 зон нагрева с суммарной длиной 1 м. Максимальная мощность печи и температура нагрева составляют соответственно 17,1 кВт и 1600 °C. Эксперименты с торфом проводились при температуре 800 °C, при различной продолжительности пребывания в реакторе. Время пребывания регулировалось путем изменения высоты реакционной зоны реактора. Размер частиц торфа, вводимых в реактор, составлял 0,20–0,25 мм. Методика расчета скорости нагрева топливных частиц подробно изложена в [176], при проведении данных исследований она составляла от  $10^4$  до  $10^5$  °C/с.



Рисунок 3.1 – Реактор скоростного нагрева

Система подачи топлива, состоящая из шприца, насоса и вращающейся щетки, расположена над верхней частью печи, и обеспечивает равномерную подачу мелкоразмолотого топлива с массовым расходом от 1 до 20 г/час в течку. Внутренний диаметр которой составляет 8 мм, а наружный – 18 мм. Для исключения термических воздействий на частицы торфа, до их поступления в реакционную камеру, течка оборудована системой водяного охлаждения.

Величина реакционной зоны, через которую пролетают частицы при их падении, определяется расстоянием от выходного сечения течки до входного участка трубы-ловушки пробоотборника, расположенного в нижней части реакционной камеры. Высота расположения трубы-ловушки регулируется, она имеет внутренний диаметр 16 мм, а наружный 30 мм и оснащена системой водяного охлаждения. При проведении экспериментов высота реакционной зоны изменялась в диапазоне от 17 до 40 см при температуре нагрева 800 °C. Данная температура была выбрана исходя из двух соображений:

 – она обеспечивает практически полный выход летучих веществ за сравнительно короткий промежуток времени и возможность детального описания данного процесса,

 она характерна для многих зон промышленных установок, в которых реализованы низкотемпературные технологии сжигания топлив.

Биоуголь торфяного топлива при проведении эксперимента попадает в коллектор сбора твердых продуктов реакции, который находится в нижней части трубы-ловушки. Быстрое охлаждение продуктов, поступающих в пробоотборник, позволяет избежать последующих реакций. Вертикальное расположение трубыловушки пробоотборника позволяет упростить изменение высоты реакционной камеры и соответственно времени пребывания топливных частиц в зоне высоких температур при обеспечении их равномерного распределения по сечению реактора. Собранные образцы биоугля исследовались в синхронном термоанализаторе.

#### 3.2 Медленный пиролиз и горение торфяного топлива

ТГ и ДТГ анализы часто используются для изучения процесса медленного пиролиза и горения при динамическом нагреве, с целью моделирования температурного уровня и процесса потери массы с высокой точностью. ТГ и ДТГ кривые для образцов исходного торфа представлены на рисунке 3.2.



Рисунок 3.2 – ТГ и ДТГ кривые торфяного топлива

Процесс пиролиза и горения торфяного топлива при динамическом нагреве со скоростью 5 °С/мин начинается довольно рано и заканчивается в диапазоне температур 500–570 °С (рис. 3.2). Термические свойства торфа хорошо сочетаются со свойствами древесной биомассы, в первую очередь с древесиной хвойных пород, таких как ель и сосна. Это объясняется тем, что торф в основном состоит из тех же органических компонентов: лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы.

Основные отличия заключаются в том, что у торфа процесс пиролиза протекает в более широком температурном диапазоне, при этом наблюдаются две точки экстремума при температурах 277 и 320 °C (рис. 3.2). Кроме этого, зольность торфа имеет более высокие значения, чем древесина и ее кора.

На ДТГ кривой для процесса горения торфа наблюдаются два ярко выраженных пика (без учета пика сушки). Первый с максимумом при температуре 293 °C, характеризует процесс выхода и горения летучих веществ, второй с максимумом при температуре 405 °C соответствует процессу горения углеродной основы топлива. Для процесса горения древесины на ДТГ кривой также имеются два характерных пика, однако первый значительно превышает второй [91]. Ближе всего к торфу форма ДТГ кривой у коры ели. Подробный сравнительный анализ ТГ и ДТГ исследований древесных топлив и углей разных месторождений приведен в работе [91], полученные результаты термогравиметрических исследований по торфу с низкой степенью разложения подтверждают промежуточное положение торфа между древесно-растительными остатками и бурым углем.

# 3.3 Изотермический процесс пиролиза торфа в реакторе скоростного нагрева

При проведении экспериментов в реакторе скоростного нагрева температура составляла 800 °C.

Степень выхода летучих веществ от времени пребывания частиц торфа в реакционной камере, заполненной азотом, представлена на рисунке 3.3. При определении времени пребывания частиц торфа в реакционной камере в зависимости от ее высоты использовались математические зависимости, полученные в работе [173]. Таким образом, ось абсцисс рисунка 3.3 характеризует время пребывания частиц торфа в реакционной зоне, при изменении ее высоты от 17 до 40 см.



Рисунок 3.3 – Степень выхода летучих веществ из частиц торфа в зависимости от времени пребывания в реакторе скоростного нагрева

Как показали эксперименты, степень выхода летучих веществ в среде азота возрастает с увеличением времени пребывания частиц торфа в реакционной зоне установки. Для заданного времени пребывания частиц торфа в реакторе степень выхода летучих веществ возрастает с увеличением температуры. Практически полный выход летучих веществ достигается для торфяного топлива с начальным размером частиц 0,20–0,25 мм при времени пребывания в реакционной камере 450 Это значение достигается при высоте реакционной камеры 40 см. MC. Мезенского летучих веществ торфа Максимальная степень выхода ДЛЯ месторождения составила около 79 % (на сухую беззольную масса). Зависимость степени выхода летучих веществ из частиц торфа от времени пребывания в реакторе скоростного быть уравнением: нагрева может описана  $y = -0,000002x^2 + 0,0023x + 0,0767.$ 

## 3.4 ТГ и ДТГ анализы образцов биоугля, полученного из торфа

Биоугли торфяного топлива, собранные в реакторе скоростного нагрева при разной продолжительности пребывания торфа в реакционной зоне с температурой 800 °C, были проанализированы в синхронном термоанализаторе в воздушной среде. ТГ и ДТГ кривые представлены на рисунке 3.4.



Рисунок 3.4 – ТГ (а) и ДТГ (б) кривые для биоугля, полученного в процессе изотермического пиролиза торфа при 800 °C

Выполненные эксперименты показали, что биоугли, прошедшие более длительную термическую обработку, воспламеняются при более высоких температурах, при этом с увеличением продолжительности термической обработки величина первого пика, характерного для процесса воспламенения и горения летучих, уменьшается, а при времени выдержки 450 мс он практически отсутствует (рис. 3.4б). Для второго пика, характерного для процесса воспламенения и горения С коксового остатка. наблюдается обратная картина. увеличением продолжительности термической обработки частиц торфа в инертной среде величина данного пика увеличивается (рис. 3.46), возрастает, естественно, и зольность испытуемого биоугля (рис. 3.4а). Необходимо отметить, что для биоугля температурный и временной интервалы процесса горения увеличиваются по сравнению с исходным торфом. Температуры, характерные максимуму первого пика (рис. 3.46) с увеличением времени термообработки торфа увеличиваются, а для второго пика – уменьшаются. Данный факт свидетельствует о том, что с увеличением продолжительности высокотемпературной обработки торфа в инертной среде, реакционные свойства биоугля увеличиваются, что повышает скорость его выгорания. Чем меньше содержание летучих веществ в биоугле, тем больше сходство ДТГ зависимостей, полученных при горении биоуглей и каменных углей.

Выводы.

Процесс пиролиза и горения торфяного топлива при динамическом нагреве со скоростью 5 °С/мин начинается при 200-220 °С и заканчивается в диапазоне температур 500–570 °C. Так как торф, в основном состоит из органических компонентов, его термические свойства хорошо сочетаются со свойствами древесной биомассы и, прежде всего, с древесиной хвойных пород (ели и сосны). Основные отличия заключаются в том, что у торфа процесс пиролиза протекает в более широком температурном диапазоне, при этом наблюдаются две точки экстремума при температурах 277 и 320 °C. На ДТГ кривой для процесса горения торфа наблюдаются два ярко выраженных пика. Первый с максимумом при температуре 293 °C, характеризует процесс выхода и горения летучих веществ, второй с максимумом при температуре 405 °C соответствует процессу горения углеродной основы топлива. При горении древесины на ДТГ кривой также имеются два пика, при этом первый значительно превышает второй. Ближе всего к торфу форма ДТГ кривой у коры ели. Результаты термогравиметрических исследований торфа подтверждают его промежуточное положение между древесно-растительными остатками и бурым углем.

Получена экспериментальная зависимость степени выхода летучих веществ из частиц торфа от времени пребывания в реакторе скоростного нагрева. Для достижения практически полного выхода летучих веществ из частиц размером 0,20-0,25 MM достаточно 450 MC. Полученные результаты позволяют прогнозировать характер процессов, протекающих В низкотемпературных топочных камерах промышленных теплогенерирующих установок, где температурный уровень близок к исследованному.

Термогравиметрические исследования биоуглей, полученных при пиролизе торфа в реакторе скоростного нагрева, показали, что биоугли, прошедшие более длительную термическую обработку, воспламеняются при более высоких температурах, при этом с увеличением продолжительности термообработки величина первого пика, характерного для процесса воспламенения и горения летучих, уменьшается, а при времени выдержки 450 мс он практически отсутствует. Для второго пика, характерного для процесса воспламенения и горения коксового остатка, наблюдается обратная картина. Для биоугля

температурный и временной интервалы процесса горения увеличиваются по сравнению с исходным торфом. Температуры, характерные максимуму первого пика с увеличением времени термообработки торфа увеличиваются, а для второго пика – уменьшаются. Это свидетельствует о том, что с увеличением продолжительности высокотемпературной обработки торфа в инертной среде, реакционные свойства биоугля увеличиваются, что повышает скорость его выгорания. Чем меньше содержание летучих веществ в биоугле, тем ближе форма ДТГ зависимостей, полученных при горении биоуглей и каменных углей.

# 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Как уже было упомянуто, для выработки тепла и электроэнергии в промышленных котлах и на электростанциях сжигается твердое топливо – уголь и биомасса. Наличие больших запасов и низкая стоимость обуславливают широкое применение этих видов топлива. В основном промышленные котлы потребляют различные виды углей – от низкокачественного лигнита до антрацита. Горению углей посвящены многие работы, выполненные с применением различных методов исследования, в основном численного моделирования [185-189]. Также большое количество статей описывают изучение биомассы, в частности посвящены исследованию эффективности применения рециркуляции выхлопных газов, борьбы с сажей в котлах, утилизирующих биомассу, сжигания биомассы в котельных агрегатах с колосниковыми решетками [169–190].

Для моделирования работы реактора промышленного котла используется лабораторное оборудование – реактор скоростного нагрева [170-174], схема которого детально описана в главе 3. Моделирование энергетической утилизации угля хорошо описано в работах [175, 176]. Существует также несколько публикаций, в которых описывается формирование зольных отложений, исследование кинетики газификации угля, распределение частиц по размерам, образование выбросов, пиролиз угля в различных атмосферах [177, 178].

Чтобы уменьшить антропогенное воздействие промышленных электростанций, использующих уголь, необходимо разработать новые методы совместного сжигания угля с различными видами биомассы, которые считаются экологически чистыми. Одним из таких видов биомассы может быть гидролизный лигнин.

Гидролизный лигнин является побочным продуктом технологического цикла производства топлива и химикатов с применением перколяции (процесс Шоллера) или низкотемпературного (процесс Бергиуса) гидролиза дерева. Установки для гидролиза древесины использовались в основном в бывшем СССР, Болгарии, Китае и Корее. Все эти заводы производили значительные количества гидролизного лигнина – до 1,5 миллиона тонн в год. Это продолжалось вплоть до полного краха отрасли кислотного гидролиза, что было вызвано падением цен на

сырую нефть в середине 1980-х годов, а затем распадом СССР и, как следствие, прекращением государственных субсидий. Высокое содержание влаги в гидролизном лигнине, наряду с присутствием кислотного остатка, сложностью и крайней неоднородностью состава, затрудняло использование гидролизного лигнина в качестве топлива. Следовательно, его избыток складировался на свалках лигнина возле гидролизных заводов, что приводило к пожарам и серьезному загрязнению окружающей среды. В настоящее время крупнейшие свалки лигнина находятся в России: Онега, Сегежа, Архангельск, Сыктывкар, Киров, Губаха, Лобва, Ивдель, Мантурово и др. Эти свалки аккумулируют в общей сложности 30 миллионов тонн гидролизного лигнина. Кроме того, в Белоруссии (Бобринск и Речица) накоплено около 3 миллионов тонн, в Украине – 2-3 миллиона тонн. Меньшие количества накоплены в Молдове, Узбекистане и Казахстане.

Большинство из предложенных методов использования гидролизного лигнина рассматривали его как замену исходному сырью. Однако в большинстве случаев гидролизный лигнин не может успешно конкурировать с исходным сырьем. Другим возможным способом коммерциализации гидролизного лигнина является производство различных адсорбентов, в том числе активированных углей, что очень хорошо описано в работе профессора Рабиновича [150].

В Архангельской области в Онеге находится одна из крупнейших свалок гидролизного лигнина. Несколько лет назад инновационное предприятие «Бионет» начало производить гранулированное топливо из гидролизного лигнина – пеллеты, которые используются в промышленных котлах для производства тепловой энергии.

Таким образом, использование гидролизного лигнина в качестве источника энергии является перспективным методом его применения. Один из вариантов – это гранулирование с предварительной торрефикацией. В этом случае основной проблемой в сравнении с пеллетами из ели и сосны, является механическая прочность гранул гидролизного лигнина и образование пыли. Другим вариантом является совместное сжигание гидролизного лигнина с углем в промышленных котельных агрегатах. Для оценки возможности использования гидролизного лигнина в промышленных котельных агрегатах проведены исследования с применением реактора скоростного нагрева, представленные в этой главе. В

литературе широко распространены экспериментальные исследования с использованием реактора скоростного нагрева, связанные с пиролизом угля и биомассы. Так Чапда А.Х. и Писупати С.В. [192] исследовали режимы реактора с управляемым потоком для пиролиза угля и биомассы при высоких температурах. Фэрроу Т.С. и др. [193] исследовали влияние различных параметров, таких как газовая атмосфера, температура и время пребывания, на пиролиз биомассы. А. Трубецкая и др. в работе [93] изучали влияние условий пиролиза на выход полукокса биомассы с использованием реактора с волновой сеткой. Однако моделирование процессов с использованием гидролизного лигнина в литературе не представлено.

Целью данного раздела является изучение процесса термического разложения и горения гидролизного лигнина, сравнение экспериментальных данных и данных моделирования, которые описывают выход летучих веществ при различных температурных диапазонах для данного топлива.

Для получения кинетических параметров необходимы данные при различных температурах. Таким образом, требуется описание температурных полей в реакторе скоростного нагрева. Далее представлены результаты пиролиза гидролизного лигнина в реакторе скоростного нагрева, которые сравниваются с результатами, полученными в условиях медленного пиролиза в синхронном термоанализаторе (ТГА).

Задача заключается в том, чтобы сравнить поведение летучих веществ гидролизного лигнина с древесной биомассой (кора ели) при низкой (в синхронном термоанализаторе) и высокой (в реакторе скоростного нагрева) скорости нагрева. Результатами раздела являются качественно новые данные по пиролизу гидролизного лигнина в инертной среде.

#### 4.1 Экспериментальные данные

### 4.1.1 Свойства топлива

Технический анализ образцов были выполнены в соответствии со стандартами EN NF 14774-2 (март 2010 г.), NF M03-004 (1974 г.). Результаты представлены в таблице 4.1 и таблице 4.2.

Наименование	Содержание	Связанный	Влажность	Зольность	Низшая
	летучих	углерод	на	на сухую	теплота
	веществ на	на	аналитическую	массу	сгорания
	горючую	горючую	массу, W <sup>a</sup>	%, A <sup>d</sup>	МДж∙кг-1
	Maccy %, V <sup>daf</sup>	массу %,			
Гидролизный	69	31	5,5	4,5	18,6
лигнин					
Кора ели	73	27	7,2	3,5	16,4

# Таблица 4.1 – Теплотехнический анализ гидролизного лигнина и коры ели

daf – сухая беззольная масса, а – аналитическая масса, d – сухая масса

Таблица 4.2 – Элементный анализ гидролизного лигнина и коры ели на горючую

массу, %

Наименование	С	Н	Ν	S	0
Гидролизный	59,5	6,6	0,2	0,0	33,7
ЛИГНИН					
Кора ели	57,1	8,4	1,0	0,0	33,5

Таблица 4.3 – Минеральные элементы, присутствующие в гидролизном лигнине и

коре ели

Элементы	Кора ели, %	Гидролизный лигнин, %
железо (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,032	0,191
кремний (SiO <sub>2</sub> )	0,552	1,498
кальций (CaO)	6,343	0,82
калий (K <sub>2</sub> O)	0,651	0,078
медь (СиО)	0,01	0,024
cepa (SO <sub>3</sub> )	0,642	0,748
фосфор (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0,221	0,043
алюминий (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,104	0,339
хлор (Cl)	0,026	0,001
свинец (РвО)	-	-
никель (NiO)	0,008	0,011
натрий (Na2O)	1,184	0,897
барий (ВаО)	-	-
цирконий (ZrO2)	-	-
строницй (SrO)	0,019	0,004
рубидий (Rb <sub>2</sub> O)	-	-
цинк (ZnO)	0,055	0,002
кобальт (Со <sub>2</sub> О <sub>3</sub> )	-	-
марганец (MnO)	0,208	0,004
хром (Сr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,007	0,009
титан (TiO <sub>2</sub> )	0,001	0,02
магний (MgO)	0,369	0,084
олово (SnO <sub>2</sub> )	0,01	0,02

Символ «-» соответствует величинам ниже порога обнаружения

Минеральные элементы, содержащиеся в четырех образцах и в их золе, были определены с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии (XRF-1800).

Процентное содержание минеральных веществ в гидролизном лигнине обычно намного выше, чем в древесной биомассе, что является следствием процесса производства гидролизного лигнина. Процент минеральных веществ в еловой коре, как правило, значительно выше, чем в древесине ели. Именно поэтому для сравнения была выбрана кора ели. Это будет влиять на процесс пиролиза в реакторе скоростного нагрева, а затем и на анализ в термогравиметрическом анализаторе.

## 4.1.2 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический  $(T\Gamma)$ анализ проводился В синхронном термоанализаторе TA Instruments Q500 device. Испытуемые образцы гидролизного лигнина массой около 10 мг помещались в алюминиевые тигли и нагревались до 900 °С при постоянной скорости нагрева 5 °С/мин в воздушной среде. Образцы биоугля, собранные в процессе изучения пиролиза частиц торфа в реакторе скоростного нагрева (рис. 4.1), исследовались только в воздушной среде. Термогравиметрические И дифференциально-термогравиметрические кривые кривые записывались в течение всего процесса нагрева.

#### 4.1.3 Реактор скоростного нагрева

Эксперименты с гидролизным лигнином проводились при температуре 700, 800, 900 и 1000 °C, при различной продолжительности пребывания в реакторе. Время пребывания регулировалось путем изменения высоты реакционной зоны реактора. Размер частиц гидролизного лигнина, вводимых в реактор, составлял 0.20–0.25 мм. Методика расчета скорости нагрева топливных частиц подробно изложена в [176], при проведении данных исследований она составляла от 10<sup>4</sup> до  $10^5$  °C/c.

Величина реакционной зоны, через которую пролетают частицы при их падении, определяется расстоянием от выходного сечения течки до входного участка трубы-ловушки пробоотборника, расположенного в нижней части

реакционной камеры. При проведении экспериментов высота реакционной зоны изменялась в диапазоне от 10 до 70 см при температуре нагрева от 700 до 1000 °C.

Биоуголь гидролизного лигнина при проведении эксперимента попадает в коллектор сбора твердых продуктов реакции, который находится в нижней части трубы-ловушки. Высота расположения трубы-ловушки регулируется, она имеет внутренний диаметр 16 мм, а наружный 30 мм и оснащена системой водяного охлаждения. Быстрое охлаждение продуктов, поступающих в пробоотборник, позволяет избежать последующих реакций. Вертикальное расположение трубыловушки пробоотборника позволяет упростить изменение высоты реакционной камеры и соответственно времени пребывания топливных частиц в зоне высоких температур при обеспечении их равномерного распределения по сечению реактора. Собранные образцы биоугля исследовались в синхронном термоанализаторе.

# 4.2 Результаты

#### 4.2.1 Медленный пиролиз гидролизного лигнина

ТГА часто используется для изучения пиролиза от низких до средних конечных температур при относительно медленных линейных скоростях нагрева с высокой точностью и временным разрешением. ТГ и ДТГ кривые для исходных образцов гидролизного лигнина представлены на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1 – ТГ и ДТГ кривые для гидролиза лигнина

Процесс пиролиза гидролиза лигнина, как и древесной биомассы, начинается довольно рано и заканчивается в диапазоне температур 550 – 600 ° С. Поскольку гидролизный лигнин состоит в основном из лигнина, и меньше из целлюлозы и

гемицеллюлозы, его термические свойства ближе и больше коррелируют с тепловыми свойствами древесной биомассы, в основном хвойных пород: ели и сосны. Разница заключается в более высоком содержании золы, которое можно наблюдать на синей ТГ кривой, описывающей процесс горения.

# 4.2.2 Быстрый пиролиз гидролизного лигнина в реакторе скоростного нагрева

Температуры, используемые для исследования пиролиза гидролизного лигнина, составляют 700, 800, 900 и 1000 ° С.

Степень выхода летучих веществ в зависимости от времени пребывания топливных частиц в реакторе скоростного нагрева при пиролизе в среде азота представлена на рисунке 4.2.

Были составлены уравнения, описывающие степень выхода летучих веществ в зависимости от времени пребывания топливных частиц в реакторе скоростного нагрева при пиролизе гидролизного лигнина в среде азота, для температур:

700 °C:  $y = -0,0006x^{2} + 0,0626x - 0,7927$ ; 800 °C:  $y = -0,001x^{2} + 0,0767x - 0,6481$ ; 900 °C:  $y = -0,0002x^{2} + 0,0216x + 0,3094$ ; 1000 °C:  $y = -0,0019x^{2} + 0,112x - 0,7747$ .



Рисунок 4.2 – Степень выхода летучих веществ в зависимости от времени пребывания топливных частиц в реакторе скоростного нагрева при пиролизе в

#### среде азота

Эксперименты показали, что степень выхода летучих веществ в среде азота для каждой температуры возрастает с увеличением времени пребывания частиц гидролизного лигнина в реакционной зоне установки и затем достигает максимального значения. Для заданного времени пребывания частиц гидролизного лигнина в реакторе степень выхода летучих веществ возрастает с увеличением температуры. Время пребывания, необходимое для получения максимального выхода летучих веществ, уменьшается с температурой. Кроме того, максимальный выход летучих веществ увеличивается с температурой.

Максимальная степень выхода летучих веществ от изначального содержания составляет около 90 % и достигается при температурах 900 и 1000 °C. Для более низких температур степень выхода летучих веществ изменяется в более широком временном диапазоне пребывания топливных частиц в реакторе скоростного нагрева и достигает своего максимума в 75 % от изначального содержания летучих веществ в исходном топливе. Максимальный выход летучих веществ достигается быстрее при меньших высотах реакционной камеры для более высоких температур (30 см для 1000 °C и 40 см для 900 °C). При температуре 700 °C степень выхода летучих веществ продолжает увеличиваться при высотах реакционной камеры от 40 до 70 см и не достигает своего максимума. Чтобы получить максимальную степень выхода летучих веществ, необходимо увеличить высоту реакционной камеры. К сожалению, это невозможно в настоящей экспериментальной установке, поскольку частицы, таким образом, покидают изотермическую область реактора.

# 4.2.3 Сравнение графиков для высоких и низких скоростей нагрева

Биоуголь, собранный после экспериментов в реакторе скоростного нагрева с использованием разных высот реакционной камеры и температур, анализировался в термогравиметрическом анализаторе в воздушной среде для моделирования процесса горения полученных остатков. ТГ кривые, собранных при разных температурах биоуглей представлены на рисунке 4.3 а–г.


Рисунок 4.3 – ТГ кривая биоугля, отобранного при 700 °С (а), 800 °С (б), 900 °С (в), 1000 °С (г)

По графикам видно, что биоугли, полученные при высоких температурах, разлагаются позже. Например, биоугли, полученные в реакторе скоростного нагрева при температурах 900 и 1000 °C, начали разлагаться в ТГА при температурах выше 300 °C. Биоугли, полученные при 700 и 800 °C, начали разлагаться в ТГА раньше – при температурах 250 – 300 °C. Кроме того, чем ниже температура, при которой были получены биоугли, тем меньше величина зольного остатка в ТГА. При температуре 1000 °C и максимальной высоте реакционной камеры (32 см) было получено наибольшее количество зольного остатка (рис. 4.3г). Это означает, что термическое разложение в реакторе скоростного нагрева было почти завершено для данной высоты реакционной камеры.

# 4.2.4 Сравнение процесса быстрого пиролиза гидролизного лигнина и коры ели в реакторе скоростного нагрева

Гидролизный лигнин по своим тепловым свойствам похож на кору ели, что видно из теплотехнического и элементного анализов (таблицы 4.4, 4.5). Поэтому

необходимо провести сравнение гидролизного лигнина и коры ели в ходе экспериментов в реакторе скоростного нагрева. Эксперименты с корой ели проводились в тех же температурных диапазонах, что и для гидролизного лигнина.

На рисунке 4.4 представлена степень выхода летучих веществ для коры ели при различных температурах и высотах реакционной камеры.



Рисунок 4.4 – Степень выхода летучих веществ для коры ели при различных температурах и высотах реакционной камеры

Были составлены уравнения, описывающие степень выхода летучих веществ в зависимости от времени пребывания топливных частиц в реакторе скоростного нагрева при пиролизе коры ели, для температур:

700 °C:  $y = -0,0002x^2 + 0,0272x - 0,1443;$ 800 °C:  $y = -0,0002x^2 + 0,0239x + 0,0407;$ 900 °C:  $y = y = -0,0007x^2 + 0,0508x - 0,1192;$ 1000 °C:  $y = -0,0001x^2 + 0,0198x + 0,3678.$ 

Пиролиз коры ели также проводился при температурах от 700 до 1000 °С и высоте реакционной камеры от 7 до 55 см. Максимальная степень выхода летучих веществ составляет около 85 % от изначального содержания летучих веществ в исходном образце. Это значение достигается при температуре 900 °С и высоте реактора 40 см. Степень выхода летучих веществ 78 % была достигнута во всех

диапазонах температур при различных высотах реакционной камеры. В результате гидролизный лигнин показал большую степень выхода летучих веществ по сравнению с корой ели, но эти значения достаточно близки, как и тепловые свойства этих видов топлива. Более высокая степень выхода летучих веществ гидролизного лигнина может быть объяснена его более высокой теплотворной способностью, меньшим содержанием влаги и большим количеством связанного углерода, поскольку реакционная способность гидролизного лигнина выше, чем у коры ели.

Выводы.

Процентное содержание минеральных веществ в гидролизном лигнине обычно намного выше, чем в древесной биомассе, что является следствием процесса производства гидролизного лигнина.

Изучен процесс термического разложения и горения гидролизного лигнина, в сравнении с древесной биомассой. Гидролизный лигнин показал большую степень выхода летучих веществ (в соотношении к исходному количеству летучих веществ) по сравнению древесной биомассой и имеет большой потенциал его энергетического использования.

#### 4.3 Исследование процесса торрефикации гидролизного лигнина

В текущей главе описан процесс торрефикации образцов гидролизного лигнина в среде азота при трех изотермических температурах в течение 30 минут и 6 часов. Во время торрефикации материал нагревают до 250-300 °C при скоростях нагрева (менее 50 °C/мин) в инертной атмосфере, затем оставляют при выбранной изотермической температуре в течение нескольких часов. Результатом этого процесса является темный материал, химические и физические свойства которого отличаются от свойств исходного материала [158, 162, 163, 196, 197]. В процессе торрефикации влага и летучие вещества с высоким содержанием кислорода удаляются. Во время этого процесса наблюдаются небольшие потери массы, которые приводят к получению гидрофобного топлива с более высокой плотностью [161]. Летучие вещества, которые выделяются в процессе пиролиза, в основном образуются при разложении гемицеллюлозы и целлюлозы, что снижает затраты энергии на измельчение торрефицированной древесины, поскольку

гемицеллюлоза образует структурные элементы древесины, укрепляющие ее целостность [167, 168]. Лабораторные и промышленные исследования доказывают, что сочетание процессов торрефикации и гранулирования позволяет получать гидрофобное и экологически чистое топливо с повышенной теплотворной способностью и плотностью. Это в свою очередь позволяет уменьшить расходы на транспортировку и эксплуатационные затраты [92, 160, 198, 199]. Уголь, который образуется в процессе торрефикации, можно измельчить на существующем оборудовании вместе со стандартными углями, в то время как измельчение классических пеллет требует модернизации систем подготовки и обработки топлива, что приводит к увеличению эксплуатационных расходов [165].

Целью данного раздела является исследование влияния торрефикации, проводимой в реакторе с неподвижным слоем в инертной среде при различных изотермических температурах (250, 275, 300 °C) и разной продолжительности (30 минут или 6 часов), на образцы гидролизного лигнина.

#### 4.3.1 Материалы и методы

Термогравиметрический анализ торрефицированных и неторрефицированных образцов гидролизного лигнина был выполнен для температур от 20 до 900 °C и скорости нагрева 5 °C/мин в среде азота и в воздушной среде. Затем определялись кинетические параметры, связанные с термическим разложением этих образцов, с использованием расширенной независимой параллельной модели и проводилось сравнение. Морфологические изменения, происходящие в образцах ГЛ, подвергнутых процессу торрефикации, анализировались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ).

Доля углерода увеличивается в процессе торрефикации. Концентрация кислорода незначительно уменьшается. Поскольку доли азота и серы очень малы, соответствующие значения не представлены в таблице 4.4. Концентрация азота остается практически постоянной и ее значения близки к 0,2 – 0,3 % для всех образцов, а концентрация серы находится ниже предела обнаружения (<0,1 %). Атомные отношения Н/С и О/С, приведенные в таблице 4.4, были рассчитаны в соответствии с классификацией биомасс Ван Кревелена [202]. Влияние на элементный состав образцов продолжительности процесса торрефикации при

различных температурах представлено на рис. 4.5. Согласно Ван Кревелену, значения отношений Н/С и О/С для сырого гидролизного лигнина, равные 1,32 и 0,42 соответственно, характеризуют природный материал, содержащий в основном лигнин [202]. На рисунке 4.5 видно, что отношения Н/С и О/С уменьшаются вместе с увеличением продолжительности торрефикации. Это означает, что содержание углерода в торрефицированных образцах значительно увеличивается с температурой и временем. Эти тенденции ранее наблюдались для некоторых видов древесины и лигноцеллюлозных материалов в том же диапазоне температур торрефикации [203, 204].

Таблица 4.4 – Теплотехнический и элементный анализы образцов исходного гидролизного лигнина и образцов торрефиката полученного из него

Название	Изначаль	250 °C	275 °C	300 °C	250 °C	275 °C	300 °C
	ный	(30	(30	(30	(6ч)	(6ч)	(6ч)
	образец	мин)	мин)	мин)			
Содержание	63,6	60,9	59,2	49,2	61,7	50,2	50,2
летучих веществ <sup>а</sup>							
Связанный	24,4	25,9	25,7	44	29,8	43,7	45,1
углерод <sup>а</sup>							
Влажность <sup>а</sup>	3,5	2,5	2,4	2,9	2,2	2,5	2,8
Зольность <sup>b</sup>	8,5	11,8	11,5	5,3	9,5	13,8	15,7
Низш. тепл.	21,1	22,6	23,6	23,6	23,5	25,4	28,4
сгорания <sup>b</sup>							
C <sup>c</sup>	52,6	58,4	55,9	63	55,6	59,2	61,3
H <sup>c</sup>	5,8	6	6,2	5,7	4,3	4,1	3,8
O <sup>c</sup>	29,8	36,6	35,7	30,1	37,3	33,9	32,2
H/C <sup>d</sup>	1,32	1,23	1,33	1,08	0,93	0,83	0,74
O/C <sup>d</sup>	0,42	0,44	0,48	0,36	0,5	0,43	0,39
Внешние	15,2	n.m	n.m	n.m	n.m	n.m	n.m
компоненты <sup>с,е</sup>							
Гемицеллюлоза <sup>с,е</sup>	2,3	n.m	n.m	n.m	n.m	n.m	n.m
Целлюлоза <sup>с,е</sup>	15,6	n.m	n.m	n.m	n.m	n.m	n.m
Лигнин <sup>с,е</sup>	66,9	n.m	n.m	n.m	n.m	n.m	n.m

<sup>*a*</sup>в пересчете на сырое вещество; <sup>b</sup>МДж. кг<sup>-1</sup>; <sup>*c*</sup>в пересчете на сухое вещество; <sup>d</sup>H/C и O/C – атомные отношения по Ван Кревелену; <sup>e</sup> Биохимический состав был выполнен по протоколу Ван Соеста



Рисунок 4.5 – Состав образца в зависимости от продолжительности процесса торрефикации при различных температурах (диаграмма Ван Кревлена)

Низшая теплота сгорания исходного образца равна 21,1 МДж · кг<sup>-1</sup>. С увеличением степени торрефикации гидролизного лигнина удельная теплота сгорания получаемого биоугля повышается. Как уже было отмечено, содержание кислорода и водорода в торрефицированном топливе уменьшается из-за выхода летучих веществ при увеличении температуры торрефикации. Увеличение продолжительности торрефикации в основном влияет на теплотехнические характеристики: увеличивается количество связанного углерода, и уменьшается доля летучих веществ, как показано в таблице 4.4. Торрефикация – это технология, позволяющая удалить влагу и легкие органические летучие соединения и получить гидрофобное твердое топливо с повышенной удельной теплотой сгорания [205]. Биохимический анализ показал, что лигниновый полимер является основным компонентом ГЛ и составляет приблизительно 2/3 материала. Гемицеллюлоза в основном присутствует в виде следов и её доля от общей массы близка к 2 %, а целлюлоза представлена сахарными полимерами. Гидролизный лигнин содержит лёгкие молекулы, такие как вода, диоксид углерода, метанол, фурфурол, формальдегид, уксусная И муравьиная кислоты [206], вследствие чего торрефикация протекает с потерей этих летучих молекул.

Для различных экспериментов по торрефикации образцы с начальной массой равной 350 мг помещали на решетку реактора с неподвижным слоем (рис. 4.6) и выдерживали при изотермических температурах в течение 30 минут или 6 часов в среде азота (200 нл/ч). С помощью электрообогрева реактор с неподвижным слоем нагревался до изотермических температур 250, 275 или 300 °C со скоростью нагрева 40 °C/мин. Каждый эксперимент повторялся не менее трех раз.

Затем были проведены ТГ и ДТГ анализы неторрефицированных и торрефицированных образцов гидролизного лигнина в синхронном термоанализаторе компании TA Instruments Q600, чтобы оценить влияние процесса торрефикации на термическое разложение образцов гидролизного лигнина. Исследуемые образцы нагревались при постоянной скорости нагрева 5 °С/мин до 900 °С в воздушной и инертной средах, скорость потока – 6 нл/ч. Каждый эксперимент был повторен не менее трех раз.

Изменения в структуре неторрефицированных и торрефицированных образцов гидролизного лигнина были окончательно проанализированы с использованием электронного микроскопа Vega 3 Tescan.

## 4.3.2 Эксперименты по торрефикации в реакторе с неподвижным слоем в инертной среде

Образцы гидролизного лигнина массой около 350 мг подвергались торрефикации в реакторе с неподвижным слоем при изотермических температурах (250, 275 и 300 ° C) в течение 30 минут или 6 часов в среде азота.

Схема реактора приведена ниже.

При таких низких температурах только небольшая часть органических компонентов материала начинает разлагаться, и образующийся биоуголь разлагается также только частично.

Степень торрефикации и массовые доли неторрефицированных и торрефицированных образцов представлены в таблице 4.5.



Рисунок 4.6 – Реактор неподвижного слоя горизонтального типа

Температура (°С)	Начальная	Конечная	Степень	$\tau_{C}$ (%)	$\tau_{\rm E}^{\ a}$ (%)
	масса	масса	торрефикации		
	(МГ)	(мг)	(%)		
250 (30 мин.)	361,6	306,3	15,3	87,1	93,7
275 (30 мин.)	328,7	271,3	17,0	84,8	92,2
300 (30 мин.)	327,4	239,7	26,8	75,5	81,9
250 (6 ч)	372,9	310,5	16,7	86,3	92,6
275 (6 ч)	366,2	269,5	26,4	75,8	88,6
300 (6 ч)	371,1	224,7	39,5	62,6	81,5

Таблица 4.5 – Степень торрефикации образцов гидролизного лигнина

<sup>а</sup>энергетический выход

Независимо ОТ продолжительности процесса пиролиза, степень торрефикации образцов ГЛ увеличивается с изотермической температурой из-за увеличения выхода летучих веществ [206]. Кинетика реакций торрефикации в 230-300 °C интервале температур точно описывается двухступенчатым механизмом. На первом этапе происходит разложение гемицеллюлозы, в то время как второй этап представляет собой разложение целлюлозы [205]. При температуре выше 300-320 °C быстрый термический распад целлюлозы может привести к образованию смолы. Торрефикацию при температуре ниже 300 °C рекомендуется проводить только для выхода летучих веществ и получения твердого остатка, в основном состоящего из углерода [207].

Энергетический выход т<sub>Е</sub> определяется потерями энергии в процессе торрефикации и рассчитывается по уравнению 4.1:

$$\tau_E = 100 \frac{m_{\text{тор}}}{m_{\text{нач}}} \frac{Q_{\text{н.тор}}}{Q_{\text{н.нач}}},\tag{4.1}$$

где  $m_{\text{тор}}$  – конечная масса торрефицированного образца, кг;  $m_{\text{нач}}$  – начальная масса образца, кг;  $Q_{\text{нач}}$  – низшая теплота сгорания, МДж/кг.

Как видно из таблицы 4.5, результатом торрефикации являются образцы с высокой степенью энергоемкости – в диапазоне от 81,5 до 92,6% независимо от температуры и продолжительности процесса. Независимо от продолжительности процесса пиролиза, энергетический выход уменьшается вместе с изотермической температурой.

Согласно [208], доля коксового остатка рассчитывалась по уравнению (4.2):

$$\tau_{\mathcal{C}} = 100 \frac{\left(\frac{m_{\text{TOP}}(100 - 30\pi\%)}{100}\right)}{\left(\frac{m_{\text{HaY}}(100 - B\pi\%\% - 30\pi\%)}{100}\right)}.$$
(4.2)

Полученные значения представлены в таблице 4.5 и находятся в диапазоне от 62,6 до 87,1%. Значения доли коксового остатка, полученные в одних и тех же условиях в результате торрефикации некоторых биомасс, таких как сосновая шишка, соевый жмых, кукурузный стебель и скорлупа арахиса, приблизительно равны 25–30 % [208]. Поскольку разложение лигнина завершается при температуре выше 550 °C, а гидролизный лигнин в основном состоит из полимера лигнина, высокие доли коксового остатка были ожидаемы. Как увеличение температуры, так и продолжительность процесса торрефикации влияют на долю коксового остатка [209-211].

## 4.3.3 Термогравиметрический анализ неторрефицированного и торрефицированного гидролизного лигнина

Термогравиметрический анализ в воздушной среде.

Термогравиметрические эксперименты были проведены на неторрефицированных и торрефицированных (в течение 30 минут или 6 часов) образцах ГЛ в потоке синтетического (80% N<sub>2</sub>, 20% O<sub>2</sub>) воздуха. Для каждого образца скорость нагрева равна 5 °С/мин. Характеристики кривых потери массы и скорости потери массы анализировались и сравнивались. Кривые потери массы и скорости потери массы образцов представлены на рисунке 4.6. Для того чтобы сравнить четыре образца, их массы были приняты в процентах и приведены к начальному значению 100% в точке 150 °С.



Рисунок 4.6 – Кривые потери массы и скорости потери массы для неторрефицированных и торрефицированных (при изотермических температурах 250, 275 и 300 ° С и в течение 30 минут а) и б) или в течение 6 часов в и г)) образцов ГЛ, исследуемых в термоанализаторе в воздушной среде и при скорости нагрева 5 °С/мин

Проходящая до 150 °C фаза испарения влаги торрефицированных в течение 30 минут образцов приводит к небольшим потерям массы. В случае торрефикации образцов при 275 и 300 °C эта стадия приводит к потере массы менее 1,5 %. Для образцов неторрефицированного и торрефицированного ГЛ при температуре 250 °C потери массы, связанные с испарением влаги, немного выше и составляют приблизительно 4,4 и 5,5 % соответственно. Что касается образцов торрефицируемых в течение 6 часов, стадия испарения влаги также приводит к небольшим потерям массы (1–2 %). Для всех образцов потери основной массы происходят в диапазоне 150–650 °C из-за разложения органических компонентов, выделения и сгорания летучих веществ и, наконец, сгорания коксового остатка. Таким образом, кривые представлены в диапазоне температур 150–750 °C, то есть после испарения влаги и до того момента, когда масса образца остается почти постоянной (650 ° C).

Для необработанного образца и для образцов, торрефицированных при 250 или 275 °C, в области температур 150–550 °C появляются два отчетливых пика. Для каждого образца пик, который появляется в интервале температур 150–350 °C, в основном соответствует термическому разложению органических соединений в процессе выхода летучих веществ. Пик, который появляется в интервале температур 350–550 °C, соответствует процессу горения коксового остатка. В случае торрефицированных образцов при изотермической температуре 300 °C первый пик почти полностью исчезает и выглядит больше, как плечо, что, безусловно, означает, что значительная часть летучих компонентов была выделена в процессе торрефикации, особенно когда продолжительность торрефикации составляла 6 ч.

Характеристики пиков для различных образцов представлены в таблице 4.6. Таблица 4.6 – Характеристики ДТГ кривых неторрефицированных и торрефицированных (при изотермических температурах 250, 275 и 300 ° С и в течение 30 минут или 6 часов) образцов ГЛ в воздушной среде

	Температурный диапазон, °С							
	30 - 150		150 - 350			350 - 550		
	Потери	Потери	Максималь	Максимал	Потери	Максимал	Максима	Общие
	массы,	массы,	ная пиковая	ьная	массы,	ьная	льная	потери
	%	%	темп,	скорость	%	пиковая	скорость	массы,
			°C	потери		темп.,	потери	%
				массы,		°C	массы,	
Образец				%/c			%/c	
Неторре	3,5	33,1	297,3	0,046	54,9	437,9	0,061	91,5
фициров								
анный								
образец								
250 °C	5,5	32,2	301,1	0,052	54,5	414,4	0,040	92,3
(30 мин.)								
275 °C	1,5	27,5	304,3	0,048	57,7	411,8	0,039	86,7
(30 мин.)								
300 °C	0,2	20,5	319,5	0,024	72,2	441,4	0,074	92,9
(30 мин.)								

Окончание таблицы 4.6

250 °C	1,1	30,5	302,0	0,045	61,2	434,9	0,055	92,8
(6ч)								
275 °C	1,0	24,7	301,9	0,034	69,4	436,2	0,071	94,9
(бч)								
300 °C	3,6	-	-	-	66,4	435,8	0,069	97,5
(6ч)								

Пик, характерный для процесса выхода и горения летучих веществ, у образцов, торрефицируемых в течение 30 минут, достигает своего максимального значения при температуре, которая изменяется вместе с изотермической температурой (от 301,1 до 319,5 °C). Максимальное значение температуры пика, характерного для процесса горения коксового остатка, изменяется в диапазоне от 411.8 441.1 °C без какой-либо закономерности. образцов, ДО Для торрефицированных в течение 6 часов, пик, соответствующий выходу летучих веществ, достигает своего максимального значения при той же температуре, что и у образцов, торрефицированных при 250 и 275 °С (302 °С), и при несколько более высокой температуре в сравнении с неторрефицированными образцами (297,3 °C). Пик, связанный с горением коксового остатка, появляется при совершенно одинаковых температурах для неторрефицированных и торрефицированных образцов (433–436 °С).

Сравнение термического разложения образцов, торрефицированных в течение 30 минут или 6 часов в воздушной среде, представлены для трех изотермических температур на рисунке 4.7.

У образцов, торрефицированных при изотермической температуре 250 °С, не наблюдается существенной разницы между кривыми потери массы и скорости потери массы. Это может быть связано со схожестью степеней торрефикации этих образцов. У образцов, торрефицированных при двух других изотермических температурах, кривые потери массы имеют общее начало, но заканчиваются при разных конечных массах. Следует отметить, что в случае с изотермической температурой 275 °С конечная масса образца, торрефицированного в течение 6 часов, меньше, чем у другого образца.



Рисунок 4. 7 – Кривые потери массы и скорости потери массы для образцов гидролизного лигнина, торрефецированных в течение 30 минут или 6 часов при изотермической температуре 250 °C (а) и б)), 275 °C (в) и г)) или 300 °C (д) и е))

В обоих случаях степень торрефикации у образца, торрефицированного в течение 6 часов, выше, чем у образца, торрефицированного в течение 30 минут. Процессы термического разложения могут различаться для этих двух температур, что приводит к более сильной реструктуризации. В зависимости от температуры графики скорости потери массы меняются: при изотермической температуре 275 °C пик выхода летучих веществ становится меньше, по сравнению с изотермической температурой 250 °C, и совсем исчезает при изотермической температуре 300 °C.

Термогравиметрический анализ в инертной среде.

Термогравиметрические эксперименты также были проведены на неторрефицированных и торрефицированных (при изотермических температурах 250, 275 и 300 °C) образцах ГЛ в среде азота и при скорости 5 °C/мин.

Термогравиметрические кривые, полученные в ходе экспериментов в инертной среде, характеризуют только процессы испарения влаги и выхода летучих веществ.

Кривые потери массы и скорости потери массы для четырех образцов представлены на рисунке 4.8.



Рисунок 4.8 – Термогравиметрические кривые для неторрефицированных и торрефицированных (при изотермических температурах 250, 275 и 300 °С и в течение 30 минут а) и б) или в течение 6 часов в) и г)) образцов ГЛ, исследуемых в термоанализаторе в инертной среде и при скорости нагрева 5 °С/мин

Потери массы образца вследствие выхода влаги в процессе торрефикации является основополагающей. Соответственно, разница масс неторрефицрованного образца и торрефицированного в течение 30 минут незначительна. Кривые скорости потери массы неторрефицированных и торрефицированных (при

изотермических температурах 250 и 275 °C) образцов имеют единственный пик выхода летучих веществ. Пик представляет собой большое плечо с правой стороны. У торрефицированного образца при температуре 300 °C имеется большое плечо с левой стороны, что соответствует термическому разложению лигнина, остающегося в образце. Это происходит, потому что лигнин имеет структуру ароматического полимера, и его разложение как в инертной, так и в воздушной среде требует более высоких температур.

Характеристики термического разложения в инертной атмосфере представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Характеристики термического разложения неторрефицированных и торрефицированных (при изотермической температуре 250, 275 и 300 °C в течение 30 минут или 6 часов) образцов ГЛ в атмосфере азота и при скорости нагрева 5 °C/мин

Образец	Тем		Общие потери		
	30 - 150		массы, %		
	Потери	Потери	Макс. пиковая	Макс. скорость	
	массы, %	массы, %	температура, °С	потери массы,	
				%. c <sup>-1</sup>	
Необработанный	0,1	61,8	340,9	0,079	62,8
250 °С (30 мин.)	0,1	64,5	323,0	0,040	61,7
275 °С (30 мин.)	0,1	57,9	331,1	0,035	48,1
300 °С (30 мин.)	0,0	18,9	332,7	0,025	50,2
250 °С (6 ч)	0,1	61,6	327,7	0,046	61,7
275 °С (6 ч)	0,1	47,2	328,7	0,022	50,2
300 °С (6 ч)	0,0	47,0	403,6	0,021	50,2

Для образцов, торрефицированных в течение 30 минут или в течение 6 часов, максимальная температура, соответствующая пику выхода летучих веществ, возрастает при увеличении изотермической температуры и достигает наибольшего значения для образца, торрефицированного при 300 °C в течение 6 часов.

Сравнение процессов термического разложения образцов гидролизного лигнина, торрефицированных при различных изотермических температурах в течение 30 минут или 6 часов, представлено на рисунке 4.9.

У образцов, торрефицированных при изотермической температуре 250 °C, не наблюдается существенной разницы между кривыми потери массы и скорости потери массы. У образцов, торрефицированных при изотермической температуре 275 °C, кривые потери массы имеют одинаковое начало, но заканчиваются при

разных конечных массах. У тех же образцов кривые скорости потери массы отличаются друг от друга: кривая образца, торрефицированного в течение 30 минут, имеет более высокий пик. Для изотермической температуры 300 °C кривые потери массы схожи, но основной пик кривой скорости потери массы образца, торрефицированного в течение 30 минут, выше и начинается раньше, чем у образца, торрефицированного в течение 6 часов.



Рисунок 4.9 – Кривые потери массы и скорости потери массы для образцов гидролизного лигнина, торрефицированных в течение 30 минут или 6 часов при изотермической температуре 250 °C (а) и б)), 275 °C (в) и г)) или 300 °C (д) и е))

Доля коксового остатка, содержащегося в материале, может быть определена с помощью разницы между общими потерями массы в воздушной и инертной средах. Наименьшее содержание коксового остатка наблюдается у неторрефицированного образца гидролизного лигнина: 28,7 %, в то время как для образцов, торрефицированных при изотермических температурах 250, 275 и 300 °C в течение 30 минут, это значение соответственно равно 30,6, 38,6 и 42,7 %. Для образцов, торрефицированных при изотермических температурах 250, 275 и 300 °C в течение 6 часов, доля коксового остатка соответственно равна 31,1, 44,7 и 44,3 %.

#### 4.3.4 Кинетическое моделирование с использованием РНП модели

Определение с помощью РНП модели кинетических параметров, связанных с термическим разложением неторрефицированных и торрефицированных образцов ГЛ в воздушной среде.

На основе лигноцеллюлозного материала и с использованием РНП модели определяются и сравниваются предэкспоненциальные факторы и энергии активации трех составляющих образцов, а также коксового остатка. Известно, что три органических компонента образцов биомассы (гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин) разлагаются в различных температурных диапазонах. Коксовый остаток также разлагается под действием потока воздуха.

Произведен анализ трех органических компонентов образца гидролизного лигнина, а также коксового остатка (без учета влажности) на основе данных ДТГ кривых, приведенных на рис. 4.7.

Расширенная независимая параллельная модель ранее была подробно описана в пункте 2.2.4. РНП модель совмещает в себе параллельно протекающие процессы термического разложения трех органических составляющих биомассы с помощью обыкновенного дифференциального уравнения.

Доля <sup>С</sup>*i* каждого компонента и доля <sup>*vol,i*</sup> летучих веществ, содержащихся в каждом компоненте, должны быть определены для каждого образца ГЛ, что является непростой задачей. Состав лигнина был определен с помощью метода, основанного на гидролизе полисахаридной части древесины и экстракции лигнина в виде нерастворимого остатка. Содержание целлюлозы определяли методом количественного определения D-глюкозы в гидролизате трудногидролизуемых

полисахаридов. Содержание гемицеллюлозы определяли методом Бертрана, который основан на реакции окисления моносахаридов медно-щелочным раствором. Таким образом, используя данные методы, было получено, что образцы гидролизного лигнина в основном состоят из лигнина (79,7 %), затем идут целлюлоза (16,4 %) и гемицеллюлоза (3,9 %: ксилоза (3,7%), ксилобиоза (0,1%), галактоза (0,1%) и арабиноза). Результаты представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Кинетические характеристики торрефицированных и неторрефицированного образцов

Название	Необработанный	250 б ч	275 б ч	300 б ч	250 30	275 30	300 30
	образец				МИН	МИН	МИН
A <sub>H</sub>	2,2E+09	2,1E+09	2,4E+09	1,9E+09	2,3E+09	1,9E+09	2,0E+09
Ea <sub>H</sub>	1,3E+05	1,3E+05	1,3E+05	1,4E+05	1,3E+05	1,4E+05	1,3E+05
AC	9,2E+10	9,7E+09	1,2E+10	1,0E+09	9,8E+10	8,2E+08	7,7E+08
EaC	1,5E+05	1,4E+05	1,4E+05	1,4E+05	1,5E+05	1,4E+05	1,3E+05
AL	1,3E+02	9,2E+01	8,2E+01	8,4E+01	1,4E+02	1,1E+02	8,9E+01
Ea <sub>L</sub>	6,4E+04	6,6E+04	6,4E+04	6,6E+04	6,4E+04	6,9E+04	6,6E+04
A <sub>char</sub>	3,0E+09	9,2E+08	1,0E+09	1,0E+09	3,3E+09	1,0E+09	4,9E+07
Ea <sub>char</sub>	1,6E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,6E+05	1,5E+05	1,4E+05
Погрешность	0,013	0,006	0,008	0,006	0,010	0,006	0,011
сН	0,0736	0,0736	0,0536	0,0536	0,0736	0,0736	0,0536
cC	0,2069	0,2069	0,1519	0,0719	0,2069	0,1919	0,1169
cL	0,7195	0,7195	0,7945	0,8745	0,7195	0,7345	0,8295
tvolH	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
tvolC	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
tvolL	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

Энергии активации трех органических составляющих биомассы и коксового остатка неторрефицированных и торрефицированных образцов незначительно увеличиваются вместе с увеличением изотермической температуры независимо от продолжительности процесса торрефикации, за исключением случая с третьим 30 продолжительностью торрефикации компонентом И минут. Предэкспоненциальные факторы трех составляющих и коксового остатка практически не зависят от изотермической температуры и от продолжительности процесса торрефикации. От неторрефицированного образца к торрефицированному процентное содержание трех составляющих компонентов изменяется постепенно и значительно с увеличением изотермической температуры, за исключением образца, торрефицированного при 275 °C в течение 30 минут. Это избирательное

воздействие процесса торрефикации на компоненты и эти параметры (изотермическая температура и длительность процесса торрефикации) могут влиять на термическое разложение образцов по-разному.

Показатель погрешности представляет собой максимальную разницу между значениями кривых скорости потери массы, полученными экспериментально и в ходе моделирования. Относительная погрешность почти во всех случаях равна 20 %. На первый взгляд это значение может показаться довольно высоким, но известно, что РНП модель с линейной функцией реакции первого порядка плохо представляет высокие и тонкие пики, особенно когда различные пики частично накладываются друг на друга.

Определение с помощью РНП модели кинетических параметров, связанных с термическим разложением неторрефицированных и торрефицированных образцов ГЛ в инертной среде.

Произведен анализ трех органических компонентов образца гидролизного лигнина, а также коксового остатка (без учета влажности) на основе данных ДТГ кривых, приведенных на рис. 4.9. Доля *Сi* каждого компонента остается такой же для всех образцов гидролизного лигнина, как и в случае с воздушной средой. Результаты представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Оптимальные значения кинетических параметров термического разложения неторрефицированных и торрифицированных образцов в инертной среде и максимальное отклонение (погрешность) между экспериментальной и моделируемой кривыми скорости потери массы

	Необработанный	250 °C	275 °C	300 °C	250 °C	275 °C	300 °C
	образец	6ч	6ч	6ч	30 мин	30 мин	30 мин
$A_1(1. c^{-1})$	$4,79 \times 10^{6}$	$4,00 \times 10^{6}$	3,98×10 <sup>6</sup>	4,00×10 <sup>6</sup>	5,2×10 <sup>6</sup>	$4,8 \times 10^{6}$	5,02×10 <sup>6</sup>
Еа <sub>1</sub> (Дж. моль <sup>-1</sup> )	$1,05 \times 10^{5}$	$1,10 \times 10^{5}$	$1,10 \times 10^{5}$	$1,10 \times 10^{5}$	$1,05 \times 10^{5}$	1,05×10 <sup>5</sup>	$1,05 \times 10^{5}$
$A_2 (1. c^{-1})$	$1,00 \times 10^{6}$	1,05×10 <sup>4</sup>	9,50×10 <sup>3</sup>	1,05×10 <sup>4</sup>	1,05×10 <sup>4</sup>	9,90×10 <sup>3</sup>	1,05×10 <sup>4</sup>
Еа <sub>2</sub> (Дж. моль <sup>-1</sup> )	1,10×10 <sup>5</sup>	8,90×10 <sup>4</sup>					
$A_3 (1. c^{-1})$	1,28	2,30	2,20	2,30	2,30	2,20	2,30
Еа <sub>3</sub> (Дж. моль <sup>-1</sup> )	5,20×10 <sup>4</sup>						
Погрешность (%.c <sup>-1</sup> )	0,011	0,017	0,007	0,005	0,017	0,007	0,005
<b>D f</b>	1.0						

В таблице 4.9 показаны различия в энергиях активации между неторрефицированными и торрефицированными образцами. Для первого компонента энергия активации увеличивается от 1,05×10<sup>5</sup> до 1,10×10<sup>5</sup>. Для второго компонента энергия активации уменьшается с 1,10×10<sup>5</sup> для неторрефицированного образца до 8,90×10<sup>4</sup> для торрефицированных образцов. Для третьего компонента энергия активации одинакова для любого образца.

#### 4.3.5 Морфологические исследования

Для сравнения морфологических изменений микроструктуры в процессе торрефикации были проведены исследования с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Vega Tescan 3 Sem, напыление Pt/Au, 80/20. РЭМ-исследования проводились для неторрефицированных и торрефицированных образцов.

На рисунке 4.10 представлены снимки неторрефицированных и торрефицированных при трех температурах и в течение двух отрезков времени образцов, сделанные с помощью электронного микроскопа с одинаковым масштабом 1000:1, чтобы отследить изменения структуры образцов после процессов торрефикации.

На представленных электронных микрофотографиях основные морфологические свойства, присущие хвойной древесине, сохраняются и для гидролизного лигнина. Трахеиды, представляющие собой вытянутые древесные клетки, отчетливо видны с отверстиями в виде окаймленных пор диаметром 4-8 микрометров.

В процессе термического разложения волокно и структура пор образцов ГЛ модифицируются. В процессе торрефикации наблюдается термическое разложение ГЛ, которое усиливается с повышением температуры (рис. 4.10). Изменение масштаба микросъемки позволяет увидеть образующиеся желобки и каналы (рис. 4.11). Для определения изменений морфологии образцов используется метод оценки поверхностных изменений пористой структуры.



Рисунок 4.10 – Изменение структуры ГЛ в процессе торрефикации: неторрефицированный ГЛ (а), торрефицированный при 250 (б), 275 (в) и 300 (г) °С в атмосфере азота в течение 30 минут, торрефицированный при 250 (д), 275 (е) и 300 (ж) °С в течение 6 часов; масштаб 1000: 1

С повышением температуры в окружении окаймленных пор наблюдается термическое разложение. Разрушительные процессы в окружении пор происходят вплоть до полного разложения. Поверхность становится более пористой, неоднородной, заметны особенности формирования коксового остатка. В окружении окаймленных пор имеются трещины, которые радиально распространяются от центра пор. Особенно большие морфологические изменения проявляются в интервале температур 275–300 °C. Увеличение продолжительности торрефикации до 6 часов приводит к истончению стенок клеток из-за длительности процесса дегазации, охрупчивания и разрушения структуры матрицы окаймленных

пор, особенно для образцов, которые торрефицируются при 300 °С (рис. 4.11 ж). Таким образом, можно увидеть полный распад структуры клетки гидролизного лигнина.



Рисунок 4.11 – Структура окаймляющих пор образцов неторрефицированного (а), торрефицированного ГЛ при температурах 250 (б), 275 (в), 300 °С (г) и продолжительности 30 минут и торрефицированного ГЛ при температурах 250 (д), 275 (е), 300 °С (ж) и продолжительности 6 часов; масштаб 20000:1

Образцы гидролизного лигнина были торрефицированны в реакторе с неподвижным слоем в инертной атмосфере при изотермических температурах 250, 275 или 300 °C. Степень торрефикации увеличивается от 15,3% при температуре 250 °C до 26,8% при температуре 300 °C.

Значения кинетических параметров различных образцов были определены с использованием РНП модели. Значения энергии активации возрастают с увеличением изотермической температуры.

Морфологические исследования демонстрируют изменения, возникающие в процессе торрефикации при различных изотермических температурах на поверхности образцов. Поры расширяются, а структура образца постепенно разрушается в окружении пор при повышении изотермической температуры.

# 5АНАЛИЗЭФФЕКТИВНОСТИЭНЕРГЕТИЧЕСКОГОИСПОЛЬЗОВАНИЯДРЕВЕСНОГОТОПЛИВАВКОТЛОАГРЕГАТАХ СРЕДНЕГО ДАВЛЕНИЯ

Как уже было сказано, политика перехода к возобновляемым источникам энергии полностью соответствует положениям Парижского соглашения по сдерживанию климатических изменений, которое одобрили 195 стран. Однако современная энергетическая инфраструктура многих стран слишком инертна, чтобы быстро реагировать на внутренние и внешние энергоэкологоэкономические вызовы.

В технологическом цикле целлюлозно-бумажного производства образуется большое количество побочных продуктов обработки и переработки древесины, которые следует максимально эффективно использовать. Одним из направлений их использования – сжигание в топочных камерах котлоагрегатов с целью выработки тепловой и электрической энергии.

#### 5.1 Общая характеристика котлоагрегатов

До целлюлозно-бумажной сегодняшнего промышленности ДНЯ В используются котлоагрегаты, которые оснащены топками с накладными беспровальными Данные колосниками. колосники названы «накладными» благодаря конструкции: они установлены на поперечных трубах контура циркуляции котла. Концы соседних колосников образуют зазоры, расположенные по касательной к плоскости колосниковой решетки [212]. Первичный воздух, проходящий через эти зазоры, способствует выгоранию топлива и выносу очаговых остатков, которые затем удаляются из камеры сгорания.

Многотопливные котлоагрегаты КМ-75-40 предназначены для сжигания отходов лесопильной промышленности и окорки, а также природного газа, мазута, каменных углей и совместного сжигания высококалорийных топлив с побочными продуктами лесопромышленного комплекса [147]. Номинальная паропроизводительность составляет 75 т/ч. Объем топочной камеры – 680 м<sup>3</sup>. Топочное устройство котлоагрегатов данного типа состоит из предтопка и

основной топочной камеры. Конструкция котлоагрегата представлена на рисунке 5.1.



 подвод воздуха под цепную решетку; 2 – цепная решетка прямого хода; 3 – подвод воздуха под наклонную решетку; 4 – наклонная колосниковая решетка; 5 – предтопок; 6 – разделительный экран; 7 – топочная камера; 8 – пароперегреватель; 9 – дробеочистка; 10 – ступени экономайзера; 11 – ступени воздухоподогревателя

Рисунок 5.1 – Многотопливные котлоагрегаты Тампелла-Карлсон (а)

#### и КМ-75-40 (б)

Предтопок и топочная камера разделены экраном из труб, которые фестонированы. В предтопке топливо перемещается по неподвижной наклонной колосниковой решетке, под которую подается горячий воздух (300–400 °C). В ходе перемещения топливо сушится, воспламеняется и частично сгорает. После чего топливо попадает в нижнюю часть предтопка, где расположены две цепные горизонтальные механические решетки прямого хода, и дожигается [212]. Температура воздуха, подаваемого под горизонтальные решетки, составляет 250 °C. Две газомазутные подсвечивающие горелки установлены в предтопке, и две горелки со встречно-смещенной компоновкой расположены на боковых стенах основной топки. Данный вид котлоагрегатов имеет ряд недостатков, среди которых: низкая экономичность топочного процесса и ограничения нагрузки, а также плохие экологические показатели. Учитывая эти недостатки, выпуск

котлоагрегатов КМ-75-40 прекратился в 80-х годах, однако они до настоящего времени находят применение в промышленности страны.

До настоящего времени находятся в работе и котлоагрегаты «Тампелла-Карлсон», топки которых рассчитаны на совместное сжигание кородревесного топлива и высококалорийных топлив (каменного угля, природного газа и мазута). Древесное топливо подается по наклонной колосниковой решетке. Воздух, предварительно подогреваемый в воздухоподогревателе, нагнетается под решетку. Топка оборудована горелками со встречно-смещенной компоновкой. По ним подается высококалорийное топливо при влажности древесного топлива более 60 %. Зола и отходы удаляются вручную с колосниковой решетки.

#### 5.2 Результаты комплексного энергетического обследования

Для определения эффективности работы котлоагрегатов КМ-75-40 и «Тампелла-Карлсон» было проведено ИХ энергетическое обследование. «Сжигаемое биотопливо имело высокую степень неоднородности гранулометрического состава (средний коэффициент полидисперсности n = 0.55; а коэффициент, характеризующий крупность состава  $b = 4,46 \cdot 10^{-3}$ )», а газовые были отключены. Состав сжигаемой горелки смеси: кора, опилки И Полученные некондиционная щепа. показатели влажности топлива И паропроизводительности котлов представлены в таблице 5.1.

«Результаты балансовых опытов показали, что конструкция и техническое состояние котлоагрегатов, а также систем их автоматического регулирования не обеспечивают требуемую полноту выгорания горючих компонентов топлива и приемлемые экологические показатели. Так концентрации оксида углерода в уходящих газах составляли 3366-9790 мг/нм<sup>3</sup> при  $K_{O2} = 6$  %, большие значения данного диапазона соответствуют котлу КМ-75-40». Содержание горючих веществ в летучей золе 49.7–77.8 %, большие значения соответствуют котлу «Тампелла-Карлсон».

Наименование величины	Обозначение,	Тампелла-	KM-75-40
	размерность	Карлсон	
Паропроизводительность	D, т/ч	23,9	40,5
Рабочее давление перегретого пара	Р <sub>п.п</sub> , МПа	3,55	3,65
Температура перегретого пара	<i>t</i> п.п, °С	419,0	447,0
Температура питательной воды	<i>t</i> <sub>п.в</sub> , °С	135,0	141,0
Рабочее давление питательной воды	Р <sub>п.в</sub> , МПа	5,70	5,80
Влажность топлива	$W_l^r$ , %	56,65	56,65
Зольность топлива	Ar, %	0,56	0,56
Теплота сгорания	$Q^r{}_b$ МДж/кг	7,002	7,002
Температура воздуха после	<i>t</i> <sub>г.в</sub> , °С	262,0	401,0
воздухоподогревателя			
Температура газов до и после	ϑ <sub>3y</sub> /ϑ <sub>sy</sub> ′, ∘C	274/209	223/152
золоуловителя			
Избыток воздуха в уходящих газах	$\alpha_{yx}$	1,72	2,12
Потери тепла: с уходящими	$q_{2}, \%$	22,57	21,13
газами			
с химнедожогом	$q_{3}, \%$	1,44	4,28
с мехнедожогом	$q_4, \%$	3,12	1,39
в окружающую среду	$q_{5}, \%$	1,43	1,43
КПД котла брутто	η <sub>бр</sub> , %	71,40	71,74
Полный расход древесного топлива	В, т/ч	12,89	22,026
Разрежение в топке	Ѕт, Па	10	4
Эмиссия NO <sub>x</sub>	Э <sub>NOx</sub> , мг/ МДж	66	73
Эмиссия СО	Эсо, мг/ МДж	1488	3372

#### Таблица 5.1 – Некоторые результаты испытаний котлоагрегатов

Конструкция воздухоподогревателей позволила обеспечить достаточный подогрев воздуха для сжигания кородревесного топлива (табл. 5.1). Однако уходящие продукты сгорания имели очень высокий температурный уровень 223-274 °C (большие значения соответствуют котлу «Тампелла-Карлсон»). На выходе в экономайзеры температура воды была устойчивой, что дало возможность её дегазировать.

«Исследования гранулометрического состава очаговых остатков, выполненные в соответствии с [147], показали, что летучая зола, отобранная из-под мокропруткового золоуловителя МП-ВТИ котла КМ-75-40, имеет более высокую степень полидисперсности гранулометрического состава (n = 0.567) и более тонкодисперсный состав (b = 0.0547). При этом в ней доминируют частицы с размером менее 125 мкм, массовая доля которых превышает 65 %.

Летучая зола, отобранная из-под батарейного циклона котла «Тампелла-Карлсон», имела следующие характеристики: *n* = 0.823 и *b* = 0.00501, массовая доля частиц с размером менее 125 мкм составляла около 23 %. Данный гранулометрический состав летучей золы косвенно свидетельствует о более высокой степени улавливания золоочистного оборудования котлоагрегата КМ-75-40».

Исследования показали, что горючие частицы с размером 250 мкм и больше распределении по фракциям летучей золы. Результаты доминируют В представлены на рисунке 5.2а. Массовая доля горючих частиц в случае котла «Тампелла-Карлсон» составляла 66,58 %. Оптимизация воздушного режима топочной камеры, предполагающая снижение расхода первичного воздуха под наклонную колосниковую решетку и обеспечение процесса горения на ней при  $\alpha_{\text{пени}} \approx 0.9$ ; а также оптимизация расхода вторичного воздуха через газовые горелки, позволят значительно снизить вынос недогоревших частиц размером более 250 мкм и соответственно величину потери тепла с мехнедожогом более чем в два раза. Данные мероприятия также снизят выбросы оксида углерода и соответственно величину потери тепла с химическим недожогом.

Наличие предтопка у котла КМ-75-40 для сжигания кородревесного топлива, отделенного от основного объема топки разделительным экраном, значительно уменьшило вынос из топочной камеры крупных частиц биотоплива. Так «массовая доля частиц с размером 250 мкм и более в летучей золе котлоагрегата КМ-75-40 составила 25,19 %». Массовая доля частиц горючих веществ размером меньше 125 мкм для данного вида котлов определяет значение потерь тепла с механической неполнотой сгорания (рис. 5.2,б). Для повышения энергетических и экологических показателей работы котлоагрегата необходимо: оптимизировать воздушный режим предтопка путем уменьшения расхода первичного воздуха в первую и вторую зоны наклонной колосниковой решетки и в третью зону цепной решетки прямого хода, а также провести уплотнение элементов предтопка и котлоагрегата в целом. Кроме этого, необходима оптимизация расхода вторичного воздуха через газовые горелки.





Рисунок 5.2 – Содержание горючих веществ в летучей золе для котла КМ-75-40 (штриховка), «Тампелла-Карлсон» (заливка)

Исследование углеродных частиц размером 500 мкм и более, уносимых из топочных камер обследованных котлоагрегатов, показало, что их зольность составляет менее 13 % и они являются углеродным сорбентом близким по свойствам к активированным углям. Исходя из этого, целесообразно отделение данной фракции и последующее использование для очистки сточных вод и уходящих газов промпредприятий [213].

В результате исследований работы котлоагрегатов, которые были проведены с использованием программно-методического комплекса [147], были получены высокие значения потерях тепла с уходящими газами. Причиной этого являются большие значения коэффициентов избытка воздуха и высокая температура уходящих газов (табл. 5.1). Температуры и состав дымовых газов измерялись с помощью газоанализатора «Testo-350 XL». Потери с физической теплотой шлака не превышали 0,04%.

Для оценки состояния ограждающих поверхностей котлоагрегатов была выполнена их тепловизионная съемка с помощью тепловизора «Testo 885-2». Несмотря на неудовлетворительное качество многих участков ограждающих поверхностей (рис. 5.3), определение потерь тепла в окружающую среду

проводилось в соответствии с действующими нормами [214]. Расход топлива определялся по уравнению обратного теплового баланса.



Рисунок 5.3 – Тепловизионная съемка течек подачи кородревесного топлива в котел «Тампелла-Карлсон» (а) и конвективной шахты в зоне первой ступени экономайзера котлоагрегата КМ-75-40 (б)

#### 5.3 Выводы и рекомендации

В результате энергетического обследования котлоагрегатов КМ-75-40 и «Тампелла-Карлсон» было выяснено, что их конструкция и техническое состояние не обеспечивают эффективную работу и приемлемые экологические показатели. Первоочередными мероприятиями для повышения эффективности их работы являются: оптимизация воздушного режима топочных камер, предполагающая снижение расхода первичного воздуха под колосниковые решетки и уменьшение расхода вторичного воздуха через газовые горелки, а также уплотнение элементов котлов с целью снижение присосов и перетёк воздуха до нормативных значений.

Учитывая, что установленные котлоагрегаты, отработав более 50 лет, физически и морально устарели, необходимо запланировать их замену на современные теплогенерирующие установки, в топочных камерах которых реализованы низкоэмиссионные схемы сжигания кородревесного топлива. До замены устаревших котлоагрегатов целесообразно модернизировать их газоочистные установки, обеспечив отделение из летучей золы фракции с размером частиц 250 мкм и более с целью последующего их использования как дешевого

углеродного сорбента среднего качества для очистки сточных вод и уходящих газов промпредприятий. Данное направление по эксплуатации физически изношенных котлоагрегатов, как энерготехнологических установок, является достаточно перспективным для продления их жизненного цикла, так как наряду с выработкой энергии позволяет получить углеродный сорбент и золу для повышения плодородия почвы.

# 6 АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ СЖИГАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В КОТЛОАГРЕГАТАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В СРАВНЕНИИ С ДРЕВЕСНЫМ ТОПЛИВОМ

Во многих регионах нашей страны природный газ занимает доминирующую позицию в топливно-энергетическом балансе. Он является самым экологически «чистым» из не возобновляемых топлив. Основным вредным ингредиентом в продуктах сгорания природного газа являются оксиды азота, которые на 90-95 % определяют их токсичность [215]. Природный газ благодаря относительной экологичности и своим энергетическим качествам является перспективным видом топлива во многих отраслях промышленности. Однако, учитывая, что его стоимость на внешнем, и соответственно на внутреннем рынках, постоянно возрастает, необходимо относится к его ресурсам чрезвычайно экономно, уделяя особое внимание его максимально эффективному использованию. Современная энергетическая инфраструктура многих стран слишком инертна, чтобы быстро реагировать на внутренние и внешние энергоэкологоэкономические вызовы.

Для снижения негативного влияния энергетики на окружающую среду в некоторых регионах РФ и в других странах мира осуществляется перевод теплогенерирующих установок, работавших на углях или мазутах на сжигание газа, что с позиции экологии является оправданным шагом. Однако возникает вопрос обеспечения эффективного использования природного газа в энергоустановках период эксплуатации, которых иногда составляет 50 лет и более.

#### 6.1 Общая характеристика котлоагрегатов

На объектах энергетического сектора нашей страны широко используются котлоагрегаты высокого давления БКЗ-160-100Ф и БКЗ-210-140Ф, производства котельного завода. Данные котлы Барнаульского являются вертикальноводотрубными, естественной циркуляцией И уравновешенной тягой, с однобарабанные. Поверхности нагрева имеют П-образное строение. Топка находится в восходящем газоходе. Двухступенчатые водяной экономайзер и воздухоподогреватель, которые расположены В «рассечку», находятся В нисходящем. Ступени пароперегревателя располагаются в верхнем газоходе. Все

стены топочных камер данных котлов полностью экранированы трубами из стали. В верхней части трубы заднего экрана образуют выступ, который необходим для улучшения аэродинамики выходного газового потока и частичного «затемнения» ширмового пароперегревателя. Для обеспечения твердого шлакоудаления в нижней части топочной камеры фронтовой и задний ряд труб экранирования имеют компоновку в форме воронки.

На ТЭС-1 Котласского ЦБК котлоагрегаты БКЗ-160-100Ф и БКЗ-210-140Ф обеспечивали сжигание каменных углей Печорского бассейна. Однако в результате модернизации системы газоснабжения и систем управления котлами они стали преимущественно работать на природном газе. Подробные характеристики котлоагрегатов представлены в публикации [216].

Необходимо отметить, что обследованные котлы имеют горелочные устройства разных типов.

Котлоагрегат БКЗ-210-140Ф оборудован шестью горелочными устройствами, которые расположены на боковых стенах напротив друг друга. Тип горелок – лопаточно-улиточные. Каждая из двух групп горелочных устройств имеет форму треугольника с вершиной, направленной вниз. Оси горелок верхних рядов направлены вниз на 9° [216].

Котлоагрегат БКЗ-160-100Ф оснащен четырьмя угловыми горелочными устройствами. Каждая горелка имеет двухъярусный выход в топочное устройство, при этом в каждый ярус с помощью 10×2=20 индивидуальных сопл подается природный газ. Вторичный воздух вводится с помощью сопел, которые установлены между рядами горелочных устройств [216].

#### 6.2 Результаты комплексного энергетического обследования

Для определения эффективности работы котлоагрегатов БКЗ-160-100Ф и БКЗ-210-140Ф было проведено их энергетическое обследование при сжигании природного газа, содержание азота в котором составляло около 1 %. Паропроизводительность котлов составляла 86.1–93.4 % от номинальной. Все газовые горелки находились в работе. Параметры перегретого пара имели значения несколько ниже номинальных, но особенно сильно отличалась от номинальной температура питательной воды у котлоагрегата БКЗ-160-100Ф (табл. 6.1).

Учитывая данные факторы, при обработке результатов энергообследования проводился расчет приведенной паропроизводительности котлов, в соответствии с [217, 218].

Температуры И состав дымовых газов измерялись помощью с газоанализатора «Testo-350 XL». Анализ условий тепловой работы котлоагрегатов проводился В соответствии С разработанным программно-методическим комплексом [218]. По уравнению обратного теплового баланса вычислялся расход топлива и имел значения близкие к данным, полученным с помощью штатных систем учета расхода газа.

Система автоматики котлоагрегатов, их состояние, а также устройство горелок гарантируют высокие показатели выгорания топлива, что было выяснено в результате опытов. Концентрации оксида углерода в уходящих газах составляли 0-2, а водорода 0-3 ppm.

Конструкция воздухоподогревателей и их техническое состояние позволили обеспечить достаточный подогрев воздуха для сжигания природного газа (табл. 6.1). Высокая полнота использования энергетического потенциала уходящих продуктов сгорания позволила получить величину потерь тепла с уходящими газами 5.32-5.99 %. При этом более высокие значения данная потеря имела для котлоагрегата БКЗ-210-140Ф, ввиду более высокой температуры и коэффициента избытка воздуха в уходящих газах (табл. 6.1).

Основными продуктами сгорания природного газа являются различные оксиды азота, например:  $N_2O$ , NO,  $N_2O_3$ , NO<sub>2</sub>,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_5$ . Из всего многообразия наибольшее влияние на экологию оказывают монооксид и диоксид азота. Вместе эти два оксида обозначают как  $NO_x$ . Доминирующим продуктом все же является монооксид азота, в то время как концентрации диоксида азота чаще всего незначительны. Диоксид азота формируется в пред- и послепламенной зонах, что было выяснено в ходе экспериментов. Оксиды, образовавшиеся в предпламенной зоне, в значительной степени распадаются [219]. Но иногда в холодных зонах потока обнаруживается относительно высокое содержание диоксида азота, что может быть вызвано быстрым смешением потоков с высокой и низкой температурой в турбулентном пламени. В некоторых случаях концентрации диоксида азота во второй зоне также могут быть увеличены. Чаще всего это

происходит в верхней части топки и в горизонтальном газоходе (при температурах выше 900 К) [219]. В шлейфе дымовых газов, выбрасываемых из труб ТЭС, происходит доокисление оксида азота до NO<sub>2</sub>, степень которого зависит от большого количества факторов [220].

В последнее время в РФ, как и в других странах мира, значительно повысился уровень требований к выбросам вредных веществ, что нашло отражение в [221]. В соответствии с ГОСТом допустимое значение эмиссии оксидов азота котельными установками, введенными в действие до 31.12.2000 г., при сжигании газа составляет 43 мг/МДж. Для обследованных котлов значения эмиссии оксидов азота в 2.2-4.7 раза превышают допустимые. Большие значения данного диапазона относятся к котлоагрегату БКЗ-210-140Ф, что в первую очередь связано с повышенным значением избытка воздуха в горелочных устройствах (табл. 6.1). Полученные результаты свидетельствуют (рис. 6.1), что повышение концентрации кислорода в ядре горения приводит к увеличению скорости образования  $NO_x$  и хорошо согласуются с данными [216].



Рисунок 6.1 – Зависимость концентраций СО и NOx от коэффициента избытка воздуха •, • - опытные точки [216]; • - новые результаты

Наименование величины	Обозначение,	БКЗ-160-	БКЗ-210-
	размерность	100Φ	140Ф
Паропроизводительность	D, т/ч	140,0	186,0
Паропроизводительность приведенная	D <sub>прив</sub> , т/ч	149,4	180,8
Рабочее давление перегретого пара	Р <sub>п.п</sub> , МПа	9,3	13,9
Температура перегретого пара	<i>t</i> <sub>п.п</sub> , °С	529,0	546,0
Температура питательной воды	<i>t</i> <sub>п.в</sub> , °С	154,0	244,0
Рабочее давление питательной воды	Р <sub>п.в</sub> , МПа	13,8	19,7
Теплота сгорания природного газа	<i>Q</i> <sup>r</sup> <sub><i>i</i></sub> , МДж/м <sup>3</sup>	35,66	35,66
Температура воздуха после	<i>t</i> <sub>г.в</sub> , °С	312,0	323,0
воздухоподогревателя			
Температура уходящих газов	θ <sub>yx</sub> , °C	124,0	134,0
Коэффициент избытка воздуха в	α	1,10	1,20
горелках	_		
Коэффициент избытка воздуха в	$\alpha_{\rm vx}$	1,42	1,45
уходящих газах			
Потери тепла: с уходящими газами	$q_2, \%$	5,32	5,99
с химнедожогом	$q_{3}, \%$	0,0	0,0
с мехнедожогом	$q_4, \%$	0,0	0,0
в окружающую среду	$q_5, \%$	0,75	0,76
КПД котла брутто	η <sub>δp</sub> , %	93,93	93,25
Полный расход природного газа	В, м <sup>3</sup> /ч	11829	13485
Разрежение в топке	S <sub>т</sub> , Па	10	10
Эмиссия NO <sub>x</sub>	Э <sub>NOx</sub> , мг/ МДж	96	203

#### Таблица 6.1 – Некоторые результаты испытаний котлоагрегатов

особенностей Анализ конструктивных горелочных устройств, обследованных котлов, показал, что они обладают значительным ресурсом для снижения эмиссий NO<sub>x</sub>. Двухступенчатое сжигание может эффективно использоваться для сокращения выбросов оксидов азота. На первой стадии создаются условия, при которых формирование оксидов азота осложнено по причине отсутствия свободного кислорода. На следующей стадии процесса горения смесь обогащается воздухом для получения стехиометрических или близких к ним условий горения. На данной стадии более низкие температуры факела и увеличенная концентрация инертных продуктов сгорания позволяют уменьшить эмиссию оксидов азота. Для достижения улучшенных результатов по сокращению образования оксидов азота может быть добавлена третья стадия ввод дополнительного топлива.

Существуют и другие первичные малозатратные мероприятия, в том числе рециркуляция продуктов сгорания. Использование комбинации режимно-
технологических рекомендаций позволит снизить выбросы оксидов азота на 90 % [220], что обеспечит выполнение требований действующих норм [221]. При устройств котлоагрегата БКЗ-160-100Ф модернизации горелочных следует ПК-10 [222]. Как учитывать опыт реконструкции котлов показало энергообследование, для повышения энергетических и экологических показателей работы котлоагрегатов необходимо также провести уплотнение элементов топочной камеры и конвективной шахты.



Рисунок 6.2 – Тепловизионная съемка котлоагрегата БКЗ-160-100: левая стена в районе второй ступени водяного экономайзера (а), барабан с выносными циклонами (б)

Для оценки состояния ограждающих поверхностей котлоагрегатов была выполнена их тепловизионная съемка с помощью аппарата «Testo 885-2». Результаты представлены на рисунках 6.2 и 6.3. Данный тепловизор позволяет определять температуру поверхности объекта в моменте. Погрешность прибора составляет 0,1 °C. При проведении исследований были использованы некоторые поправки при вычислении потерь. При этом учитывались рекомендации [214].



Рисунок 6.3 – Тепловизионная съемка котлоагрегата БКЗ-210-140: правая стена в районе второй ступени водяного экономайзера (а), барабан с выносными циклонами (б)

## 6.3 Выводы и рекомендации

Полученные в ходе проведенного исследования данные говорят о том, что техническое состояние котельных агрегатов двух рассматриваемых моделей обеспечивают достаточно высокую степень выгорания газообразного топлива. Но в то же время выбросы оксидов азота существенно превышают допустимые лимиты. Первоочередными мероприятиями для снижения выбросов оксидов азота являются: оптимизация воздушного режима топочных камер, предполагающая снижение расхода воздуха на горелочные устройства, а также уплотнение элементов котлов с целью снижение присосов воздуха до нормативных значений.

Несмотря на то, что установленные котлоагрегаты, отработали более 50 лет, использование комбинации режимно-технологических рекомендаций, предполагающих реконструкцию горелочных устройств, позволит снизить выбросы оксидов азота до значений, соответствующих требованию действующих норм. В сравнении с работой котлоагрегатов на древесном топливе, работа котельных агрегатах на природном газе характеризуется повышенной эмиссией оксидов азота. Для работы, обследованных котлоагрегатов «Тампелла-Карлсон» и КМ-75-40, характерны большие потери тепла с химическим и механическим недожогом, что связано с конструктивными особенностями данных котлов, их техническим состоянием и режимными параметрами.

## 7 ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОПОЧНОГО ПРОЦЕССА НИЗКОЭМИСИОННОГО ВИХРЕВОГО КОТЛА ПК-10

В настоящее время российская теплоэнергетика может продолжать свое развитие только при условии совершенствования методов модернизации установок, котельных которые непосредственно ведут к улучшению ИХ характеристик. Современные методы численного моделирования, программное обеспечение и вычислительная техника выходят на совершенно новый уровень и значительно упрощают решение множества задач. Они позволяют выполнять сложные расчеты, которые затруднительно или невозможно выполнить с помощью аналитических методов. Результаты численных моделирований подтверждаются экспериментальными данными, также они могут быть визуализированы.

В программном обеспечении применяются уравнения, описывающие основы процесса теплообмена, а также множество физических величин, которые могут влиять на этот процесс.

Главным образом совершенствование котлов связано с системами подачи топлива и воздуха в топочное устройство. Однако модернизация не ограничивается только этим аспектом, и настоящие проекты включают в себя пункты, связанные с изменениями во множестве компонентов и составляющих системы горения [223].

Численное моделирование работы топочных устройств используется для получения важной информации, необходимой для решения научных и прикладных задач. Примерами таких задач могут быть:

проектирование новых и модернизация старых котлов;

модернизация горелочных устройств;

исследование возможности работы котлов на других видах топлива и их смесях;

 разработка рекомендаций по режиму работы котлов с целью сокращения выбросов вредных веществ;

анализ различных режимов работы;

 разработка рекомендаций по оптимальному размещению средств очистки;

 сокращение погрешности при применении результатов лабораторных экспериментов на действующих установках.

В этой части диссертации представлено исследование парового котла марки ПК-10. Схема котла представлена на рисунке 7.1. Котел имеет П-образную компоновку и естественную циркуляцию. Котел данной марки работает на угольном топливе. Исследуемый в диссертации котел принадлежит Северодвинской ТЭЦ-1 и работает на угле интинского месторождения.

Исследование проводилось с помощью программного обеспечения SigmaFlame. Уголь интинского месторождения был выбран в качестве топлива для моделирования работы котла. Изначально был изучен гранулометрический состав и выполнен теплотехнический анализ топлива. Результаты соответственно представлены в таблицах 7.1 и 7.2.

Целью данной главы является разработка математической модели для анализа процессов, протекающих в топочных устройствах низкоэмиссионных вихревых котлоагрегатов ПК-10, с помощью программного обеспечения SigmaFlame.

Таблица 7.1 – Гранулометрический состав топлива, определенный ситовым методом

N₂	Размер	Кол-во	Фракционный	Полный	Полный
сита,	ячейки,	остатка на	остаток на	остаток на сите	остаток на сите
n	х, мкм	сите, g, г	сите, F, %	(опыт), Коп, %	(расчет) Rp, %
1	1200	0,0001	0,00	0,00	0,00
2	1000	0,035	0,03	0,03	0,00
3	500	0,131	0,09	0,12	0,12
4	250	0,448	0,32	0,44	2,11
5	125	7,399	5,29	5,72	10,82
6	63	30,347	21,68	27,40	27,51
7	45	30,117	21,51	48,91	37,24
дно	0	71,52	51,09	100,00	100,00

Результаты, полученные на ситах, имеющие размеры 25,63,125,250, 500, 1000 мкм, были использованы в дальнейшем в программе.

Таблица	7.2	—	Теплотехнический	анализ	каменного	угля	интинского
месторожд	ения						

Образец	Влажность	Зольность	Содержание	Низшая
	( <i>W</i> <sup>a</sup> ), %	(A <sup>a</sup> ),%	летучих	теплота
			веществ	сгорания на
			(V <sup>daf</sup> ),%	аналитическую
				массу $(Q^{a_{i}}),$
				МДж/кг
Уголь	11,5±0,46	28,8±1.15	40±1,6	16,87±0.68

## 7.1 Схема и технические характеристики котельного агрегата ПК-10

В опубликованной работе автора [54] представлено подробное описание котельного агрегата ПК-10. Схема котла ПК-10 представлена на рисунке 7.1.



Рисунок 7.1 – Продольный разрез топочной камеры котлоагрегата ПК-10

В разрезе развития энергетики в последнее время котельно-топочное оборудование можно назвать одним из самых неизменных разделов энергетики, так как основные принципы построения отрасли практически не менялись все это

время: использование прямоточного факела, сильно измельченное топливо, ускорение процесса сушки топлива за счет подогрева воздуха.

Многие производители используют при строительстве котлов именно эти принципы. Одним из альтернативных вариантов является принцип построения топочного процесса с использованием техники кипящего слоя. Однако широкое применение такие технологии не нашли по причине сложностей в технологическом процессе [224,225].

Низкоэмиссионный вихревой способ сжигания обеспечивает уменьшение отходов и загрязнений, позволяет уменьшить выбросы оксидов азота. Подробно данный метод рассмотрен в статье [226].

В данном исследовании в программном обеспечении SigmaFlame было проведено численное моделирование процессов, происходящих в топочном устройстве котлоагрегата.

#### 7.2 Модель горения угольного топлива

В данной диссертации для моделирования процессов горения угольной пыли применяется эмпирическая модель В.И. Бабия и Ю.В. Куваева [227].

Время прогрева частицы т<sub>в.л.,</sub> согласно данной модели, вычисляется по формуле:

$$\tau_{e.n.} = 5.3 \cdot 10^{14} k_{e.n.} \cdot T^{-4} \cdot d_p^{0.8}$$
(7.1)

После этого происходит выход летучих веществ с постоянной скоростью в течение времени:

$$\tau_{_{\mathcal{C},\mathcal{I},}} = 0.5 \cdot 10^6 k_{_{\mathcal{C},\mathcal{I},}} \cdot d_p^{-2} \tag{7.2}$$

После этого следует отрезок времени, на котором происходит прогрев коксового остатка. Это время вычисляется по формуле:

$$\tau_{_{G.K.}} = 1.12 \cdot 10^{10} k_{_{G.K.}} \frac{\rho_p d_p^{-1.2}}{T^3} (\frac{21}{Y_{O2}})^n$$
(7.3)

Заключительный промежуток времени характеризует процесс выгорания коксового остатка, во время которого углерод реагирует с кислородом:

$$\tau_{_{\mathcal{Z},\mathcal{K}.}} = 2,21 \cdot 10^8 k_{_{\mathcal{Z},\mathcal{K}.}} \frac{\rho_P d_P^{-2}}{T^{0,9} Y_{O2}} (\frac{100 - A_k}{100}), \qquad (7.4)$$

где  $\rho_{\kappa}$  – плотность кокса;  $A_{\kappa}$  – зольность коксового остатка.

Используемые выше коэффициенты для углей соответствующего месторождения могут быть определены согласно [227].

## 7.3 Моделирование турбулентности

В теории, используя уравнения Навье-Стокса, подходит для описания как ламинарного, так и турбулентного течения. На практике турбулентные потоки описываются с использованием уравнений Рейнольдса:

$$\frac{\partial \rho v}{\partial t} + \nabla (\rho v \cdot v) = -\nabla p + \nabla (\tau - \rho \overline{v}^{\dagger} \cdot \overline{v}^{\dagger}) + F, \qquad (7.5)$$

где v - усредненное по времени поле скоростей;  $\rho \overline{v'} \cdot \overline{v'}$  - тензор Рейнольдсовых напряжений; F – вектор объемных сил.

Для определения компонент тензора Рейнольдсовых напряжений используем гипотезу Буссинеска:

$$-\rho \overline{\nu} \overline{\dot{\nu}} = \mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) - \frac{2}{3} \left(\rho k + \mu_t \frac{\partial u_i}{\partial x_i}\right) \delta_{ij}, \qquad (7.6)$$

где  $\delta_{ii}$  - символ Кронекера;

 $\mu_t$  - турбулентная вязкость;

*k* – кинетическая энергия турбулентных пульсаций.

Для решения системы уравнений используются описанные ниже модели турбулентности.

Уравнения стандартной высоко-рейнольдсовой  $k - \varepsilon$  модели:

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + \nabla(\rho v \cdot k) = \nabla((\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k}) \cdot \nabla k) + P - \rho \varepsilon.$$
(7.7)

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \nabla (\rho v \cdot \varepsilon) = \nabla ((\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_{\varepsilon}}) \cdot \nabla \varepsilon) + C_1 \frac{\varepsilon}{k} P - C_2 \rho \frac{\varepsilon^2}{k}, \qquad (7.8)$$

где Р – скорость генерации турбулентности:

$$P = \tau^{t}{}_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j}.$$
(7.9)

Турбулентная вязкость определяется по уравнению:

$$\mu_t = C_{\mu} \rho \frac{k^2}{\varepsilon}. \tag{7.10}$$

Тензор Рейнольдсовых напряжений выражается следующим уравнением:

$$\tau^{t}{}_{ij} = \mu_t \left( \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} \rho k \right).$$
(7.11)

Кинетическая энергия турбулентности и скорость ее диссипации для  $k - \varepsilon$ Сhen модели определяются следующими уравнениями:

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + \nabla (\rho v \cdot k) = \nabla ((\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k}) \cdot \nabla k) + P - \rho \varepsilon$$
(7.12)

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \nabla (\rho v \cdot \varepsilon) = \nabla ((\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_{\varepsilon}}) \cdot \nabla \varepsilon) + C_1 \frac{\varepsilon}{k} P - C_2 \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + C_3 \frac{P^2}{\rho k}$$
(7.13)

## 7.4 Модель топочного устройства котельного агрегата

Модель топочной камеры котельного агрегата с существующими горелками и устройством нижнего дутья, построенная в данном программном комплексе, представлена на рисунке 7.2.

На рисунках 7.3 (а, б, в, г) приведены типичные результаты расчетов. Результаты расчета выявили проблемную зону около задней стены на уровне

второго яруса горелок. В этой области высокие концентрации частиц, мало кислорода, высокие температуры и тепловой поток на стенку.



Рисунок 7.2 – Топочная камера котельного агрегата ПК-10 (а – модель топочной камеры; б – расчетная сетка топки)



а – поле температур в продольном сечении топки котлоагрегата (°С); б – концентрация NO<sub>x</sub> в продольном сечении топки (кг/кг); в – векторное поле скорости (м/с); г – концентрация CO<sub>2</sub> в продольном сечении топки (кг/кг)

Рисунок 7.3 – Результаты численного моделирования топочного устройства при изначальных условиях

#### 7.5 Результаты численного моделирования

На рисунке 7.5а можно выделить несколько зон с наибольшими температурами и соответственно тепловыми потоками на стены: это область у фронтальной стены в центральной ее части в районе горелок первого яруса; скаты холодной воронки между полутопками; центральная часть левой и правой стены на уровне второго яруса горелок, а также центральная область на задней стене около горелок второго яруса и выше.





a – поле температур в поперечном сечении топки котлоагрегата (°C); б – концентрация NO<sub>x</sub> в поперечном сечении топки (кг/кг); в – векторное поле скорости (м/с); г – концентрация CO<sub>2</sub> в поперечном сечении топки (кг/кг)

Рисунок 7.4 – Результаты численного моделирования в продольном сечении топочного устройства при изначальных условиях

Поле температур в пристенной области топочной камеры, а также характер движения пылеугольных частиц представлены на рисунке 7.5. Их подробное описание сделано автором в ранее опубликованной работе [54].

На выходе из топочной камеры потеря тепла с механическим недожогом составила  $q_4 = 1,08$  %, концентрация  $NO_x - 452,9$  мг/нм<sup>3</sup>, среднее массовое

содержание CO<sub>2</sub> – 20 %. Температура перед фестоном на отметке 21 м от низа холодной воронки составила 1037 °C.



Рисунок 7.5 – Результаты численного моделирования (а - поле температур в пристенной области топочной камеры котлоагрегата; б - аэродинамика частиц угольной пыли)

Результаты численного моделирования для выходного сечения топочной камеры сведены в таблице 7.3.

Газовые компоненты среды	Средняя массовая доля
$N_2, \%$	70,21
O <sub>2</sub> , %	4,85
CO, %	0,15
CO <sub>2</sub> , %	19,95
H2O. %	4.78

Таблица 7.3 – Результаты моделирования

Для подтверждения результатов численного моделирования было проведено их сравнение с результатами промышленно-эксплуатационных испытаний 3 котлоагрегатов, работающих на Северодвинской ТЭЦ-1. Опытные данные были собраны в течение 1 года. Сравнивался показатель потери тепла с механическим недожогом. В результате численного моделирования показатель составил 1,08 %, в результате экспериментов на реальном оборудовании – 1,21 %. Таким образом, разница составляет 10 %, что является допустимым.

В ходе проведенного исследования котлоагрегата ПК-10 и численного моделирования в программном обеспечении SigmaFlame были выявлены «проблемные» зоны перед фестоном, в одной из них наблюдаются низкие, а в другой очень высокие температуры газового потока. При омывании газовым потоком четырехрядного фестона с шахматной компоновкой происходит турбулизация газового потока и уровень его температур выравнивается перед второй и третьей ступенями пароперегревателя. В результате моделирования были получены удовлетворительные показатели по выбросам оксидов азота и механическому недожогу.

## 7.6 Численное моделирование топочного процесса низкоэмисионного вихревого котла ПК-10 для перевода его на сжигание древесного топлива

В данном пункте диссертационной работы приведено моделирование горения древесного биотоплива в рассматриваемом котле ПК-10 СТЭЦ-1. Ранее моделирование процесса горения угля описывалось эмпирической моделью Бабия-Куваева. В данном разделе для описания горения древесного топлива была использована диффузионно-кинетическая модель. На первом этапе происходит испарение влаги:

$$N_i = k_C (C_{i,s} - C_{i,\infty}), (7.14)$$

где k<sub>C</sub> – коэффициент массопереноса (м/с); C<sub>i,s</sub> – концентрация пара на поверхности частицы (кг моль/м<sup>3</sup>); N<sub>i</sub>– молярный поток пара (кг моль/м<sup>2</sup>с); C<sub>i,∞</sub> - концентрация пара в объеме (кг моль/м<sup>3</sup>).

Выход летучих веществ представляет собой второй этап. Рассматривается в кинетически-диффузионном приближении:

$$\frac{\partial V_s}{\partial \tau} = (V^T - V_s) \alpha_{s.n.}, \qquad (7.15)$$

где а<sub>в.л.</sub> – скорость выхода летучих, 1/с.

$$\alpha_{_{\theta.\Lambda.}} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{_{\Lambda,\partial u\phi}}} + \frac{1}{\alpha_{_{\Lambda,Kuh.}}}},$$
(7.16)

где  $\alpha_{\pi.диф.}$  – скорость выхода в диффузионном режиме;  $\alpha_{\pi.кин.}$  – скорость выхода в кинетическом режиме.

$$\alpha_{n,\partial u\phi} = \frac{const}{\delta^2}.$$
(7.17)

$$\alpha_{n.KUH.} = K_{e.n.} e^{-E_{e.n.}/RT}, \qquad (7.18)$$

где К<sub>в.л</sub>– предэкспоненциальный множитель; Е<sub>в.л.</sub> – энергия активации, Дж/моль.

Последний этап соответствует горению коксового остатка. Изменение диаметра частицы за счет горения описывается уравнениями:

$$\frac{d\delta}{d\tau} = \frac{2}{\rho_k} \cdot K^c{}_s, \qquad (7.19)$$

где  $\rho_{K}$  – плотность коксового остатка, кг/м<sup>3</sup>.

$$K^{c}{}_{s} = \beta C_{02} (273/T_{g}) \cdot \alpha_{K}, \qquad (7.20)$$

где К<sup>с</sup><sub>s</sub> – скорость горения углерода, кг/(м·с).

$$\alpha_{k} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\kappa,\kappa u \mu}} + \frac{1}{\alpha_{\kappa,\delta u \phi}}} \operatorname{пpu} \alpha_{\kappa,\kappa u \mu} < \alpha_{\kappa,\mu \phi}, \qquad (7.21)$$

где α, α<sub>к.кин</sub>, α<sub>к.диф</sub> – коэффициенты скорости реагирования, реакционного и диффузионного теплообмена соответственно, м/с.

$$\alpha_{k} = \alpha_{\kappa, \partial u \phi} \operatorname{при} \alpha_{\kappa, \kappa u \mu} > \alpha_{\kappa, \mu u \phi}.$$
(7.22)

$$\alpha_{k,\delta u\phi} = \frac{N u_{\mathcal{A}} D}{\delta},\tag{7.23}$$

где Nu<sub>Д</sub> – диффузионное число Нуссельта; D – коэффициент диффузии в газе, м/с.

 $Nu_{\mathcal{A}} = 2 + 0.22Pe^{0.66} . \tag{7.24}$ 

$$\alpha_{k,_{KUH}} = K_K e^{-Ek/RT} \,. \tag{7.25}$$

Температура частицы определяется уравнением сохранения энергии:

$$\frac{m_{q}C_{q}dT}{4\pi r^{2}_{q}dT} = \varepsilon \sigma \left(T^{4}_{pa\partial} - T^{4}_{q}\right) + \left(\alpha_{\kappa o H s}\left(T_{z} - T_{q}\right) + \frac{QH}{\pi r^{2}_{q}}\right),$$
(7.26)

где С<sub>ч</sub> – теплоемкость материала частицы (Дж/(кг·К));  $\epsilon$  – степень черноты материала;  $\sigma$  – коэффициент излучения абсолютно черного тела (Вт/(м²·К<sup>4</sup>); Т<sub>рад</sub> – температура излучающего объема (К); Т<sub>ч</sub> – температура частицы (К);  $\alpha_{\rm конв}$  – коэффициент конвективной теплоотдачи (Вт/(м²·К)); Q – удельный тепловой эффект реакции (Дж/кг).

## 7.6.1 Модель и результаты численного моделирования котельного агрегата ПК-10 при сжигании древесного топлива

Гранулометрический состав древесного топлива также предварительно был определен и приведен в таблице 7.4.

Эксперименты по определению гранулометрического состава древесных опилок выявили более однородный состав по сравнению с предварительно подготовленными каменными углями.

Таблица 7.4 – Гранулометрический состав топлива, определенный ситовым методом

					Полный
N⁰	Размер	Кол-во	Фракционный	Полный остаток	остаток
сита	ячейки,	остатка на	остаток	на сите (опыт)	на сите (расчет)
n	х, мкм	сите g; г	на сите F, %	Roп, %	Rp, %
1	2500	55,8	23,70	23,70	27,25
2	1600	55,56	23,60	47,31	52,01
3	1000	62,68	26,63	73,93	72,84
4	400	46,96	19,95	93,88	92,57
5	250	7,52	3,19	97,08	96,33
6	140	3,24	1,38	98,45	98,48
7	63	2,32	0,99	99,44	99,55
дно	0	1,32	0,56	100,00	100,00

Теплотехнические характеристики древесного биотоплива сведены в таблице

7.5.

Таблица 7.5 – Теплотехнические характеристики древесного биотоплива (опилок) для моделирования котельного агрегата ПК-10

Образец	Влажность ( <i>W</i> <sup>r</sup> ), %	Зольность ( <i>A</i> <sup>r</sup> ),%	Содержание летучих веществ (V <sup>daf</sup> ),%	Низшая теплота сгорания на рабочую массу ( <i>Q</i> <sup>r</sup> <sub>i</sub> ), МДж/кг
Опилок	50±2	$0.45 \pm 0.02$	85.3±3.4	8,04±0.3

Модель топочной камеры котла ПК-10 рассматривается точно такая же, что и при моделировании угля, а сетка отличается количеством ячеек и приведена на рисунке 7.6. Результаты численного моделирования приведены на рисунке 7.7.



Рисунок 7.6 – Расчетная сетка топки котельного агрегата ПК-10

Сравнивая полученные данные численного моделирования с моделированием горения угля можно сделать вывод о более высоких температурах в нижней части топочной камеры при горении древесного топлива (рис. 7.7а).



а – поле температур в продольном сечении топки котлоагрегата (°С); б – концентрация NO<sub>x</sub> в продольном сечении топки (кг/кг); в – векторное поле скорости (м/с); г – концентрация CO<sub>2</sub> в продольном сечении топки (кг/кг)

Рисунок 7.7 – Результаты численного моделирования топочной камеры

На рисунке 7.8 (а, б, в, г) изображены результаты моделирования в поперечном сечении на уровне второго яруса горелочных устройств в топочной камере котлоагрегата ПК-10 при сжигании древесного биотоплива.

Отличие от результатов моделирования для угольного топлива в области на выходе из топочной камеры заключаются в том, что при горении древесного биотоплива, данная область не так ярко выражена и имеет меньшую площадь (рисунок 7.9а).

В результате моделирования были получены значения для выходного сечения: концентрация оксидов азота – 439 мг/нм<sup>3</sup>, среднее массовое содержание углекислого газа – 14,1 %, потери тепла с механическим недожогом – 0,12 %. Температура перед фестоном на отметке 21 м от низа холодной воронки составила 1024°C.



a – поле температур в поперечном сечении топки котлоагрегата (°C); б – концентрация NO<sub>x</sub> в поперечном сечении топки (кг/кг); в – векторное поле скорости (м/с); г – концентрация CO<sub>2</sub> в поперечном сечении топки (кг/кг)

Рисунок 7.8 – Результаты численного моделирования в поперечном сечении в топочной камере котлоагрегата ПК-10



а – поле температур в пристенной области топочной камеры котлоагрегата; б –
 аэродинамика частиц древесного биотоплива

Рисунок 7.9 – Результаты численного моделирования

Результаты численного моделирования для выходного сечения топочной камеры сведены в таблице 7.6.

Таблица 7.6 — 1	Результаты модели	рования
-----------------	-------------------	---------

Газовые компоненты среды	Средняя массовая доля
N <sub>2</sub> , %	70,5
O <sub>2</sub> , %	9
CO, %	0,01
CO <sub>2</sub> , %	14,1
H <sub>2</sub> O, %	6,4

# 7.6.2 Численное моделирование топочного процесса низкоэмиссионного вихревого котла ПК-10 при совместном сжигании угля и древесного топлива

Согласно рекомендациям, изложенным в [228], имеется возможность до 30% по тепловыделению совместное сжигание некондиционных древесных отходов с дробленым углем в НТВ топке. Пропорция 70% угля и 30% опилок (по тепловыделению) является оптимальной для котельного агрегата ПК-10. Работа котла в данном режиме не требует больших капитальных затрат на реконструкцию и достигается максимальный экономический эффект при сжигании смеси в приведенной пропорции.





а – модель топочной камеры; б – расчетная сетка топки

Рисунок 7.10 – Топочная камера котельного агрегата ПК-10

Для подачи древесного биотоплива при совместном сжигании с углем дополнительно устанавливаются две горелки для ввода опилка в топку котла. Уголь подается в топку после дробления в ШБМ через горелки, представленные на рисунке 7.2а. Модель топочной камеры котла ПК-10 была предварительно изменена для проведения для проведения численного моделирования (рисунок 7.10). Древесное топливо поступает в камеру в горелки номер 5 и 6, расположенные внизу, а в горелки под номерами 1–4 – уголь.

Так как программа SigmaFlame не позволяет вводить данные по теплофизическим характеристикам, элементному и гранулометрическому составу, для пропорции 70% уголь и 30% опилок были произведены расчеты данных характеристик согласно [214]. Теплота сгорания одного килограмма смеси двух твердых топлива рассчитывается по выражению:

 $Q_i^r = (Q_i^r)'g' + (Q_i^r)''(1-g').$ (7.27)

Таблица 7.7 – Теплотехнические характеристики смеси топлив интинского угля и древесного топлива для моделирования котельного агрегата ПК-10

Образец	Влажность	Зольность	Содержание	Низшая
	( <i>W</i> <sup>r</sup> ), %	(A <sup>r</sup> ),%	летучих	теплота
			веществ	сгорания на
			$(V^{daf}),\%$	рабочую
				массу ( $Q^{r_i}$ ),
				МДж/кг
Смесь топлив	23,05±0,92	20,30±0,81	53,59±2,14	14,22±0.57
(уголь – 70%,				
опилок – 30%)				

Результаты численного моделирования приведены на рисунке 7.11. Сравнивая результаты расчетов по распределению температур, можно сделать вывод, что при совместном сжигании угля и биотоплива, максимальная температура в топочном устройстве 1476 °C. Более низкая температура объясняется тем, что при совместном сжигании угля и биотоплива низшая теплота сгорания ниже, за счет влажности опилка. Если рассматривать аэродинамику, можно заметить 2 дополнительных вихря в правой части топки на уровне нижнего яруса и в левой части топки на уровне 2 яруса горелок. Это объясняется установкой двух дополнительных горелочных устройства для подачи биотоплива.



а – поле температур в продольном сечении топки котлоагрегата (°С); б – концентрация
 NO<sub>x</sub> в продольном сечении топки (кг/кг); в – векторное поле скорости (м/с); г – концентрация CO<sub>2</sub> в продольном сечении топки (кг/кг)

Рисунок 7.11 – Результаты численного моделирования при совместном сжигании угольного и древесного топлива

На рисунке 7.12 (а, б, в, г) изображены результаты моделирования в поперечном сечении на уровне второго яруса горелочных устройств для котла ПК-10 при сжигании смеси угля и древесного топлива.

В случае совместного сжигания распределение температуры по всей стенке топочной камеры равномерное (рисунок 7.13). Температура немного выше на уровне нижнего яруса горелок, где дополнительно вводится древесное топливо. В этом же месте с правой стороны образуется вихрь, что и говорит об интенсификации теплообмена в данной пристенной области.



а – поле температур в поперечном сечении топки котлоагрегата (°С); б – концентрация
 NO<sub>x</sub> в поперечном сечении топки (кг/кг); в – векторное поле скорости (м/с); г – концентрация CO<sub>2</sub> в поперечном сечении топки (кг/кг)

Рисунок 7.12 – Результаты численного моделирования в горизонтальной плоскости на уровне второго яруса горелочных устройств в топочной камере котлоагрегата

ПК-10 при совместном сжигании угольного и древесного топлива

Также, как и при сжигании угля и только древесного биотоплива, на выходе из топочной камеры котла заметна область пониженных температур. Максимальная температура в центральной зоне выходного окна составляет 1476 °C.

Аэродинамика частик представлена на рисунке 7.13. На рисунке заметна дополнительная вихревая зона с правой стороны на уровне нижнего яруса горелок.



а – поле температур в пристенной области топочной камеры котлоагрегата; б –
 аэродинамика частиц угольнойпыли и древесных опилок

Рисунок 7.13 – Результаты численного моделирования

На выходе из топочной камеры потеря тепла с механическим недожогом составила  $q_4 = 0,03$  %, концентрация  $NO_x - 413,1$  мг/нм<sup>3</sup>, среднее массовое содержание  $CO_2 - 19,47$  %. Температура перед фестоном на отметке 21 м от низа холодной воронки составила 943°С.

Результаты численного моделирования для выходного сечения топочной камеры сведены в таблице 7.8.

Таблица 7.8 – Результаты моделирования совместного сжигания угля и древесного биотоплива

Газовые компоненты среды	Средняя массовая доля
N2, %	69,53
O <sub>2</sub> , %	4,75
CO, %	0,0016
CO <sub>2</sub> , %	19,47
H <sub>2</sub> O, %	6,26

Результаты моделирования имеют хорошие показатели по количеству газовых компонентов, выделяющихся в среду, а именно NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub>.

## 7.6.3 Оценка экономической эффективности предложенных технических решений

Обоснование выбора топочного процесса для перехода на сжигание биотоплива следует проводить на основе системного подхода, включающего оценку эффективности его тепловой работы и экономических инвестиций, а также учета вредного воздействия на окружающую среду. Экономическая эффективность инвестиций определяется в соответствии с рекомендациями [230-231].

Для повышения показателей эффективности и экономичности работы теплотехнического оборудования применяются различные методики, одни из них предусматривают использование многокритериальной оптимизации [232], а другие не требуют формирования комплексного критерия [233-234].

Обоснование выбора топочного процесса для перехода на сжигание биотоплива по последовательно применяемым критериям позволяет также проводить приоритетный анализ различных способов сжигания индивидуально, с учетом предъявляемых требований.

Текущие затраты предприятия, связанные с получением дополнительного дохода, определяются в соответствии с отраслевыми рекомендациями по планированию и калькуляции себестоимости производства электро- и теплоэнергии на ТЭС [235-236].

Для перевода котельного агрегата ПК-10 СТЭЦ-1 необходимы капиталовложения в пневмотранспорт отходов и замену дымососа на более мощный.

Согласно расчетам В.К. Любова, С.М. Шестакова и др. [228] для рассматриваемого котла ПК-10 пневмотранспорт отходов необходимо осуществлять по трубопроводу  $d_{HS} = (377 \cdot 10)10^{-3}$  м (расход воздуха 2,6 м<sup>3</sup>/с, температура 30 °C), который у котла разводится на две линии. Древесные отходы необходимо вводить в вихревую зону топки со стороны левого и правого экранов, на которых выполняют амбразуры путем разводки шести экранных труб (разводка выполняется наружу топочной камеры).

Таким образом, данные конструктивные изменения в котельный агрегат не являются дорогостоящими. При работе только на угольном топливе данный

котельный агрегат при номинальной нагрузке ( $Д_{HOM}$ ) имеет расход топлива  $B_p = 36$ , 7 т/час, а при тепловой доле каменного угля 0,7 $Д_{HOM}$  расход угля составит 25,7 т/час. Соответственно, совместное сжигание угля и древесного топлива (опилок) позволит сэкономить 11,01 т/час угля при номинальной нагрузке, а при 0,7 $Д_{HOM}$  7,71 т/час. В среднем за год перевод котлоагрегата E-220/100 на совместное сжигание угля и древесного биотоплива позволит сэкономить 31,8 тыс. т.у.т.

## НАУЧНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Наиболее эффективным средством по повышению надежности, эффективности и экологической безопасности использования древесного топлива в котельных и тепловых электростанциях является применение методов детального изучения процесса термического разложения и горения древесного биотоплива. К таким методам следует отнести комплексный термический анализ, описывающий динамический нагрев твердых топлив, исследование процесса пиролиза и горения в изотермических условиях.

Следует также добавить, что исследования процесса термического разложения следует осуществлять при динамическом и изотермическом нагревах, с целью корректного моделирования работы топочных устройств различной конструкции.

По результатам диссертационной работы можно сделать следующие выводы (некоторые выводы представлены в ранее опубликованных работах автора [54, 75, 76, 81]):

 Обоснована перспективность и доказана необходимость использования твердых биотоплив и торфа в топливно-энергетическом балансе Архангельской области и лесных регионов Российской Федерации.

2. Доказана эффективность применения методов комплексного термического анализа при определении реакционной способности древесного топлива.

3. Выяснены параметры проведения экспериментов, при которых достигается кинетических режим, обеспечивающий получение объективных данных о реакционной способности древесного топлива при проведении комплексного термического анализа.

4. Определены оптимальные параметры исследования процесса термического разложения и горения древесного биотоплива при различных динамических и изотермических условиях в синхронном термоанализаторе и реакторе скоростного горения, осуществляющем детальное моделирование процессов, происходящих в топочных устройствах котельных агрегатов.

5. Исследована кинетика процессов термического разложения древесного топлива различных пород, получены данные о константах скорости реакций и энергиях активации, которые впоследствии могут быть использованы при моделировании.

6. Предложена уникальная кинетическая модель – Независимая Расширенная Параллельная модель, наиболее корректно описывающая кинетику процесса термического разложения и горения древесного биотоплива.

7. Впервые детально исследован процесс торрефикации древесного биотоплива на примере древесины ели и гидролизного лигнина. Установлено влияние данного процесса на реакционную способность топлива, детально описаны механизмы протекания процесса торрефикации.

 Выполнено морфологическое исследование структуры биотоплива и косового остатка с использованием электронного микроскопа. В ходе исследования выявлены значительные изменения в структуре после термической обработки.

9. Проведено морфологическое исследование торрефицированных образцов гидролизного лигнина при разных температурах и времени выдержки, что позволило установить и описать механизмы образования пористой структуры и, соответственно, установить взаимосвязи реакционной способности древесного биотоплива при процессе торрефикации.

Проведенные исследования котлоагрегатов КМ-75-40 и «Тампелла-Карлсон» позволили сделать выводы о необходимости оптимизации воздушного режима топочных камер, снижении расхода первичного воздуха под колосниковые решетки, уменьшении расхода вторичного воздуха через газовые горелки, а также о необходимости уплотнения элементов котлов с целью снижения присосов и перетёк воздуха до нормативных значений. Целесообразно модернизировать их газоочистные установки, обеспечив отделение из летучей золы фракции с размером частиц 250 мкм и более с целью последующего их использования как дешевого углеродного сорбента среднего качества для очистки сточных вод и уходящих газов промпредприятий. Данное направление по эксплуатации физически изношенных котлоагрегатов, как энерготехнологических установок, является достаточно перспективным для продления их жизненного цикла, так как наряду с

выработкой энергии позволяет получить углеродный сорбент и золу для повышения плодородия почвы.

10. Проведенные исследования котельных агрегатов БКЗ-160-100Ф и БКЗ-210-140Ф позволили сделать рекомендации по повышению эффективности работы данных котельных агрегатов и уменьшения эмиссии оксидов азота, путем оптимизации воздушного режима топочных камер.

11. Проведено численное моделирование в программном обеспечении SigmaFlame топочного процесса котлоагрегата, работающего на угольном топливе. Достоверность результатов моделирования была подтверждена путем сравнения с данными промышленно-эксплуатационных испытаний котельного агрегата. На основе подтвержденной математической модели было проведено исследование топочного процесса котлоагрегата при совместном сжигании угольного и древесного топлива.

12. Выполнен технико-эконмический расчет перевода котлоагрегата Е-220/100 на совместное сжигание древесного и угольного топлива.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. A. Ferreira, S.S. Kunh, K.C. Fagnani, T.A. De Souza, C. Tonezer, G.R. Dos Santos, C.H. Coimbra-Araújo, Economic overview of the use and production of photovoltaic solar energy in brazil, Renewable and Sustainable Energy Reviews 81(Part 1) (2018) 181-191.

2.IEA,InternationalEnergyAgency,2018.https://www.iea.org/weo2018/scenarios/. (Accessed 20/01/2018).

3. M.E. Biresselioglu, D. Kilinc, E. Onater-Isberk, T. Yelkenci, Estimating the political, economic and environmental factors' impact on the installed wind capacity development: A system GMM approach, Renewable Energy 96 (2016) 636-644.

4. Марьяндышев, П.А. Исследование процессов термического разложения биотоплива и разработка способов повышения эффективности его энергетического использования [Текст] / П.А. Марьяндышев, А.А. Чернов, В.К. Любов // Международный журнал экспериментального образования. – 2015. – №1. – С. 29–37.

5. Бодорев, М.М. Совершенствование технологии производства столовых вин на основе использования дубовой щепы: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.18.01/ Бодорев Михаил Михайлович. – Московская государственная технологическая академия. – М:. – 2002. – 258 с.

6. Михайлова, Е.Н. Моделирование процесса дегидрирования нпарафинов С<sub>9</sub>–С<sub>14</sub> в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем Pt– катализатора [Текст] / Е.Н. Михайлова, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Д.И. Мельник // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – №2. – С. 170–173.

 Давлетшин, Р.С. Исследование процесса гидрирования α-пинена в реакторе с неподвижным слоем катализатора [Текст] / Р.С. Давлетшин, С.А. Мустафина, С.И. Спивак // Вестник Башкирского университета. – 2005. – №2. – С. 15–18.

8. Moco, A. Ash deposit formation during the combustion of pulverized grape pomace in a drop tube furnace [Text] / A. Moco, M. Costa, C. Casaca // Energy Conversion and Management. – 2018. – №169. – P. 383–389.

9. Branco, V. Effect of particle size on the burnout and emissions of particulate matter from the combustion of pulverized agricultural residues in a drop tube furnace [Text] / V. Branco, M. Costa // Energy Conversion and Management. – 2017. – N 149. – P. 774–780.

10. Colom-Diaz, J.M. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons during biomass combustion in a drop tube furnace [Text] / J.M. Colom-Diaz, M.U. Alzueta, U. Fernandes, M. Costa // Fuel. – 2017. – №207. – P. 790–800.

Kops, R.B. Effect of steam on the single particle ignition of solid fuels in a drop tube furnace under air and simulated oxy-fuel conditions [Text] / R.B. Kops, F.M. Pereira, M. Rabacal, M. Costa // Proceedings of the Combustion Institute. – 2018. – P. 1–9.

12. Botelho, T. Evaluation of the combustion characteristics of raw and torrefied grape pomace in a thermogravimetric analyzer and in a drop tube furnace [Text]
/ T. Botelho, M. Costa, M. Wilk, A. Magdziarz // Fuel. – 2018. – №212. – P. 95–100.

13. Keller, F. Determination of coal gasification kinetics from integral drop tube furnace experiments with steam and CO<sub>2</sub> [Text] / F. Keller, F. Kuster, B. Meyer // Fuel. -2018.  $- N_{2}218$ . - P. 425-438.

14. Zhong, S. Experimental investigation on fragmentation initiation of mmsized coal particles in a drop-tube furnace [Text] / S. Zhong, F. Baitalow, B. Meyer // Fuel. – 2018. – №234. – P. 473–481.

15. Zellagui, S. Parametric study on the particulate matter emissions during solid fuel combustion in a drop tube furnace [Text] / S. Zellagui, G. Trouve, C. Schonnenbeck, N. Zouaoui-Mahzoul, J.-F. Brilhac // Fuel. – 2017. – №189. – P. 358–368.

16. Zellagui, S. Pyrolysis of coal and woody biomass under  $N_2$  and  $CO_2$  atmospheres using a drop tube furnace – experimental study and kinetic modeling [Text] / S. Zellagui, C. Schonnenbeck, N. Zouaoui-Mahzoul, G. Leyssens, O. Authier, E. Thunin, L. Porcheron, J.-F. Brilhac // Fuel Processing Technology. – 2016. – Nº148. – P. 99–109.

17. Tchapada, A.H. Characterization of an entrained flow reactor for pyrolysis of coal and biomass at higher temperatures [Text] / A.H. Tchapada, S.V. Pisupa // Fuel. – 2015. – №156. – P. 254–266.

18. Farrow, T.S. Impact of  $CO_2$  on biomass pyrolysis, nitrogen partitioning, and char combustion in a drop tube furnace [Text] / T.S. Farrow, C. Sun, C.E. Snape // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2015. – No113. – P. 323–331.

19. Braga, R. Characterization and comparative study of pyrolysis kinetics of the rice husk and the elephant grass/ R. Braga, M.A. Dulce, F. Aquino// Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2013. -№11.

20. Li, L. Thermogravimetric and kinetic analysis of energy crop Jerusalem artichoke using distributed activation energy model/ L. Li, G. Wang, S. Wang, S. Qin J// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013. - №13.

21. Zhao, H. Thermogravimetry study of the pyrolytic characteristics and kinetics of macro-algae Macro cystis pyrifera residue/ H. Zhao, H. Yan, S. Dong, Y. Zhang, B. Sun, C. Zhang, Y. Ai, B. Chen, Q. Li, T. Sui, S. Qin// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013. - №111. – P. 1685-1690.

Mothe, G. M. Kinetic study of heavy crude oils by thermal analysis/ G. M.
Mothe, H.M. Carvelho, F.C. Servulo// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2013. - №111. - P. 663-668.

23. Oliveira, L.E. Kinetic and thermodynamic parameters of volatilization of biodiesel from babassu, palm oil and mineral diesel by thermogravimetric analysis (TG)/L.E. Oliveira, D.S. Giordani, E.M. Paiva// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013. - №11.

24. Slopiecka, K. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis/ K. Slopiecka, P. Bartocci, F. Fantozzi// Applied Energy. – 2012. - №97. – P.491-497

25. Villanueva, M. Energetic characterization of forest biomass by calorimetry and thermal analysis/ M. Villanueva, J. Proupin, J.A. Rodriguez-Anon, L. Fraga-Grueiro, J. Saldago, N. Barros// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2011. - №104. – P. 61-67.

26. Gani, A. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass/ A. Gani, I. Naruse// Renewable Energy. – 2007. - №32. – P. 649-61.

27. Nowak, B. Mass transfer limitation in thermogravimetry of biomass gasification/ B. Nowak, O. Karlstrom, P. Backman, A. Brink, M. Zevenhoven, S. Voglsam, F. Winter, M. Hupa// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013. - №111. – P.183-192

28. Poskrobko, S. Thermogravimetric research of dry decomposition /S. Poskrobko, D. Krol // Journal of thermal analysis and calorimetry. - 2012- №10.

29. Shen, D.K. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment/ D.K. Shen, S. Gu, K.H. Luo, A.V. Bridgwater, M.X. Fang// Fuel.- 2009. - №10.

30. Prins, M.J. Determination of pyrolysis reaction kinetics of raw and torrefied biomass/ M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J. Janssen// Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2006. - №77. – P.28-34.

31. Fang, M.X. Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis/ M.X. Fang, D.K. Shen, Y.X. Li, C.J. Yu. Z.Y. Luo, K.F. Cen// Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2006. - №77. – P.22-27

Bilbao, R. Thermal pyrolysis of polyethylene: kinetic study/ R. Bilbao, J.F.
 Mastral, M.E. Aldea// Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1997.

33. Shen, D.K. Thermal degradation mechanisms of wood under inert and oxidative environments using DAEM methods/ D.K. Shen, S. Gu, J. Baosheng, M.X. Fang// Bioresource Technology. – 2011. - №102. – P. 2047-2052.

Korobeinichev, O.P. Combustion chemistry and decomposition kinetics of forest fuels / O.P Korobeinichev, A.A. Paletsky, B. Munko, I.K. Shadrina, C. Haixiang, L. Naian// Procedia Engineering. – 2013. - №62. – P. 182-193.

35. Van den Velden, M. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction/ M. Van den Velden, J. Baezens, A. Brems, B. Janssens, R. Dewil// Renewable Energy. – 2010. - №35. – P. 232-42.

36. Muller-Hagedorn, M. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species/ M. Muller-Hagedorn, H. Bockhorn, U. Muller// Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2003. - № 68-69. – P.231-49.

37. Vecchio, S. Expolarative kinetic study on the thermal degradation of five wood species for applications in the archeological filed/ S. Vecchio, G. Luciano, E. Franceschi//Analytical Chemistry. – 2006. - №96. –P. 715-25

38. Shakya, B. Pyrolysis of waste plastics to generate useful fuel containing hydrogen using a solar thermochemical process/ B. Shakya// Master of Engineering. – Sydney. - March 2007.

39. Senneca, O. A thermogravimetric study of non-fossil solid fuels 1. Inert pyrolysis/ O. Senneca, R. Chirone, S. Masi, P. Salatino// Energy Fuel. – 2002. - №16. –P. 653-660.

40. Cai, J. Research on water evaporation in the process of biomass pyrolysis/
J. Cai, R. Liu// Energy Fuel. – 2007. -№21. – P. 3695-3697

41. Yao, F. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis/ F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, Y. Xu// Polymer Degradation Stability. -2008. - №93. – P. 90-98.

42. Новиков, А.В. Усовершенствованная методика прямого газохроматографического определения продуктов нитробензольного окисления лигнина/ А.В. Новиков, С.В. Хохолко //Химия древесины. – 1988. - №4. – С.86-91.

43. Долгодворова, С.Я. Содержание липидов в древесине и коре осины/
С.Я. долгодворова, Р.Ф. Бурлакова, Г.И. Перешкина, Г.Н. Черняева //Химия древесины. – 1988. - №4. – С.95-98.

44. Кузнецов, Б.Н. Катализ в процессах химической переработки древесины/ Б.Н. Кузнецов, С.А. Кузнецова //Химия древесины. - 1988. - №5. – С.3-36.

45. Бенду, М. Морфология и химический состав приморской сосны/ М. Бенду, Б.Н. Филатов, Ю.Н. Нелеми //Химия древесины. – 1988. - №5. – С.37-39.

46. Россинская, Г.А. Взаимодействие древесины и ее компонентов с борной кислотой в процессе термообработки/ Г.А. Россинская, Т.Н. Скрипченко, Г.В. Добеле, Г.Э. Домбург, В.В. Юркьян //Химия древесины. – 1988. - №5. – С.85-91.

47. Киршбаум, И.З. Газохроматографический анализ и идентификация продуктов термолиза древесины и ее компонентов/ И.З. Киршбаум, Г.Э. Домбург, Г.В. Добеле, И.Ю. Берзина //Химия древесины. – 1979. - №2. – С. 80-90.

48. Микельсон, А.Э. Газохроматографическое определение углеводов древесины в виде ацетоальдонитритов/ А.Э. Микельсон, Т.Е. Шарапова, Г. Э. Домбург //Химия древесины. – 1980. - №2. – С. 94-97.

49. Зильберглейт, М.А. Принципы кинетической оценки превращений лигнина в химических реакциях/ М.А. Зильберглейт, В.М. Резников // Химия древесины. – 1988. - №6. – С. 62-68.

50. Сапрыкин, Л.В. Исследование процесса термолиза рисовой шелухи и ее гидролизного лигнина/ Л.В. Сапрыкин, З.А. Темердашев, А.М. Васильев, И.Д. Бредега, Б.П. Масенко// Химия древесины. – 1988. - №6. – С.87-90.

51. Кронберг, В.Ж. Возможности ИК - спектроскопии МИПВО при исследовании карбонизации лигнина/ В.Ж. Кронберг, Т.Е. Шарапова, Г.Э. Домбург //Химия древесины. – 1987. - №3. – С.59-67.

52. Огарков, Б.И. Влияние химического состава и строения древесины на ее реологические свойства/ Б.И. Огарков, В.А. Шамаев // Химия древесины. – 1989.
- №1. – С.110-114.

53. Зильберглейт, М.А. Превращение компонентов древесины как кинетически неоднородных объектов/ М.А. Зильберглейт, Т.В. Глушко, Т.В. Резников, В.М. Резников// Химия древесины. – 1990. - №2. – С.3-7.

54. Марьяндышев, П.А. Совершенствование технологии энергетического использования древесного биотоплива: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.14.04 / Марьяндышев Павел Андреевич. – С.-Петерб. гос. технол. ун-т растител. полимеров. – СПб.: – 2015. – 105 с.

55. Владимирова, Т.М. Сравнительный анализ методов расчета ректификации таллового масла/ Т.М Владимирова, О.М. Соколов, С.И. Третьяков //Лесной журнал. – 2008. - №1. – С. 123-128.

56. Караваев, С.В. Производство эфирных масел из отходов лесопромышленного комплекса Приморского края/ С.В. Караваев //Лесной журнал. – 2008. - №1. – С.128-132.

57. Ушанова, В.М., Ченцова Л.И. Влияние состава водно-спиртовых растворов и обработки сжиженным СО<sub>2</sub> на эффективность экстракции коры хвойных //Лесной журнал. 2008 - №1 – С.132-137

58. Осмоловская, Н.А. Утилизация древесной зелени кедра Сибирского с получением наливных продуктов/ Н.А. Осмоловская, В.Н. Парникова, Р.А. Степень //Лесной журнал. – 2008. - №1. – С.137-142.

59. Кузнецов, Г.В. Зависимость состава продуктов пиролиза древесной биомассы от режима теплового воздействия / Г.В. Кузнецов, М. Полсонгкрам // Научно-технический вестник Поволжья. – 2011. – № 1. – С. 125–129.

60. Qian, Y. CFD model of coal pyrolysis in fixed bed reactor / Y. Qian, J. Zhan, Y. Yu, G. Xu, X. Liu // Chemical Engineering Science. – 2019. – № 200. – P. 1–11.

61. Gao, Z. Pyrolysis behavior of cellulose in a fixed bed reactor: Residue evolution and effects of parameters on products distribution and bio-oil composition / Z. Gao, N. Li, S. Yin, W. Yi // Energy. – 2019. – №175. – P. 1067–1074.

62. Tabakaev, R. Thermal effects investigation during biomass slow pyrolysis in a fixed bed reactor / R. Tabakaev, A. Astafev, Y. Shanenkova, Y. Dubinin, N. Yazykov, V. Yakovlev // Biomass and Bioenergy. – 2019. – № 126. – P. 26–33.

63. Chew, J.J. Gasification of torrefied oil palm biomass in a fixed-bed reactor:
Effects of gasifying agents on product characteristics / J.J. Chew, M. Soh, J. Sunarso, S.T. Yong, V. Doshi, S. Bhattacharya // Journal of the Energy Institute. – 2019.

64. Аскарова, А.С. Тепломассоперенос при сжигании пылеугольного топлива / А.С. Аскарова, С.А. Болегенова, А. Бекмухамет, М.Т. Бекетаева, Ш.С. Оспанова // Технические науки – от теории к практике. – 2012. – №14. – С. 42–49.

65. Гиль, А.В. Численное исследование сжигания резервного топлива в топке котла БКЗ-210-140 / А.В. Гиль, А.С. Заворин, Д.В. Лебедь, А.В. Старченко // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – №4. – С. 65–75.

66. Балакин, В.В. Численное моделирование сжигания донецкого длиннопламенного угля в котле ТП-109 Кураховской ТЭС, оснащенного низкоэмиссионными горелками / В.В. Балакин, А.В. Хохлов, А.В. Кузнецов, В.В. Иваненко, А.А. Ткаченко, П.Н. Федотов // Современная наука. – 2011. – №3. – С. 21–25.

67. Саломатов, В.В. Численное исследование влияния дисперсного состава на характеристики сжигания угольного топлива в циркулирующем кипящем слое / В.В. Саломатов, А.В. Гиль, А.В. Старченко, Р.Ю. Архипов // Вестник НГУ. – 2016. – №3. – С. 53–61.

68. Дюдина, А.А. Моделирование топок теплогенераторов малой и средней мощности для повышения их энергоэффективности посредством конструктивного совершенствования / А.А. Дюдина, М.Г. Зиганшин // Материалы IV Международной конференции «Новое в архитектуре, проектировании строительных конструкций и реконструкции». – 2018. – С. 564–568.

69. Biello D. The false promise if biofuels. Sci. Am. 2011; 305: 58-65.

70. Wehlte S., Meier D, Moltran J, Faix O. The impact of wood preservatives on the flash pyrolysis of biomass. In: Bridgwater AV, Boocock DGB, editors. Developments in thermochemical biomass conversion, vol. 1. London: Blackie A&P; 1997. P.206-19.

71. Milne TA, Agblevor F, Davis M, Deutch S, Johnson D. A review of chemical composition of fast-pyrolysis oils of biomass. IN; Bridgwater AV, Boocock DGB, editors. Developments in thermochemical biomass conversion, vol. 1. London: Blackie A&P; 1997. p. 409-24.

72. Pasa VMD, Carazza F, Otani C. Wood tar pitch: analysis and conceptual model of its structure. In: Bridgwater AV, boocock DGB, editors. Developments in thermochemical biomass conversion, vol. 1. London: Blackie A&P; 1997. p. 448-61.

73. Matsumoto K, Takeno K, Ichinose T, Ishii H, Nishimura K. Development of a 2 ton/day test plant for total operation study of woody biomass gasification and liquid fuel synthesis. In: Proceeding of the 15<sup>th</sup> Euro biomass conference and exhibition; 2007. p. 1945-1950.

74. Ogi T., Nakanashi M., Inoue S. Gasification of woody and herbaceous biomass in a small-scale entrained gasifier: comparison of Japanese cedar and Italian ryegrass: In: Science in thermal and chemical biomass conversion; 2005; 1: p.620-630.

75. Марьяндышев, П.А. Исследование процесса термического разложения и горения углей, древесного топлива и гидролизного лигнина термическими методами анализа / П.А. Марьяндышев, А.А. Чернов, Е.И. Попова, В.К. Любов // Химия твердого топлива. – 2016. – №3. – С. 30–39.
76. Марьяндышев, П.А. Исследование процесса изотермического разложения древесины / П.А. Марьяндышев, А.А. Чернов, Е.И. Попова, М.К. Есеев, В.К. Любов // Химия твердого топлива. – 2016. – №6. – С. 51–59.

77. Марьяндышев, П.А. Термогравиметрическое исследование процесса термического разложения и горения древесного топлива, углей и гидролизного лигнина / П.А. Марьяндышев, А.А. Чернов, Е.И. Попова, В.К. Любов // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – №5. – С. 26–31.

78. Новожилов Е.В. // Применение ферментных технологий в целлюлознобумажной промышленности. Северный (Арктический) федеральный университет. Архангельск: ИПЦ САФУ. 2013. С.364.

79. Переволоцкая В.К. // Рос.хим. журн. 2002. №2. С.52.

80. Orfao J.J.M., Antunes F.J.A., Figueiredo J.L. // Fuel. 1999. V.78. P.349.

81. Термические и кинетические исследования твердых топлив: учебное пособие [Электронный ресурс] / П.А. Марьяндышев, Е.И. Попова, В.К. Любов;
Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Электронные текстовые данные.
– Архангельск: САФУ, 2018. – 83 с.

82. S. Vyazovkin, The handbook of thermal analysis and calorimetry, in: M.E. Brown, P.K. Galagher (Eds.), Recent Advances, Techniques and Applications, vol. 5 Elsevier, 2008, pp. 503-538.

83. P.K. Gallagher, The handbook of thermal analysis and calorimetry, in: M.E. Brown (ed), Pronciples and Practice, vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1998, pp. 225-278.

84. P.K. Gallagher, R.Blaine, E.L. Charsley, N. Koga, R.Orzao, H. Sato, S. Sauerbrunn, D.Schultze, H. Yoshida, agnetic temperature standards for TG, J. Thermal Anal. Calorim. 72 (2003) 1109-1116.

85. S. Vyazovkin, B. Yancey, K.Walker, Nucleation driven kinetics of poly(ethylene terephthalate) melting, Macromol. Chem. Phys. 214 (2013) 2562-2566.

86. John E. White, W. James Catallo, Benjamin L. Legendre Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. Journal of Analytical and applied pyrolysis 91 (2011) 1-33.

87. Sergey Vyazovkin, Konstantinos Chrissafis, Maria Laura Di Lorenzo, Nobuyoshi Koga, Michele Pijolat, Bertrand Roduit, Nicolas Sbirrazzuoli, Joan JosepSunol. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. Thermochimica Acta 590 (2014) 1-23.

88. S. Vyazovkin, B. Yancey, K. Walker, Polymer melting kinetics appears to be driven by heterogenus nucleation, Macromol. Chem. Phys. 215 (2014) 205-209.

89. K. Chen, S.Vyazovkin. Temperature dependence of sol-gen conversion kinetics in gelain-water system. Macromol. Biosci. 9 (2009) 383-392.

90. Maryandyshev P.A., Chernov A.A., Lyubov V.K., Trouve G., et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V.121. P.963.

91. E. Popova; A. Chernov; P. Maryandyshev, A. Brillard; D. Kehrli; G. Trouvé, V. Lyubov, J. F. Brilhac // Thermal degradation and combustion of wood fuels, coals and hydrolyzed lignin from the Russian Federation: experiments and modeling. Bioresource Technology. 2016. V.218. P.1046.

92. Adams P.W.R., Shirley J., Whittaker C., Schield I., et al. // Integrated assessment of the potential for torrefied wood pellets in the UK electricity market. In: World bioenergy 2014 conference, Jönköping, Sweden. 2014.

93. Trubetskaya A., Jensen P.A., Jensen A.D., Llamas A.D.G., Steibel M., Spliethoff H., Glarborg P. // Fuel Proc. Tech. 2015. V.140. P.205.

94. R. Capart, L. Kheazmi, A.K. Burnham. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. Thermochimica Acta 417 (2004) 79-89.

95. G. Varhegyi. Aims and methods in non-isothermal reaction kinetics. Journal of analytical and applied pyrolysis 79 (2007) 278-288.

96. R.K. Agrawal. Analysis of non-isothermal reaction kinetics: Part 1. Simple reactions. Thermochimica Acta 203 (1992) 93-110.

97. A. Khawam, D.R. Flanagan. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals, Journall of Physical chemistry B 110 (2006) 17315-17328.

98. H. Teng, H.-C. Lin, J.-A. Ho. Thermogravimetric analysis on global mass loss kinetics of rice hull pyrolysis. Industrial and Engineering Chemistry Research 36 (1997) 3974-3977.

99. T.R. Nunn, J.B. Howard, J.P. Longwell, W.A. Peters. Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of sweet gum hardwood. Industrial and engineering chemistry process design and development 24 (1985) 836-844.

100. R. Bilbao, J. Arauzo, M.L. Salvador. Kinetics and modelling of gas formation in the thermal decomposition of powdery cellulose and pine sawdust. Industrial and engineering chemistry research 34 (1995) 786-793.

101. J.L. Valverde, C. Curbelo, O. Mayo, C.B. Molina. Pyrolysis linetics of tobacco dust. Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part A 78 (2000) 921-924.

102. M.G. Gronli, G. Varhegyi, C. Di Blasi. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. Industrial and Engineering Chemistry Research 41 (2002) 4201-4208.

103. C. Branca, A. Albano, C. Di Blasi. Critical evolution of global mechanisms of wood devolatilization. Thermochimica Acta 429 (2005) 133-141.

104. R. Radmanesh, Y. Courbariaux, J. Chaouki, C. Guy. A unified lamped approach in kinetic modelling of biomass pyrolysis. Fuel 85 (2006) 1211-1220.

105. M. Lapuerta, J.J. Hernandez, J. Rodriguez. Comparison between the kinetics of devolatilization of forestry and agricultural wastes from the middle-south regions of Spain. Biomass and Bioenergy 31 (2007) 13-19.

106. A.J. Tsamba, W. Yang, W. Blasiak, M.A. Wojtowicz. Cashew nut shells pyrolysis: individual gas evolution rates and yiels. Energy and Fuels 21 (2007) 2357-2362.

107. G. Varhegyi, M.J. Antal Jr., E. Jakab, P. Szabo. Kinetic modelling of biomass pyrolysis. Journal of analytical and applied pyrolysis 42 (1997) 73-87.

108. C. Branca, C. Di Blasi. Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528-708 K. Journal of analytical and applied pyrolysis 76 (2003) 207-219.

109. D.B. Antony, J.B. Howard, H.C. Hottel, H.P. Meissner. Rapid devolatilization and hydrogasification of bituminous coal. Fuel 55 (1976) 121-128.

110. D.B. Anthony, J.B. Howard. Coal devolatilization and hydrogasification. AIChE Journal 22 (1976) 625-656.

111. F. Thurner, U. Mann. Kinetic investigation of wood pyrolysis. Industrial and engineering chemistry process designand development 20 (1981) 482-488.

112. M.R. Hajaligol, J.B. Howard, J.P. Longwell, W.A. Peters. Product compositions and kinetics of rapid pyrolysis of cellulose, Industrial and engineering chemistry process design and development 21 (1982) 457-465.

113. R.K. Agrawal. Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose I. The three reaction model. Canadian Journal of Chemical Engineering 66 (1988) 403-412.

114. A.J. Tsamba, W. Yang, W. Blasiak. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. Fuel Processing Technology 87 (2006) 523-530.

115. J.J.M. Orfao, F.J.A. Antunes, J.L. Figueiredo. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model. Fuel 78 (1999) 349-358.

116. C. Branca, A. Iannace, C. Di Blasi. Devolatilization and combustion kinetics of Quercuscerris bark. Energy and fuels 21 (2007) 1078-1084.

117. S.M. Ward, J. Braslaw. Experimental weight loss kinetics of wood pyrolysis under vacuum. Combustion and flame 61 (1985) 261-269.

118. J.M. Vargas, D.D. Perlmutter. Interpretation of coal pyrolysis kinetics. Industrial and engineering chemistry process design and development 25 (1986) 49-54.

119. S.S. Alves, J.L. Figueiredo. Kinetics of cellulose pyrolysis modelled by three consecutive first-order reactions. Journal of analytical and applied pyrolysis 17 (1989) 37-46.

120. M. Lanzetta, C. Di Blasi. Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw. Journal of analytical and applied pyrolysis 44 (1998) 181-192.

121. A.N. Garcia, R. Font. Thermogravimetric kinetic model of the pyrolysis and combustion of an ethylene-vinyl acetate copolymer refuse. Fuel 83 (2004) 1165-1173.

122. R.K. Agrawal. Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose. PartII. The modified Kilzer-Broido model. Canadian journal of chemical engineering 66 (1988) 413-418.

123. M.L. Boroson, J.B. Howard, J.P. Longwell, W.A. Peters. Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars, AIChE Journal 35 (1989) 120-128.

124. C.A. Koufopanos, G. Maschio, A. Lucchesi. Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. Canadian journal of chemical engineering 67 (1989) 75-84.

184

125. R.S. Miller, J. Bellan. A generalized biomass pyrolysis model based on super imposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics. Combustion science and technology 126 (1997) 97-137.

126. P. Lv. J. Chang, T. Wang, C. Wu, N. Tsubaki. A kinetic study on biomass fast catalytic prolysis. Energy and fuels 18 (2004) 1865-1869.

127. O. Senneca, R. Chirone, P. Salatino, L. Nappi. Patterns and kinetics of pyrolysis of tobacco under inert and oxidative conditions. Journal of analytical and applied pyrolysis 79 (2007) 227-233.

128. T.R. Nunn, J.B. Howard, J.P. Longwell, W.A. Peters. Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of milled wood lignin. Industrial and engineering chemistry process design and development 24 (1985) 844-852.

129. J. Villermaix, B. Antoine, J. Lede, F. Soulignac. A new model for thermal volatilization of solid particles undergoing fast pyrolysis. Chemical engineering Science 41 (1986) 151-157.

130. T. Cordero, F. Garcia, J.J. Rodriguez. A kinetic study of holm oak wood pyrolysis from dynamic and isothermal TG experiments. Thermochimica Acta 149 (1989) 225-237.

131. M.J. Antal Jr., G. Varhegyi, E. Jakab. Cellulose pyrolysis kinetics: revisited. Industrial and engineering chemistry research 37 (1998) 43-64.

132. S.S. Alves, J.L. Figueiredo. Interpreting isothermal thermogravimetric dta of complex reactions: application to cellulose pyrolysis at low temperatures. Journal of analytical and applied pyrolysis 15 (1989) 347-355.

133. J.P. Diebold. A unified model for the pyrolysis of cellulose. Biomass and bioenergy 7 (1994) 75-85.

134. P.K. Galagher. The handbook of thermal analysis and calorimetry, in: M.E.Brown, P.K. Gallagher (eds.) Applications to inorganic and miscellaneous materials, vol.2Elsevier, Amsterdam, 2003, pp. 191-260.

135. N. Koga, H. Tanaka. A physico-geometric approach to the kinetics of solid state reactions as exemplified by thermal dehydration and decomposition of inorganic solids. Thermochimica Acta 388 (2002) 41-61.

136. A. Khawam, D.R. Flanagan. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. Journal Phys. Chem. B 110 (2006) 17315-17328.

137. J.A. Hedvall. Changes in crystal structure and their influence on the reactivity and catalytic effect of solids. Chem. Rev. 15 (1994) 139-168.

138. N. Koga, J. Malek, J. Sestak. H. Tanaka Data treatment in non-isothermal kinetics and diagnostic limits of phenomenological models, NetsuSokutei 20 (1993) 210-223.

139. N. Koga, J.M. Criado. Kinetic analyses of solid-state reactions with a particle-size distribution. J. Am. Soc. 81 (1998) 2901-2909.

140. H. Tanaka, N. Koga Self-cooling effect on the kinetics of non-isothermal dehydration of lithium sulfate monohydrate. Journal of thermal Analysis 36 (1990) 2601-2610.

141. N. Koga, J.M. Criado The influence of mass transfer phenomena on the kinetic analysis for the thermal decomposition of calcium carbonate by constant rate thermal analysis (CRTA) under vacuum, Int J. Chem. Kinet. 30 (1998) 737-744.

142. Rueda-Ordonez, Y.J. Tannous. 2015 Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. Bioresource technology. 196, 136-144.

143. Poletto, M., Zattera, A.J., Forte, M.C.R., Santana, M.C., 2012. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. Bioresour. Technol. 109, 148-153.

144. Autier, O., Thunin, E., Plion, P., Schonnenbeck, C., Leyssens, G., Brilhac, J.F., Porcheron, L., 2014. Kinetic study of pulverized coal devolatilization for boiler CFD modeling. Fuel, 122, 254-260

145. Shen, D.K., Gu, S., Jin, B., Fang, M.X., 2011. Thermal decomposition of wood under inert and oxidative environments using DAEN methods. Bioresour. Technol. 102, 2047-2052.

146. Amutio, M., Lopez, G., Aguado, R., Artetxe, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2012. Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis. Fuel 95, 305-311.

147. Повышение эффективности энергетического использования биотоплив/ В.К. Любов, С.В. Любова. Архангельск.: ОАО «Солти», 2010. 496 с.

148. Mahmood N., Yuan Z., Schmidt J, Xu C.C. // Biores. Techn. 2015. V.74. P.04.

149. Rabinovich M.L // Cell. Chem. and Techn. 2010. V.44. P.174.

150. Rabinovich M.L., Fedoryak O., Dobele G., Andersone A., Sevastyanova O. Carbon adsorbents from industrial hydrolysis lignin: The USSR/Eastern European experience and its importance for modern biorefineries. // Renew. andSust. En. Reviews. 2016. V.57. P.1009.

151. Carrot P.J.M., Suhas A., Carrot M.M.L., Guerrero C.I., Delgado L.A. // J. Anal. Appl. Pyrol. 2008. V.82. P.264.

152. Хабаров Ю.Г. // Лесн. журнал. 2004. №3. с.88.

153. Новожилов Е.В., Попова Г.И., Грошев А.С. Выделение и определение компонентов древесины: метод указания к выполнению лабораторных работ. Архангельск: Изд-во АГТУ, 2008. с.58.

154. Marjamaki M., Keskinen J., Chen D.R., Pui Y.H. // J. Aerosol Sci. 2000. №2. P.254.

155. Chen H.Y., Huang H.L. //J. Aerosol Sci. 2016. №94. P.43.

156. Arffmann A., Yli-Ojanpera J., Kallioski J., Harra J., Pirjola L., Karjalainen P., Rönkkö T., Keskinen J.// J. Aerosol Sci. 2014. №78. P.97.

157. Poletto M., Zattera A.J., Forte M.M., Santana R.M. // Biores. Techn. 2012.V.106. P.1.

158. Bergman P. // Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations: BIOCOAL. ECN report. Renewable energy in the Netherlands. ECN-C-05-013. 2005.

159. Phanphanich M., Mani S. // Biores. Techn. 2011. №102. P.1246.

160. Uslu A., Faaij A.P.C., Bergman P.C.A. Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation. // Energy. 2008. V.33. №8. P.1206. https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.03.007.

161. Tumuluru J.S., C.T. Wright, J.R. Hess, K.L. Kenney, A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. // Biofuels Bioprod Biorefin-Biofpr. 2011. V.5. №6. P.683.

162. Van der Stelt M.J.C., H. Gerhauser, J.H.A. Kiel, K.J. Ptasinski, Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: a review // Biomass Bioenergy. 2011. V.35. №9. P.3748.

163. Koppejan J., Sokhansank S., Jess J., Wright C., et al. // Status overview of torrefaction technologies. Enschede: International Energy Agency (IEA). 2012.

164. Adams P.W.R., Shirley J.E.J., McManus M.C. Comparative cradle-to-grate life cycle assessment of wood pellet production with torrefaction // Appl Energy. 2015. V.138. P.367. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.11.002.

165. Stelte W., Sanadi A.R., Shanf L., Holm J.K., et al. Recent developments in biomass pelletisation – a review // BioResources. 2012. V.7. №3.

166. Maryandyshev P.A., Chernov A.A., Popova E.I., Eseev M.K., et al //. Solid fuel chemistry. 2016. V. 50. №6. P.381.

167. Magdziarz A., Wilk M., Straka R. Combustion process of torrefied wood biomass. // J. Therm. Anal. Calorim.

 Chen W.H., Kuo P.Ch. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by thermogravimetry // Energy.
 2010. V.35. P.2580.

169. Gomez M, Martin R, Chapela S, Porteiro J. // Steady CFD combustion modeling for biomass boilers: An application to the study of the exhaust gas recirculation performance. Energy conversion and management 2019; V. 179. P. 91-103.

170. Moco A, Costa M, Casaca C. // Ash deposit formation during the combustion of pulverized grape pomace in a drop tube furnace. Energy conversion and management 2018; V. 169. P. 383-389.

171. Botelho T, Costa M, Wilk M, Magdziarz. // Evaluation of the combustion characteristics of raw and torrefied grape pomace in a thermogravimetric analyzer and in a drop tuber furnace. Fuel 2018; V. 212. P. 95-100.

172. Colom-Diaz J, Alzueta M, Fernandes U, Costa M. // Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons during biomass combustion in a drop tube furnace. Fuel 2017; V. 207. P. 790-800.

173. Zellagui S, Trouve G, Schonnenbeck C, Zouaoui-Mahzoul N, Brilhac J-F. // Parametric study on the particulate matter emissions during solid fuel combustion in a drop tube furnace. Fuel 2017; V. 189. P. 358-368.

174. Costa F, Costa M. // Particle fragmentation of raw and torrefied biomass during combustion in a drop tube furnace. Fuel 215; V. 159. P. 530-537.

175. Zhang K, Wang Z, Fang W, He Y, Hsu E, Li Q, Gul-e-Rana J, Cen K. // High-temperature pyrolysis behavior of a bituminous coal in a drop tube furnace and further characterization of the resultant char. Journal of analytical and applied pyrolysis 2018.

176. Zellagui S, Schonnenbeck C, Zouaoui-Mahzoul N, Leyssens G, Authier O, Thunin E, Porcheron L, Brilhac J-F. // Pyrolysis of coal and woody biomass under N2 and CO2 atmospheres using drop tube furnace – experimental study and kinetic modeling. Fuel Processing Technology 2016; V.148. P.99-109.

177. Keller F, Kuster F, Meyer B. // Determination of coal gasification kinetics from integral drop tube furnace experiments with steam and CO<sub>2</sub>. Fuel 2018; V.218. P.425-438.

178. Zhong S, Baitalow F, Meyer B. // Experimental investigation on fragmentation initiation of mm-sized coal particles in a drop-tube furnace. Fuel 2018; V. 234. P. 473-481.

179. Hu Z, Christensen E, Restuccia F, Rein G. // Transient gas and particle emissions from smouldering combustion of peat. Proceedings of the combustion institute 2018.

180. Jiuling Y, Naian L, Haixiang C, Wei G, Ran T. // Effects of atmospheric oxygen on horizontal peat smoldering fires: Experimental and numerical study. Proceedings of the combustion institute 2018.

181. Huang X, Rein G, Chen H. // Computational smoldering combustion: Predicting the roles of moisture and inert contents in peat wildfires. Proceedings of the combustion institute 2015; V.35. P.2673-2681.

182. Cancellieri D, Leroy-Cancellieni V, Leoni E, Simeoni A, Kuzin A, Filkov A, Rein G. // Kinetic investigation on the smouldering combustion of boreal peat. Fuel 2012; V.93. P.479-485.

183. Kassman H, Pettersson J, Steenari B-M, Amand L-E. // Two strategies to reduce gaseous KCl and chlorine in deposits during biomass combustion – injection of ammonium sulphate and co-combustion with peat. Fuel Processing Technology 2013; V.105. P.170-180.

184. Ohenoja K, Korkko M, Wigren V, Osterbacka J, Illikainen M. // Fly ash classification efficiency of electrostatic precipitators in fluidized bed combustion of peat,

wood, and forest residues. Journal of environmental management 2018; V.206. P.607-614.

185. Perrone D, Astiglione T, Klimanek A, Morrone P, Amelio M. // Numerical simulations on Oxy-MILD combustion of pulverized coal in an industrial boiler. Fuel Processing Technology 2018; V. 181. P. 361-374.

186. Echi S, Bouabidi A, Driss Z, Abid MS.// CFD simulation and optimization of industrial boiler. Energy 2019; V. 169. P. 105-114.

187. Long-fei Z, Hong-zhou H, Huang-huang Z. // Analysis of the burnout time of superfine pulverized anthracite coal during combustion in industrial boiler. Energy Procedia 2014; V. 61. P. 2026-2029.

188. Wang C, Liu Y, Zheng S, Jiang A.// Optimizing combustion of coal fired boilers for reducing NOx emission using Gaussian Process. Energy 2018; 153:149-158.

189. Madejski P.// Numerical study of a large-scale pulverized coal-fired boiler operation using CFD modeling based on the probability density function method. Applied thermal engineering 2018; V. 145. P. 352-363.

190. Karim R, Naser J.// CFD modelling of combustion and associated emission of wet woody biomass in a 4 MW moving grate boiler. Fuel 2018; V. 222. P. 656-674.

191. Meloni E, Caldera M, Palma V, Pignatelli V, Gerardi V. // Soot abatement from biomass boilers by means of open-cell foams filters. Renewable energy 2019; V. 131. P. 745-754.

192. Tchapda AH, Pisupati SV. Characterization of an entrained flow reactor for pyrolysis of coal and biomass at higher temperatures. Fuel 2015; 156: 254-266, http:/dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.04.015

193. Farrow TS, Sun C, Snape CE. Impact of CO2 on biomass pyrolysis, nitrogen portioning, and char combustion in drop tube furnace. Journal of analytical and applied pyrolysis 2015; 113: 323-331.

194. T. Abbasi, S.A. Abbasi, Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization. Renew. Sustain. Energy Rev. 14 (2010) 919-937. doi:10.1016/j.rser.2009.11.006.

195. N. Mahmood, Z. Yuan, J. Schmidt, M. Tymchyshyn, C. Xu, Hydrolytic liquefaction of hydrolysis lignin for the preparation of bio-based rigid polyurethane foam. Green Chem. 18 (2016) 2385-2398. DOI 10.1039/C5GC02876K.

196. Q.V. Bach, O. Skreiberg, Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction. Renew. Sustain. Energy Rev. 54 (2016) 665-677. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.014.

197. D. Eseltine, S.S. Thanapal, K. Annamalai, D. Ranjan, Torrefaction of woody biomass (Juniper and Mesquite) using inert and non-inert gases. Fuel 113 (2013) 379–388. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.085.

198. T. Jarvinen, D. Agar, Experimentally determined storage and handling properties of fuel pellets made from torrefied whole-tree pine chips, logging residues and beech stem wood. Fuel 129 (2014) 330-339. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.057.

199. National Non-Food Crops Centre (NNFCC), Techno-economic assessment of biomass densification technologies. Project 08-015. York; 2008

200. P.J. Van Soest, J.B. Robertson, B.A. Lewis, Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition, J. Dairy Sci. 74 (1991) 3583–3597. doi:10.3168/jds.S0022-0302(91)78551-2.

201. DIN 51734 Testing of solid mineral fuels - Proximate analysis and calculation of fixed carbon, December 2008.

202. D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions, Elsevier, 2009

203. J. Wannapeera, B. Fungtammasan, N. Worasuwannarak, Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass, J. Anal. Appl. Pyrol. 92 (2011) 99011)

204. P. Rousset, L. Macedo, J.-M. Commandré, A. Moreira, Biomass torrefaction under different oxygen concentrations and its effect on the composition of the solid by-product, J. Anal. Appl. Pyrol. 96 (2012) 86-91.

205. C. Couhert, S. Salvador, J-M. Commandré, Impact of torrefaction on syngas production from wood, Fuel 88 (2009) 2286-2290.

206. T. Nocquet, C. Dupont, J.M. Commandré, M. Grateau, S. Thiery, S. Salvador, Volatile species release during torrefaction of wood and its macromolecular constituents. Part 1: experimental study. Energy 72 (2014) 180-187.

207. M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, Torrefaction of wood. Part 1. Weight loss kinetics. J. Anal. Appl. Pyrol. 77 (2006) 28–34.

208. E. Apaydın-Varol, A.E. Putun, Preparation and characterization of pyrolytic chars from different biomass samples J. Anal. Appl. Pyrol. 98 (2012) 29–36. http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.07.001.

209. M. Asadullah, S. Zhang, C.Z. Li, Evaluation of structural features of chars from pyrolysis of biomass of different particle sizes. Fuel Process. Technol. 91 (2010) 877–881. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.008.

210. Y. Le Brech, L. Jiaa, S. Cissé, G. Mauviel, N. Brosse, A. Dufour, Mechanisms of biomass pyrolysis studied by combining a fixed bed reactor with advanced gas analysis, J. Anal. Appl. Pyrol. 117 (2016) 334–346. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.10.013.

211. C. Avila, C.H. Pang, T. Wu, E. Lester, Morphology and reactivity characteristics of char biomass particles. Bioresource Technol. 102 (2011) 5237–5243. doi:10.1016/j.biortech.2011.01.071.

212. Энергетическое использование древесных отходов / С.И. Головков, И.Ф. Коперин, В.И. Найденов. М.: Лесная промышленность, 1987. 224 с.

213. Любов В.К. Уменьшение загрязнения окружающей среды // Лесн. журн. 2007. № 2. С. 135–142.

214. Тепловой расчет котлов (нормативный метод). 3-е изд. НПО ЦКТИ, СПб., 1998. 256 с.

215. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. Л.: Недра, 1988. 312 с.

216. Экологические характеристики котла БКЗ-210-140Ф после перевода его на сжигание газа / С.Е. Беликов, Д.Р. Григорьев // Известия Академии промышленной экологии. 2003. № 4. С. 52–55.

217. Трембовля В.И., Фингер Е.Д., Авдеева А.А. Теплотехнические испытания котельных установок. 2-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1991. 416 с.

218. Любов В.К., Любова С.В. Повышение эффективности энергетического использования биотоплив. 2-е изд. Архангельск.: САФУ, 2017. 533 с.

219. Контроль вредных выбросов ТЭС в атмосферу: учебное пособие / П.В. Росляков, И.Л. Ионкин, И.А. Закиров и др.; Под ред. П.В. Рослякова. М.: Изд-во МЭИ, 2004. 228 с.

220. Повышение экологической безопасности тепловых электростанций: учебное пособие для вузов / А.И. Абрамов, Д.П. Елизаров, А.Н. Ремезов и др.; Под ред. А.С. Седлова. М.: Изд-во МЭИ, 2001. 378 с.

221. ГОСТ Р 50831-95. Установки котельные. Тепломеханическое оборудование. Общие технические требования. М.: Изд-во стандартов 1995. 18 с.

222. Chernov A.A., Maryandyshev P.A., Lyubov V.K. and Pankratov E.V. CFD simulation of the combustion process of the low-emission vortex boiler // J. Phys.: Conf. Ser. doi :10.1088/1742-6596/891/1/012216.

223. Al-Abbas, A.H. CFD modelling of air-fired and oxy-fuel combustion of lignite in 100 KW furnace// A.H. Al-Abbas, J. Naser, D. Dodds// Fuel. – 2011. – P. 1778-1795.

224. Чернецкий, Н.С. Расчетное исследование процессов аэродинамики, тепломассообмена, горения и образования окислов азота в двухвихревой топочной камере котла БКЗ-640 с холостым дутьем/ Н.С. Чернецкий, А.В. Минаков, И.А. Брикман, М.Ю. Чернецкий// Известия Томского политехнического университета. – 2013. - Т.322. - №4.

225. Дектерев, А.А. Математическое моделирование высокотемпературных технологических процессов. Конференция с международным участием «VIII Всероссийский семинар ВУЗОВ по теплофизике и энергетике». Тезисы докладов. – Екатеринбург. – 2013.

226. Любов, В.К. Повышение эффективности сжигания углей/ В.К. Любов, Ф.З. Финкер, И.Б. Кубышкин// Повышение эффективности теплообменных процессов и систем: Материалы Ш международной научно-технической конфер. Вологда: ВоГТУ. – 2002. - с.125-131.

227. Бабий, В.И. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела /
 В.И. Бабий, Ю.Ф. Куваев. – М.: Энергоатомиздат. -1986. – 208с.

228. Любов, В.К. Повышение эффективности энергетического использования древесных отходов / В.К. Любов, С.М. Шестаков, Л.Т. Дульнева, Ю.К. Опякин // Лесной журнал. – 1986. - №4. - С.117-119.

229. Методика определения экономической эффективности использования новой техники, изобретений и рационализаторских предложений. М.: Экономика. - 1977. - 45с.

230. Кожевников, Н.Н. Практические рекомендации по использованию методов оценки экономической эффективности инвестиций в энергосбережение: пособие для вузов / Н.Н. Кожевников, Н.С. Чинакаева, Е.В. Чернова. – М.: Изд-во МЭИ. - 2000. – 132 с.

231. Просвирякова, Л.С. Экономическое обоснование проектируемых мероприятий: методические указания к дипломному проектированию / Л.С. Просвирякова. – Архангельск. Изд-во АГТУ. – 2007. – 58с.

232. Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов / М-во эконом. РФ, М-во финансов РФ, ГК по строит., архитек. И жилищ. Политике; рук. Авт. Кол-ва: В.В. Коссов, В.Н. Лившиц, В.Г. Шахназаров. – М.: ОАО «НПО»; Экономика. - 2000. – 421 с.

233. Медведев, В.А. Методика многокритериальной оптимизации оребренных поверхностей нагрева котлов (системный подход) / В.А. Медведев, А.В. Кузьмин, Ю.И. Акимов и др. //Тяжелое машиностроение. – 1990. - №11. –с.12-14.

234. Осташев, С.И. Интенсификация конвективного теплообмена в промышленных циклонных нагревательных устройствах: дис. докт. техн. наук: 05.14.04 / Осташев Сергей Иванович. – Архангельск. - 2009. – 392 с.

235. Перелетов, И.И. Высотемпературные теплотехнологические процессы и установки / И.И. Перелетов и др. под редакцией А.Д. Ключникова. – М.: Энергоатомиздат. - 1992. – 304с.

236. Денисов, В.И. Технико-экономические расчеты в энергетике / В.И. Денисов. М.: Энергоатомиздат. - 1985. - 216 с.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова» (САФУ имени М.В. Ломоносова) набережная Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002 http://www.narfu.ru, e-mail: public@narfu.ru тел./факс: 8(8182) 28-76-14 тел.: 8(8182) 21-89-20 ЗО. О. Д. Д. М. О. – 1802 На № от

О внедрении результатов диссертационной работы по теме: «Теплоэнергетические основы использования древесного биотоплива» в учебный процесс, исполнитель Марьяндышев Павел Андреевич

Настоящий акт составлен о том, что результаты диссертационной работы «Теплоэнергетические основы использования древесного биотоплива» внедрены в учебный процесс на кафедрах «Теплоэнергетика и теплотехника», «Электроэнергетика и электротехника» высшей школы энергетики, нефти и газа Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова.

Научные выводы, полученные в результате изучения процесса термического разложения и горения древесного топлива, используются в дисциплинах: «Лесная биоэнергетика», «Котельные установки и парогенераторы», «Котельные установки и тепловые сети», «Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии», «Энерго- и ресурсосбережение», «Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии», «Использование промышленных и бытовых отходов в теплоэнергетике».

Результаты комплексного кинетического исследования термического разложения древесной биомассы используются в дисциплине «Котельные установки и парогенераторы», «Теория горения». Разработанная кинетическая модель – «Расширенная независимая параллельная модель» используется в дисциплине «Лесная биоэнергетика» при моделировании процесса горения в топочных устройствах котельных агрегатов, утилизирующих древесное топливо.

Зав. кафедрой ТиТ,

д.т.н., профессор

В.К. Любов

## ПРИЛОЖЕНИЕ №2

УТВЕРЖДАЮ Исполняющий обязанности Министра топливноэнергетического комплекса и жилищно-коммунального хозяйства Архангельской облаети Д.Н. Поташев 2019

## АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов научно-исследовательской работы, выполненной в рамках диссертационной работы «Теплоэнергетические основы использования древесного биотоплива», директором Высшей школы энергетики, нефти и газа, доцентом кафедры теплоэнергетики и теплотехники

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Марьяндышевым Павлом Андреевичем

Диссертационная работа Марьяндышева П.А. «Теплоэнергетические основы использования древесного биотоплива» направлена на решение проблемы использования возобновляемых и медленно возобновляемых источников энергии на базе вовлечения в топливно-энергетический баланс энергетики страны различных видов биотоплива, запасы которого значительны в ряде лесных регионов России, в том числе и Архангельской области.

Архангельская область является одним из крупнейших регионов Российской Федерации по запасам древесины и площади лесного фонда. Ежегодно в области заготавливается около 12 млн. пл. м<sup>3</sup> древесины. При заготовке и переработке такого количества древесины в регионе ежегодно образуется (экономически доступных) около 3,95 млн. пл. м<sup>3</sup>/год лесосечных отходов с энергетическим потенциалом в 6800 Ткал/год, обрезных отходов около 1,17 млн. пл. м<sup>3</sup>/год при энергетическом потенциале 2017 Ткал/год и отходов от переработки древесины в лесной промышленности - 1,26 млн. м<sup>3</sup>/год (2170 Ткал/год). Таким образом, энергетический потенциал древесных отходов в Архангельской области при существующем уровне заготовки и переработки древесины составляет около 11000 Ткал/год, что более чем в три раза превышает годовую потребность в топливных ресурсах муниципальной энергетики Архангельской области (3371,6 Ткал/год) при существующем низком уровне энергоэффективности теплогенерирующих установок (30-70 %). Аналогичная картина наблюдается и по другим лесным регионам России.

Таким образом, тематика диссертационной работы Марьяндышева П.А. является чрезвычайно актуальной.

Целью диссертационной работы обозначено повышение эффективности энергетического использования древесного биотоплива и увеличение его доли в топливно-энергетическом балансе Российской Федерации.

По теме диссертации опубликованы 30 научных и учебных работ, диссертационная работа прошла апробацию на Российских и международных научных конференциях.

Объектами исследования являются: Глубокое изучения процесса термического разложения и горения твердых биотоплив, в сравнении с угольным топливом с целью оптимизации топочных процессов котельных агрегатов, утилизирующих древесное биотопливо. Технико-экономические и энергоэкологические показатели, потери тепла в окружающую среду от ограждающих конструкций теплогенерирующего оборудования; теплотехнические характеристики и элементный анализ твердых топлив. Изучение процесса торрефикации с целью оптимизации процесса гранулирования гидролизного лигнина.

Автором диссертации предложена расширенная независимая параллельная (РНП) кинетическая модель, наиболее адекватно описывающая процесс термического разложения и горения древесного биотоплива.

Практическая значимость работы определяется разработкой рекомендаций по повышению эффективности работы котельных агрегатов среднего давления КМ-75-40, «Тампелла Карлсон», а также высокого давления БКЗ-160-100Ф, БКЗ-210-140Ф. Предложены практические рекомендации по организации совместного сжигания каменного угля и древесного топлива в топке вихревого котлоагрегата при обеспечении минимальных капитальных вложений, разработана схема совместной энергетической утилизации угольного и древесного топлив в топочной камере вихревого котельного агрегата при обеспечении минимальных вложений.

Основные результаты работы:

 Обоснована перспективность и доказана необходимость использования твердых биотоплив и торфа в топливно-энергетическом балансе Архангельской области и лесных регионов Российской Федерации.

 Предложена уникальная кинетическая модель – Независимая Расширенная Параллельная модель, наиболее корректно описывающая кинетику процесса термического разложения и горения древесного биотоплива.

 Проведенные исследования котлоагрегатов КМ-75-40 и «Тампелла-Карлсон» позволили сделать выводы о необходимости оптимизации воздушного режима топочных камер, снижении расхода первичного воздуха под колосниковые решетки, уменьшении расхода вторичного воздуха через газовые горелки, а также о необходимости уплотнения элементов котлов с целью снижения присосов и перетёк воздуха до нормативных значений. Целесообразно модернизировать их газоочистные установки, обеспечив отделение из летучей золы фракции с размером частиц 250 мкм и более с целью последующего их использования как дешевого углеродного сорбента среднего качества для очистки сточных вод и уходящих газов промпредприятий. Данное направление по эксплуатации физически изношенных котлоагрегатов, как энерготехнологических установок, является достаточно перспективным для продления их жизненного цикла, так как наряду с выработкой энергии позволяет получить углеродный сорбент и золу для повышения плодородия почвы.

• Проведенные исследования котельных агрегатов БКЗ-160-100Ф и БКЗ-210-140Ф позволили сделать рекомендации по повышению эффективности работы данных котельных агрегатов и уменьшения эмиссии оксидов азота, путем оптимизации воздушного режима топочных камер.

 Разработаны рекомендации по переводу котельного агрегата Е-220/100 на совместное сжигание угля и древесного топлива.

Указанные результаты используются на «Котласском ЦБК» АО «Группа Илим» при эксплуатации котельных агрегатов среднего давления КМ-75-40, «Тампелла Карлсон», а также высокого давления БКЗ-160-100Ф, БКЗ-210-140Ф. Комплексное исследование гидролизного лигнина позволило разработать рекомендации по оптимизации процесса производства гранулированного топлива из гидролизного лигнина для ОАО «Бионет». Предложен оптимальный режим процесса торрефикации.

Эффект от внедрения (использования) результатов исследования: научно-технические результаты (в виде разработанных мероприятий и технологических карт) позволили повысить в каждом из случаев техникоэкономические и экологические показатели работы теплогенерирующих установок, и определить степень эффективности их работы более детально с использованием уточненной методики расчета. Результаты исследований и разработанные рекомендации были внесены в соответствующие технологические процессы на объектах энергетики.

Экономический эффект не рассчитывался.

Зав. кафедрой ТиТ, д.т.н., профессор

Любов В.К.