

Методы использования биомассы в энергетических целях и их классификация. Физико-химические процессы, происходящие при термохимической конверсии биомассы (сжигание, газификация, пиролиз).

Дисциплина: Возобновляемые углеводородные ресурсы и их использование в системах распределенной энергетики

Синельщиков Владимир
Александрович

Методы конверсии биомассы

Биохимические технологии:

- аэробное сбраживание → CO₂, тепло, твердый остаток
- анаэробное сбраживание → биогаз, твердый остаток
- ферментация (пищевая биомасса, зерновые культуры, сахарный тростник) → этанол
- гидролиз (лигноцеллюлозная биомасса) → ферментация → этанол

Термохимические технологии:

- сжигание → тепло
- газификация → горючие газы, синтез-газ
- пиролиз → бioneфть, горючие газы, синтез-газ, угольный остаток
- торрефикация (низкотемпературный пиролиз) → кондиционное твердое биотопливо

Показатели процесса конверсии:

- степень конверсии исходного сырья в целевой продукт,
- степень конверсии углерода в целевой продукт,
- степень энергетической конверсии.

СЖИГАНИЕ

Недостатки:

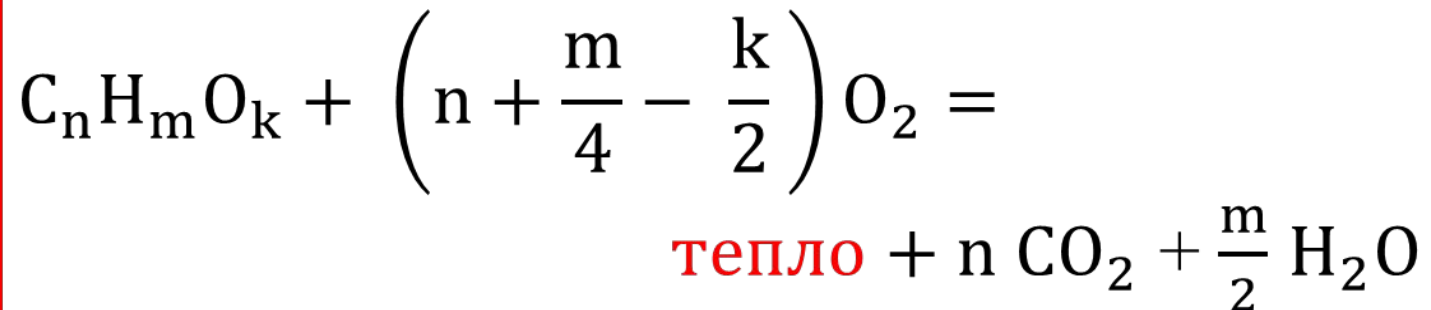
- низкая насыпная плотность  *низкий энергетический выход с единицы объема, сложности с хранением и большие транспортные расходы*
- высокая влажность и гигроскопичность  *низкая теплота сгорания, сложности с хранением*
- низкая температура плавления золы  *образование агломератов, засорение топочных устройств, коррозия их поверхностей*
- большое содержание летучих  *усложняет контроль процесса горения, является источником сажи*

Сопоставление характеристик

Биомасса	Влажность %	Плотность кг/м ³	Летучие %	ННВ МДж/кг сухое сост.	Зольность %	Температура, °С		
						спекания	размягчения	плавления
Древесина (хвойных пород)	9,5	440-560	89	19,2	0,7	1100-1340	1410-1640	≥1700
Солома	8,7	100-180	72,3	16,0	< 14,9	800-860	860-900	1080-1120
Уголь каменный		1350	15 - 45	~ 27	5-25		1200-1500	

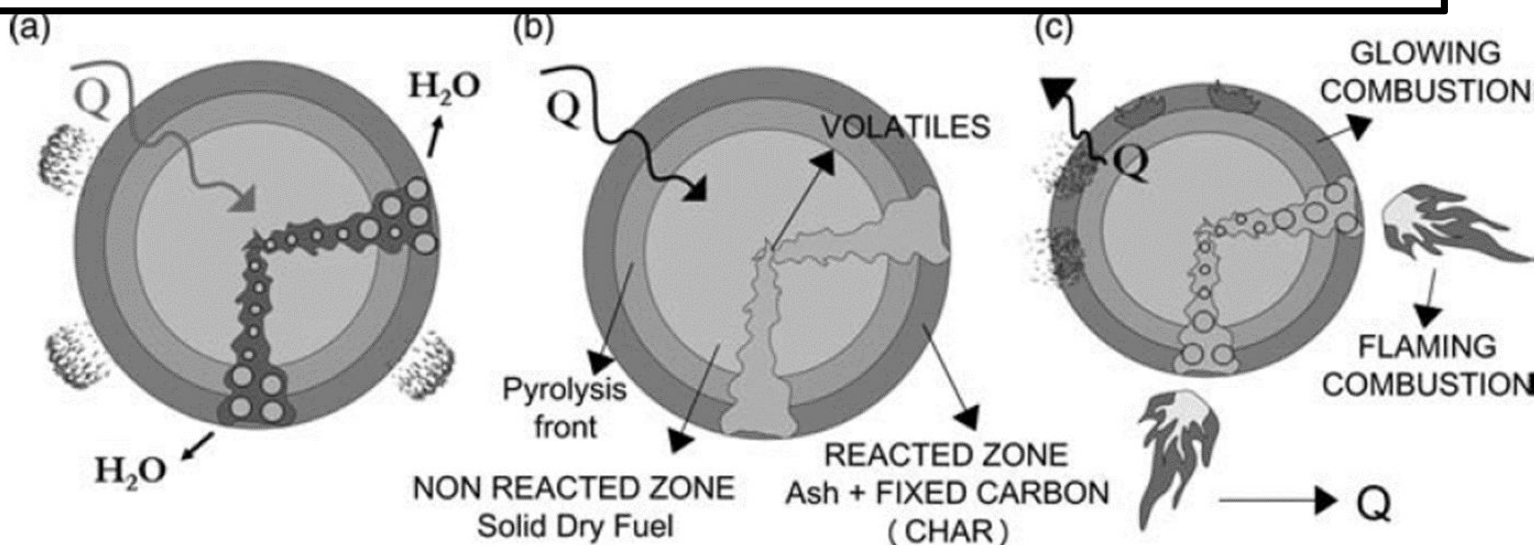
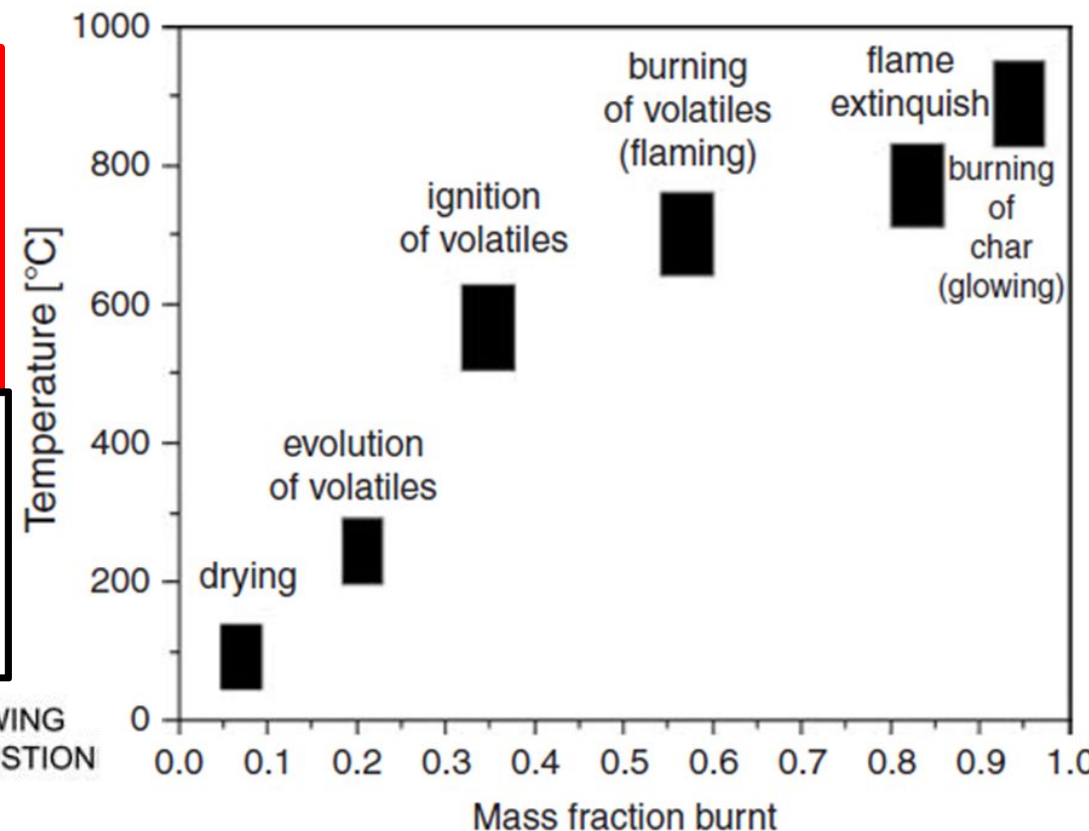
В состав золы биомассы входят: Si, Ca, Mg, K, Na, P

СЖИГАНИЕ



$$St_{da}^m = \left[0,1153 C + 0,3434 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 0,043S \right] \frac{\text{кГ}}{\text{кГ(dry fuel)}}$$

C, H, O, S – % содержание в топливе на сухое состояние



а – сушка

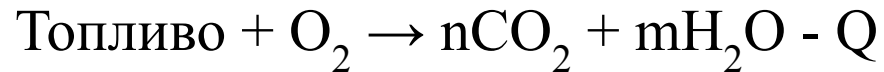
б – выход летучих

с - горение

Схематичное изображение процессов, сопровождающих горение

Теплота сгорания

$$\Delta H = \sum \text{энтальпии (теплоты) образования всех продуктов} - \sum \text{энтальпии (теплоты) образования всех реагентов}$$



$$Q = n \Delta H (\text{CO}_2) + m \Delta H (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H (\text{Топливо})$$

Стандартная энтальпия образования (теплота образования) - тепловой эффект реакции образования одного моля вещества из простых веществ, его составляющих, находящихся в устойчивых стандартных состояниях.

	H ₂ O	CO ₂	CO	H ₂ , O ₂ , N ₂
ΔH при 25°C, кДж/моль	- 241.5	- 393.5	- 110.6	0

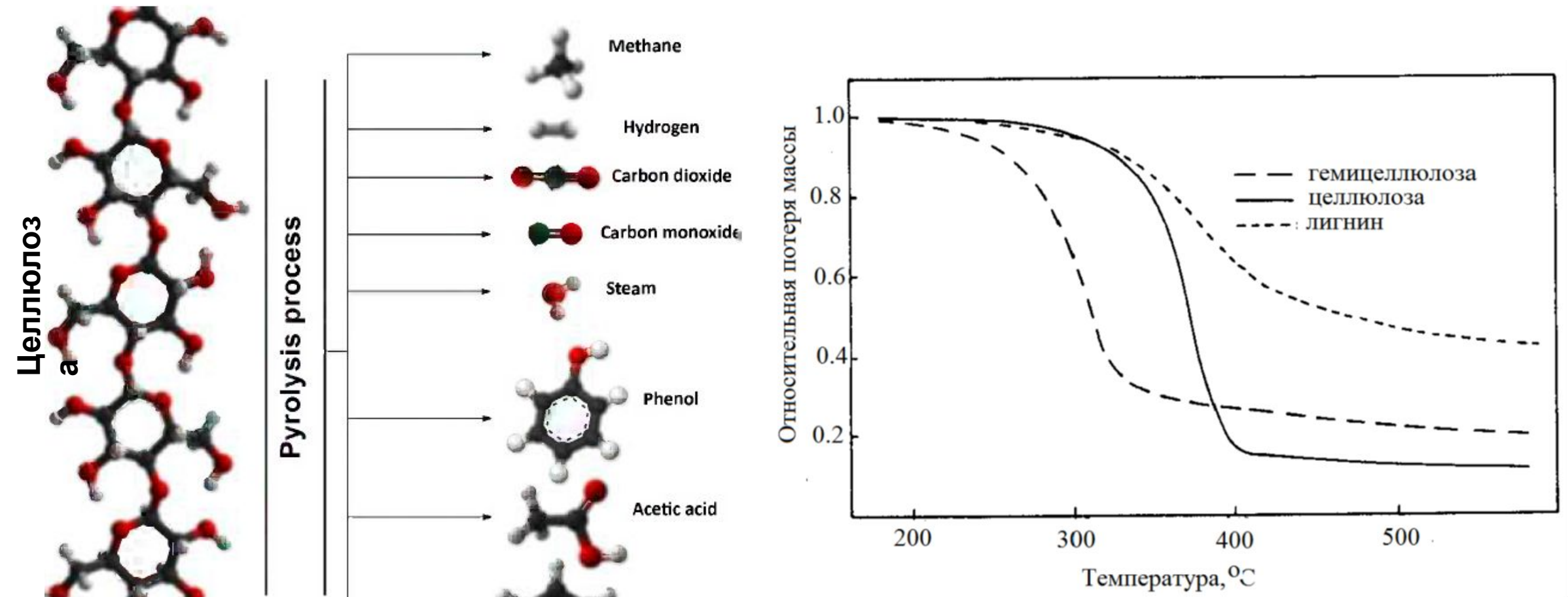
$$Q_{\text{н}} = Q_{\text{в}} - h_{\text{к}} (9 \text{ Н} + W)/100$$

$h_{\text{к}}$ – скрытая теплота конденсации (испарения) = $\sum$ (теплоты конденсации и теплоты охлаждения) = 2514 кДж/кг = 600 ккал/кг

Н – содержание водорода в топливе (%)

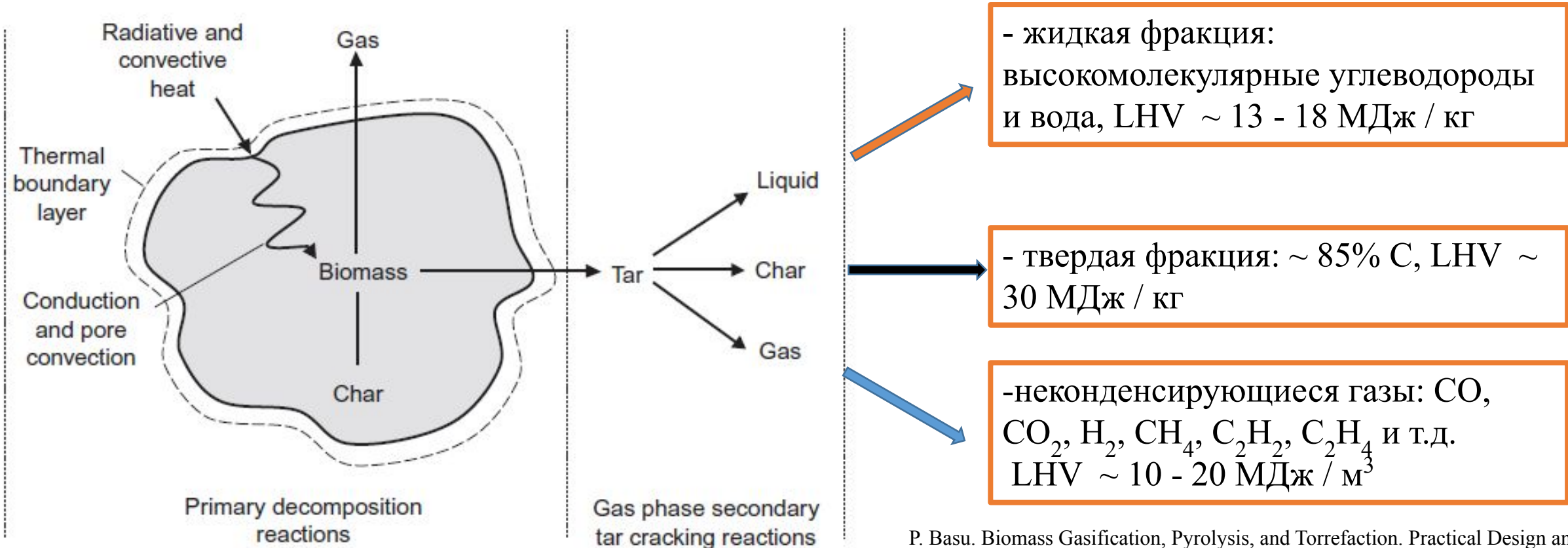
W – влажность топлива (%)

Пиролиз – нагрев в бескислородной среде. Аллотермический процесс.

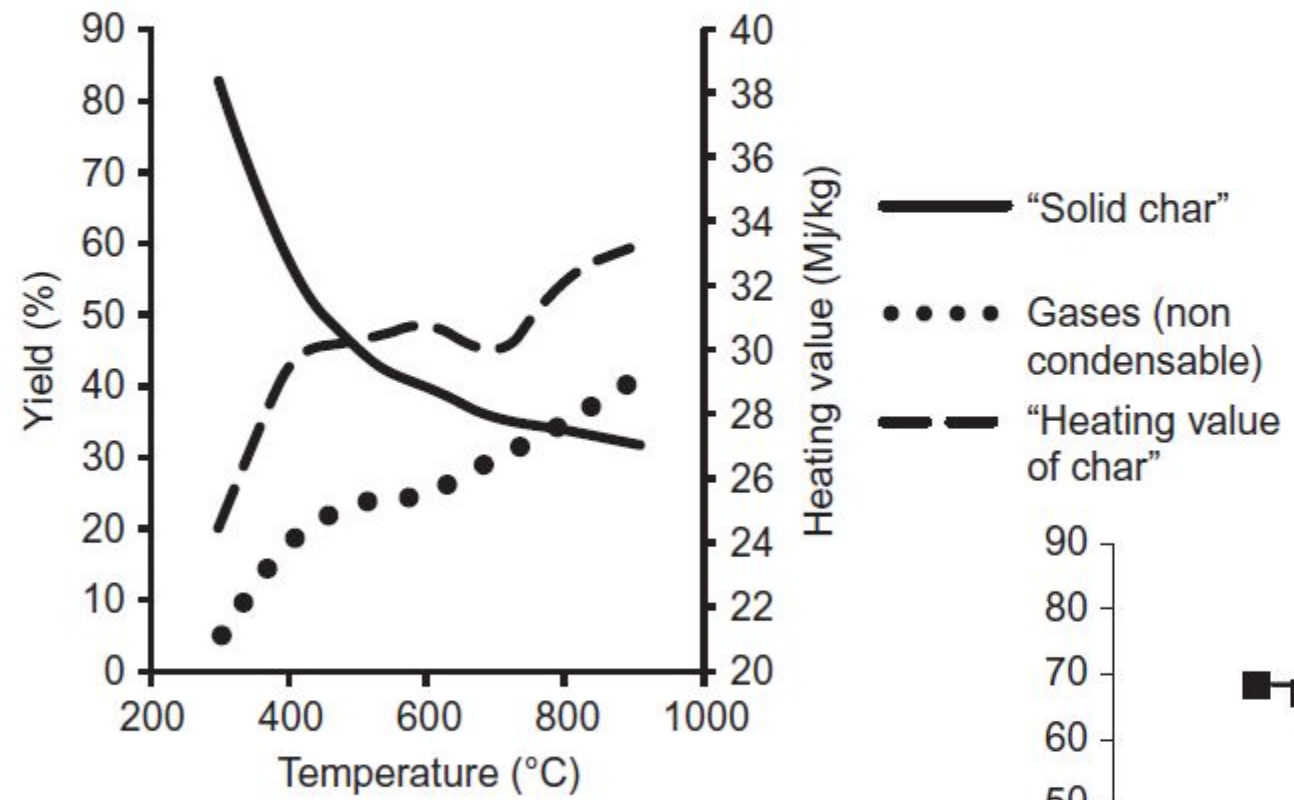


Вклад	Гемицеллюлоза	Целлюлоза	Лигнин
Угольный остаток			≥40%
Жидкая фракция		Макс	35%
Неконденсирующиеся газы	Макс		10%

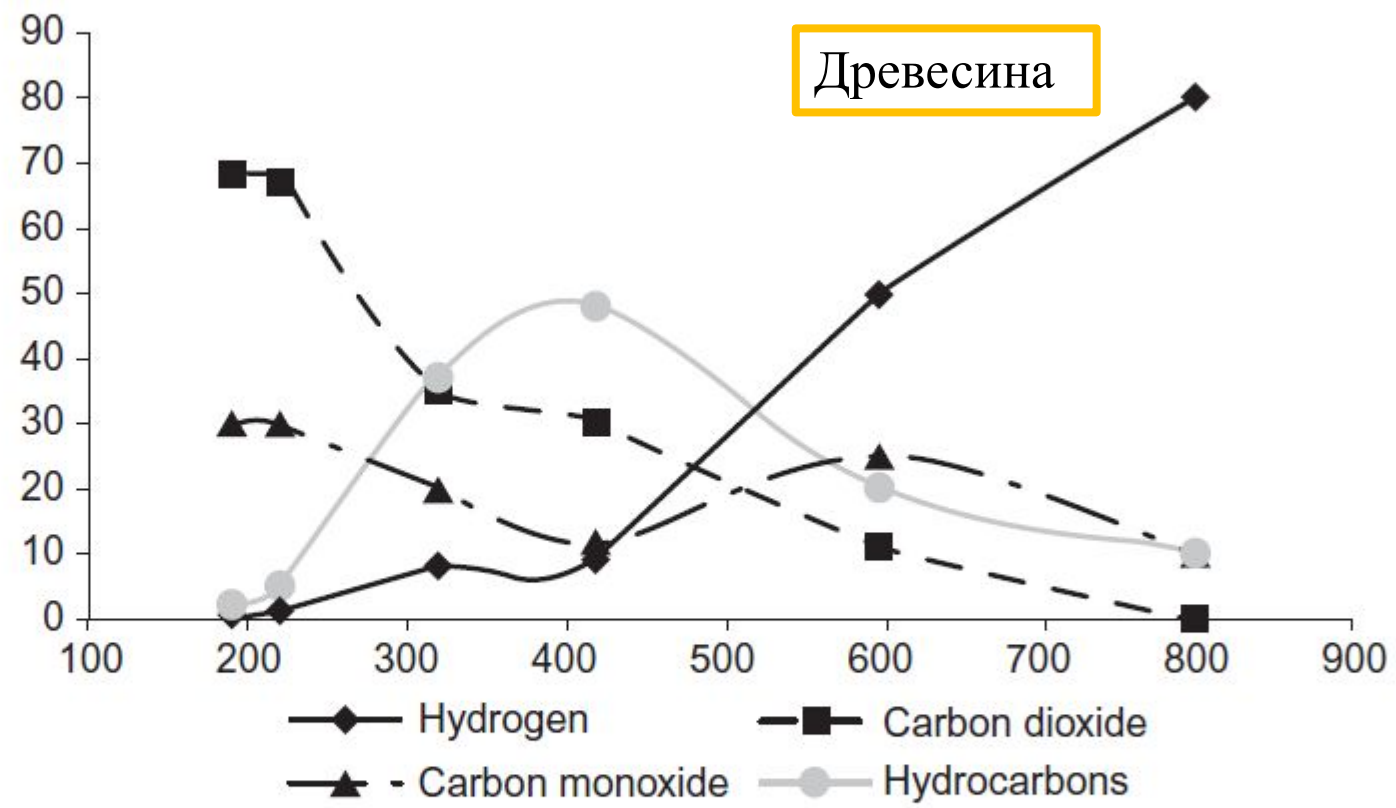
ПИРОЛИЗ



ПИРОЛИЗ



Виноградный жмых, 0,6 -1,0 мм
HHV = 17,2 МДж/кг на сухое
состояние



ПИРОЛИЗ

Характеристики процессов пиролитической конверсии и целевые продукты

	Характерное время	Скорость нагрева	Конечная температура °С	Целевой продукт
Торрефикация	10 - 60 мин	низкая	300	торрефицированная биомасса
Карбонизация	часы	Очень низкая	~ 400	биоуголь
Стандартный	≤ 60 мин	низкая	600	биоуголь, бионефть, газ
Быстрый	< 2 сек	высокая	~ 500	бионефть,

- конечная температура нагрева:

$T \leq 300^{\circ}\text{C}$ – низкотемпературный пиролиз
(торрефикация)

- скорость нагрева:

медленный пиролиз $t_{\text{нагрева}} \gg t_{\text{пиролиза}}$
быстрый пиролиз $t_{\text{нагрева}} \ll t_{\text{пиролиза}}$

ПИРОЛИЗ

Режимные параметры, влияющие на состав и выход продуктов пиролиза:

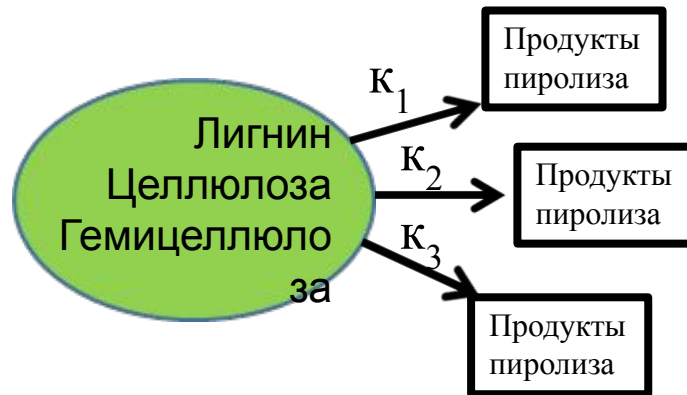
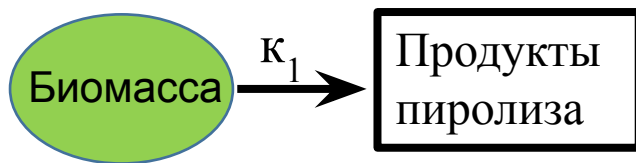
- конечная температура нагрева,
- скорость нагрева,
- время выдержки в реакторе.

Максимальный выход	Масимальная температура	Скорость нагрева	Время выдержки в реакторе
Биоуголь	Низкая	Маленькая	Большое
Жидкая фракция	Средняя (~ 500 °C)	Большая	Маленькое
Газ	Высокая (700-900 °C)	Невысокая	Большое

ПИРОЛИЗ

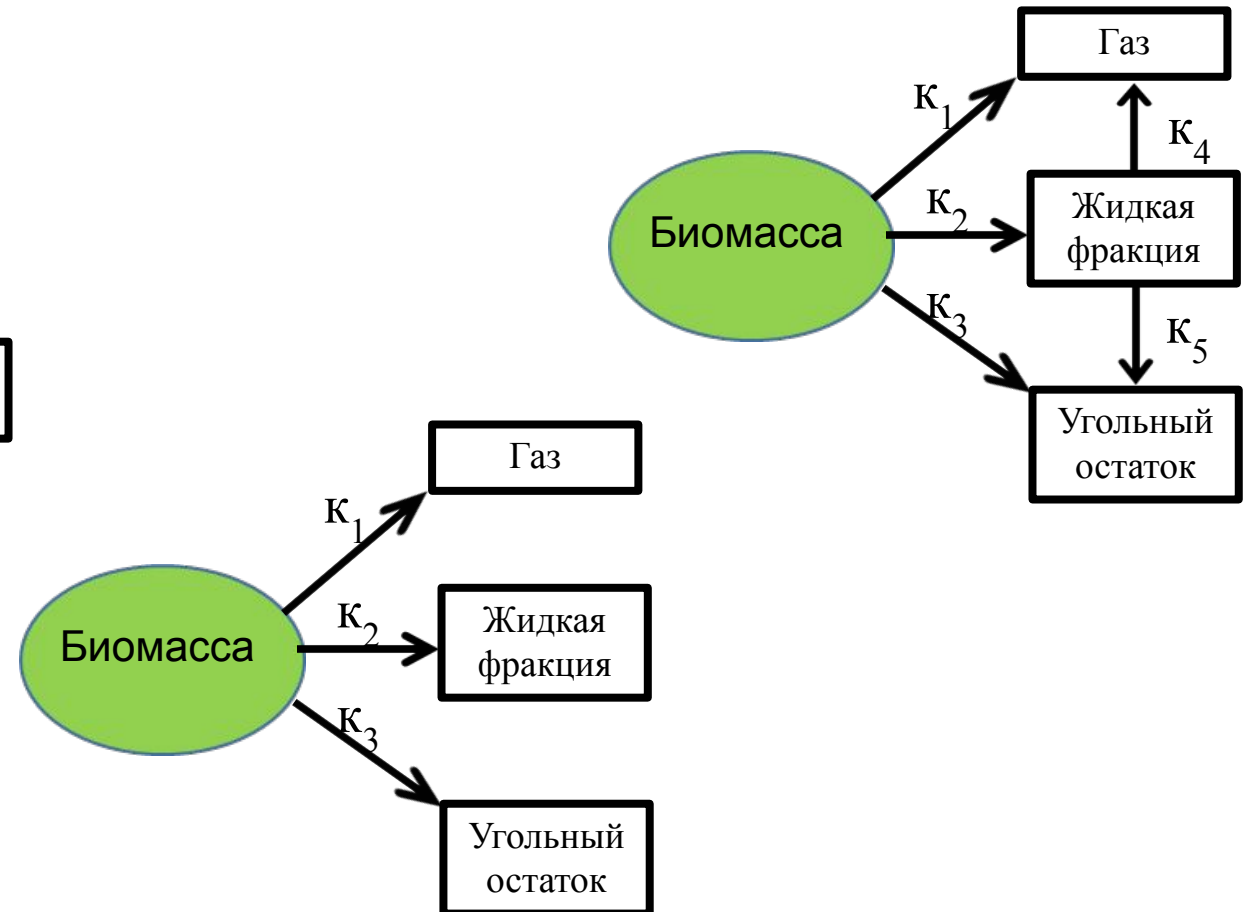
Кинетические модели пиролиза для описания процесса термической деструкции:

- одностадийная одноканальная модель с одной брутто реакцией,
- одностадийная многоканальная модель с несколькими параллельно протекающими реакциями,
- многостадийная модель, учитывающая как первичную термическую деструкцию, так вторичные реакции.



Аррениусовская зависимость
для константы скорости:

$$k = A_0 \exp(-E / RT)$$

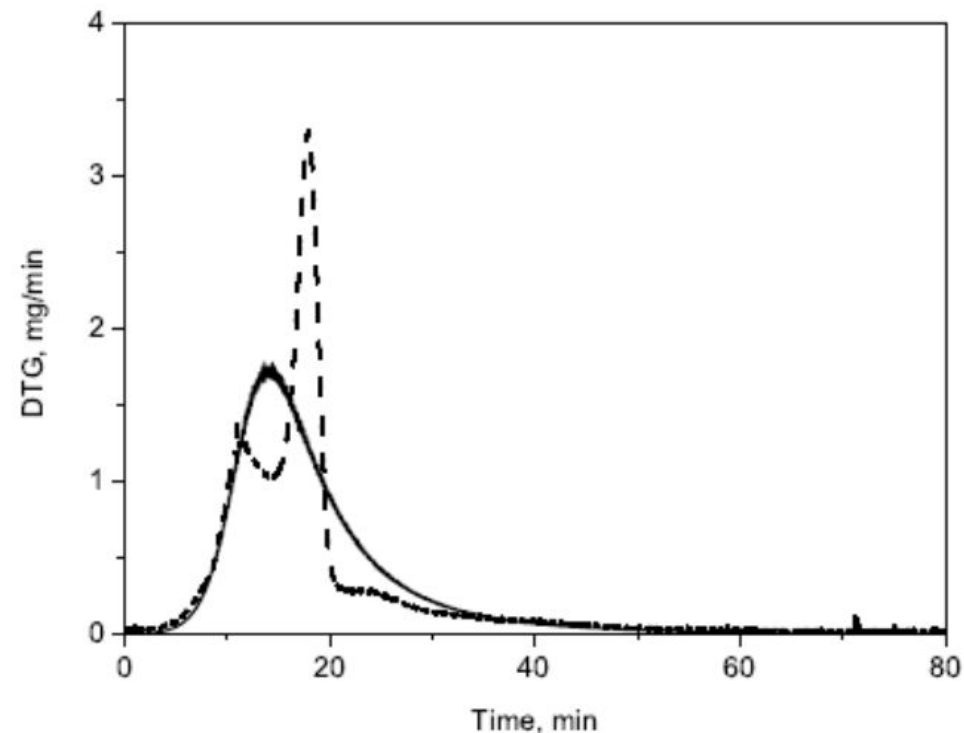
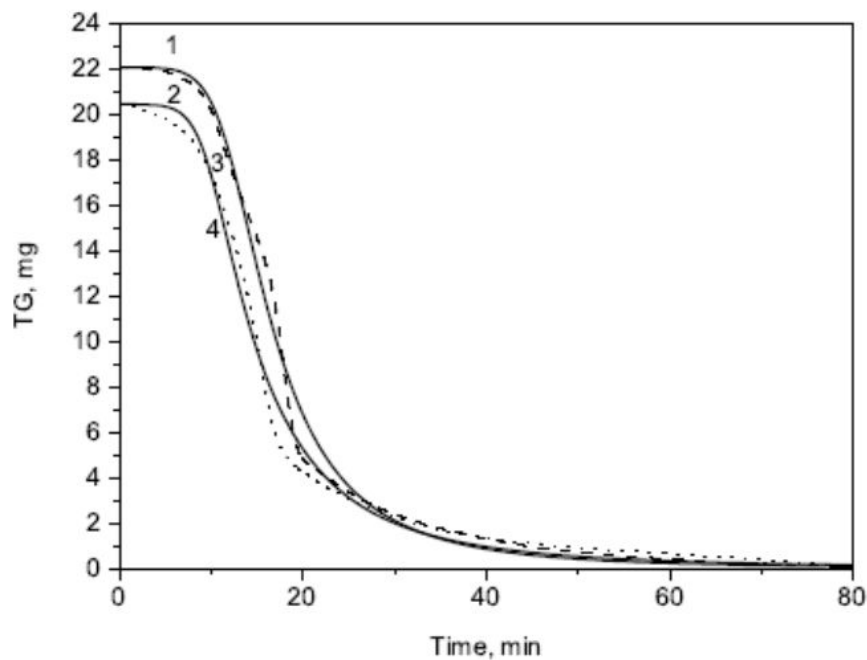


Одностадийная одноканальная модель:

Биомасса $\longrightarrow$ летучие продукты + угольный остаток

$$\frac{dm(t)}{dt} = -k(m(t) - m_{\text{уг}})^n$$

$$X = \frac{(m(t) - m_{\text{уг}})}{(m_0 - m_{\text{уг}})} \longrightarrow \frac{dX}{dt} = -A_0 \exp(-E / RT(t)) X^n$$



ДТГ характеристика для древесины:
непрерывная кривая – расчет, пунктирная
эксперимент

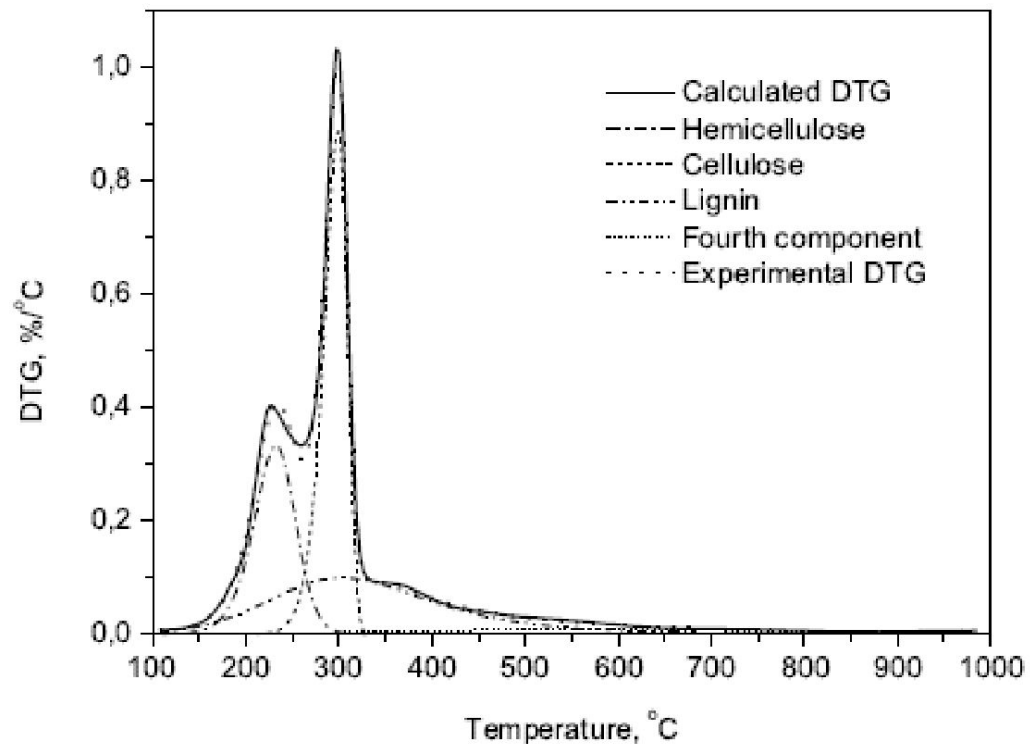
ТГ характеристики для древесины (1, 2) и соломы (3,4): непрерывные кривые - расчет

Одностадийная многоканальная модель

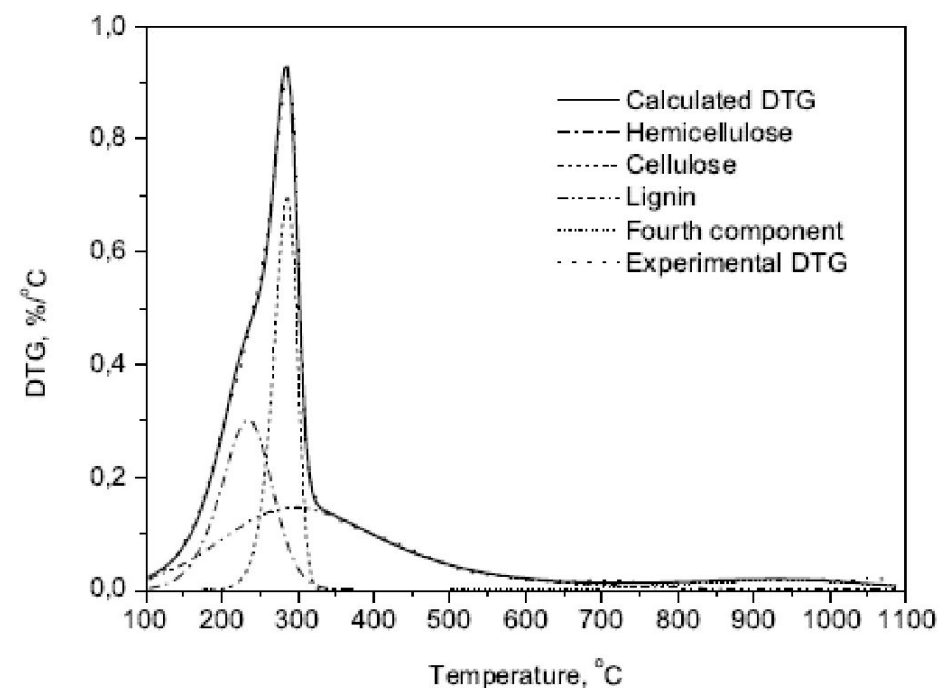
$$X_j = \frac{m_j(t)}{M_0}$$

$$\sum_j X_j(t=0) = 1$$

$$\frac{dX_j}{dt} = -k_{0j} \exp(-E_j / RT(t)) X_j^{n_j}$$



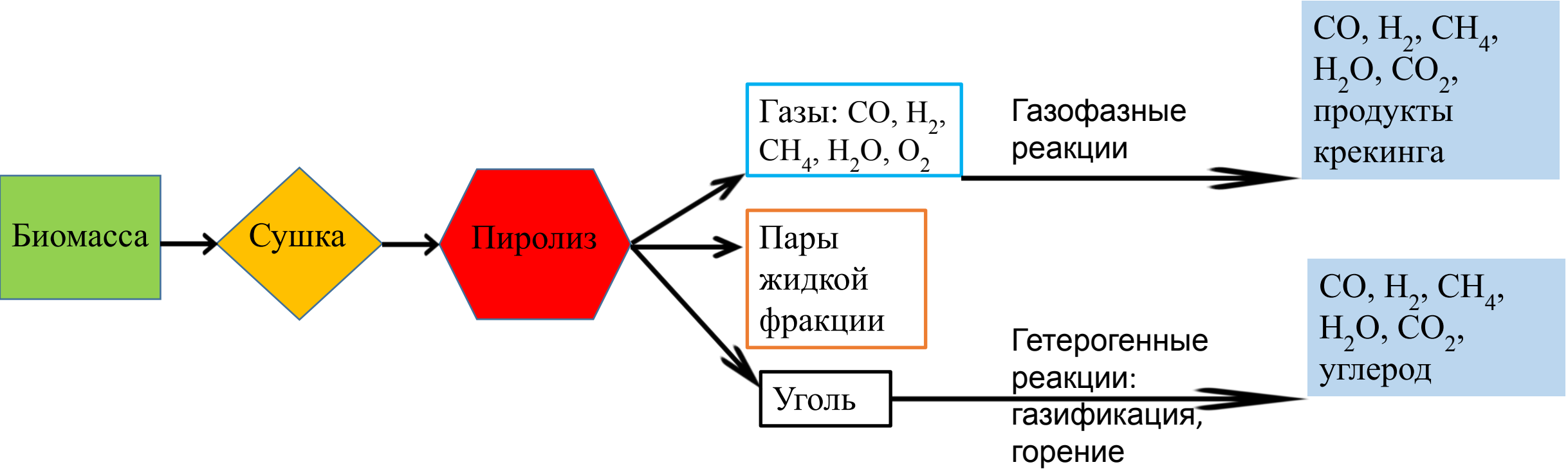
ДТГ характеристика для древесины:
непрерывная кривая – расчет, пунктирная
эксперимент



ДТГ характеристика для шелухи
подсолнечника: непрерывная кривая –
расчет, пунктирная эксперимент

ГАЗИФИКАЦИЯ

Среда	Теплота сгорания получаемого газа, МДж/м³
Воздух	4 - 7
Водяной пар	10 - 18
Кислород	12 - 28



При использовании кислородсодержащих агентов - автотермический процесс.

Тип реакции	Реакция
-------------	---------

Реакции

Будуара	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 172 \text{ кДж/моль}$
парогазовая конверсия	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 + 131 \text{ кДж/моль}$
гидрогазификация	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 - 74,8 \text{ кДж/моль}$

Окислительные реакции

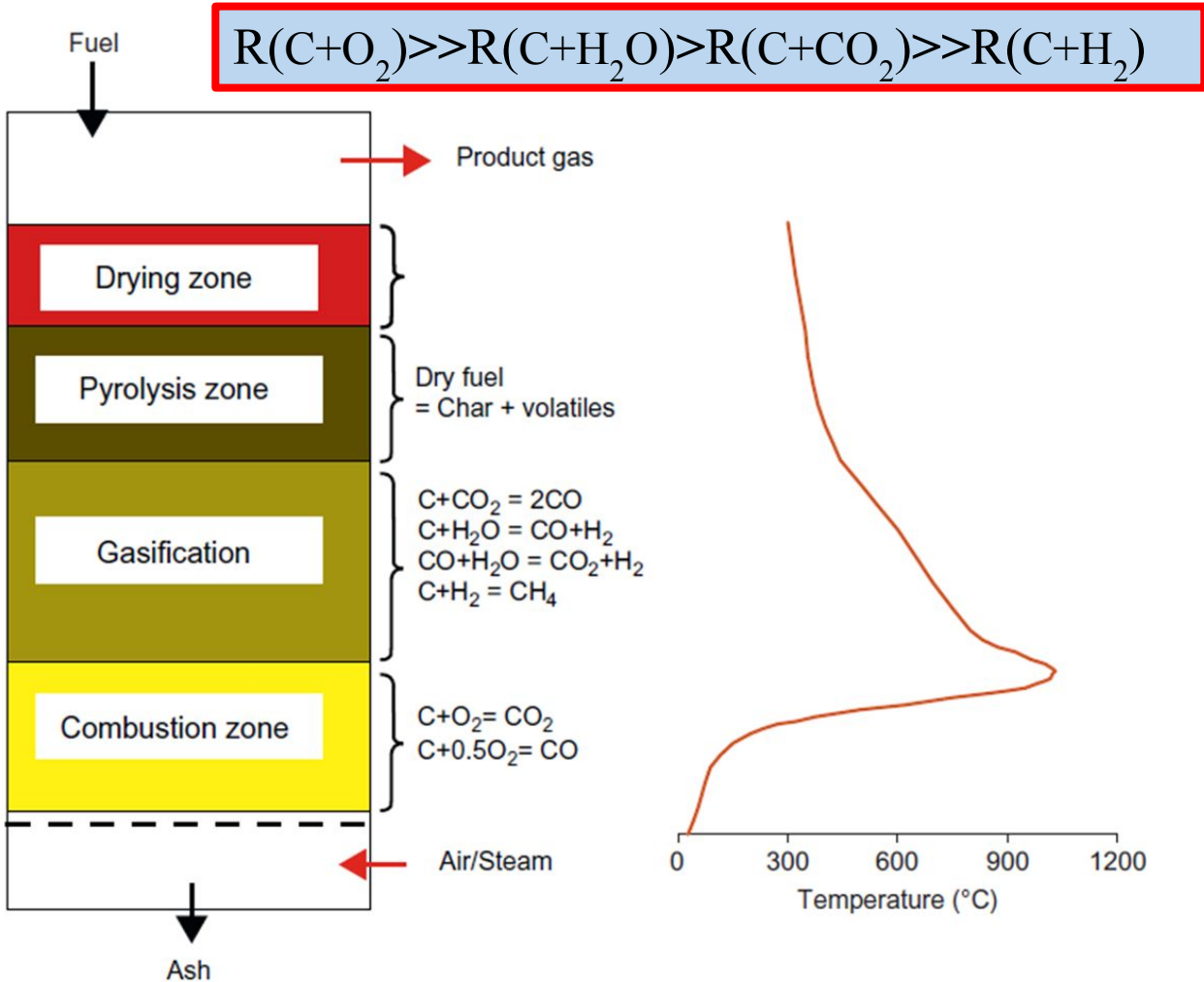
	$C + 0,5 O_2 \rightarrow CO - 111 \text{ кДж/моль}$
	$C + O_2 \rightarrow CO_2 - 394 \text{ кДж/моль}$
	$CO + 0,5 O_2 \rightarrow CO_2 - 284 \text{ кДж/моль}$
	$CH_4 + 0,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2 -36 \text{ кДж/моль}$
	$CH_4+2O_2 \leftrightarrow CO_2+2H_2O - 803 \text{ кДж/моль}$
	$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O - 242 \text{ кДж/моль}$

Реакция сдвига водяного пара

	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 -41,2 \text{ кДж/моль}$
--	---

ГАЗИФИКАЦИЯ

P. Basu. Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction. Practical Design and Theory. Second Edition. Elsevier. 2013.



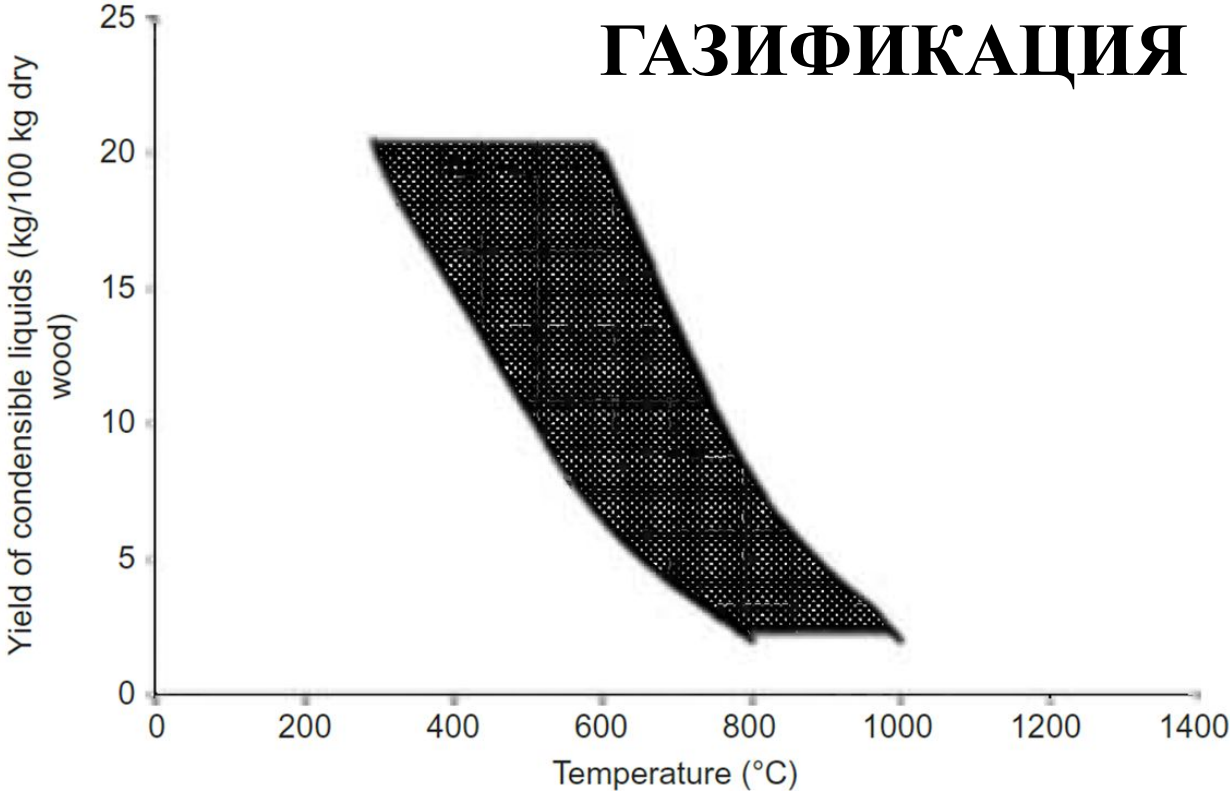
Тип реакции	Реакция
Реакции метанирования	
	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 -247\text{кДж/моль}$
	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O -206\text{кДж/моль}$
	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O -165\text{кДж/моль}$

Ограничения на содержание примесей

Применение	Частицы , мг/нм³	Смолы, мг/нм³
Прямое сжигание	-	-
Синтез-газ для производства жидких топлив	0,02	0,1
Газовая турбина	0,1 - 120	0,05 -5
Двигатель внутреннего сгорания	30	50 – 100
Трубопроводный транспорт		50 - 500

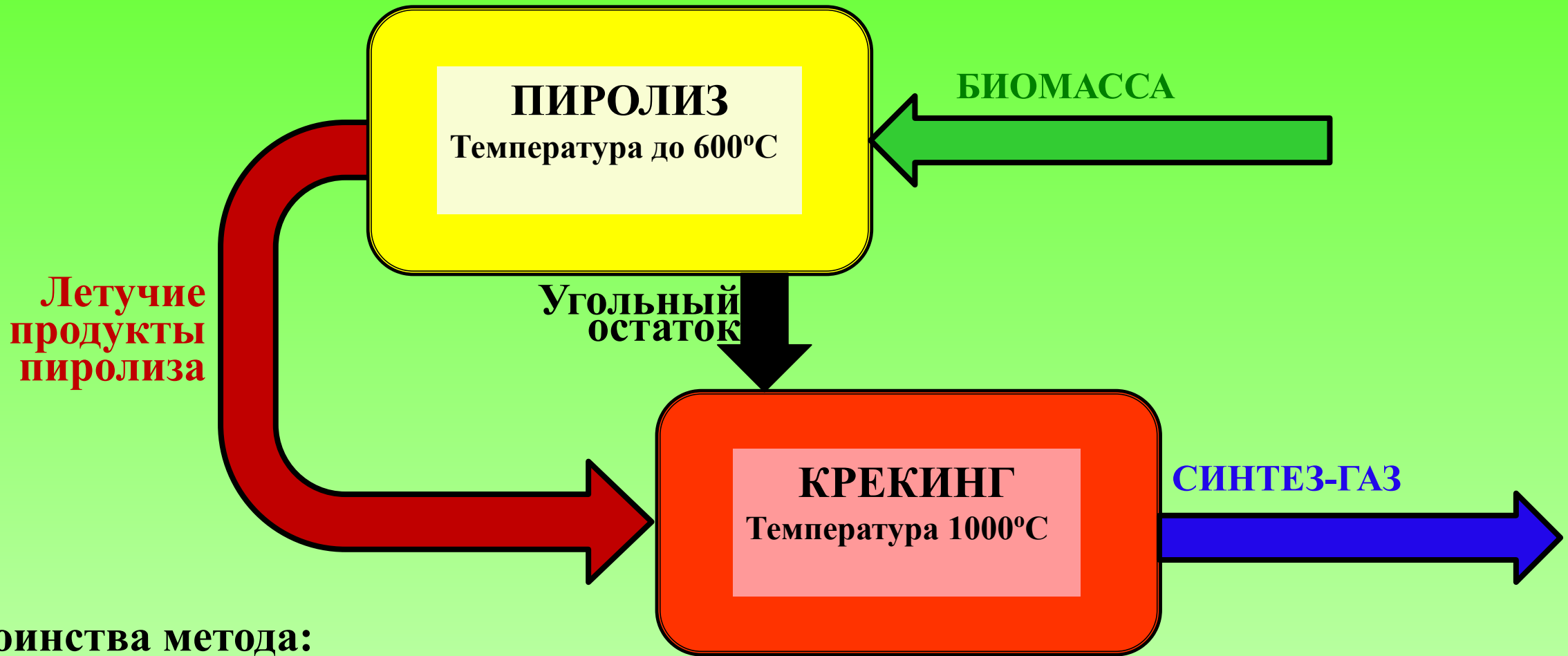
Содержание смол в газе для разных типов газификаторов и разных газифицирующих сред

Тип газификтора	Содержание смол в газе, г/нм³	Степень конверсии в смолы, % масс.
С нисходящим потоком	0,01 - 6	< 2
С кипящим слоем	1 - 30	1 - 5
С восходящим потоком	10 - 150	10 - 20



Среда	Выход, г/нм³	Выход, г/кг БМ daf
Водяной пар	30 - 80	70
Водяной пар + кислород	4 – 30	8 - 40
Воздух	2 - 20	6 - 30

Двухстадийная пиролитическая конверсия



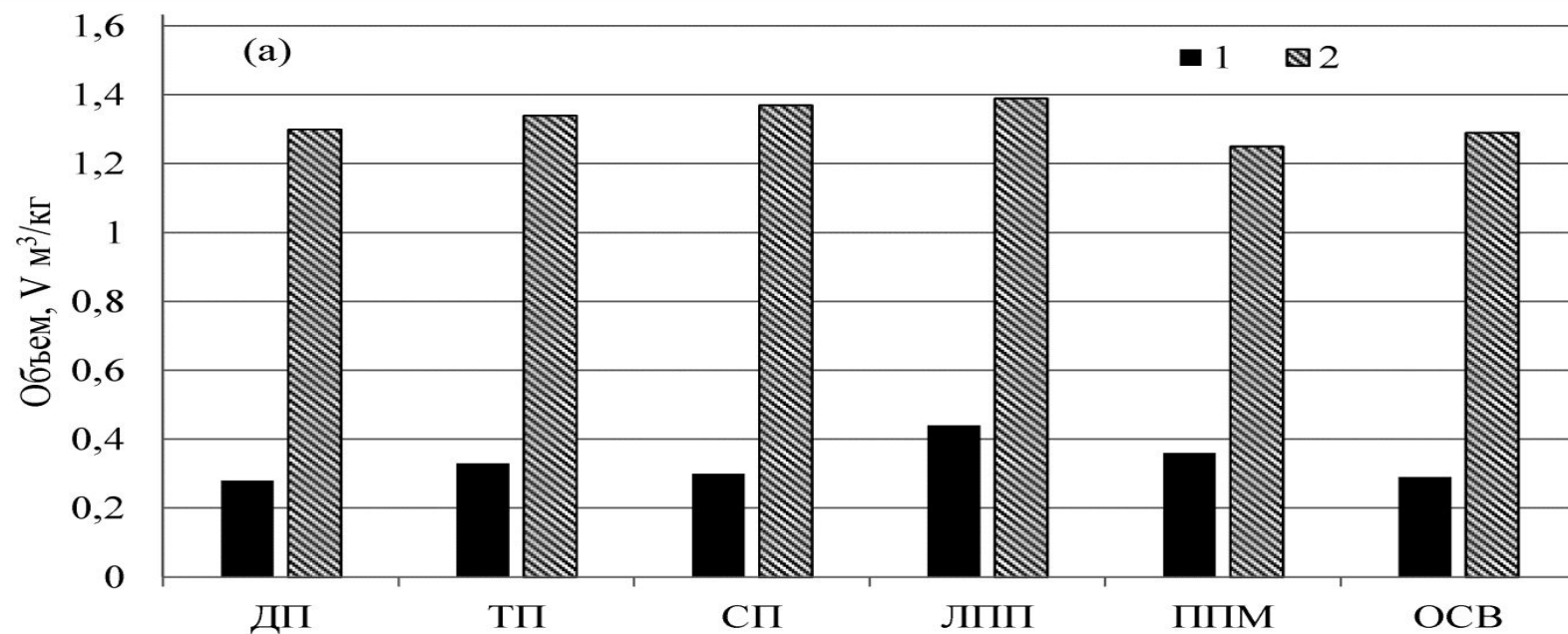
Достоинства метода:

- высокая степень конверсии исходного сырья в синтез-газ за счет гетерогенного крекинга как конденсирующихся, так и неконденсирующихся летучих продуктов пиролиза;
- высокое содержание H_2 и CO ;
- отсутствие жидкой фракции – содержание смол не превышает 50 мг/ нм^3 .

ДВУХСТАДИЙНАЯ ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ

Характеристики получаемого синтез-газа	Сырье					
	ДП	ТП	СП	ЛПП	ППМ	ОСВ
Объем на сухое беззольное состояние, м ³ /кг	1,3	1,34	1,37	1,39	1,25	1,29
Высшая теплота сгорания синтез-газа, Мдж/м ³	11.7 (13.2)	11.8 (10.5)	9.9 (9.1)	10.2 (7.9)	10.9 (7.8)	12.2 (11.1)*
H ₂ /CO, объемные доли	1.0	1.2	1.0	1.2	1.2	2.0

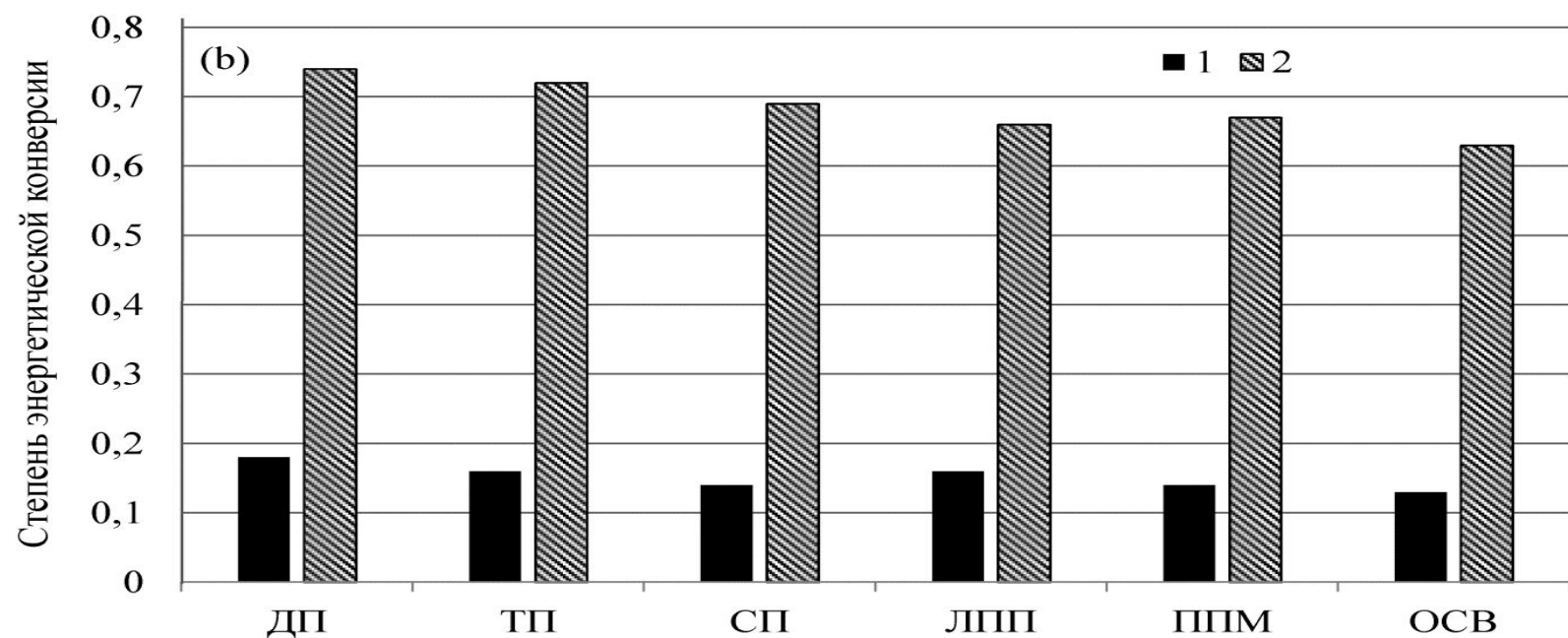
*
в скобках указана теплота газа, получаемого при стандартном пиролизе



Удельный выход газа на кг органической составляющей сырья (a)

Степень энергетической конверсии органической составляющей сырья (b)

1 – пиролиз
2 – двухстадийная
пиролитическая конверсия



Использование биомассы в энергетических целях

Сжигание как твердого топлива

Конверсия биомассы

Жидкое
топливо

Газообразное
топливо

Улучшение
потребительских
характеристик

Совершенствование
технологий сжигания

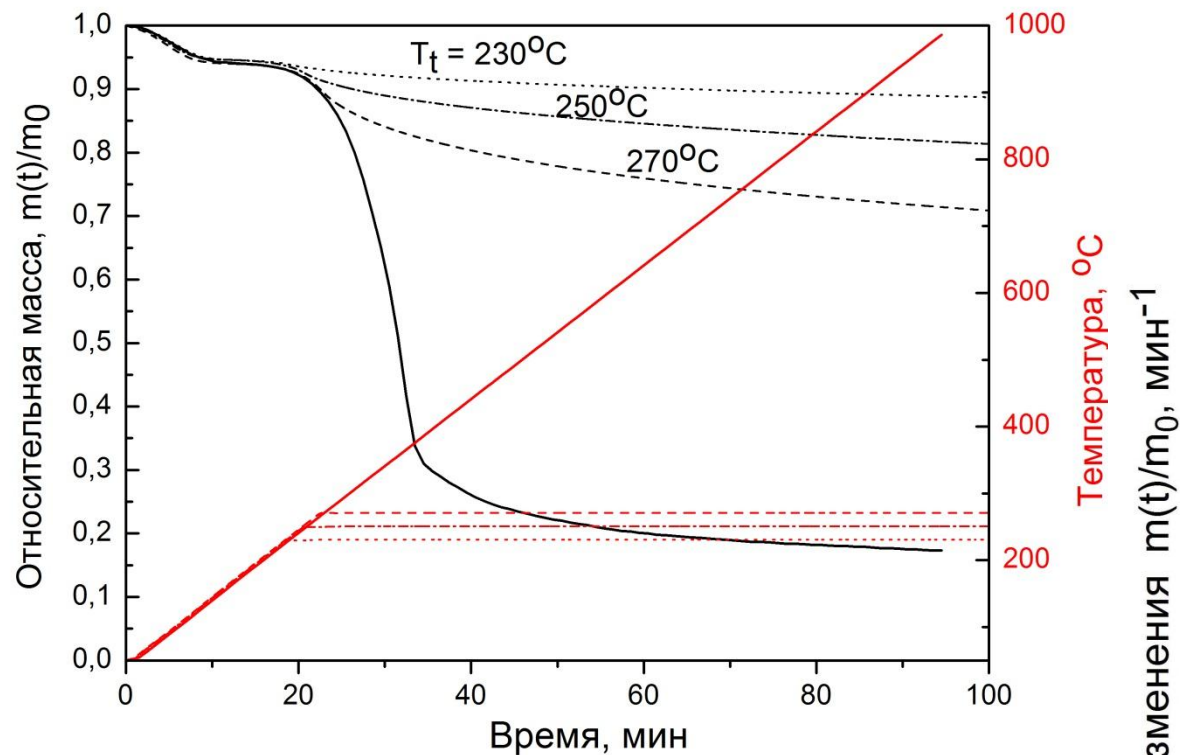
Недостатки биомассы как твердого топлива:

- низкая насыпная плотность
- низкая удельная (на ед. объема) теплота сгорания
- низкая удельная (на ед. массы) теплота сгорания
- высокая гигроскопичность

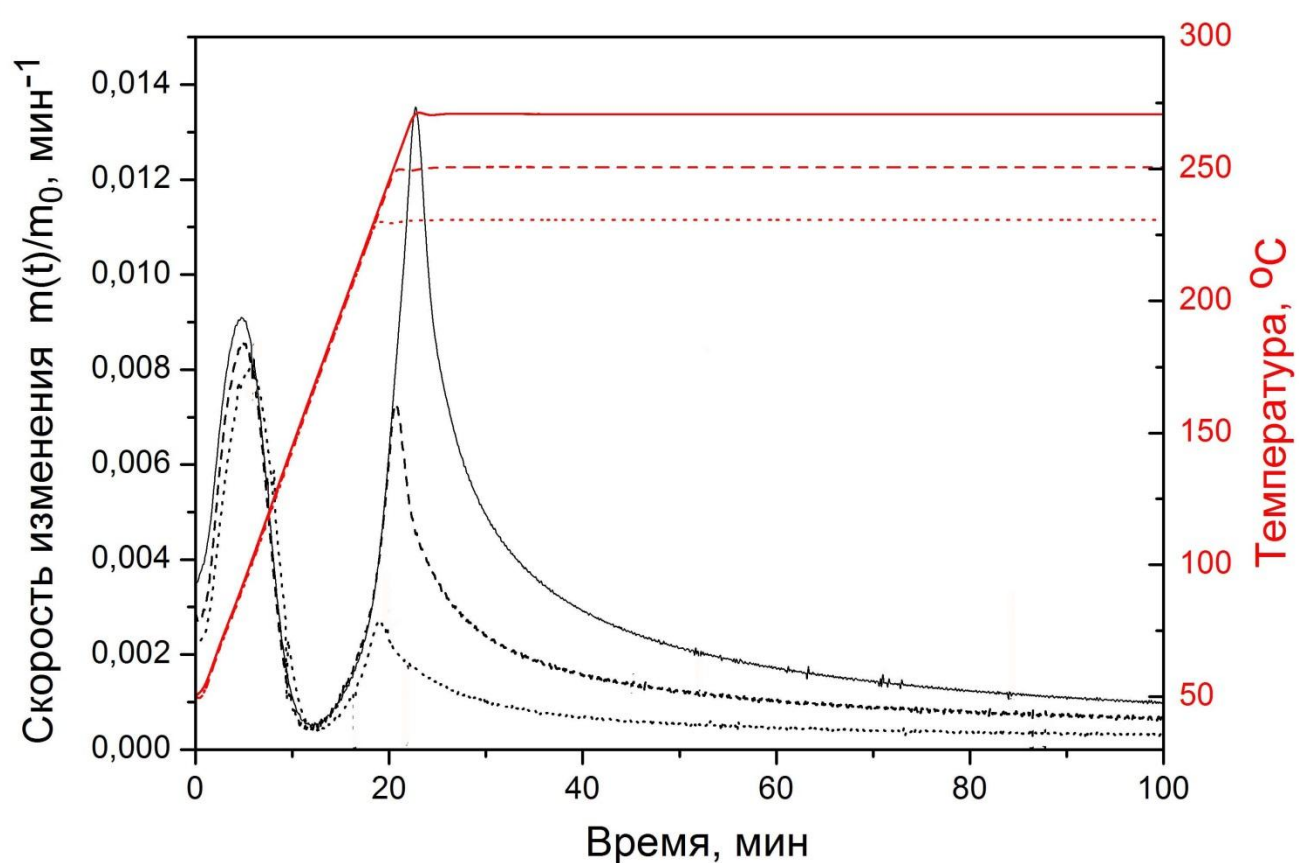
Пеллетизация

Торрефикация

ТОРРЕФИКАЦИЯ

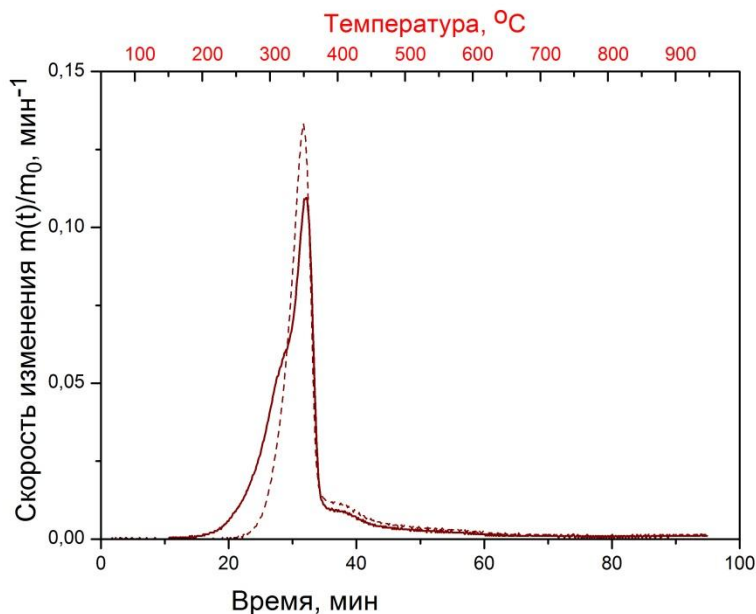


Термогравиметрические кривые



Дифференциальные термогравиметрические кривые

Древесные пеллеты

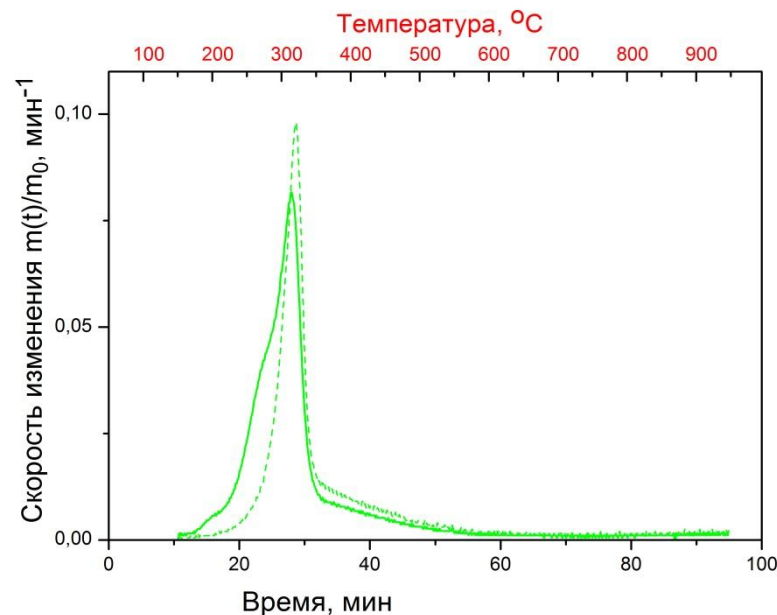


Древесные пеллеты

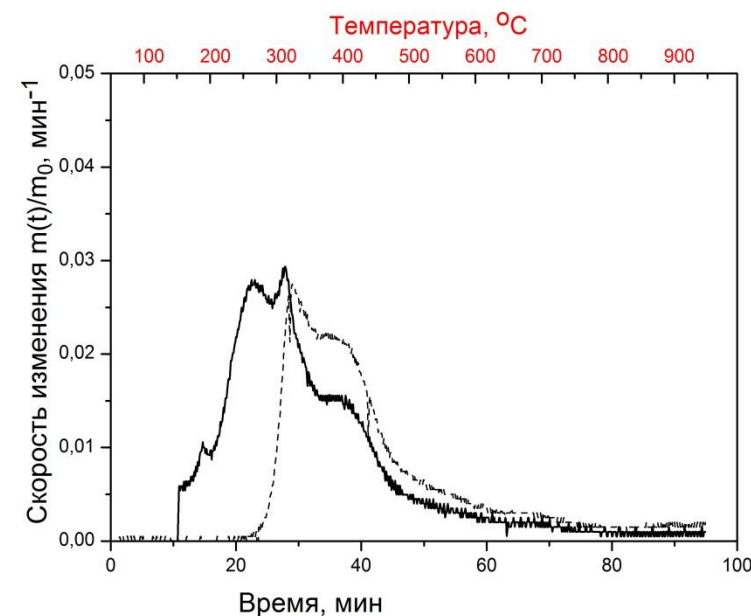
$T_{\text{торр}} = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$

ТОРРЕФИКАЦИЯ

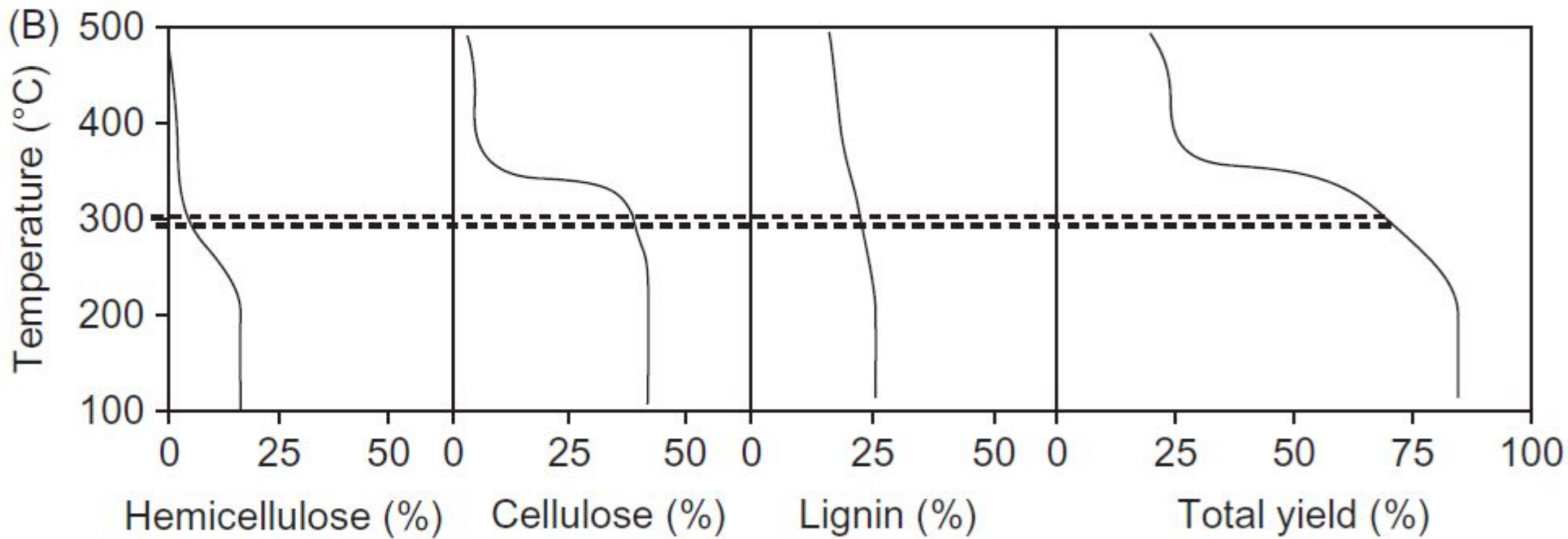
ДТГ зависимости для исходного (сплошные кривые) и торрефицированного (пунктирные кривые) сырья



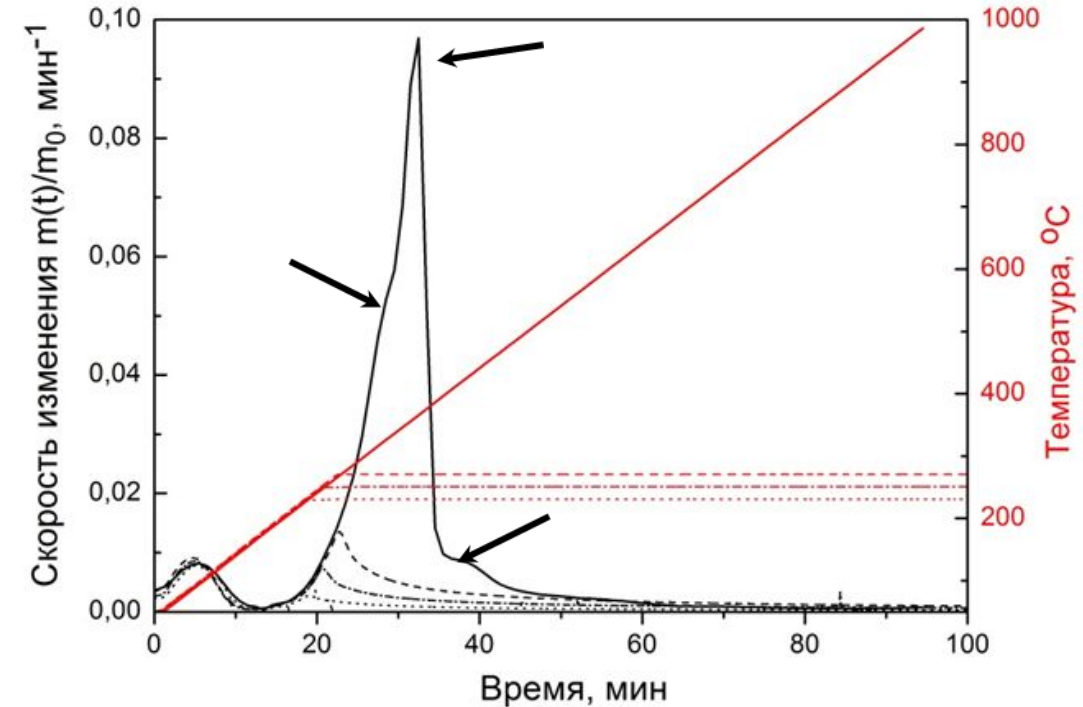
Пеллеты из соломы



Пеллеты из торфа



Сопоставление термического распада
гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина (исходный
состав: гемицеллюлоза – 16,6%, целлюлоза - 42,2%,
лигнин - 25,6%)



ТОРРЕФИКАЦИЯ

ТОРРЕФИКАЦИЯ

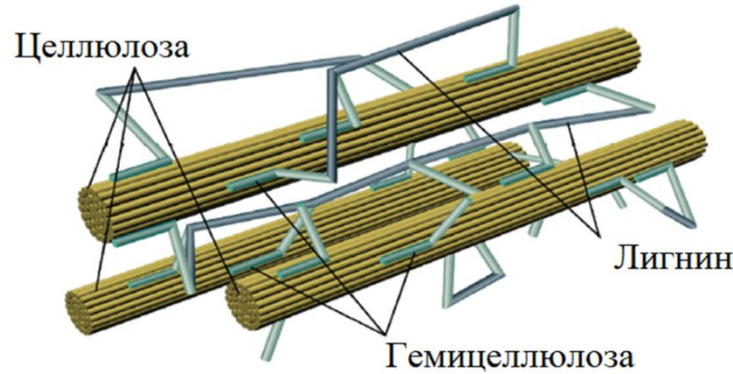
Температура торрефикации T_t , °C	Потеря массы при торрефикации Δm_t^* , %		
	Древесные пеллеты	Пеллеты из торфа	Пеллеты из соломы
230	6,4	18	17
250	14	23	27
270	25	30	43

Температура торрефикации T_t , °C	Выход летучих $m_{л}^*$, %		
	Древесные пеллеты	Пеллеты из торфа	Пеллеты из соломы
Исходное состояние	82	67	72
230	81	60	66
250	79	57	62
270	76	53	51

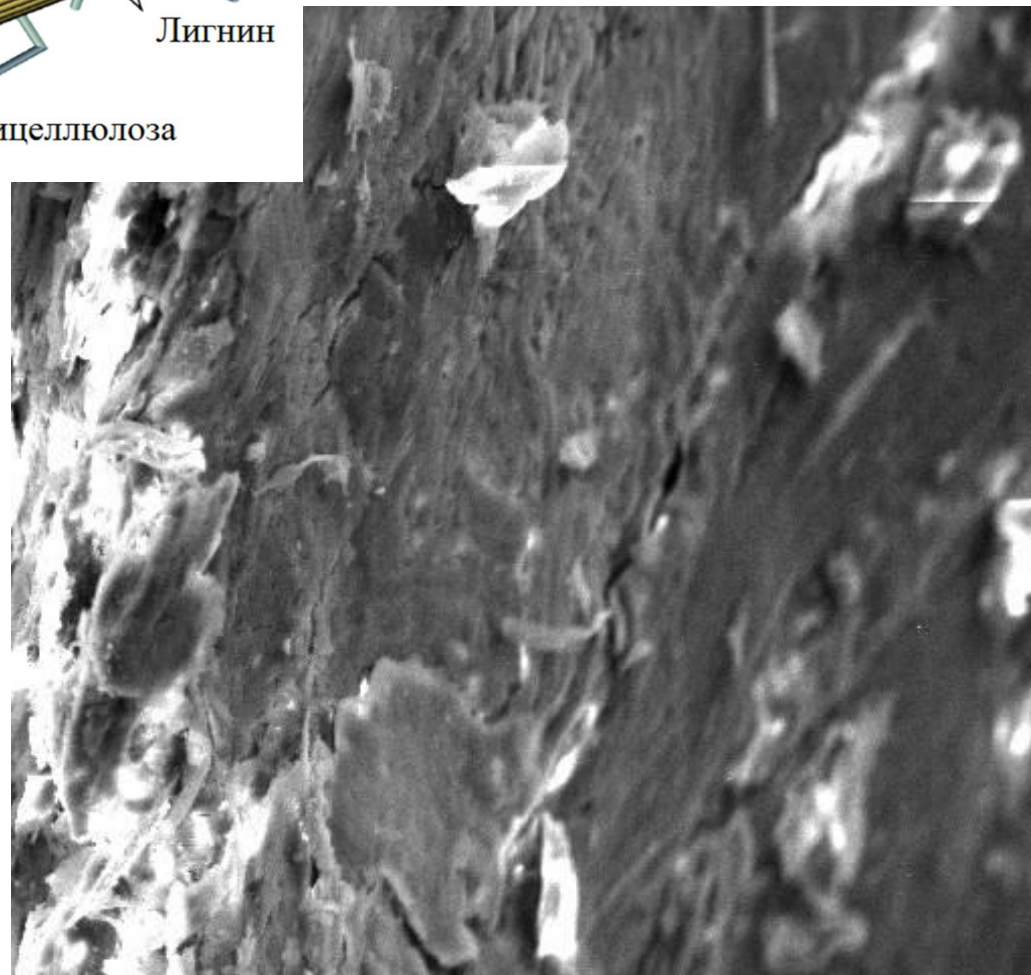
* В пересчете на сухое состояние

ТОРРЕФИКАЦИЯ

Древесная пеллета



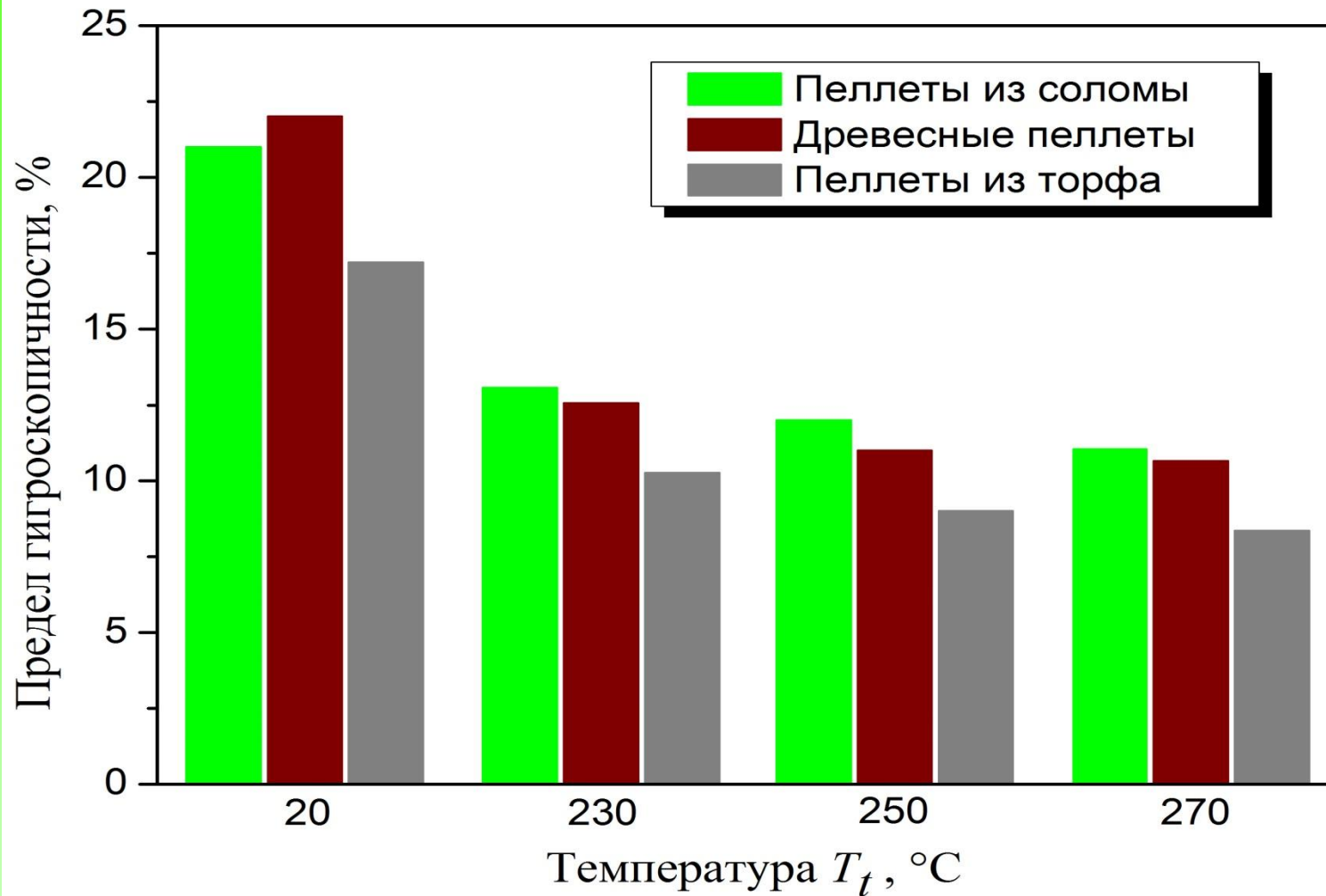
Исходный образец



Торрефицированный образец

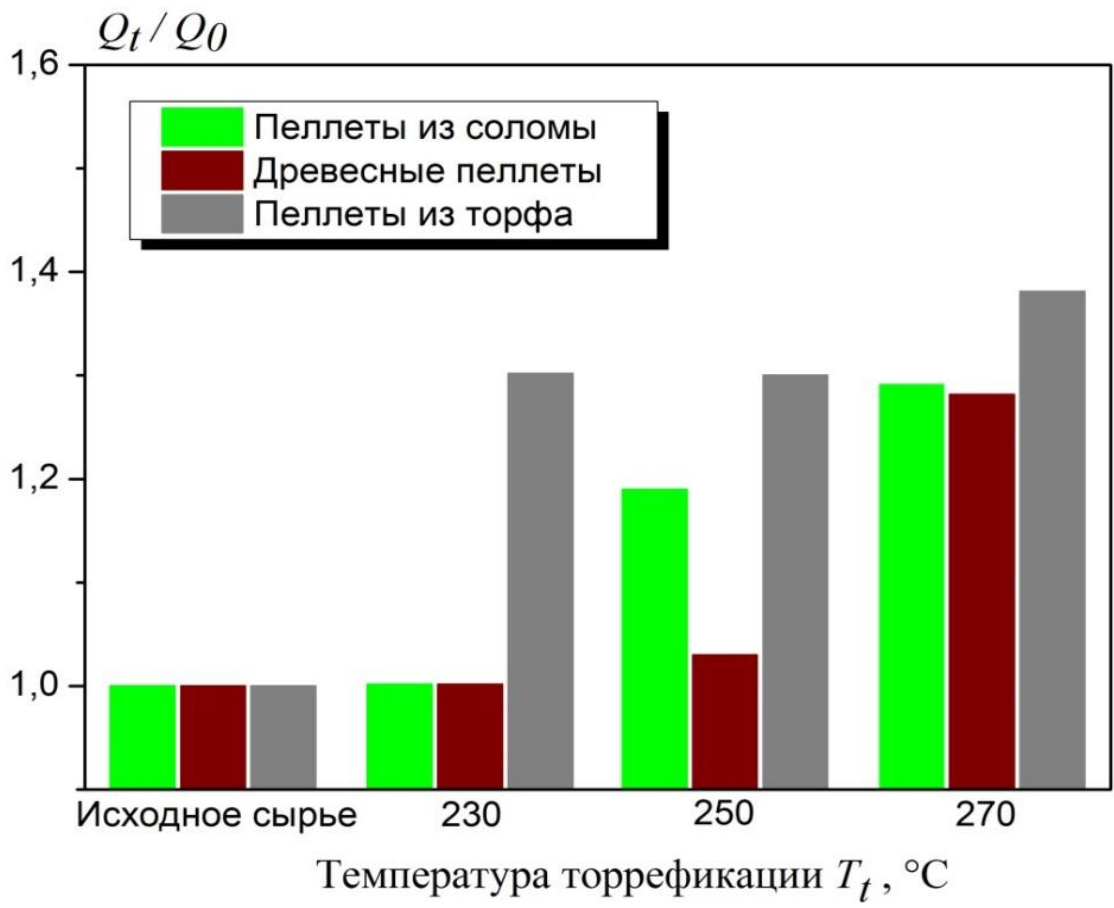
$$T_{\text{торр}} = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$$

ТОРРЕФИКАЦИЯ



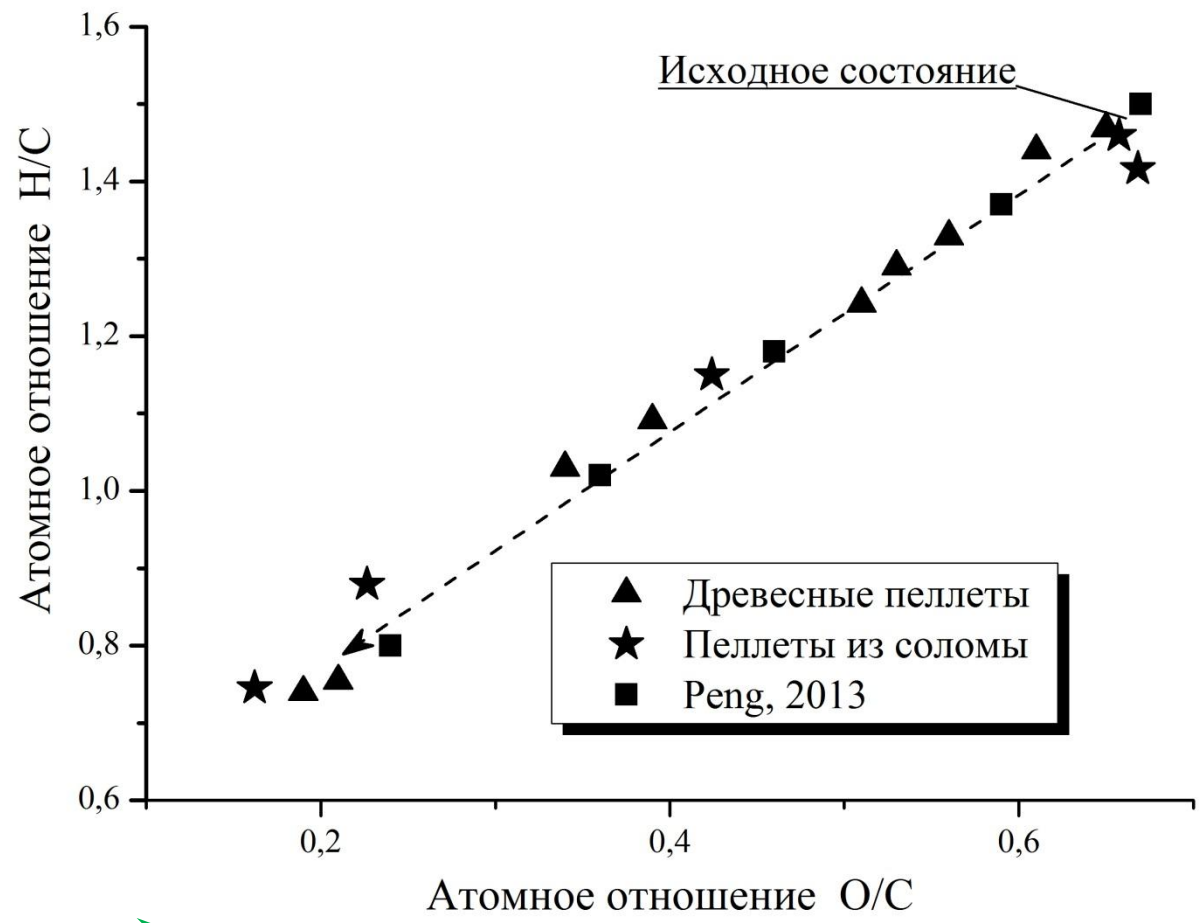
Предел гигроскопичности в зависимости от температуры обработки для гранулированного топлива из различных видов биомассы

ТОРРЕФИКАЦИЯ

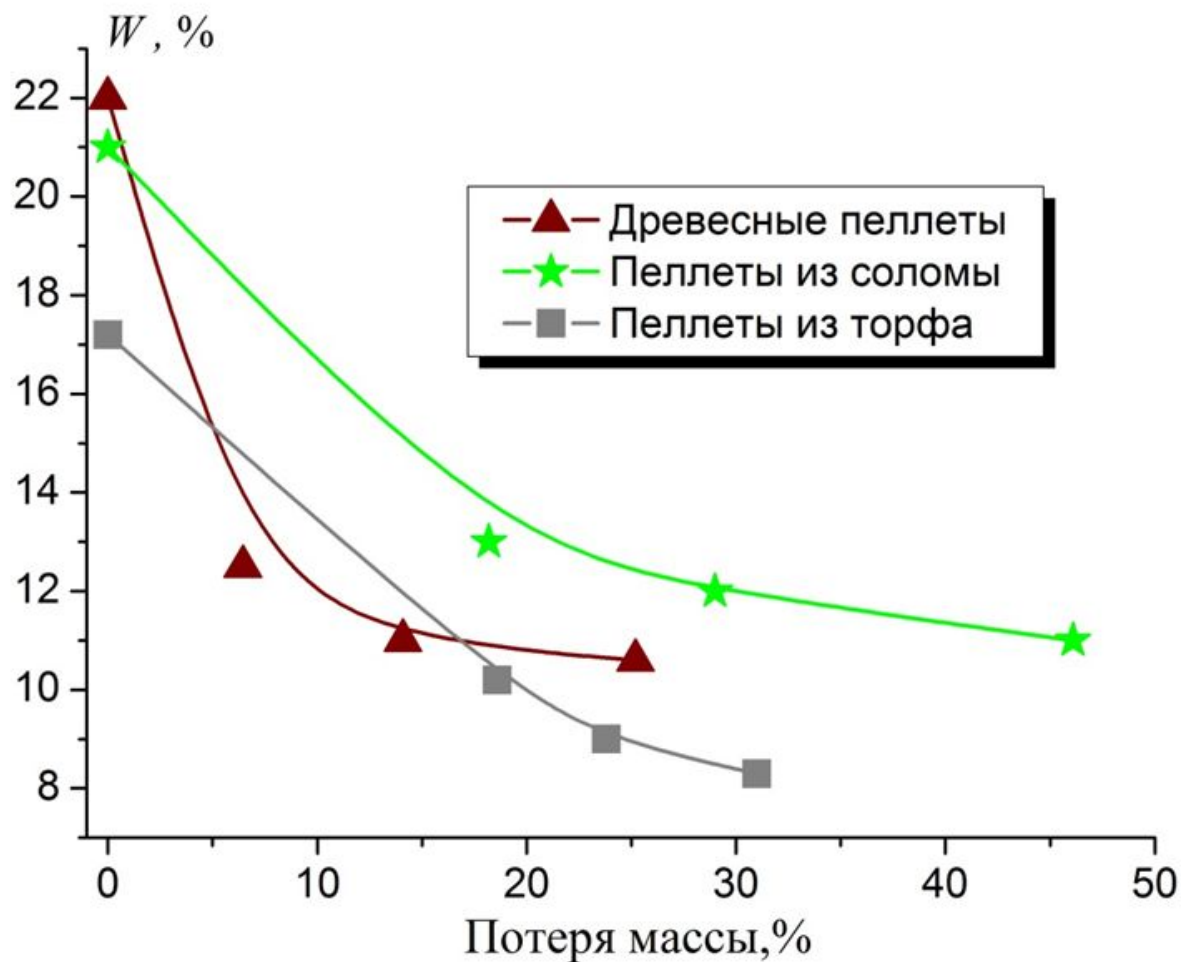


Изменение теплоты сгорания гранулированного топлива из различных видов биомассы в зависимости от температуры торрефикации

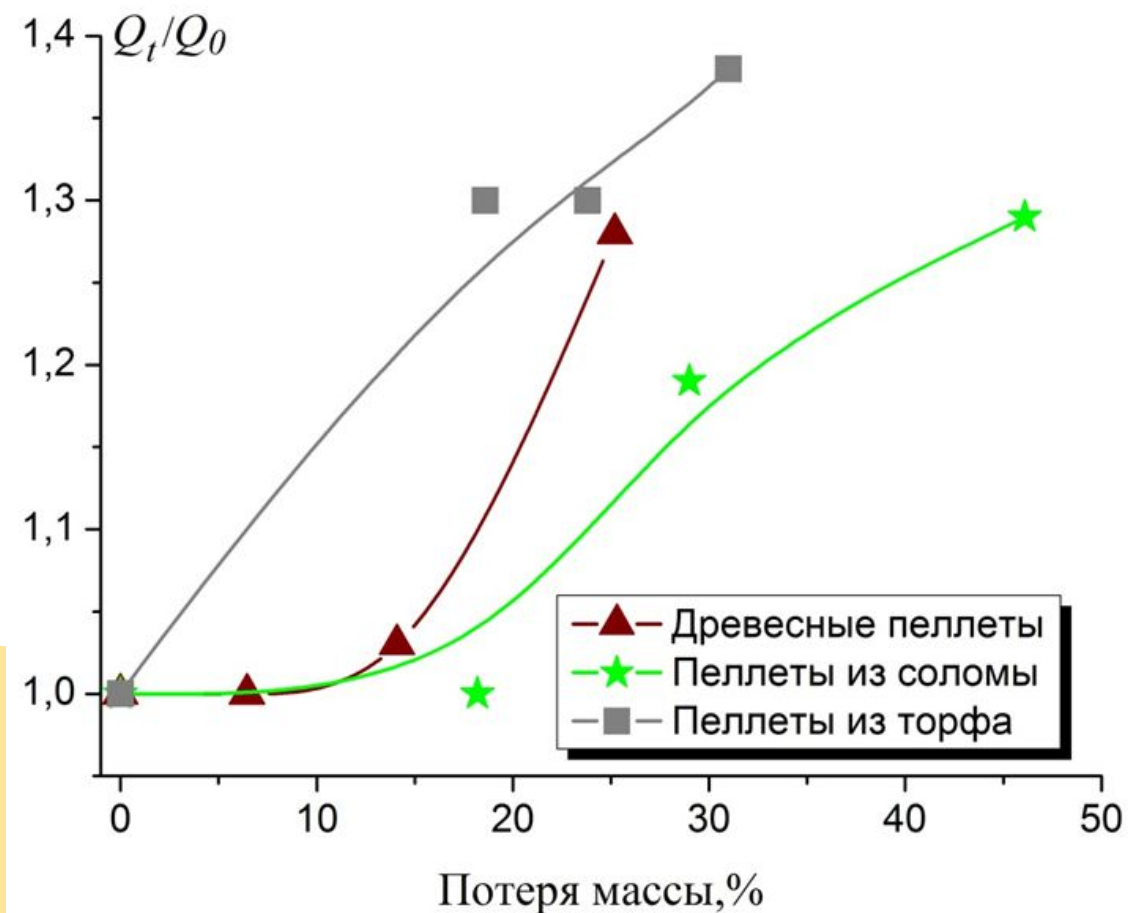
Диаграмма Ван Кревелена



ТОРРЕФИКАЦИЯ



Изменение предела гигроскопичности и удельной теплоты сгорания гранулированного топлива из различных видов биомассы в зависимости от массовых потерь при торрефикации



Сравнение свойств исходной, торрефицированной и карбонизированной древесины, угля



	Древесина	Торрефици- рованная древесина	Древесный уголь, карбонизация	Битуминозный уголь
Температура, °C		200-300	> 300	
Влажность, %	30 - 60	1 - 5	1 - 5	3 - 20
Летучие, % (dry)	70 - 80	55 - 65	10 - 12	28 - 45
Фиксированный углерод, % (dry)	15 - 25	28 - 35	85 - 87	45 - 60
Массовый выход		~ 80 %	~ 30 %	
Теплота сгорания, МДж/кг (dry)	~ 18	20 - 24	30 - 32	24 - 33
Теплота сгорания, ГДж/м ³	~ 5,8	6 - 10	18,5 – 19,8	30 - 40
Кажущаяся плотность, кг/м ³	350 - 680	300 – 500	600 - 640	1100 - 1350
Гидрофобные свойства	нет	есть	есть	есть

