

УДК 662.63

*С.А. Прокопьев, Ю.Н. Пильщиков, Ю.А. Молодцев,
А.Я. Киповский, В.Н. Пиалкин*

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОНЕФТИ ИЗ ОТХОДОВ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

Предложены новая технология получения экологически чистой бионефти из древесного сырья и программа «POLY.TERM» для расчета распределения температур частиц сырья и газового теплоносителя в определенное время и в заданном сечении реторты.

Ключевые слова: биомасса древесины, бионефть, биомасла, пиролизные смолы, древесный уголь, формованный слой, ультрапиролиз, программа «POLY.TERM».

Накопление продуктов фотосинтеза в мире составляет до $1,6 \cdot 10^{21}$ кДж/год (~110 млрд т условного топлива в год), что в 10 раз превышает эквивалентное энергетическое потребление в настоящее время. Можно считать, что древесная биомасса (ДБМ) составляет до 50 % от данной величины и рациональное использование такого возобновляемого сырья в энергетике позволит уверенно развивать промышленное производство для возрастающих потребностей населения.

Для бытовых и промышленных целей ДБМ можно и необходимо использовать в производстве альтернативных видов топлива. Одним из них могут стать жидкие продукты пиролиза.

В настоящее время четкого определения жидких продуктов не разработано. Чаще всего используется термин «бионефть» (БНФ).

БНФ – идеал чистого топлива, так как в продуктах ее сгорания фактически отсутствуют SO_x , а количество образующихся NO_x в 2 раза меньше, чем при сжигании ископаемого топлива. Кроме того, БНФ проще и дешевле транспортировать, хранить и использовать, чем ДБМ. Особое значение данного продукта проявляется при реализации Киотского протокола о сокращении парниковых выбросов.

Обычно энергоемкость БНФ колеблется в пределах 17 ... 29 МДж/кг при выходе от 75 до 30 % от органической части ДБМ и зависит от применяемого метода термодеструкции [2], энергетическая плотность БНФ достигает 28 ... 30 ГДж/м³. Имеются положительные результаты использования БНФ при производстве пара, в двигателях внутреннего сгорания, газо- и газопаротурбинных установках, а также в двигателях Стирлинга [6].

Сравнительная энергетическая плотность различных видов топлива приведена в табл. 1.

В настоящее время промышленно-развитые страны интенсивно разрабатывают технологию и оборудование для производства БНФ, которые базируются на методах ультрапиролиза и газификации ДБМ, так как данные

процессы энергетически самообеспечены за счет химического тепла газообразных или твердых продуктов термодеструкции.

В способах плотного слоя с внутренним нагревом заложены основы повышения удельной производительности оборудования термического разложения: концентрация сырья и относительно высокая скорость теплоносителя в реакционной зоне. В свою очередь отсутствие противотока и низкая концентрация сырья систем «сырье – теплоноситель» в кипящем слое, циркуляционном кипящем слое и слое уноса приводят к сравнительно низкому КПД использования теплоты.

Определенную перспективу представляет непрерывный противоточный процесс с получением формованного слоя и последующего термического разложения сырья в одном агрегате.

Известно, что величина теплового напряжения на единицу объема зоны термического разложения прямо пропорциональна отношению массового расхода газового теплоносителя G на единицу площади сечения Y ,

Таблица 1

Топливо	Объемная плотность, кг/м ³	Теплота сгорания (низшая), МДж/кг	Энергетическая плотность, ГДж/м ³
Стружка	90	18,0	1,6
Опилки	130	18,0	2,3
Древесная щепа	400	18,0	7,2
Пеллеты	650	18,0	11,7
Древесный уголь	300	30,0	9,0
Древесноугольные брикеты	650	30,0	19,5
Пирогенная смола:			
отстойная	1086	29,5	32,0
растворимая	1180	28,6	33,7
суммарная	1150	29,0	33,3
Пиротопливо	1200	23,0	27,6
Метанол	796	22,2	17,7
Этанол	800	28,0	22,4
Дизельное топливо	800	45,0	36,0
Мазут	960	40,0	38,4
Биомасла:			
Ensyn (Канада)	1180	23,1	27,3
СПб ГЛТА	1070	30,2	32,3
Бионефть:			
Dynamotive (Канада)	1200	23,0	27,6
СПб ГЛТА	1173	26,0	30,5

плотности теплоносителя, суммарной константе скорости реакции и поверхности реагирования F . В свою очередь, $F = 4f/d$, где $f = Z d^2/D^2$ – порозность или отношение Z цилиндрических каналов диаметром d к общему диаметру D реакционной зоны. Следовательно, увеличение d при сохранении числа каналов Z будет способствовать увеличению F .

Формирование внутренней поверхности F и степень ее полного использования зависит от процесса образования необходимой структуры газопроницаемого слоя и равномерного распределения теплоносителя в объеме реакционной зоны.

Необходимым условием существования данного процесса является прогнозирование температур частиц сырья на поверхности, по центру, средней по массе и температурных полей по длине реактора. Ранее [3, 4] нами разработана программа «POLY.TERM» для расчета распределения температур в слое при противотоке газового теплоносителя и древесного сырья в плотном слое.

В основе алгоритма расчета температуры пиролиза лежит решение краевой задачи теплопроводности и теплового баланса [1, 5]:

уравнение теплопроводности

$$\frac{dt}{d\tau} = a \left(\frac{d^2 t}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dt}{dx} \right);$$

уравнение теплового баланса

$$G_{\Gamma} C_{\Gamma} (T_2 - T_1) = G_{\text{M}} C_{\text{M}} (t_{\text{M1}} - t_{\text{M2}})$$

с краевыми и начальными условиями:

$$A_f [T_2 - m(t_{\text{M1}} - t_{\text{M2}}) - T_{\text{п}}] = \lambda \left(\frac{dt}{dx} \right)_{x=R};$$

$$\tau = 0; t = t_{\text{M}}; T = T'',$$

где

a – коэффициент температуропроводности сырья;

C_{Γ} – теплоемкость потока газового теплоносителя;

C_{M} – теплоемкость потока сырья (материала);

T_1, T_2 – температуры газового теплоносителя в сечениях Y_1 и Y_2 от места поступления сырья;

$t_{\text{M1}}, t_{\text{M2}}$ – средние по массе температуры кускового сырья в тех же сечениях;

A_f – коэффициент теплоотдачи от теплоносителя к сырью;

$m = \frac{G_{\text{M}} C_{\text{M}}}{G_{\Gamma} C_{\Gamma}}$ – безразмерное соотношение теплоемкостей потоков мате-

риала и теплоносителя;

$T_{\text{п}}$ – температура пиролиза;

λ – коэффициент теплопроводности сырья;

R – радиус частицы.

Далее уравнения приводят к безразмерному виду путем введения следующих коэффициентов:

$$\text{критерий Био} - \text{Bi} = \frac{A_f R}{\lambda};$$

$$\text{критерий Фурье} - \text{Fo} = \frac{ay}{R^2 w};$$

$$\text{безразмерная координата частиц} - X = \frac{x}{R};$$

$$\text{температурный критерий для сырья} - \Theta = \frac{t - t'_M}{T'' - t'_M};$$

$$\text{температурный критерий для газа} - h = \frac{T_\Gamma - t'_M}{T'' - t'_M},$$

где w – скорость подачи теплоносителя;

x – координата по толщине частиц сырья;

t'_M – температура материала на входе;

T'' – температура газа на выходе;

T_Γ – средняя температура газового теплоносителя в данном сечении канала.

В результате решения уравнений и ряда допущений предложены следующие формулы распределения температур частиц сырья и теплоносителя в процессе пиролиза для частного случая при $0 < m < 1$ [3, 4]:

температура поверхности частиц, $X = 1$:

$$\Theta_{\text{п}} = \frac{t - t'_M}{T'' - t'_M} = \frac{1}{1 - m} + \sum_{i=1}^{\infty} C_i \operatorname{sink}_i \left(e^{-k_i^2 \text{Fo}} \right);$$

температура центра частиц, $X = 0$:

$$\Theta_{\text{ц}} = \frac{t_{\text{ц}} - t'_M}{T'' - t'_M} = \frac{1}{1 - m} + \sum_{i=1}^{\infty} C_i k_i \left(e^{-k_i^2 \text{Fo}} \right);$$

средняя по массе температура частиц:

$$\Theta_{\text{м}} = \frac{t_{\text{м}} - t'_M}{T'' - t'_M} = \frac{1}{1 - m} + \sum_{i=1}^{\infty} 3C_i \Phi k_i \left(e^{-k_i^2 \text{Fo}} \right);$$

температура газового теплоносителя:

$$h = \frac{T_\Gamma - t'_M}{T'' - t'_M} = 1 + m\Theta_{\text{м}},$$

где C_i, k_i – постоянные, определяемые из условий задачи.

Для определения температуры газа необходимо определить среднюю по массе температуру материала $\Theta_{\text{м}}$ на выходе из слоя [3].

Промышленная проверка разработанной технологии пиролиза формованного слоя проведена на Верхотурском КЭЗ с использованием в качестве сырья отработанной щепы завода.

При проведении балансового опыта на установке переработано 3870 кг щепы за 12 ч, удельная производительность реторты $5928 \text{ кг/м}^3 \text{ ч}$ [3].

Сводные показатели работы реторты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Место замера	Температура, °C	Давление, кПа
Топка	850...950	60...80
Точки по длине реактора на расстоянии от ввода теплоносителя, мм:		
200	780...830	40...50
400	500...580	20...30
400*	310...390	10...15
Коллектор	150...180	0...5
Перед каплеуловителем	130...160	80...100
После каплеуловителя	40...60	10...20
После подаваемого воздуха	15...20	100...150

*Длина реактора 800 мм

7*

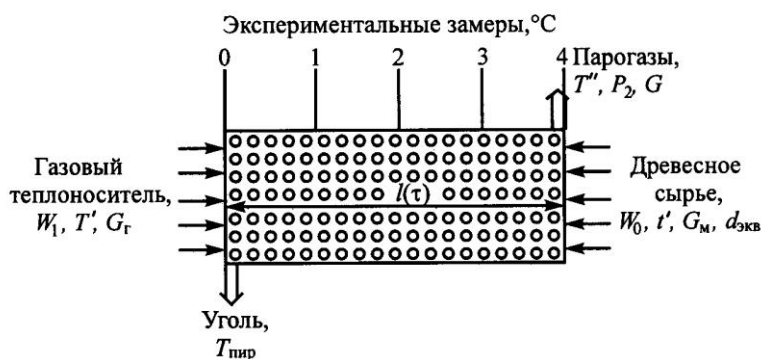


Рис. 1. Модель реторты формованного слоя (0, 1, 2, 3, 4 – термометры ХА замера температур в реакторе балансового опыта)

Материальные потоки установки: подача сырья 322 кг/ч и воздуха на сжигание $240 \text{ нм}^3/\text{ч}$; $170 \text{ нм}^3/\text{ч}$ на сжигание и на сброс $190 \text{ нм}^3/\text{ч}$.

Реторта обеспечивала переработку щепы с выходом продуктов пиролиза, % от абс. сухой древесины: древесный уголь – 15,04; $28,71$; пироконденсат – 56,25; суммарная смола – 21,94, состоящая из отстойной (13,09) и растворимой (8,85) смолы.

Представляло определенный интерес сопоставление расчетных и экспериментальных данных распределения температурных полей в установке. Расчеты проведены для модели, схема которой представлена на рис. 1.

В качестве исходных данных для расчетов за основу приняты материальные потоки установки Верхотурского КЭЗ. Одним из определяющих факторов продолжительности процесса пиролиза $\tau_{\text{пир}}$ является размер частиц перерабатываемого сырья $d_{\text{экв}}$. Отработанная щепа является полифракционной сырьем. В расчетах выделены 4 основные фракции сырья с $d_{\text{экв}} \cdot 10^{-3}$, м: 1 – мелкая, 1,3; 2 – усредненная, 5,1; 3 – средняя, 5,3; 4 – крупная, 7,4. По экспериментальным данным порозность (f) слоя сырья в реторе составляла 0,2 (1-й вариант) и 0,4 (2-й вариант).

На рис. 2 представлены графики распределения температур для 1-го варианта.

По расчетным данным увеличение пористости до 0,4 (для 2-го варианта) при прочих равных условиях и аналогичных эквивалентных диаметрах частиц приводит к снижению интенсификации процесса пиролиза вследствие уменьшения скорости теплоносителя в 4 раза (от 40 до 10 м/с) и, соответственно, увеличению скорости подачи сырья от 11,05 до 14,7 м/ч и расчетной продолжительности пиролиза в среднем в 1,8 раз: 420/650/445/102,5 с – соответственно для усредненной, крупной, средней, мелкой фракций сырья.

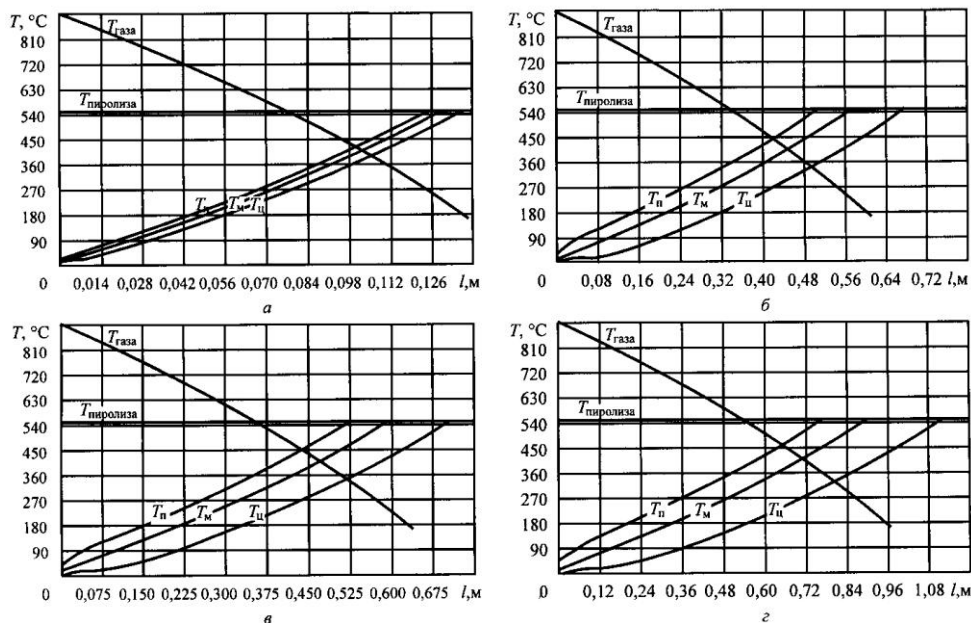


Рис. 2. Распределение расчетных температур на поверхности $T_{\text{н}}$, по массе $T_{\text{м}}$, в центре частицы $T_{\text{ц}}$ и газового теплоносителя $T_{\text{газа}}$ по длине реактора l при пиролизе фракций щепы с различным диаметром $d_{\text{экв}}$ и продолжительностью пиролиза $\tau_{\text{пир}}$: а – $d = 1,3 \cdot 10^{-3}$ м; $\tau_{\text{пир}} = 45$ с; б – $5,1 \cdot 10^{-3}$; 226; в – $5,3 \cdot 10^{-3}$; 236; г – $7,4 \cdot 10^{-3}$ м; 373 с

Исходные данные и результаты расчетов для 1-го варианта сведены в табл. 3 (в скобках для 2-го).

Сопоставление температур газового теплоносителя по длине реактора (продолжительность обработки) представлено на рис. 3 [3, 4].

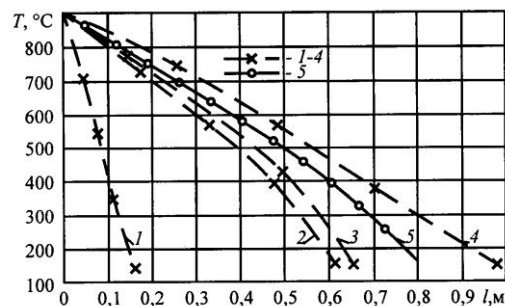
Таблица 3

Показатель	Обозначение		Значение показателя
	в тексте статьи	в программе «POLY.TERM»	
Расход сырья, кг/ч	G_M	G_M	322,0
Расход теплоносителя, кг/ч	G_T	G_T	346,5
Теплоемкость сырья, Вт/кг·°C	C_M	C_M	0,371
Теплоемкость теплоносителя, Вт/кг·°C	C_T	C_T	0,273
Скорость подачи сырья, м/ч	u	U	11,05 (14,70)
Скорость подачи теплоносителя, м/с	w	W	40 (10)
Температура теплоносителя, °C:			
на входе	T'	TGA	900
на выходе	T''	TGB	165
Температура сырья на входе, °C	t'_M	TC	15
Температуропроводность сырья, м ² /ч	a	AP	0,00027

Окончание табл. 3

Показатель	Обозначение		Значение показателя
	в тексте статьи	в программе «POLY.TERM»	
Теплопроводность сырья, Вт/м·°C	λ	RL	0,269
Порозность слоя	f	Z	0,2 (0,4)
Эквивалентный диаметр частиц сырья фракций, $d_{\text{экв}} \cdot 10^{-3}$, м	$d_{\text{экв}}$	D	5,1/7,4/5,3/1,3
Температура пиролиза, °C	$T_{\text{пир}}$	TK	550
Расчетная продолжительность пиролиза фракций	$\tau_{\text{пир}}$	-	226/373/236/45,6
Точность расчетов	-	-	(420/650/445/102,5) 0,0005

Рис. 3. Изменение расчетных (1 – 4) и экспериментальных (5) температур газового теплоносителя по длине реактора в зависимости от $d_{\text{экв}}$ перерабатываемого сырья: 1 – $d_{\text{экв}} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ м; 2 – $5,1 \cdot 10^{-3}$; 3 – $5,3 \cdot 10^{-3}$; 4 – $7,4 \cdot 10^{-3}$



Вывод

Рациональной технологией получения бионефти по-видимому, является схема с непрерывной внутриобъемной переработкой измельченного древесного сырья в формованном слое с противотоком материала и газового теплоносителя и минимальным временем пребывания парогазов в реакционной зоне.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дудников, В.Г. Построение математических моделей химических процессов [Текст] / В.Г. Дудников. – М.: Химия, 1969. – С. 74–90.
2. Киповский, А.Я. Роль температурно-временных факторов при ультрапиролизе древесного сырья [Текст] / А.Я. Киповский, В.Н. Пиялкин, И.И. Белоусов, С.А. Прокопьев // Лесн. журн. – 2004. – № 4. – С. 85–92. – (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Пиялкин, А.В. Расчет температурных критериев при пиролизе древесного сырья [Текст]: учеб. пособие. / А.В. Пиялкин, В.Н. Пиялкин. – СПб ГЛТА, 2001. – 77 с.
4. Прокопьев, С.А. Разработка технологии ультрапиролиза древесного сырья в формованном слое [Текст] / С.А. Прокопьев // Изв. СПб ГЛТА. – 2006. – Вып. 10. – С. 46–51.
5. Тимофеев, В.Н. Теплообмен в слое кусковых материалов [Текст] / В.Н. Тимофеев // Тр. ВНИИМП. – М.: Металлургия, 1962. – Вып. 8. – С. 472 – 494.
6. Piyalkin, V.N. Problems and perspectives of woodwaste bio-oil production [Text] / V.N. Piyalkin, S.A. Prokopiev, Y.N. Pilschikov, V.I. Shirshikov // Actual problems of biofuel and bioenergy: international conference. SPb. 20-22.07.2006. – P. 72–75.

Поступила 27.10.06

С.-Петербургская государственная
лесотехническая академия

*S.A. Prokopjev, Yu.N. Pilshchikov, Yu.A. Molodtsev, A.Ya. Kipovsky
V.N. Piyalkin*

On Possibility of Recovering Bio-oil from Wood Wastes

A new technology of recovering ecologically pure bio-oil from wooden raw material is introduced. “POLY.TERM” programme designed for calculation of temperature distribution for wood and gas coolant particles at a definite time and in a defined retort section is presented.