

На правах рукописи

**КОСОВ Валентин Владимирович**

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ  
В СИНТЕЗ-ГАЗ И УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

05.14.01 – энергетические системы и комплексы

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединенном институте высоких температур РАН.

Научный руководитель: доктор технических наук  
Зайченко Виктор Михайлович

Официальные оппоненты: доктор технических наук  
Медин С.А.;  
доктор технических наук  
Яньков Г.Г.

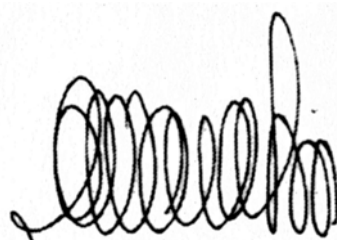
Ведущая организация: Тверской государственный технический  
университет

Защита состоится «29» февраля 2012 г. в 11 ч. 00 мин. на заседании Диссертационного совета Д 002.110.03 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенный институт высоких температур РАН по адресу: 125412, Москва, ул. Ижорская, д.13 стр.2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Объединенного института высоких температур РАН.

Автореферат разослан «27» января 2012 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета  
член -корр. РАН



А.Ю. Вараксин

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур РАН, 2012

## 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Работа посвящена экспериментальному исследованию методов термической переработки различных сортов биомассы с целью получения композитных углеродных материалов и газообразного топлива. Представлены экспериментальные данные по объему и составу газообразных смесей, которые можно получить из вышеперечисленного сырья путем термической переработки, а также по структуре и свойствам композитного углеродного материала, получаемого в результате совместной переработки биомассы и газообразных углеводов.

**Актуальность работы.** Биомасса — крупнейший по использованию в мировом хозяйстве возобновляемый ресурс (более 500 млн. т у.т./год). Общий годовой объем сухой биомассы на Земле оценивается 150–200 млрд. т у.т. В нашей стране сосредоточено около 47% мировых запасов торфа и 24% древесины. Запасы торфа в России в пересчете на условное топливо составляют 68,3 млрд. тонн и превосходят суммарные запасы нефти (31 млрд. т у.т.) и газа (22 млрд. т у.т.), уступая лишь запасам угля (97 млрд. т у.т.). Немаловажным обстоятельством, способствующим более широкому использованию указанных видов сырья в энергетических целях, является их достаточно равномерное распределение по территории страны. На сегодняшний день преобладающим способом использования биомассы в энергетических целях по-прежнему остается ее сжигание. При этом в России исключительно велика потребность в автономных установках для производства электроэнергии и тепла. Автономное энергоснабжение на базе местных энергетических ресурсов, в случаях удаленных от централизованного энергоснабжения потребителей оказывается экономически более оправданным, чем строительство линии электропередачи. Наиболее эффективным методом получения электроэнергии из биомассы является ее конверсия в горючий газ, который можно использовать в газовых электрогенераторных установках. Существующие технологии конверсии твердого углеводородного сырья в газообразное топливо имеют ряд недостатков, среди которых следует отметить невысокую калорийность получаемых газовых смесей (газификация) и низкую степень переработки исходного сырья (пиролиз). Разработка современных технологий конверсии биомассы в высококалорийные газовые смеси, позволяющих эффективно использовать громадные сырьевые ресурсы, например торфяные месторождения, отходы деревоперерабатывающей промышленности, неиспользуемые (неделовые) сорта древесины, является весьма актуальной задачей.

С развитием технологий металлургического производства, повышением требований к качеству чугуна и стали и сокращением запасов коксующихся углей постоянно растет потребность металлургии в чистых углеродных материалах. Появление новых технологий выработки стали, принципиально

отличающихся от классического доменного производства и требующих чистых мелкодисперсных углеродных материалов, возродило интерес к материалам на основе био-угля. Разработка технологии получения композитных углеродных материалов, использующей в качестве сырья дешевые биоресурсы и практически неиспользуемый попутный газ нефтяных месторождений, даст дополнительный импульс развития этим новым технологиям металлургии.

**Целью работы** являются экспериментальное обоснование технологии термической переработки различных видов биомассы, позволяющей получать горючий газ с достаточно высокой теплотой сгорания (на уровне 11 МДж/м<sup>3</sup>) и обеспечивающей высокую эффективность переработки исходного сырья в конечные продукты (газообразное топливо и чистые углеродные материалы).

***Научная новизна:***

1. Предложена универсальная схема двухстадийной термической переработки биомассы, заключающаяся в пиролизе органического сырья на первой стадии и гетерогенном пиролизе летучих на второй стадии, конечными продуктами которой являются био-уголь и газообразное топливо.
2. Проведены экспериментальные исследования и получены новые данные по влиянию режимных параметров процесса термической переработки различных видов биомассы (древесина, торф) на состав и энергетическую эффективность конверсии различных видов биомассы в газообразное топливо.
3. Разработан метод повышения эффективности совместной переработки био-угля и газообразных углеводородов с целью получения композитных углеродных материалов, предназначенных для использования в металлургии. Экспериментально исследовано влияние различных факторов на скорость осаждения пироуглерода.
4. Получены экспериментальные данные по реакционной способности композитных углеродных материалов.

***Практическая ценность:***

Предложенная схема термической переработки биомассы и полученные экспериментальные данные могут быть использованы при проведении ОКР, направленных на создание автономных когенерационных энергокомплексов работающих на местных видах возобновляемых твердых топлив, а также на создание автономных установок по переработке различных видов биомассы в гранулированное твердое топливо с повышенными теплотехническими

характеристиками. Экспериментальные исследования по гетерогенному пиролизу газообразных углеводородов при их фильтрации через угольный остаток, являющийся результатом карбонизации древесных отходов и торфа, дают возможность рассматривать получаемый композитный углеродный материал как перспективный восстановитель и раскислитель при производстве высококачественных сталей. Следует отметить, что исходным сырьем для рассмотренных в работе технологий, могут служить отходы деревообрабатывающей промышленности, торф, а также попутные газообразные углеводороды нефтяных месторождений, в настоящее время сжигаемые в факелах. Внедрение технологий конверсии и совместной переработки биомассы и газообразных углеводородов будет способствовать не только более рациональному использованию природных энергоресурсов, но и уменьшению вредного влияния промышленного производства на окружающую среду.

***На защиту выносятся следующие положения:***

1. Двухстадийная схема термической переработки биомассы позволяющая получить синтез-газ и био-уголь;
2. Метод повышения скорости гетерогенного пиролиза углеводородов на поверхности био-угля за счет парогазовой активации;
3. Результаты исследования реакционной способности композитных углеродных материалов.

***Апробация работы***

Основные положения работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных научных конференциях: XXIII Международная конференция «Уравнения состояния вещества», Эльбрус-2008; Первая Всероссийская научно-техническая конференция «Альтернативные источники химического сырья и топлива», Уфа, 2008; XXIV International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter., 2009, Elbrus, Russia; 17th European Biomass Conference and Exhibition, 2009, Hamburg, Germany; Wydanie konferencyjne “Efektywnosc Energetyczna 2009”, Krakow; V Российская национальная конференция по теплообмену. 2010, Москва; 7th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics. 2010. Antalya, Turkey; 19th European Biomass Conference and Exhibition, 2011, Berlin, Germany.

## 2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

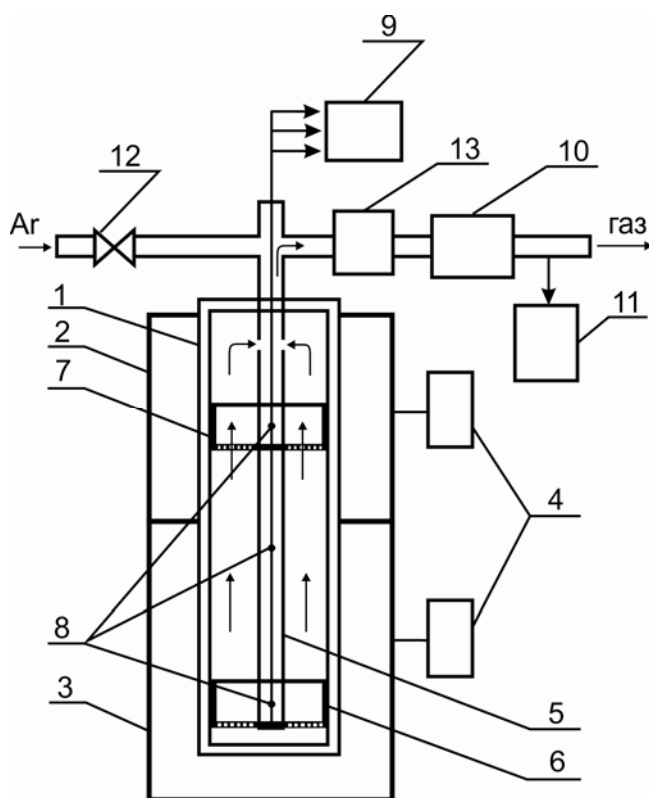
**Во введении** определена тематика работы, ее цели и актуальность исследования.

**Первая глава** посвящена обзору литературных данных, касающихся темы диссертации.

Приведены общие сведения о биомассе, рассмотрены существующие и перспективные технологии конверсии биомассы, возможности использования биомассы в энергетике, вопросы применения углеродных материалов в металлургии.

**Вторая глава** посвящена экспериментальным исследованиям процесса получения синтез-газа конверсией летучих продуктов пиролиза.

Исследования проводились на экспериментальном стенде, представляющем собой трубчатый реактор внешнего обогрева, модифицируемый для исследования процессов на разных этапах технологии (рис.1).

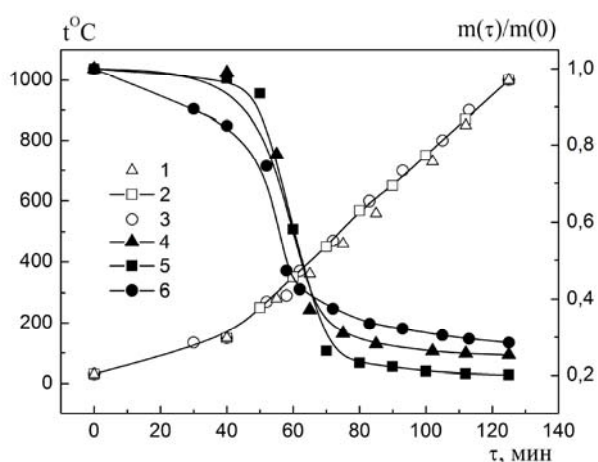


**Рис. 1.** Стенд для исследования процесса пиролиза биомассы:

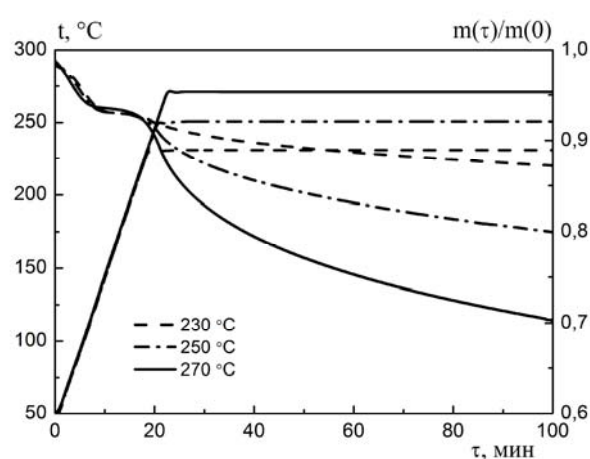
1 – реторта; 2, 3 – термостаты; 4 – регуляторы температуры; 5 – труба для вывода пиролизных газов; 6 – чаша для размещения исследуемого образца; 7 – чаша для размещения био-угля; 8 – термопары; 9 – измеритель температуры; 10 – эвдиометр; 11 – хроматограф; 12 – кран; 13 – конденсатор

В качестве исходного сырьевого материала использовались образцы древесины кубической формы с характерным размером порядка 5 мм. Кроме того, использовались древесные и торфяные гранулы (пеллеты) с таким же характерным размером.

В процессе карбонизации исходный материал нагревался в среде аргона от комнатной температуры до температуры 1000 °С. При этом периодически проводились измерения массы образцов. На рис.2 представлено изменение температуры образцов из различного материала и относительное изменение их массы  $m(t)/m(0)$  в зависимости от времени. Данные соответствуют темпу нагрева 10 °С/мин. Из представленных данных видно, что основная потеря массы происходит в интервале температур 200 – 600 °С и составляет от 65% (для торфяных пеллет) до 75% (для древесных пеллет) исходной массы. При дальнейшем нагревании изменение массы незначительно: в интервале температур 600 – 1000 °С оно находится на уровне 5% от исходной массы. Образующийся угольный остаток представляет собой хрупкий пористый материал с содержанием углерода около 80% для торфяных пеллет и 90-95% для древесины. Изменение темпа нагрева от 10 °С/мин до 35 °С/мин приводило к уменьшению величины угольного остатка не более чем на 10% и увеличению удельного объема открытых пор не более чем на 20%. Угольный остаток, полученный из древесины, обладает наибольшим удельным объемом открытых пор, который равен 1,1 см<sup>3</sup>/г. Аналогичный параметр для угольного остатка из древесных и торфяных пеллет равен 0,5 и 0,28 см<sup>3</sup>/г, соответственно.



**Рис. 2.** Изменение температуры (1, 2, 3) и массы образцов (4, 5, 6) в процессе карбонизации древесины (1, 4), древесных пеллет (2, 5) и торфяных пеллет (3, 6)



**Рис. 3.** Динамика потери массы древесными пеллетами в процессе торрификации при различной температуре

Отдельно исследовалась динамика выхода летучих в процессе низкотемпературного пиролиза (торрификации) пеллет из древесины и торфа.

Торрификация является относительно новым и перспективным процессом улучшения свойств биомассы. В процессе торрификации влага и небольшое количество органических летучих компонентов удаляется, происходит частичное разложение гемицеллюлозы биомассы, в результате чего образуется твердый гидрофобный продукт, называемый "торрифицированной биомассой" или "био-углем". Торрификация в сочетании с гранулированием (так называемый ТОП-процесс) приводит к повышению теплоты сгорания топливных гранул с 19 до 22 МДж/кг, (или с 14 до 18,5 МДж/м<sup>3</sup>). Торрифицированные гранулы приобретают гидрофобные свойства, что приводит к снижению расходов на их хранение и транспортировку.

Для определения количества образующихся в процессе пиролиза летучих были проведены экспериментальные исследования динамики потери массы образцом с использованием термогравиметрического анализатора (TGA) TA Instruments SDT Q600. В процессе экспериментов образец нагревался в инертной среде с темпом 10°C/мин. до температуры торрификации (230 °C, 250 °C, 270 °C), после чего выдерживался при заданной температуре. В качестве образцов использовались пеллеты из древесины и торфа

На рис.3 приведены кривые потери массы древесными пеллетами при торрификации в течение 100 мин., полученные из изотермических TGA-экспериментов. Из приведенных данных видно, что температура начала разложения древесных пеллет составляет около 200 °C и максимальная потеря массы происходит в период времени между 20 и 30 мин после начала нагрева. Общая потеря массы после 100 мин эксперимента составила 13% для температуры торрификации 230 °C, 20% для 250 °C и 30% для 270 °C.

Основными конденсирующимися продуктами в составе продуктов торрификации являются уксусная кислота и вода, в то время как метанол, муравьиная кислота, молочная кислота и фурфурол присутствуют в существенно меньших количествах. Анализ элементного состава конденсирующихся и неконденсирующихся летучих показывает возможность их преобразования в синтез-газ, состоящий из водорода и окиси углерода практически в равной пропорции. Для этой цели в верхнюю чашу термостата помещался био-уголь из того же сорта биомассы. Термостат разогревался до фиксированной температуры  $T_2 = 850, 950$  или  $1000$  °C.

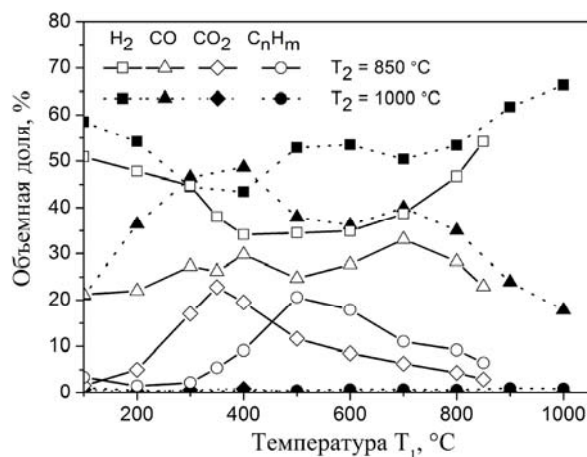
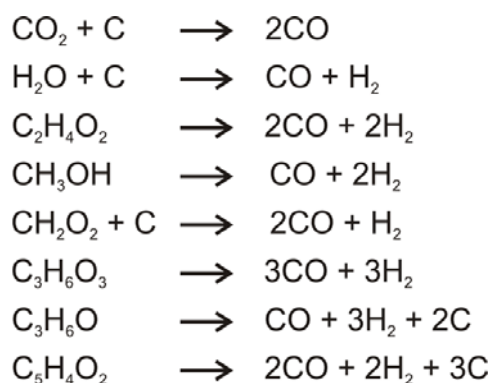
В таб. 1 приведены типичные реакции гетерогенного пиролиза конденсирующихся и неконденсирующихся летучих на поверхности угля в верхней камере реактора. Показаны только начальные и конечные состояния, промежуточные реакции опущены. В соответствии с этими реакциями объем



исходящих газов существенно увеличивается за счет разложения конденсирующихся летучих. Объем неконденсирующихся летучих также увеличивается почти в два раза из-за реакции Будуара: преобразование 1 моля  $\text{CO}_2$ , который является основным неконденсирующимся газом, в 2 моля  $\text{CO}$ .

Таблица 1

**Реакции гетерогенного разложения основных продуктов торрификации в синтез-газ.**



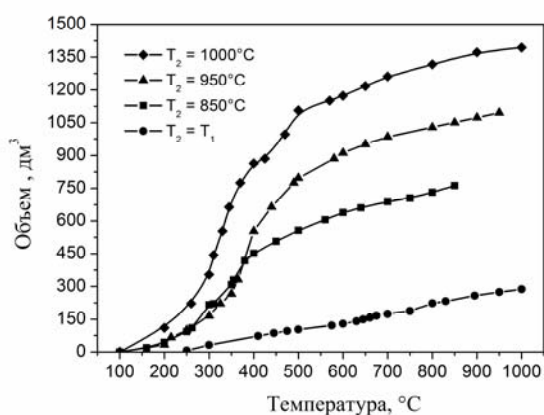
**Рис. 4.** Состав пиролизных газов в процессе нагрева сырья при различных значениях температуры  $T_2$  верхней части реактора.

На рис. 4 приведены результаты хроматографических измерений состава газовой смеси на выходе из реактора в процессе нагрева верхней части реактора при двух значениях температуры  $T_2$ . Из представленных данных следует, что с ростом температуры в верхней части реактора содержание двуокси углерода и метана на выходе из реактора падает и при  $T_2 = 1000$  °C не превышает одного процента. Таким образом, увеличение температуры в верхней части реактора приводит к интенсификации как процесса восстановления двуокси углерода до  $\text{CO}$ , так и процесса гетерогенного пиролиза метана. Следует отметить, что при температуре  $T_2 = 1000$  °C состав газа на выходе из реактора слабо зависит от температуры в нижней части реактора при ее изменении от 250 до 500 °C, т.е. в области, где происходит основное газовыделение.

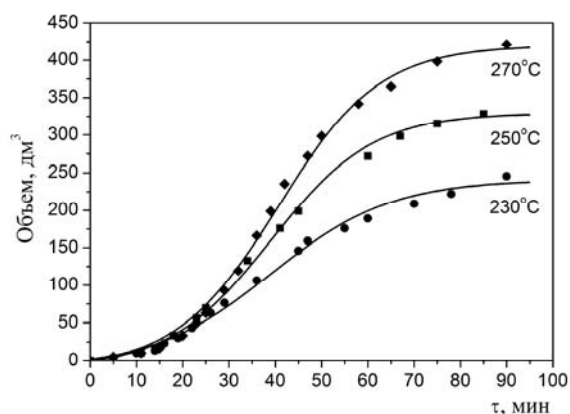
На рис. 5 приведены данные по объему газа (на кг исходного сырья), образующегося в процессе нагрева нижней части реактора, при различных фиксированных значениях температуры верхней части реактора. На этом же рисунке приведены аналогичные данные, полученные при обычном пиролизе (угольный остаток в верхней части реактора отсутствует, а  $T_2 = T_1$ ).

Данные по объему газов, образующихся в процессе торрификации торфяных пеллет в пересчете на один килограмм исходного материала при

постоянной температуре 1000 °С в верхней камере реактора приведены на рис. 6. С ростом температуры торрификации увеличивается степень конверсии исходного сырья в конденсирующуюся и неконденсирующуюся фракции и, соответственно, увеличивается объем газов после угольного фильтра. Химическое взаимодействие торрификационных газов с углем подтверждается потерей массы угля в верхней камере реактора.



**Рис. 5.** Объем газа на 1 кг исходного сырья, образующегося в процессе нагрева древесины, при различных значениях температуры  $T_2$  верхней части реактора



**Рис. 6.** Объем газа на 1 кг исходного материала в процессе торрификации торфяных гранул при постоянной температуре  $T_2=1000^{\circ}\text{C}$  верхней части реактора

Из представленных данных следует, что с ростом температуры торрификации объем образующихся газов увеличивается. Одновременно происходит уменьшение количества жидкой фракции, собираемой в конденсаторе. При температуре  $T_2 = 1000^{\circ}\text{C}$  жидкая фракция отсутствует, что свидетельствует о ее полном превращении в газ. Таким образом, при фильтрации через угольный остаток газов и паров, образующихся в процессе термической деструкции торфа, происходит не только разложение высокомолекулярных органических соединений, которые при обычном пиролизе конденсируются в виде смол, но и взаимодействие пирогенетической воды с угольным остатком, приводящее к образованию водорода и окиси углерода. Подтверждением этому служит уменьшение массы угольного остатка в нижней части реактора, увеличивающееся с ростом температуры  $T_2$ . В результате суммарный выход газообразных продуктов достигает  $1.4 \text{ м}^3$  на 1 кг исходного продукта, а их низшая теплота сгорания равна  $Q_{\text{H}} = 10,9 \text{ МДж/м}^3$  (для древесины).

Состав газа, получаемого после полного цикла пиролиза ( $T_1=20\div 1000^{\circ}\text{C}$ ) приведен в таблице 2. Из представленных данных видно, то газовые смеси,

получаемые в процессе пиролиза различных видов биомассы с последующим разложением летучих, по составу и теплоте сгорания разнятся незначительно.

Таблица 2

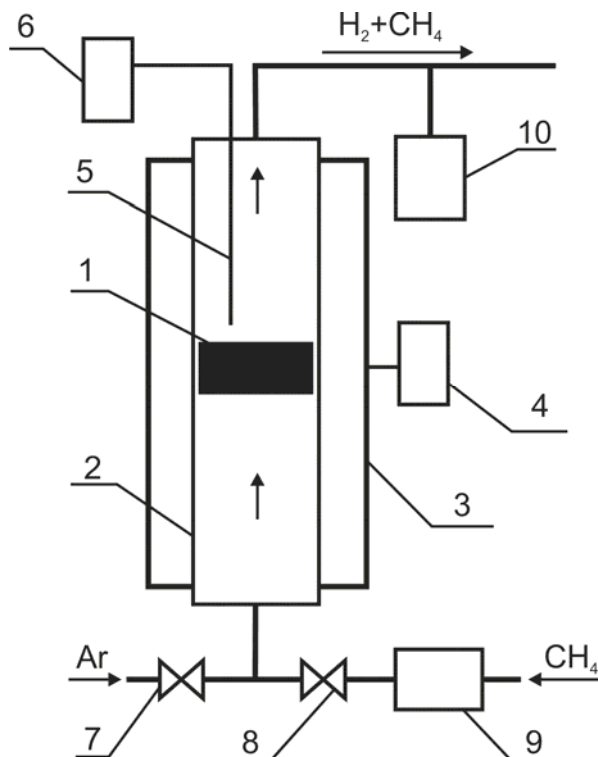
**Состав и теплота сгорания газовой смеси, полученной в процессе пиролиза древесных и торфяных пеллет при различных температурах верхней камеры реактора.**

Режим, материал	Объемная доля горючих компонентов			Теплота сгорания, МДж/м <sup>3</sup>
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	Q <sub>H</sub>
T <sub>2</sub> =850°C древесина	0,39	0,28	0,10	11,3
	торф	0,40	0,27	10,6
T <sub>2</sub> =950°C древесина	0,47	0,41	0,01	10,6
	торф	0,43	0,40	10,4
T <sub>2</sub> =1000°C древесина	0,46	0,46	0,004	10,9
	торф	0,49	0,41	10,8
Торрификация 270°C T <sub>2</sub> =1000°C древесина	0,45	0,47	0,002	10,9
	торф	0,45	0,43	10,4

**Третья глава** посвящена экспериментальным исследованиям процесса получения композитного углеродного материала методом гетерогенного пиролиза углеводородов на поверхности углеродной матрицы. Исследование проводилось на экспериментальном стенде, представляющем собой реактор с внешним обогревом, схема которого приведена на рис. 7. Исследуемый материал 1 помещался в реторту 2, находящуюся в термостате 3, температура которого изменялась с помощью терморегулятора 4 с заданным темпом от комнатной до 1000°C. Внутри реторты размещена хромель-алюмелевая термопара 5, выведенная на измеритель температуры 6.

Перед экспериментом реторта заполнялась аргоном и перекрывалась краном 7, во время эксперимента открывался кран 8 и через него в реторту подавался рабочий газ, в качестве которого, в зависимости от целей эксперимента, использовались водяной пар, метан и бутан. Расход газа регулировался с помощью регулятора массового расхода газа и контролировался микропроцессорным многоканальным блоком индикации 9. Химический состав отходящих газов измерялся хроматографом 10.

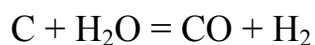
Основная цель экспериментов состояла в том, чтобы выяснить степень влияния характеристик исходного материала и режимных параметров на эффективность гетерогенного пиролиза газообразных углеводородов, которая характеризуется изменением массы образцов.



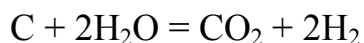
**Рис. 7.** Стенд для исследования процесса гетерогенного пиролиза углеводородов

Основным параметром углеродного композитного материала, определяющим его свойства, является соотношение массы углеродной матрицы и массы пироуглерода. Поскольку реакции гетерогенного пиролиза протекают на поверхности углеродной матрицы, размер этой поверхности играет решающую роль в определении технологических параметров процесса осаждения пироуглерода. Площадь активной поверхности, в свою очередь, определяется открытой пористостью материала. С целью увеличения активной поверхности углеродной матрицы было предложено ввести в технологию дополнительный этап активации био-угля, полученного пиролизом исходной биомассы.

Активация водяным паром представляет собой окисление био-угля в соответствии с реакцией:

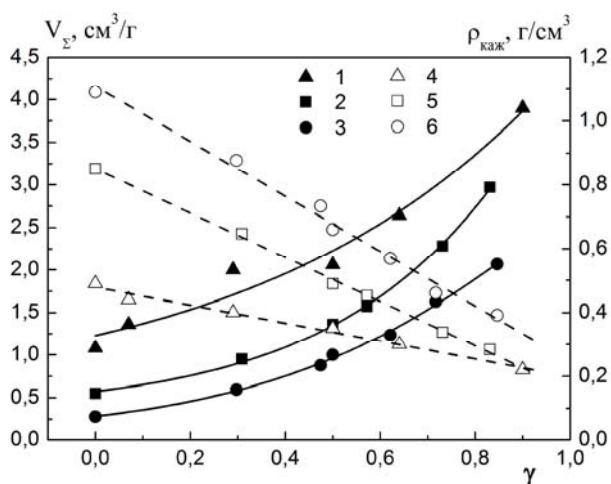


или при избытке водяного пара:

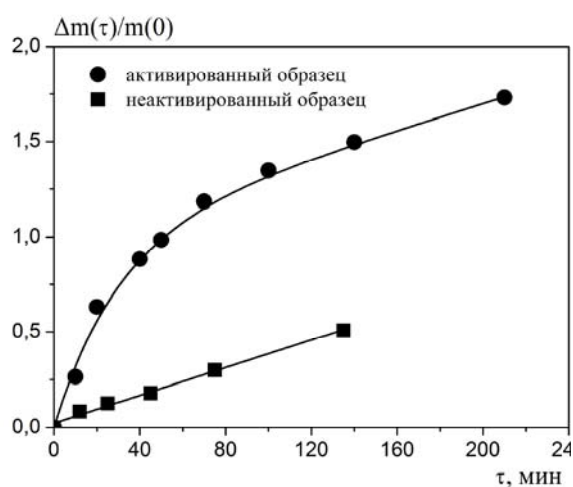


В процессе активации развивается открытая пористость и удельная поверхность, происходит значительное уменьшение массы исходного образца, которое выражается через степень обгара  $\gamma = 1 - \beta_A$ , где  $\beta_A$  - отношение массы активированного образца к массе образца до активации. Степень обгара существенным образом влияет на текстурные характеристики получаемого пористого углеродного материала.

Процесс активации био-угля проводился на вышеописанном экспериментальном стенде, схема которого приведена на рис. 7. В качестве рабочего газа был использован водяной пар.



**Рис. 8.** Зависимость суммарного объема открытых пор (1, 2, 3) и кажущейся плотности (4, 5, 6) образцов активированного угля из древесины (1, 4), древесных пеллет (2, 5) и торфяных пеллет (3, 6) от степени обгара



**Рис. 9.** Изменения относительной массы образцов неактивированного и активированного древесного угля в процессе пиролиза метана при температуре 1000 °С

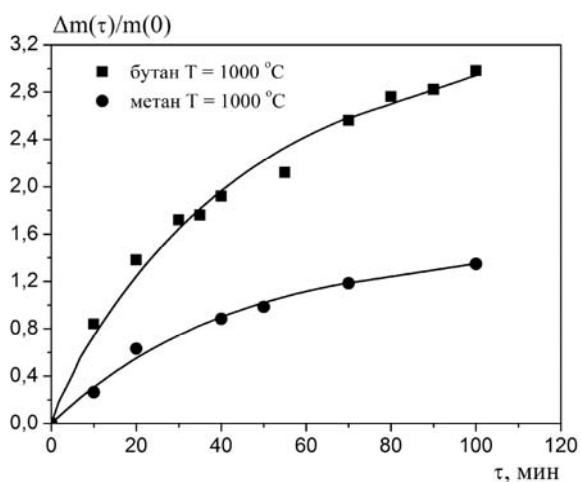
Было проведено сопоставление влияния величины обгара на суммарный объем открытых пор для различных исходных углеродных материалов, представлявших собой угольный остаток, полученный в результате карбонизации древесины дуба, древесных и торфяных пеллет. Активация проводилась в парах воды при температуре 1000 °С.

Как видно из рис. 8 наибольший абсолютный удельный объем открытых пор  $V_\Sigma$  как до активации, так и после ее проведения имеют образцы активированного угля, полученного из древесины дуба, наименьший – из торфяных пеллет. В то же время максимальное относительное увеличение удельного объема открытых пор в процессе активации соответствует образцам из древесных пеллет. На рис. 8 также представлена зависимость кажущейся плотности  $\rho_{каж}$  образцов, полученных из различного исходного материала, от

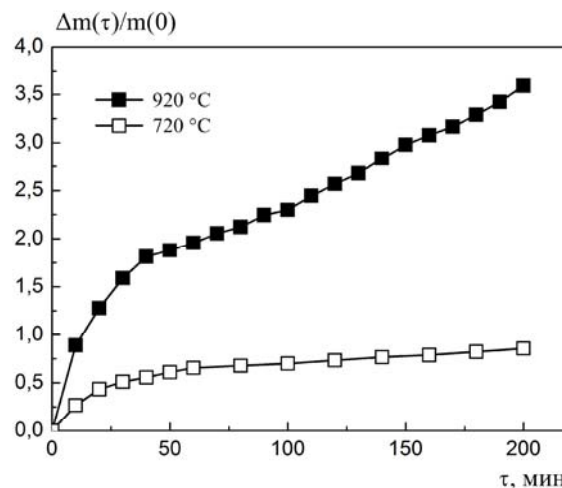
величины обгара. Видно, что с увеличением  $\gamma$  кажущиеся плотности образцов активированного угля, полученного из древесины и древесных пеллет, выравниваются между собой. Кажущаяся плотность образцов из торфа выше за счет большей зольности исходного материала.

На рис. 9 приведены зависимости изменения относительной массы  $\Delta m(\tau)/m(0) = (m(\tau) - m(0))/m(0)$  образцов неактивированного и активированного древесного угля в процессе пиролиза метана при температуре 1000 °С. Из приведенных данных видно, что характер набора массы за счет образования пироуглерода существенно зависит от пористости используемого образца. Введение в технологию дополнительного этапа активации древесного угля значительно ускоряет процесс получения композитного углеродного материала с заданными свойствами.

Увеличить интенсивность образования пироуглерода можно за счет перехода от метана к более тяжелым предельным углеводородам, поскольку с ростом молекулярного веса возрастает как количество атомов углерода в молекуле, так и отношение С/Н. На рис. 10 приведены зависимости темпа набора массы идентичными образцами активированного угля в процессе гетерогенного пиролиза метана и бутана при температуре 1000 °С. Объемный расход газов составлял 300 см<sup>3</sup>/мин.



**Рис. 10.** Изменение относительной массы образцов активированного угля в процессе гетерогенного пиролиза бутана и метана при температуре 1000 °С



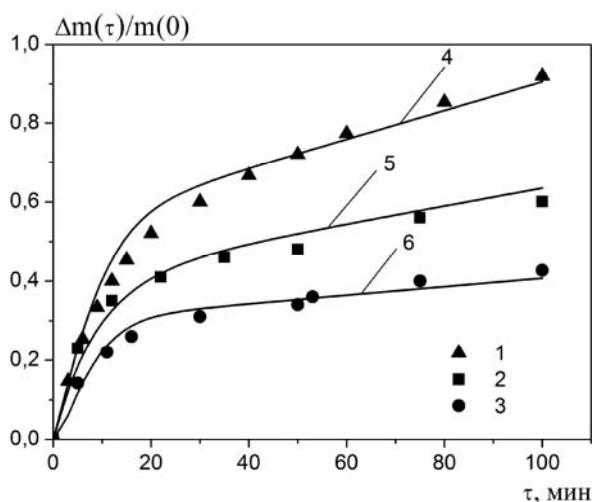
**Рис. 11.** Изменение относительной массы образцов активированного угля в процессе гетерогенного пиролиза бутана при температуре 920 и 720 °С

Из представленных данных следует, что переход к более тяжелым предельным углеводородам не меняет характера временной зависимости набора массы в процессе гетерогенного пиролиза, но позволяет существенно

увеличить скорость осаждения пироуглерода на активной поверхности пористого углеродного материала. Так при температуре 1000 °С масса пироуглерода, образовавшегося за 60 минут в результате пиролиза бутана, вдвое больше, чем в случае пиролиза метана.

Скорость образования пироуглерода в процессе гетерогенного пиролиза существенно зависит от температуры в реакционной зоне. Из данных, представленных на рис. 11, следует, что уменьшение температуры на 200 °С приводит к увеличению времени, соответствующего двукратному изменению массы исходного образца в процессе пиролиза бутана, более чем на порядок величины.

Также весьма важным моментом является оценка влияния типа исходного сырья на характер набора массы в процессе гетерогенного пиролиза. При сравнении поведения образцов из различного исходного материала на стадии уплотнения пироуглеродом использовались образцы, имеющие одинаковую величину обгара.



**Рис. 12.** Приращение относительной массы образцов активированного угля из древесины (1, 4), древесных пеллет (2, 5), торфяных пеллет (3, 6) в процессе гетерогенного пиролиза метана при температуре 1000 °С: 1, 2, 3 – экспериментальные данные, 4, 5, 6 – расчет на основе измерений содержания водорода на выходе из реактора

На рис. 12 приведены зависимости изменения относительной массы образцов со степенью обгара  $\gamma = 0,5$  в процессе гетерогенного пиролиза метана. На начальном этапе темп набора массы образцами из древесины равен  $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , что в два раза превышает темп набора массы образцами из торфяных пеллет. С течением времени темп набора массы для всех образцов уменьшается в результате уменьшения объемной доли открытых пор и через 100 минут падает более чем на порядок величины. При этом различие в темпах



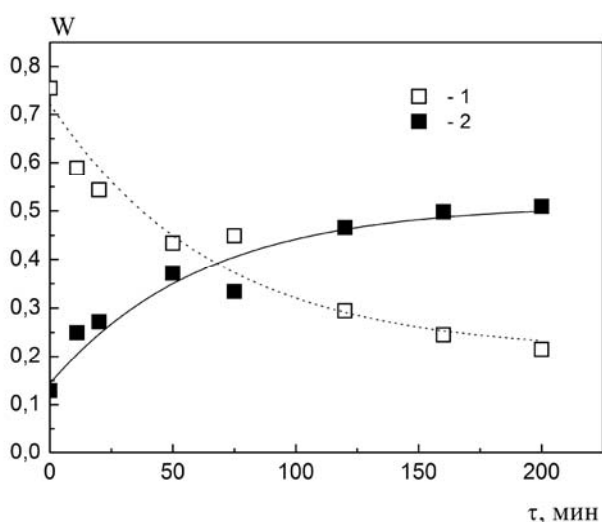
набора массы образцами из различного материала сохраняется. Относительное содержание углерода в композитном материале, полученном на основе древесины и древесных пеллет выше, чем в материале, полученном из торфяных пеллет, что объясняется существенным различием в зольности исходных материалов.

Наряду с измерениями изменения массы исследуемых образцов в процессе гетерогенного пиролиза метана проводились хроматографические измерения состава газа на выходе из реактора. Прирост массы образца  $\Delta m$ , обусловленный отложением пироуглерода на его активной поверхности, связан с концентрацией водорода, образующегося за счет гетерогенных процессов, соотношением:

$$\Delta m(\tau) = \frac{\mu_C Q}{22.4} \int_0^{\tau} \frac{y dt}{(2-y)},$$

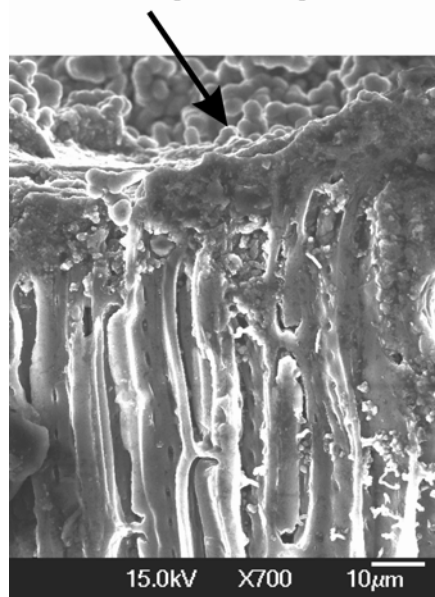
где  $\mu_C$  – молекулярный вес углерода, 22.4 – объем (в литрах) одного моля газа при нормальных условиях,  $Q$  – объемный расход метана,  $y$  – объемная доля водорода в смеси на выходе из реактора.

Графики расчетного прироста массы образцов, полученные на основе измерений содержания водорода на выходе из реактора, также приведены на рис. 12.



**Рис. 13.** Изменение объемной доли открытых (1) и закрытых пор (2) в процессе гетерогенного пиролиза образца активированного угля

Внешняя поверхность образца



**Рис. 14.** Фотография скола образца активированного угля после 20 мин. пиролиза метана



О характере изменения структуры образцов в процессе гетерогенного пиролиза метана можно судить по результатам измерения их пористости. На рис. 13 представлена изменение объемной доли  $W$  открытых и закрытых пор образца активированного угля в процессе гетерогенного пиролиза. Видно, что с течением времени объемная доля закрытых пор растет, а открытых – падает. После 100 мин. объемная доля закрытых пор практически не меняется. Это обстоятельство свидетельствует о том, что с этого момента процесс пиролиза идет практически только на внешней поверхности образца, в то время как внутренние полости становятся недоступными для диффузии в них молекул метана, хотя их объемная доля составляет значительную величину (порядка 50%).

Подтверждением этого служит фотография скола образца активированного угля, сделанная с помощью электронного микроскопа, после 20 минут пиролиза метана (см. рис. 14). На фотографии отчетливо видно, что на внешней поверхности образца уже сформировался достаточно значительный (порядка 10 мкм) слой пироуглерода в то время как внутренние полости еще далеки от заполнения.

**Реакционная способность** углеродных материалов является одним из наиболее существенных технологических параметров металлургического процесса и определяется по константе скорости взаимодействия углеродного материала с углекислым газом.

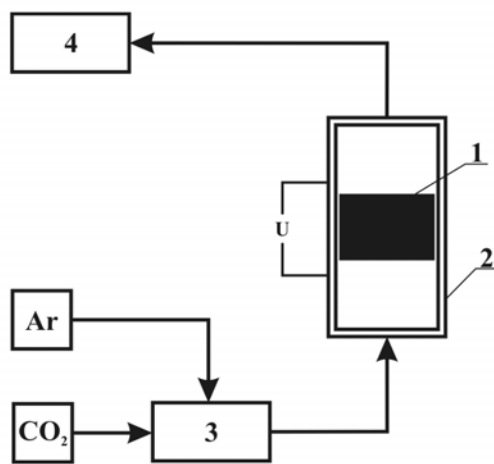


Рис. 15. Схема экспериментальной установки

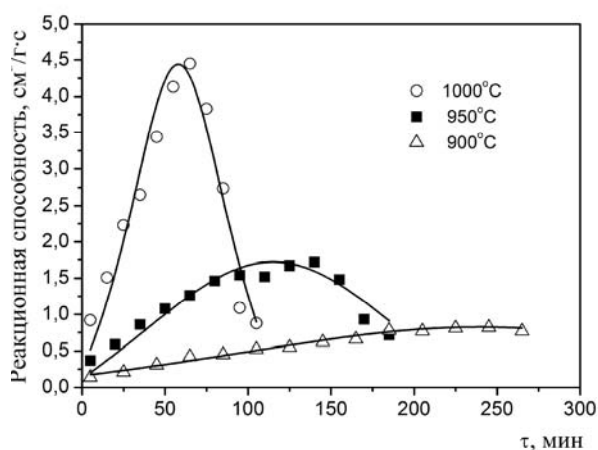


Рис. 16. Изменение реакционной способности образца в процессе реакции

Для исследования реакционной способности композитных углеродных материалов использовалась экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 15. Испытуемый материал (1) фракцией 3 мм и весом 6 г помещался в высокотемпературный реактор (2), представляющий из себя

кварцевую трубку с внутренним диаметром 26,8 мм, помещенную в термостат, температура которого могла меняться от комнатной до 1000 °С. Система газоснабжения (3) позволяла проводить эксперименты в различных газовых средах и контролировать объемный расход газа, проходящего через реакционный объем. Перед экспериментом рабочий объем реактора заполнялся инертным газом (аргоном). Эксперименты проводились при трех фиксированных температурах – 900, 950 и 1000 °С. Состав газа на выходе из реактора определялся с помощью хроматографа «Хроматэк-Кристал 5000» (4). В качестве испытуемого образца использовался композитный материал с содержанием по массе 70% древесного угля и 30% пироуглерода.

На рис. 16 представлено изменение реакционной способности образцов композитного углеродного материала полученного на основе древесины в процессе реакции с CO<sub>2</sub> и соответствующее изменение их массы при различных температурах. График реакционной способности получен на основании экспериментальных данных по соотношению CO и CO<sub>2</sub> на выходе из реактора.

**Четвертая глава** посвящена исследованию свойств получаемого композитного углеродного материала и аспектам его практического применения.

В таб. 3 приведены основные свойства композитных углеродных материалов на основе древесины и торфа, а также аналогичные свойства кокса и древесного угля. Из приведенных данных видно, что композитные углеродные материалы имеют существенно более низкую зольность, чем кокс и практически не содержат вредных примесей (сера, фосфор), что делает их ценными материалами с точки зрения металлургического процесса.

Таблица 3

#### Сравнительные характеристики углеродных материалов

Показатели	Материал			
	Композит на основе древесины	Композит на основе торфа	Кокс	Древесный уголь
1	2	3	4	5
Технический анализ, % (массовые):				
- углерод (C <sup>a</sup> )	96,2	87	86	84
- сера (S <sup>a</sup> )	0,008	< 0,05	0,5	0,04
- фосфор (P <sup>a</sup> )	< 0,002	< 0,05	0,05	0,02
- зольность (A <sup>d</sup> )	0,9	8	12	1,45

1	2	3	4	5
- летучие ( $V^{daf}$ )	2,6	5	1,5	14,54
- влажность ( $W^a$ )	1,2	3,9	0,44	2,1
Физико-механические свойства:				
- кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	0,93	1,43	1,0	0,38
- истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	2,11	1,90	1,95	1,97
- насыпная плотность, т/м <sup>3</sup>	0,4	0,55	0,5	0,2
Прочность на сжатие, кгс/мм <sup>2</sup>	0,3	0,6	0,6	0,2
Теплота сгорания, МДж/кг	34,1	33,6	30	31,5

В таб. 4 приведены результаты измерений реакционной способности различных углеродных материалов, полученные по описанной методике. Для композитного углеродного материала приведено среднее значение реакционной способности в соответствии с рис.16.

Таблица 4

**Реакционная способность углеродного композита на основе древесины, кокса и древесного угля, см<sup>3</sup>/г·с**

T, °C	Кокс КЛ-1	Композитный материал	Древесный уголь
950	0,06	1,19	2,26
1000	0,14	2,59	4,28

Если сравнить реакционную способность различных материалов, то видно, что композитные углеродные материалы занимают промежуточное положение между коксом и древесным углем. Изменяя параметры технологического процесса производства композитного материала можно получать продукт с различным содержанием пироуглерода и таким образом влиять на его среднюю реакционную способность.

Проведенные исследования показывают возможность создания безотходной технологии комплексной переработки биомассы с получением горючего газа и углеродных материалов. Технологическая схема комплексной переработки биомассы приведена на рис. 17. Исходная биомасса растительного происхождения (древесина, торф) после измельчения и гранулирования поступает на участок пиролиза, где происходит ее нагрев до 1000 °C с темпом 10°C/мин, в результате чего образуется био-уголь (древесный уголь, торфяной кокс) и значительный объем летучих (до 80% по массе исходного сырья) продуктов. Летучие продукты пиролиза направляются на участок крекинга,

где, проходя через слой угля при температуре 1000 °С, разлагаются, образуя синтез-газ, состоящий из водорода и монооксида углерода примерно в равных долях.

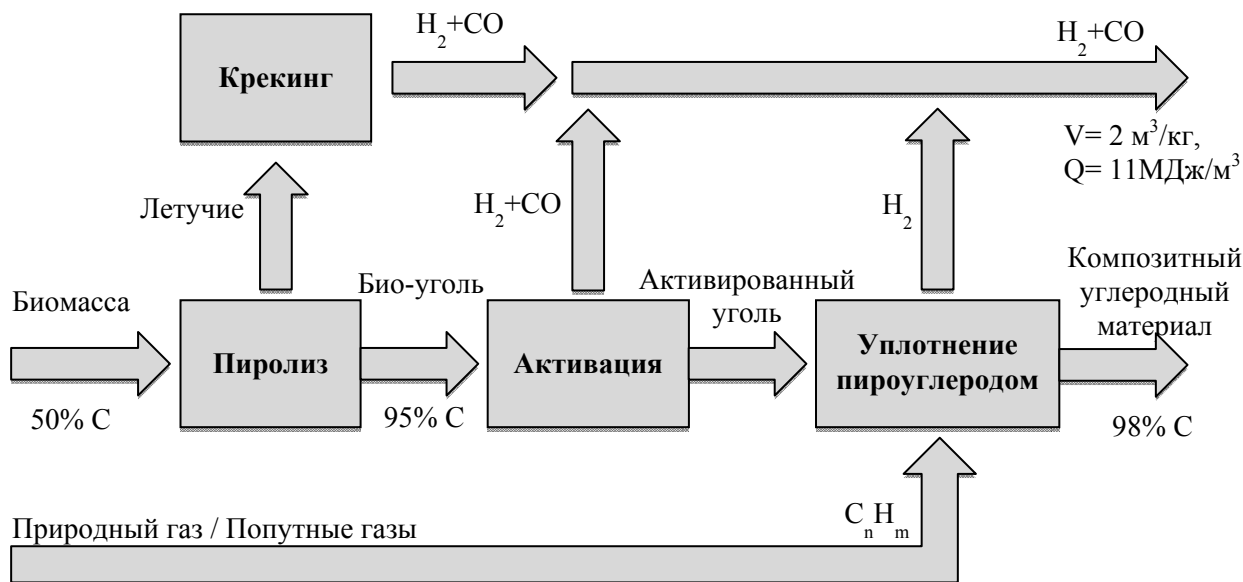


Рис. 17. Технологическая схема комплексной переработки биомассы

Полученный на этапе пиролиза био-уголь проходит этап паровой активации, на котором происходит увеличение его пористости, и поступает на участок уплотнения пироуглеродом, где в результате гетерогенного пиролиза газообразных углеводородов на поверхности активированного био-угля происходит образование углеродного композитного материала. Побочным продуктом процесса активации является синтез-газ, состоящий в равных долях из водорода и монооксида углерода, а процесса уплотнения пироуглеродом – чистый водород. В конце технологической цепочки образуются два продукта – композитный углеродный материал (примерно 20% по весу исходного сырья), содержащий порядка 98% углерода, и синтез-газ объемом до 2 м<sup>3</sup> на килограмм исходного сырья и теплотой сгорания порядка 11 МДж/м<sup>3</sup>. Этот синтез-газ можно использовать для получения электрической энергии (например с помощью газопоршневой электростанции), за счет которой обеспечить работу электрических и электромеханических устройств в составе технологического комплекса (загрузчики, транспортеры, контрольно-измерительная аппаратура и т.п.), тем самым сделать технологию полностью автономной.

Аналогичный подход можно применить при создании автономной мобильной установки торрификации. Преобразование летучих продуктов торрификации (до 30% по массе исходного сырья) в горючий газ для питания

газопоршневой электростанции, позволит полностью обеспечить процесс электрической энергией и устранить две основные проблемы, увеличивающие себестоимость торрифицированных пеллет – необходимость транспортировки исходного сырья к месту переработки и проблему подключения перерабатывающего комплекса к централизованным источникам электроэнергии.

Композитный углеродный материал, получаемый по предлагаемой технологии, имеет широкие перспективы применения в различных областях металлургии. Его следует рассматривать как альтернативу существующим углеродным материалам и в первую очередь коксу.

В процессах, не использующих кокс, таких как HIs melt и FASTMET, первый из которых представляет собой аналог компактного доменного процесса с использованием мелкодисперсных углеродных материалов, а второй – технологию прямого восстановления железа, композитный углеродный материал может стать основным углеродным материалом, обеспечивая выплавку металла с низким содержанием вредных примесей.

При выплавке электростали в качестве источника тепловой энергии в настоящее время используется углерод, который вводится в шихту или непосредственно в электропечь в составе различных материалов – науглероживателей, например, таких как коксик, электродный бой, измельченный уголь и т. п. При этом очень часто используются углеродсодержащие материалы с высоким содержанием вредных примесей (сера, фосфор и др.). В этой связи использование мелкодисперсного углеродсодержащего материала с низким содержанием золы и вредных примесей может оказаться перспективным при производстве высококачественных сталей.

Наиболее эффективно мелкодисперсный композитный углеродный материал с низким содержанием вредных примесей может быть использован при вакуумной обработке сталей. При этом, с одной стороны, его можно применять как «идеальный» раскислитель стали для получения особо низких концентраций кислорода, а с другой стороны, как материал для науглероживания стали с целью точной корректировки химического состава по содержанию углерода. Применение композитного углеродного материала с низким содержанием вредных примесей может позволить не только обеспечить получение сталей с заданным химическим составом, но и повысить качество выплавляемого металла.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Предложена и экспериментально обоснована двухстадийная технология эффективной переработки различных видов биомассы (торф, отходы деревообрабатывающей промышленности) в синтез-газ с теплотой сгорания порядка 11 МДж/м<sup>3</sup>;
2. Получены экспериментальные данные по влиянию режимных параметров технологического процесса на состав и объем получаемых газовых смесей. Показано, что конверсия летучих продуктов пиролиза позволяет существенно увеличить эффективность существующих технологий термической переработки биомассы;
3. Показано, что объем и характеристики синтез-газа, полученного путем переработки 1 кг. исходной биомассы, позволяет получить до 4 кВт·ч электроэнергии путем использования этого газа в качестве топлива для газопоршневой энергоустановки;
4. Проведено экспериментальное исследование процесса гетерогенного пиролиза газообразных углеводородов при их фильтрации через угольный остаток, являющийся результатом карбонизации исходной биомассы. Предложен способ увеличения скорости осаждения пироуглерода на поверхности углеродной матрицы за счет предварительной активации био-угля. Получены экспериментальные данные по влиянию температуры и свойств газа на скорость осаждения пироуглерода.;
5. Проведено сопоставление характеристик композитного углеродного материала, получаемого в результате переработки биомассы и газообразного углеводородного сырья, с характеристиками кокса и древесного угля. Показано, что этот материал может быть использован в ряде металлургических производств.
6. Предложена комплексная схема термической переработки различных видов биомассы и невостребованных газообразных углеводородов (попутные нефтяные газы, природный газ низконапорных месторождений, отходы различных химических производств и т.п.), в которой конечными продуктами являются синтез-газ и композитный углеродный материал.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. *Зайченко В.М., Косов В.В., Косов В.Ф., Синельщиков В.А., Сокол Г.Ф.* Новый композитный углеродный материал: технология и перспективы // Сталь. 2008. № 4. С. 77-79.
2. *Зайченко В.М., Косов В.В., Косов В.Ф., Синельщиков В.А., Сокол Г.Ф.,* Экспериментальное обоснование технологии комплексной переработки древесных отходов и природного газа // Теплоэнергетика. 2008. №7. С. 47-52.
3. *Зайченко В.М., Косов В.В., Косов В.Ф., Синельщиков В.А., Сокол Г.Ф.* Сопоставление поведения различных сырьевых материалов в процессе их термической переработки // Теплоэнергетика, 2009, № 11, С. 22-24.
4. *Зайченко В.М., Косов В.В., Косов В.Ф., Синельщиков В.А.* Определение реакционной способности композитных углеродных материалов // Сталь. 2011. № 9. С. 70-73.
5. *Антропов А.П., Исъемин Р.Л., Косов В.В., Косов В.Ф., Синельщиков В.А.* Получение синтез-газа в процессе торрификации биомассы // Альтернативная энергетика и экология. 2011. №10. С. 42-46.
6. *Kosov V.V., Kosov V.F., Maikov I.L., Zaichenko V.M., Sinelschikov V.A.* High calorific gas mixture produced by pyrolysis of wood and peat // The Proceedings of 17th European Biomass Conference and Exhibition. 29 June – 3 July 2009. Hamburg. Germany. P. 1085 – 1088.
7. *Bessmertnykh A.V., Kosov V.V., Zaichenko V.M.* Development of Complex Technologies for Biomass Processing. // Proceedings of 7th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics. 19-21 July 2010. Antalya. Turkey.
8. *Zaichenko V.M., Kosov V.V., Kosov V.F., Sinelschikov V.A.* Torrefaction and synthesis gas production. // The Proceedings of 19th European Biomass Conference and Exhibition. 6-11 June 2011. Berlin. Germany. P. 2011-2014.
9. *Зайченко В.М., Косов В.В., Косов В.Ф., Синельщиков В.А.* Получение высококалорийных газовых смесей из низкосортных твердых топлив // Wydanie konferencyjne “Efektywnosc Energetyczna 2009”. Krakow. 2009. P. 128-132.
10. *Бессмертных А.В., Зайченко В.М., Косов В.В., Косов В.Ф., Синельщиков В.А., Сокол Г.Ф.* Исследование состава пиролизных газов в процессе термической переработки древесины и торфа // Материалы Первой Всероссийской научно-технической конференции «Альтер-

нативные источники химического сырья и топлива». Уфа. май 2008. С. 41.

11. *Бессмертных А.В., Зайченко В.М., Косов В.В., Косов В.Ф., Синельщиков В.А., Сокол Г.Ф.* Новая технология термической переработки древесины и торфа с получением высококалорийного газа и чистых углеродных материалов для энергетического и промышленного использования // Материалы Первой Всероссийской научно-технической конференции «Альтернативные источники химического сырья и топлива». Уфа. май 2008. С. 28.
12. *Зайченко В.М., Косов В.В., Косов В.Ф., Синельщиков В.А.* О возможности расширения сырьевой базы технологии переработки природного газа с целью получения водорода и углеродных материалов // Сб. тезисов докладов XXIII Международной конференции «Уравнения состояния вещества». Эльбрус-2008. С. 70.
13. *Kosov V.V., Kosov V.F., Maikov I.L., Zaichenko V.M., Sinelschikov V.A.* High-calorific gas mixtures produced by pyrolysis of peat // Book of Abstracts of XXIV International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. March 1-6. 2009. Elbrus. Russia.
14. *Косов В.В., Синельщиков В.А.* Получение композитных углеродных материалов методом гетерогенного пиролиза углеводородов. // Труды пятой российской национальной конференции по теплообмену. 25-29 октября 2010г. М. Т. 3. С. 243-246.

Косов В.В.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ  
В СИНТЕЗ-ГАЗ И УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Автореферат

---

Подписано в печать 23.01.2012		Формат 60x84/16
Печать офсетная	Уч.-изд.л. 1,5	Усл.печ.л. 1,39
Тираж 100 экз.	Заказ №15	Бесплатно

---

ОИВТ РАН. 125412, Москва, Ижорская ул., 13, стр.2