

УДК 662.71/.74

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПИРОЛИЗА СОЛОМЫ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО РЕАЛИЗАЦИИ В АВТОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

© *А.В. Астафьев<sup>1</sup>, Р.Б. Табакаев<sup>1</sup>, Д.Е. Мусафиров<sup>1</sup>, А.С. Заворин<sup>1</sup>, Ю.В. Дубинин<sup>2</sup>, Н.А. Языков<sup>2</sup>, В.А. Яковлев<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 (Россия), e-mail: ava31@tpu.ru*

<sup>2</sup> *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 (Россия)*

Цель работы – исследование пиролиза соломы в различных режимах, определение тепловых эффектов процесса и оценка возможности термической переработки соломы в автотермическом режиме.

В качестве методов исследования в работе использованы физический эксперимент и дифференциально-термический анализ. Теплотехнические характеристики исходного сырья определены с помощью методик ГОСТ Р 55661-2013 и ГОСТ Р 55660-2013 и бомбового калориметра; теплофизические характеристики – на анализаторе температуропроводности Discovery Laser Flash DLF-1200.

В результате работы установлено, что тепловые эффекты возникают в соломе после нагрева до 200 °С. Первые проявления экзотермических реакций наблюдаются при нагреве реактора до 303 °С, в этом случае температура соломы достигает 308,8 °С. С помощью дифференциально-термического анализа установлен температурный диапазон тепловыделения – от 235 до 575 °С и сделана оценка значения теплового эффекта, которое составило 1475 кДж/кг. Для этого диапазона рассчитаны тепловые затраты на организацию пиролиза в автотермическом режиме и суммарный тепловой эффект процесса. Результаты расчета показали, что максимальный тепловой эффект (398,9 кДж/кг) можно получить при температуре пиролиза, равной 460 °С. Для этих условий проведена оценка влияния исходной влажности соломы на автотермичность процесса пиролиза и установлено, что при влажности исходного сырья менее 30,5% процесс может быть организован за счет собственных тепловых эффектов.

*Ключевые слова:* биомасса, солома, термическая переработка, пиролиз, тепловые эффекты, автотермичность, тепловые затраты, экзотермический эффект.

*Экспериментальная часть проведена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (ГЗ Наука 13.13269.2018/8.9) и Томского политехнического университета (ВИУ-НОЦ И.Н. Бутакова-296/2018); аналитическая часть выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0012)*

### Введение

Снижение ресурсов ископаемых видов топлива и связанное с этим повышение их стоимости заставляет активизировать поиск экономически и технически обоснованных технологий использования нетрадиционных и возобновляемых источников энергии (ВИЭ). Согласно [1], доля использования ВИЭ в электроэнергетике к 2020 г. в Европейском союзе (ЕС) должна достигнуть 34%. Основным преимуществом использования ВИЭ

*Астафьев Александр Владимирович – аспирант инженерной школы энергетики, e-mail: ava31@tpu.ru*

*Табакаев Роман Борисович – кандидат технических наук, научный сотрудник НОЦ И.Н. Бутакова инженерной школы энергетики, e-mail: TabakaevRB@tpu.ru*

*Мусафиров Диас Ерланович – студент инженерной школы энергетики, e-mail: dmel1@tpu.ru*

является обеспечение устойчивого, гибкого и безопасного энергоснабжения в меняющихся политических и климатических условиях. Одним из перспективных вариантов для замены ископаемых топлив возобновляемыми источниками энергии являются ресурсы биомассы. Они распространены

*Окончание на С. 288.*

\* Автор, с которым следует вести переписку.

повсеместно и включают в себя отходы животноводства, лесной и сельскохозяйственной промышленности, отложения водоемов и др. Постепенное накопление биомассы ухудшает экологическую обстановку, в то время как ее ресурсы могут являться источником для получения энергии. К тому же вовлечение биомассы в энергетическое использование способствует решению проблемы загрязнения воздуха парниковыми газами за счет замкнутого углеродного цикла, поскольку растения в процессе фотосинтеза поглощают такое же количество углекислого газа, что и выделяется при их сгорании [2].

В настоящее время в ряде стран ЕС биомасса уже играет важную роль в топливно-энергетическом балансе. Например, после модернизации энергетической отрасли в Швеции уже к 2015 г. доля биоэнергетики составила 63.4 % [1]. Однако в мире широкое использование биомассы до сих пор не получило распространения из-за ряда технических и экономических проблем [3, 4], возникающих при сжигании традиционными методами. К таким проблемам относят низкие теплотехнические характеристики исходного топлива (высокая влажность, низкая теплота сгорания), неоднородный фракционный состав, шлакующую способность золы, отложения смол в газоходах котла, химический недожог и др. Все вышперечисленное приводит к высоким эксплуатационным затратам при сжигании биомассы. В связи с этим разработка методов переработки биомассы для повышения эффективности ее энергетического использования в существующем котельном оборудовании является актуальной задачей для исследований в настоящее время.

В связи с вышеотмеченным необходимы поиск и разработка экономичных процессов и технологий, позволяющих получать энергию с низкой себестоимостью, способную конкурировать с энергией из традиционных видов топлива. Одним из перспективных направлений переработки биомассы для последующего ее эффективного использования в качестве топлива даже в существующем топливосжигающем оборудовании является пиролиз, позволяющий получить энергетически ценные твердые, жидкие и газообразные продукты [5–10]. При этом отмечается [11, 12], что биомасса является термически нестойким и высокорреакционным сырьем, поэтому для ее переработки рекомендуется низкотемпературный тип пиролиза. Преимуществами этого типа являются возможность использования доступных сталей при изготовлении промышленного оборудования и меньшее по сравнению с высокотемпературным пиролизом количество тепловых затрат для организации процесса.

Сдерживающим фактором применения пиролиза является необходимость подвода тепла для осуществления процесса, количество которого по оценке некоторых авторов достигает значительных величин [13]. Однако согласно данным других исследователей [14–17], термическое разложение биомассы может протекать в автотермическом режиме за счет собственного тепловыделения. В работах [18–20] встречаются частные примеры такого осуществления термической переработки.

Цель данной работы – исследование пиролиза соломы в различных режимах, определение тепловых эффектов процесса и оценка возможности термической переработки соломы в автотермическом режиме.

### **Экспериментальная часть**

*Объект исследования.* Объектом исследования являлась солома из Томской области. Зольность и выход летучих веществ исходного сырья определены по ГОСТ Р 55661-2013 и ГОСТ Р 55660-2013, теплота сгорания – с помощью бомбового калориметра АБК-1. Солома обладает низкой для органических топлив зольностью (при пересчете на сухую массу) – 2.8% и высоким выходом летучих (на горючую массу) – 78.5%, что говорит о ее высокой реакционной способности и низкой температуре воспламенения. Низшая теплота сгорания соломы после достижения воздушно-сухого состояния составила 17.7 МДж/кг.

*Термическая переработка.* Эксперименты по низкотемпературному пиролизу соломы проводились на установке, схема которой приведена на рисунке 1. Установка состоит из реактора (1), нагревательного элемента (2), высокоточного многоканального измерителя температур ТМ 5104 (Элемер, Россия) (3), системы термопар (ТХА) (4) и их держателя (5). График темпа нагрева установки приведен на рисунке 1, скорость нагрева реактора контролировалась по температуре внутренней стенки реактора ( $t_3$ ).

*Заворин Александр Сергеевич* – доктор технических наук, профессор, руководитель НОЦ И.Н. Бутакова инженерной школы энергетики, e-mail: Zavorin@tpu.ru

*Дубинин Юрий Владимирович* – кандидат химических наук, научный сотрудник, e-mail: Dubinin@catalysis.ru

*Языков Николай Алексеевич* – кандидат технических наук, научный сотрудник, e-mail: Yazykov@catalysis.ru

*Яковлев Вадим Анатольевич* – доктор химических наук, заместитель директора по науке, e-mail: Yakovlev@catalysis.ru

При проведении эксперимента предварительно определяли влажность сырья на анализаторе влажности «Элвиз-2С», после чего в реактор загружали солому массой 16.5 г и проводили нагрев согласно графику (рис. 1). При этом регистрировали четыре значения температуры: внутренней ( $t_3$ ) и внешней ( $t_4$ ) стенок реактора, центрального слоя засыпки ( $t_1$ ) и слоя засыпки в промежуточной точке между центром и стенкой реактора ( $t_2$ ).

*Дифференциально-термический и гравиметрический анализ.* Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы соломы выполнены на микротермоанализаторе STA 449C (Netzsch, Германия) в инертной среде (гелий) с целью исключения влияния окислительных реакций на результаты исследования. В качестве образца сравнения использовали оксид алюминия, в котором не происходит никаких фазовых изменений в интервале температур от 20 до 600 °С. Скорость нагрева составила 10 °С в минуту, что соответствует скорости нагрева лабораторной установки (рис. 1).

При ДТА использована солома, достигшая воздушно-сухого состояния. Величину содержащейся в ней влаги определяли при помощи ТГА: в ходе нагрева до 150 °С наблюдали потерю массы, связанную с испарением воды сырья. Процесс фазового перехода воды в парообразное состояние отражался на результатах ДТА, образуя эндотермический пик. Величина соответствующей этому пику теплоты (требуемой для испарения влаги) определялась по формуле

$$Q_1 = \frac{W^a}{100} \cdot [C_{pH_2O} \cdot (t_d - t_0) + r], \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad (1)$$

где  $W^a$  – влажность сырья, определенная из ДТА-анализа, равная 8.5%;  $C_{pH_2O}$  – средняя теплоемкость воды, равная 4.187 кДж/(кг·°С) [21];  $t_d$  – температура полного испарения влаги из топлива, равная 100 °С;  $t_0$  – начальная температура соломы, принятая равной 20 °С;  $r$  – теплота парообразования, равная 2258.2 кДж/кг [21].

При дальнейшем нагреве разложение сопровождалось появлением пиков на кривой ДТА (как будет показано далее, пики имели экзотермический характер), величина тепловыделения которых оценивалась сопоставлением площади полученного пика с площадью эндотермического пика от испарения воды. Разбивку пиков на кривой ДТА (определение их начала и окончания) производили по данным кривых ДТГ.

*Определение удельной теплоемкости сырья.* Удельную теплоемкость соломы определяли методом лазерной вспышки на анализаторе температуропроводности DLF-1200 (TA Instruments, США). Перед измерением солому предварительно измельчали до размеров 0.2–1.0 мм, после чего навеску массой ~ 0.2 г помещали в пресс-форму ( $d=0.126$  мм) и прессовали усилием в 3 т. Высота полученных образцов составила ~1.2 мм. Поверхность образца покрывали тонким слоем графита для оптимизации поглощения импульса. Для проверки достоверности получаемых результатов параллельно с образцами измеряли характеристики стандартного образца ругех. Температурный диапазон измерений выбран в интервале от комнатного значения (25 °С) до температуры начала термического разложения органического сырья (150 °С) [22].

*Оценка возможности автотермического протекания пиролиза.* Оценку автотермической реализации пиролиза осуществляли на основе схемы, представленной на рисунке 2. В расчете принято, что сырье предварительно высушено до воздушно-сухого состояния.

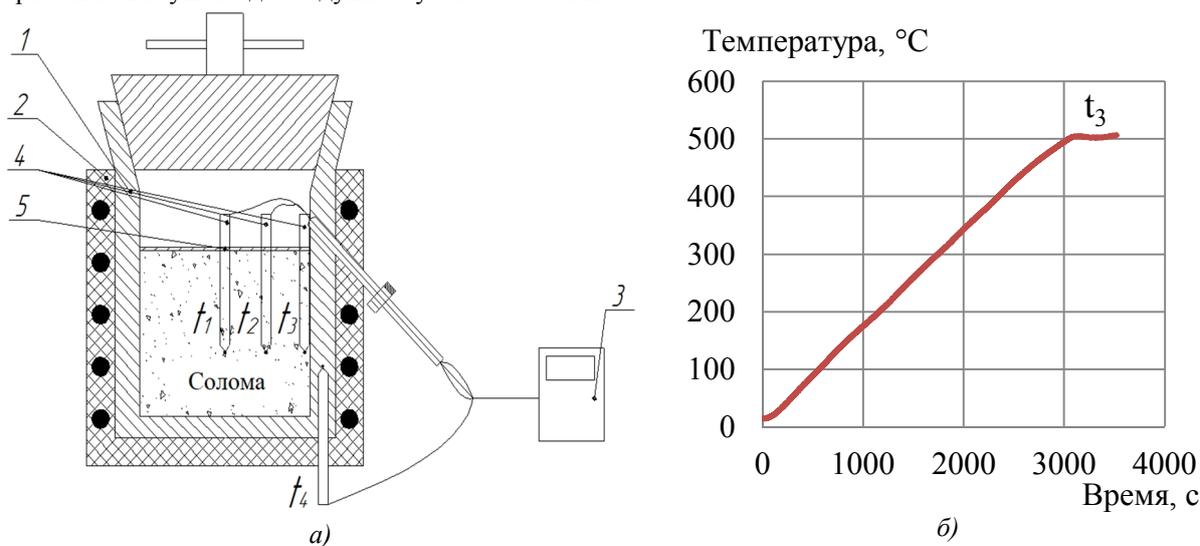


Рис. 1. Лабораторная установка для исследования тепловой переработки (а) и график ее нагрева по температуре  $t_3$  (б): 1 – реактор; 2 – нагревательный элемент; 3 – высокоточный многоканальный измеритель температур; 4 – система термпар; 5 – держатель термпар



Рис. 2. Схема распределения теплоты в процессе пиролиза биомассы

Согласно данной схеме, подводимая теплота ( $Q$ ) расходуется на испарение остаточной в сырье влаги ( $Q_1$ ), его нагрев до температуры начала термического разложения ( $Q_2$ ) и нагрев до состояния углеродистого остатка ( $Q_3$ ), а также на нагрев летучих продуктов пиролиза ( $Q_4$ ): газов, паров пирогенетической воды и смолы. Величину суммарного теплового эффекта ( $Q_{ТЭ}$ ) при разложении топлива оценивали из результатов ДТА-анализа путем сопоставления площади эндотермического пика, связанного с испарением влаги, и площади экзотермического пика.

Исходя из схемы (рис. 2), можно записать уравнение для определения теплоты, которую необходимо подвести к сырью для осуществления пиролиза:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 \pm Q_{ТЭ}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad (2)$$

Слагаемые уравнения определяются по следующим формулам.

Значение теплоты ( $Q_1$ ), расходуемой на испарение остаточной в сырье влаги, рассчитывалось по формуле (1).

$$Q_2 = \left(1 - \frac{W^a}{100}\right) \cdot C_{pb} \cdot (t_1 - t_0), \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad (3)$$

где  $C_{pb}$  – средняя теплоемкость соломы в интервале температур  $t_0 \div t_1$ , определенная экспериментально и равная 2.3431 кДж/(кг·°С);  $t_1$  – температура начала активной стадии разложения соломы, определенная из ДТА-анализа, равная 180 °С.

$$Q_3 = 0.5 \cdot \left(1 - \frac{W^a}{100}\right) \cdot (t_p - t_1) \cdot C_{pch} \cdot (\omega_{chl1} + \omega_{chl2}), \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad (4)$$

где  $t_p$  – температура окончания разложения соломы, определяемая экспериментально, °С (табл. 1);  $\omega_{chl}$  – выход углеродистого остатка из исходного сырья, отнесенный к единице высушенной массы, при температуре  $t_1$ , % (рис. 5);  $\omega_{chl2}$  – выход углеродистого остатка из исходного сырья, отнесенный к единице высушенной массы, при температуре  $t_p$ , % (рис. 5);  $C_{pch}$  – средняя теплоемкость углеродистого остатка, равная 1.7 кДж/(кг·°С) [23, 24].

$$Q_4 = 0.5 \cdot \left(1 - \frac{W^a}{100}\right) \cdot (t_p - t_1) \cdot C_{pvol} \cdot (\omega_{wol1} + \omega_{wol2}), \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad (5)$$

где  $\omega_{chl}$  – выход летучих веществ из единицы массы высушенного сырья при температуре  $t_1$ , % (рис. 5);  $\omega_{wol2}$  – выход летучих веществ из единицы массы высушенного сырья при температуре  $t_p$ , % (рис. 5);  $C_{pvol}$  – средняя теплоемкость летучих веществ, определяется согласно [25], по формуле

$$C_{pvol} = 0.85 \cdot C_{ptar} + 0.15 \cdot C_{pg}, \quad (6)$$

где  $C_{p_{tar}} = -0.10 + 4.4 \cdot 10^{-3} \cdot (t_{tar_{cp}} + 273) - 1.57 \cdot 10^{-6} \cdot (t_{tar_{cp}} + 273)^2$  – средняя массовая теплоемкость смолы, кДж/(кг·°C);  $t_{tar_{cp}}$  – средняя температура в процессе выхода смолы в интервале температур  $t_1 \div t_p$ , °C;  $C_{p_g} = 0.77 + 6.29 \cdot 10^{-4} \cdot (t_{g_{cp}} + 273) - 1.97 \cdot 10^{-7} \cdot (t_{g_{cp}} + 273)^2$  – средняя массовая теплоемкость газа, кДж/(кг·°C);  $t_{g_{cp}}$  – средняя температура в процессе выхода газа в интервале температур  $t_1 \div t_p$ , °C.

Автотермичность процесса будет обеспечиваться в случае, когда величина теплового эффекта превысит сумму необходимых тепловых затрат для осуществления процесса пиролиза. Таким образом, уравнение (2) может быть преобразовано для условий автотермичности пиролиза:

$$Q_{TЭ} \geq Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4. \quad (7)$$

### Обсуждение результатов

На рисунке 3 показано распределение температур во время нагрева соломы до 500 °C, из которого следует, что происходит равномерный нагрев сырья до температуры 100 °C, после чего скорость нагрева уменьшается и температура сырья практически не изменяется в течение 800 сек. Это связано с процессом испарения влаги, после завершения которого скорость нагрева вновь возрастает и превышает значение скорости до начала испарения влаги. При нагреве сырья до 370 °C его температура превышает температуру стенки ( $t_3$ ), что связано с возникновением экзотермических реакций в процессе нагрева соломы.

Для установления температурного диапазона, в котором проявляется экзотермический эффект, проведен нагрев реактора до различных значений температуры (рис. 4) с последующим отключением и наблюдением за температурой сырья.

Согласно данным рисунка 4а, при нагреве реактора до 290 °C максимальная температура сырья в центре слоя достигает лишь 278.6 °C. Первые проявления теплового эффекта наблюдаются при нагреве стенки ( $t_3$ ) до 303 °C (рис. 4б), в результате чего температура центрального слоя засыпки ( $t_1$ ) достигала 308.8 °C. При этом температура промежуточного слоя ( $t_2$ ) сравнивалась с температурой стенки. При нагреве реактора до 330 °C (рис. 4в) наблюдалась максимальная разница температур между стенкой реактора и сырьем: температура сырья ( $t_1$ ) достигла 390.7 °C, что превысило температуру нагревательного элемента ( $t_3$ ) на 61 °C. Температура сырья превышала максимальную температуру нагрева стенки реактора в течение 360 сек, а резкий разогрев сырья начался при достижении температуры в слое соломы 200 °C и продолжался также в течение 360 сек.

Нагрев до более высоких температур приводит к снижению разницы между температурами нагревательного элемента и сырья: при повышении температуры стенки реактора ( $t_3$ ) до 365 °C (рис. 4г) солома нагревается до 416.8 °C. В данном случае скорость нагрева также начинает увеличиваться после достижения температуры 200 °C и за 270 сек температура сырья достигает максимального значения, а экзотермический эффект продолжается в течение 360 сек.

Изучение выявленных в ходе эксперимента тепловых эффектов производили с помощью дифференциально-термического анализа, результаты которого представлены на рисунке 5.

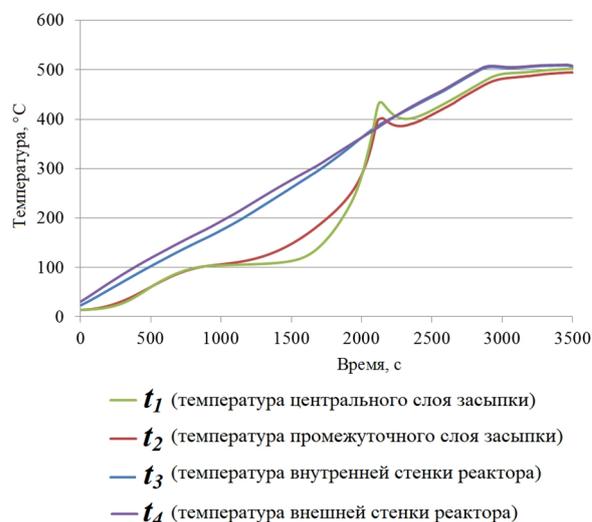


Рис. 3. Распределение температур в слое соломы при нагреве до 500 °C

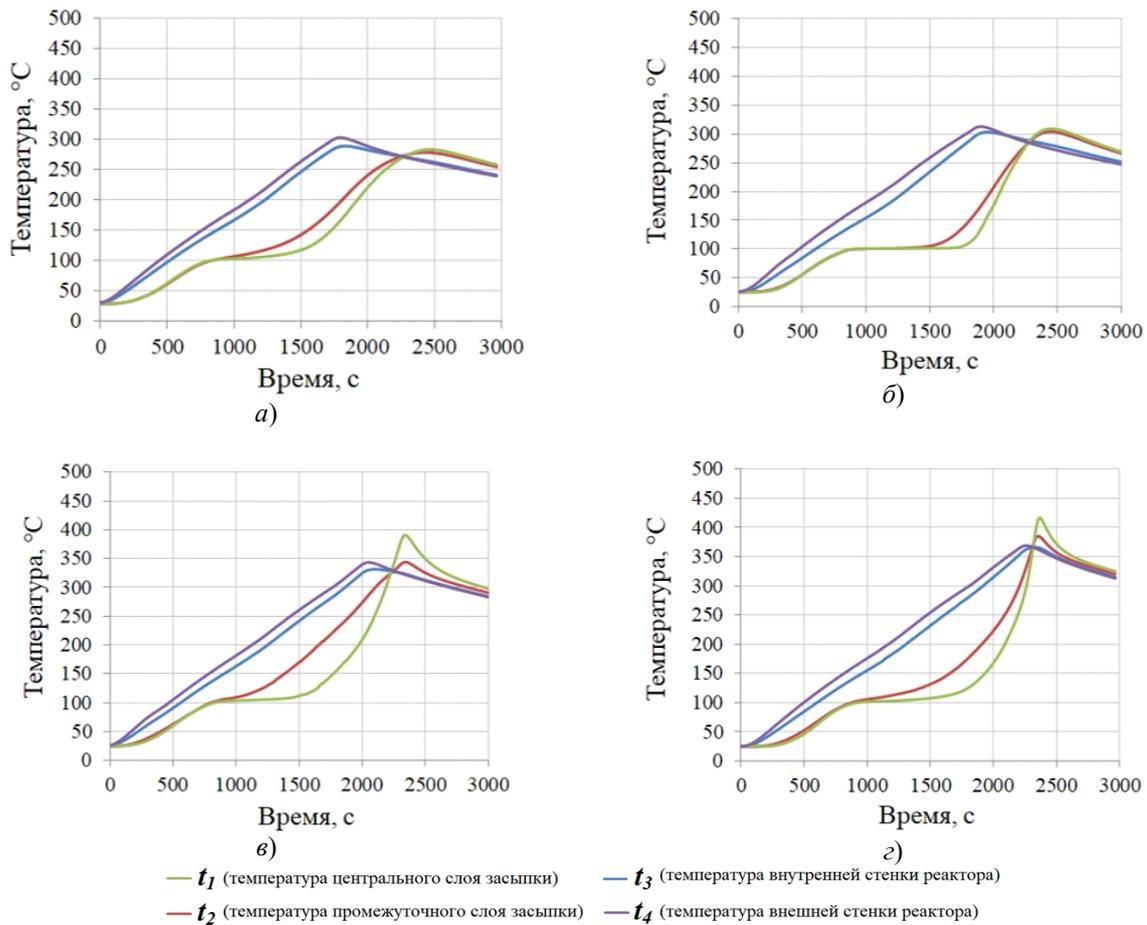


Рис. 4. Распределение температур в слое соломы при нагреве стенки реактора до: а) 290 °С; б) 303 °С; в) 330 °С; з) 365 °С

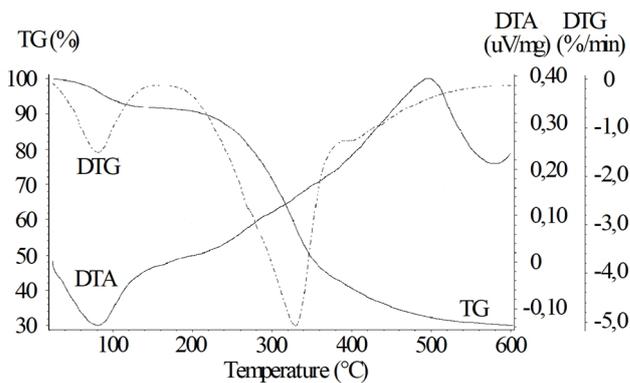


Рис. 5. Результаты ДТА-анализа соломы

На кривой ДТА в диапазоне температур 20–120 °С наблюдается эндотермический пик, соответствующий процессу испарения влаги. Активная стадия разложения соломы начинается после достижения температуры 180 °С. Возникновение экзотермических реакций начинается после 235 °С (рис. 5). Это подтверждают данные, полученные экспериментальным путем. Окончание экзотермического пика приходится на температуру 575 °С. Согласно [26–28], для данного диапазона температур характерно разложение основных компонентов биомассы, таких как гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин. При этом протекание данных реакций сопровождается выделением теплоты. Значение теплового эффекта разложения соломы в интервале температур 235–575 °С, полученное из сопоставления площадей эндотермического и экзотермического пиков, составило 1475 кДж/кг. Данное значение сопоставимо с результатами других исследований, посвященных пиролизу близкой к соломе по составу биомассы

[29–31]. Учитывая, что при этом разложилось 57.5% сырья (относительно его исходной массы), можно определить удельную величину теплового эффекта на 1 % сырья, равную 25.65 кДж/кг.

Результаты расчета тепловых затрат для нагрева до различных температур из рассмотренного в ДТА-анализе диапазона представлены в таблице. Согласно дифференциально-термическому анализу (рис. 5), потеря массы, которая соответствует эндотермическому пику испарения влаги, равна 8.5%. В связи с этим данное значение влажности принято для расчета тепловых затрат. Температура начала разложения сырья принята равной 180 °С, так как при достижении этого значения, согласно ТГ-кривой (рис. 5), начинается основная потеря массы. Выход углеродистого остатка и летучих веществ при температурах начала и окончания разложения определены согласно ТГ-кривой (рис. 5).

Полученные данные позволяют оценить суммарный тепловой эффект (рис. 6), из которого следует, что наибольшее его значение (398.9 кДж/кг) достигается при нагреве соломы до температуры 460 °С. Необходимо отметить, что влажность соломы может изменяться в зависимости от окружающих ее условий. Согласно данным авторов [32–34], влажность растительной биомассы, к которой и относится солома, колеблется от 3 до 63%. В связи с этим проведена оценка влияния исходной влажности соломы на автотермичность процесса переработки для температуры окончания пиролиза 460 °С (рис. 7).

Таким образом, при значении влажности 30.5% тепловые затраты при указанных условиях равны тепловому эффекту (рис. 7). Данное значение может быть рассмотрено в качестве предельного, при котором возможна термическая переработка соломы в автотермическом режиме.

#### Тепловые затраты и тепловой эффект пиролиза

Температура окончания разложения ( $t_p$ ), °С	Тепловые затраты на осуществление процесса пиролиза, кДж/кг					Тепловой эффект ( $Q_{TЭ}$ ), кДж/кг
	$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	$Q_4$	$\sum Q_{1-4}$	
278.6	-224.0	-343.0	-130.0	-9.8	-706.8	+256.5
308.8	-224.0	-343.0	-158.8	-23.8	-749.6	+538.7
390.7	-224.0	-343.0	-218.8	-83.3	-869.1	+1180.0
416.8	-224.0	-343.0	-239.4	-101.0	-907.4	+1269.8
440.0	-224.0	-343.0	-257.8	-117.9	-942.7	+1333.9
460.0	-224.0	-343.0	-274.4	-132.1	-973.5	+1372.4
480.0	-224.0	-343.0	-291.6	-145.8	-1004.4	+1398.0
500.0	-224.0	-343.0	-308.6	-160.0	-1035.6	+1423.7
575.0	-224.0	-343.0	-374.8	-213.0	-1154.8	+1475.0

Суммарный тепловой эффект Q, кДж/кг

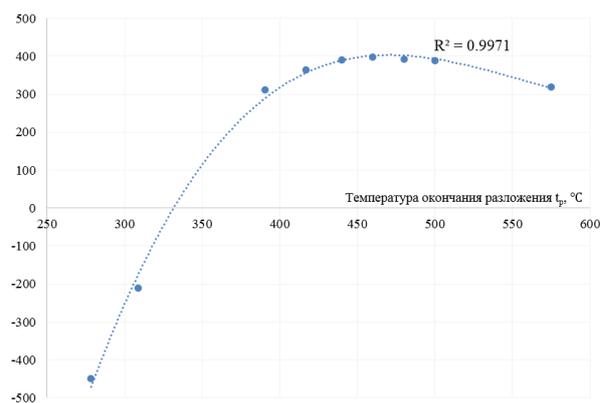


Рис. 6. Зависимость суммарного теплового эффекта от температуры окончания пиролиза

Суммарный тепловой эффект Q, кДж/кг

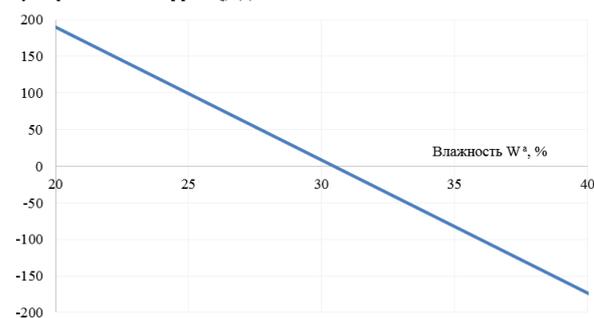


Рис. 7. Зависимость суммарного теплового эффекта от влажности

#### Выводы

Экспериментальным путем показан экзотермический тип протекания пиролиза и установлено, что тепловые эффекты возникают в соломе после достижения температуры 200 °С, это выражается в увеличении скорости нагрева сырья. Первые проявления теплового эффекта наблюдаются при нагреве стенки ( $t_3$ ) до 303 °С, в результате чего температура центрального слоя засыпки соломы ( $t_1$ ) достигала 308.8 °С.

С помощью дифференциально-термического анализа подтверждено, что процесс пиролиза соломы протекает с выделением тепла. Значение теплового эффекта в диапазоне температур 235–575 °С составило 1475 кДж/кг.

Проведен расчет тепловых эффектов и тепловых затрат на осуществление процесса. Установлено, что наибольший тепловой эффект (398.9 кДж/кг) можно получить при температуре окончания процесса, равной 460 °С. Для данной температуры определено, что при исходной влажности соломы не более 30.5% процесс может быть организован в автотермическом режиме.

### Список литературы

1. Ермоленко Г.В. и др. Справочник по возобновляемой энергетике европейского союза. Институт энергетике НИУ ВШЭ. М., 2016. 96 с.
2. Падалко С.И., Карпенко М.С. Исследование экологических аспектов использования альтернативного топлива // Сборник научных трудов ДонНАСА. Донецк, 2017. Вып. 1. С. 23–30.
3. Боднар Л.А., Ткаченко С.И., Дахновская О.В. Проблемы сжигания низкосортного топлива в котлах малой мощности // Научные труды винницкого национального технического университета. 2012. №4. С. 1–7.
4. Вититнев Ю.И., Учитель А.Д., Кормер М.В., Лялюк В.П., Ляхова И.А., Шмельцер Е.О. Проблемы транспортировки угольных концентратов в период отрицательных температур окружающей среды // Кокс и химия. 2013. №5. С. 13–19.
5. Тихонов А.В., Сульман М.Г., Косивцов Ю.Ю., Луговой Ю.В. Пиролиз как современный метод получения альтернативных источников энергии // Вестник тверского государственного университета. 2015. №2. С. 45–51.
6. Киселёв В.П., Ефремов А.А., Кеменев Н.В., Бугаенко М.Б. Использование продуктов пиролиза скорлупы маньчжурских орехов в производстве дорожно-строительных материалов // Химия растительного сырья. 2012. №1. С. 205–209.
7. Boscaglia C., Morgano M.T., Raffelt K., Leibold H., Grunwaldt J. Influence of feedstock, catalyst, pyrolysis and hydrotreatment temperature on the composition of upgraded oils from intermediate pyrolysis // Biomass and Bioenergy. 2018. Vol. 116. Pp. 236–248. DOI: 10.1016/j.biombioe.2018.06.022.
8. Олонцев В.Ф., Борисова И.А., Сазонова Е.А. Пиролиз скорлупы кокосовых орехов для получения углеродных сорбентов // Химия твердого топлива. 2011. №1. С. 47–52.
9. Haydary J. Modelling of two stage gasification of waste biomass // Chemical engineering transactions. 2017. Vol. 61. Pp. 1465–1470. DOI: 10.3303/CET1761242.
10. Nowakowski D.J., Bridgwater A.V., Elliott D.C., Meier D., Wild P. Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2010. Vol. 88, issue 1. Pp. 53–72. DOI: 10.1016/j.jaap.2010.02.009.
11. Голубев В.А. Обоснование и совершенствование способов энергетического использования растительных отходов: дис. ... канд. техн. наук. Барнаул, 2014. 157 с.
12. Голубев В.А., Жуков Е.Б., Симанов В.И., Фурсов И.Д. Исследование свойств и процессов горения нетрадиционных топлив // Ползуновский вестник. 2003. №1. С. 130–139.
13. Клименко А.В., Зорин В.М. Теплоэнергетика и теплотехника: справочник. Кн. 4. 3-е изд. М., 2004. 632 с.
14. Силин В.Е., Рыжков А.Ф., Надир С.М.Ш. Особенности воспламенения и горения биомасс // Известия академии наук. Энергетика. М., 2011. №4. С. 93–103.
15. Faleeva J.M., Sinelshchikov V.A., Sytchev G.A., Zaichenko V.M. Exothermic effect during torrefaction // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 946. Article 012033. Pp. 1–6. DOI: 10.1088/1742-6596/946/1/012033.
16. Соколовская Ю.Г., Фалюшин П.Л. Пиролиз отходов мебельного производства // Природопользование. 2011. №20. С. 143–146.
17. Табакаев Р.Б., Казаков А.В. Оценка тепловых энергозатрат в технологии получения твердого композитного топлива из низкосортного сырья // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327, №7. С. 110–117.
18. Park J., Lee Y., Ryu C., Park Y. Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields // Bioresource Technology. 2014. Vol. 155. Pp. 63–70. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.084.
19. Milhé M., Steene L., Haube M., Commandré J.-M., Fassinou W.-F., Flamant G. Autothermal and allothermal pyrolysis in a continuous fixed bed reactor // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2013. Vol. 103. Pp. 102–111. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.03.011.
20. Amutio M., Lopez G., Aguado R., Bilbao J., Olazar M. Biomass oxidative flash pyrolysis: autothermal operation, yields and product properties // Energy Fuels. 2012. Vol. 26, no. 2. Pp. 1353–1362. DOI: 10.1021/ef201662x.
21. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 2-е изд. М., 1972. 721 с.
22. Федосеев С.Д., Чернышев А.Б. Полукоксование и газификация твердого топлива. М., 1960. 327 с.
23. Dupont C., Chiriack R., Gauthier G., Toche F. Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues // Fuel. 2014. Vol. 115. Pp. 644–651. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.086.
24. Ohliger A., Förster M., Kneer R. Torrefaction of beechwood: A parametric study including heat of reaction and grindability // Fuel. 2013. Vol. 104. Pp. 607–613. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.06.112.

25. Park W. C., Atreya A., Baum H. R. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis // *Combustion and Flame*. 2010. Vol. 157, issue 3. Pp. 481–494. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.10.006.
26. Микова Н.М., Фетисова О.Ю., Иванов И.П., Павленко Н.М., Чесноков Н.В. Изучение термического воздействия на превращения древесины и коры осины // *Химия растительного сырья*. 2017. №4. С. 53–64. DOI: 10.14258/jcprm.2017042018.
27. Di Blasi C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2008. Vol. 34, issue 1. Pp. 47–90. DOI: 10.1016/j.pecs.2006.12.001.
28. Бессмертных А.В., Зайченко В.М., Коростина М.А., Майков И.Л. Производство материалов при пиролизе биомассы // *Известия академии наук. Энергетика*. 2013. №3. С. 153–159.
29. Зайченко В.М., Сычёв Г.А., Шевченко А.Л. Экзотермические эффекты низкотемпературного пиролиза биомассы // *Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность: сборник статей по материалам научно-практической конференции*. 2017. С. 494–497.
30. Фалюшин П.Л. О механизме распространения очага горения в торфе // *Природопользование*. 2011. Вып. 19. С. 204–206.
31. Чудинов С.В. и др. Справочник лесохимика. Изд. 2. М., 1987. 271 с.
32. Vassilev S.V., Vassileva C.G., Vassilev V.S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: an overview // *Fuel*. 2015. Vol. 158. Pp. 330–350. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.05.050.
33. Басков В.Н., Колос В.А., Сапьян Ю.Н. Биотопливо из растительного сырья: производство, потребление, энергоэффективность // *Сельскохозяйственные машины и технологии*. 2010. №6. С. 13–18.
34. Табакаев Р.Б., Хаустов С.А., Черкашина Г.А., Казаков А.В. Низкосортное топливо Томской области: перспективы энергетического использования // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2015. Т. 326, №9. С. 106–113.

*Поступила в редакцию 16 октября 2018 г.*

*После переработки 25 января 2019 г.*

*Принята к публикации 26 января 2019 г.*

**Для цитирования:** Астафьев А.В., Табакаев Р.Б., Мусафиров Д.Е., Заворин А.С., Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Яковлев В.А. Исследование тепловых эффектов пиролиза соломы для оценки возможности его реализации в автотермическом режиме // *Химия растительного сырья*. 2019. №2. С. 271–280. DOI: 10.14258/jcprm.2019024535.

*Astafey A.V.<sup>1\*</sup>, Tabakaev R.B.<sup>1</sup>, Musafirov D.E.<sup>1</sup>, Zavorin A.S.<sup>1</sup>, Dubinin Yu. V.<sup>2</sup>, Yazykov N.A.<sup>2</sup>, Yakovlev V.A.<sup>2</sup> RESEARCH OF STRAW PYROLYSIS THERMAL EFFECTS FOR ESTIMATION OF POSSIBILITY ITS IMPLEMENTATION IN AUTOTHERMAL MODE*

<sup>1</sup>*National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050 (Russia)*

<sup>2</sup>*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentiev ave. 5, Novosibirsk, 630090 (Russia)*

The aim of the work is research of straw pyrolysis in various modes, the determination of process thermal effects and estimation of straw thermal processing possibility in the autothermal mode.

Physical experiment and differential thermal analysis were used as research methods. Thermotechnical characteristics of raw materials are determined by ISO 1171:2010, GOST R 55660-2013 and a bomb calorimeter; thermal and physical characteristic are determined by the analyzer of thermal diffusivity Discovery Laser Flash DLF-1200.

In result of the work is established that thermal effects occur in the straw after heating to 200 °C. The first shows of exothermic reactions are observed when the reactor is heated to 303 °C – in this case the temperature of the straw reaches 308.8 °C. By differential thermal analysis is established that the temperature range of heat input was set from 235 to 575 °C and value of the thermal effect in this range was set 1475 kJ/kg. For this range, the heat costs for the organization of pyrolysis in the autothermal mode and the total thermal effect of the process are calculated. The calculation results showed that the maximum thermal effect (398.9 kJ/kg) can be obtained at a pyrolysis temperature of 460 °C. For these conditions, the influence of the initial straw moisture content on the autothermality of pyrolysis process was evaluated and it was established that process can be organized due to its own thermal effects when the raw material moisture is less than 30.5%.

*Keywords:* biomass, straw, thermal processing, pyrolysis, thermal effects, autothermality, heat costs, exothermic effect.

---

\* Corresponding author.

## References

1. Yermolenko G.V. et al. *Spravochnik po vozobnovlyayemoy energetike yevropeyskogo soyuza. Institut energetiki NIU VSHE*. [Handbook on renewable energy of the European Union. Institute of Energy HSE.]. Moscow, 2016, 96 p. (in Russ.).
2. Padalko S.I., Karpenko M.S. *Sbornik nauchnykh trudov DonNASA*. [Collection of scientific papers DonNASA]. Donetsk, 2017, issue 1, pp. 23–30. (in Russ.).
3. Bodnar L.A., Tkachenko S.I., Dakhnovskaya O.V. *Nauchnyye trudy vinnitskogo natsional'nogo tekhnicheskogo universiteta*, 2012, no. 4, pp. 1–7. (in Russ.).
4. Vititnev YU.I., Uchitel' A.D., Kormer M.V., Lyalyuk V.P., Lyakhova I.A., Shmel'tser Ye.O. *Koks i khimiya*, 2013, no. 5, pp. 13–19. (in Russ.).
5. Tikhonov A.V., Sul'man M.G., Kosivtsov YU.YU., Lugovoy YU.V. *Vestnik tverskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2015, no. 2, pp. 45–51. (in Russ.).
6. Kiselov V.P., Yefremov A.A., Kemenev N.V., Bugayenko M.B. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2012, no. 1, pp. 205–209. (in Russ.).
7. Boscaglia C., Morgano M.T., Raffelt K., Leibold H., Grunwaldt J. *Biomass and Bioenergy*, 2018, vol. 116, pp. 236–248. DOI: 10.1016/j.biombioe.2018.06.022.
8. Olontsev V.F., Borisova I.A., Sazonova Ye.A. *Khimiya tverdogo topliva*, 2011, no. 1, pp. 47–52. (in Russ.).
9. Haydary J. *Chemical engineering transactions*, 2017, vol. 61, pp. 1465–1470. DOI: 10.3303/CET1761242.
10. Nowakowski D.J., Bridgwater A.V., Elliott D.C., Meier D., Wild P. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, vol. 88, issue 1, pp. 53–72. DOI: 10.1016/j.jaap.2010.02.009.
11. Golubev V.A. *Obosnovaniye i sovershenstvovaniye sposobov energeticheskogo ispol'zovaniya rastitel'nykh otkhodov : dissertatsiya kandidat tekhnicheskikh nauk*. [Justification and improvement of the methods of energy use of plant waste: dissertation candidate of technical sciences]. Barnaul, 2014, 157 p. (in Russ.).
12. Golubev V.A., Zhukov Ye.B., Simanov V.I., Fursov I.D. *Polzunovskiy vestnik*, 2003, no. 1, pp. 130–139. (in Russ.).
13. Klimenko A.V., Zorin V.M. *Teploenergetika i teplotekhnika: Kniga 4 (Spravochnik)*. [Heat power engineering and heat engineering: Book 4 (Handbook)]. 3 ed. Moscow, 2004, 632 p. (in Russ.).
14. Silin V.Ye., Ryzhkov A.F., Nadir S.M.SH. *Izvestiya akademii nauk. Energetika*, 2011, no. 4, pp. 93–103. (in Russ.).
15. Faleeva J.M., Sinelshchikov V.A., Sytchev G.A., Zaichenko V.M. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 946, Article 012033, pp. 1–6. DOI: 10.1088/1742-6596/946/1/012033.
16. Sokolovskaya YU.G., Falyushin P.L. *Prirodopol'zovaniye*, 2011, no. 20, pp. 143–146. (in Russ.).
17. Tabakayev R.B., Kazakov A.V. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*, 2016, vol. 327, no. 7, pp. 110–117. (in Russ.).
18. Park J., Lee Y., Ryu C., Park Y. *Bioresource Technology*, 2014, vol. 155, pp. 63–70. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.084.
19. Milhé M., Steene L., Haube M., Commandré J.-M., Fassinou W.-F., Flamant G. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 103, pp. 102–111. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.03.011.
20. Amutio M., Lopez G., Aguado R., Bilbao J., Olazar M. *Energy Fuels*, 2012, vol. 26, no. 2, pp. 1353–1362. DOI: 10.1021/ef201662x.
21. Vargaftik N.B. *Spravochnik po teplofizicheskim svoystvam gazov i zhidkostey*. [Handbook of the thermophysical properties of gases and liquids]. 2 ed. Moscow, 1972, 721 p. (in Russ.).
22. Fedoseyev S.D., Chernyshev A.B. *Polukoksovaniye i gazifikatsiya tverdogo topliva*. [Pulping and gasification of solid fuels]. Moscow, 1960, 327 p. (in Russ.).
23. Dupont C., Chiriac R., Gauthier G., Toche F. *Fuel*, 2014, vol. 115, pp. 644–651. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.086.
24. Ohliger A., Förster M., Kneer R. *Fuel*, 2013, vol. 104, pp. 607–613. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.06.112.
25. Park W. C., Atreya A., Baum H. R. *Combustion and Flame*, 2010, vol. 157, issue 3, pp. 481–494. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.10.006.
26. Mikova N.M., Fetisova O.YU., Ivanov I.P., Pavlenko N.M., Chesnokov N.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2017, no. 4, pp. 53–64. DOI: 10.14258/jcprm.2017042018. (in Russ.).
27. Di Blasi C. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, vol. 34, issue 1, pp. 47–90. DOI: 10.1016/j.pecs.2006.12.001.
28. Bessmertnykh A.V., Zaychenko V.M., Korostina M.A., Maykov I.L. *Izvestiya akademii nauk. Energetika*, 2013, no. 3, pp. 153–159. (in Russ.).
29. Zaychenko V.M., Sychov G.A., Shevchenko A.L. *Ekologicheskaya, promyshlennaya i energeticheskaya bezopasnost': Sbornik statey po materialam nauchno-prakticheskoy konferentsii*. [Ecological, industrial and energy security: Collection of articles on the materials of the scientific-practical conference]. 2017, pp. 494–497. (in Russ.).
30. Falyushin P.L. *Prirodopol'zovaniye*, 2011, issue 19, pp. 204–206. (in Russ.).
31. Chudinov S.V. et al. *Spravochnik lesokhimiya*. [Handbook of wood chemistry]. 2 ed. Moscow, 1987, 271 p. (in Russ.).
32. Vassilev S.V., Vassileva C.G., Vassilev V.S. *Fuel*, 2015, vol. 158, pp. 330–350. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.05.050.
33. Baskov V.N., Kolos V.A., Sap'yan YU.N. *Sel'skokhozyaystvennyye mashiny i tekhnologii*, 2010, no. 6, pp. 13–18. (in Russ.).
34. Tabakayev R.B., Khaustov S.A., Cherkashina G.A., Kazakov A.V. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*, 2015, vol. 326, no. 9, pp. 106–113. (in Russ.).

Received October 16, 2018

Revised January 25, 2019

Accepted January 26, 2019

**For citing:** Astafev A.V., Tabakaev R.B., Musafirov D.E., Zavorin A.S., Dubinin Yu. V., Yazykov N.A., Yakovlev V.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 2, pp. 271–280. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019024535.