

УДК 662.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПШЕНИЧНЫХ ОТРУБЕЙ И ПРОДУКТОВ ИХ ПИРОЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЦЕЛЯХ

© *А.В. Астафьев^{1*}, М.А. Гайдабрус¹, К.Т. Ибраева¹, Р.Б. Табакаев¹, Н.А. Языков², А.С. Заворин¹*

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

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

Цель работы – изучение теплотехнических характеристик отрубей и продуктов их пиролизической переработки для оценки возможности использования в качестве топлива.

В качестве методов исследования в работе использованы эксперименты для определения выхода продуктов пиролиза и их характеристик, а также дифференциально-термический анализ. Теплотехнические характеристики исходного сырья и продуктов его переработки определены с помощью методик ГОСТ Р 56881-2016, ГОСТ Р 52911-2008, ГОСТ Р 55660-2013 и бомбового калориметра АБК-1 (РЭТ, Россия). Элементный состав исходного сырья определен на анализаторе Vario Micro Cube (Elementar, Германия).

В результате работы установлено, что пшеничные отруби обладают высокой для биомассы теплотой сгорания (16.6 МДж/кг) и высоким выходом летучих веществ (81%). Зольность исходного сырья составила 6.9%, при температуре 725 °С и выше зольный остаток имеет спекшийся характер, что говорит о шлакующей способности. С помощью дифференциально-термического анализа установлено, что активная стадия разложения отрубей протекает в температурном интервале 225–500 °С. Результаты определения материального баланса показали, что преимущественным выходом из исходного сырья обладает углеродистый остаток (43%), доля пирогенетической воды составляет 29%, что связано с протеканием в сырье во время нагрева экзотермических реакций, смолы – 12%, газа – 16%. В составе пиролизного газа до температуры нагрева 350 °С преобладают CO₂ и CO, что связано с разложением основных компонентов в составе отрубей – целлюлозы и гемицеллюлозы. Концентрация метана начинает увеличиваться после 350 °С и достигает максимума при 450 °С, при этих температурах происходит разложение термически более стойкого лигнина. Максимальная теплота сгорания газа соответствовала пику концентрации метана и составила 9.3 МДж/м³.

Ключевые слова: возобновляемая энергетика, биомасса, сельскохозяйственные отходы, пшеничные отруби, пиролиз, зольный остаток, материальный баланс, углеродистый остаток.

Экспериментальная часть проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-38-00648), Министерства науки и высшего образования РФ (ГЗ Наука 13.13269.2018/8.9) и Томского политехнического университета (ВИУ-НОЦ И.Н. Бутакова-101/2019); аналитическая часть выполнена на приборной базе ФГБУН ИК СО РАН в рамках государственного задания (проект № АААА-А17-117041710075-0).

Астафьев Александр Владимирович – аспирант,
e-mail: ava31@tpu.ru

Гайдабрус Мария Андреевна – студент,
e-mail: mag16@tpu.ru

Ибраева Канипа Талгатовна – аспирант,
e-mail: kti1@tpu.ru

Табакаев Роман Борисович – кандидат технических наук,
научный сотрудник, e-mail: TabakaevRB@tpu.ru

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

Заворин Александр Сергеевич – доктор технических наук,
профессор, e-mail: Zavorin@tpu.ru

Введение

В настоящее время в мире наблюдается постоянный рост использования возобновляемых источников энергии (ВИЭ), преимущество которых заключается в неиссякаемости и минимальном воздействии на окружающую среду. В России, несмотря на ряд документов, в которых отмечена необходимость развития ВИЭ [1, 2], данная область пока находится на ранней стадии развития

* Автор, с которым следует вести переписку.

из-за ряда причин. Прежде всего из-за обеспеченности запасами традиционных топлив и высокой стоимости вырабатываемой электроэнергии альтернативными источниками. Однако уже на данный момент применение технологий на основе ВИЭ в отдаленных районах, не имеющих доступ к централизованному энергообеспечению, является экономически оправданным ввиду больших издержек, связанных с транспортировкой ископаемых видов топлива [3]. Более того, при учете минимального влияния на экологию проекты, основывающиеся на нетрадиционных и возобновляемых источниках энергии, способны конкурировать с традиционными методами получения энергии.

Для нашей страны в целом и для Сибирского федерального округа (СФО) в частности наиболее перспективным является использование биомассы в качестве сырья для производства топлив. В связи с тем, что сельское хозяйство является приоритетной отраслью экономики Российской Федерации, функционирование предприятий агропромышленного комплекса связано с накоплением большой массы отходов (соломы, отрубей и т.п.), проблема эффективного использования которых требует решения. Сибирский федеральный округ является одним из лидеров по накоплению отходов зерновых производств [4]. Столь внушительные запасы отходов биомассы, а также достаточно большое количество отдаленных регионов (доля сельских жителей составляет в СФО 28% [5]), энергообеспечение которых осуществляется в основном за счет привозного топлива, делает необходимым внедрение технологий использования низкосортных топлив для производства энергии на местном уровне.

Однако на карте учтенных объектов биоэнергетики России [6] прослеживается сосредоточенность их на Европейской части страны. В связи с этим актуальна задача вовлечения ресурсов биомассы в топливно-энергетический баланс СФО, решение которой позволит не только снизить зависимость отдаленных и труднодоступных регионов от внешних поставок топлива, но и поможет смягчить негативное влияние энергетики на окружающую среду. Среди положительных экологических факторов энергетического использования биомассы выделяют снижение парникового эффекта за счет отсутствия воздействия на баланс углекислого газа в атмосфере; сокращение количества кислотных дождей за счет малого содержания в биомассе оксидов серы и азота; уменьшение пожароопасности и нагрузки на полигоны твердых бытовых отходов за счет их своевременной утилизации [7].

Основной проблемой, препятствующей широкому использованию биомассы для производства энергии, являются ее низкие теплотехнические характеристики. Одним из главных недостатков является высокая влажность сырья, согласно [8] значения для различных видов находятся в диапазоне от 2.5 до 62.9%. Однако биомасса является гигроскопичным материалом, в связи с чем в зависимости от окружающих условий ее влажность может достигать 90–95% [9]. Кроме того, содержание углерода в биомассе по сравнению с ископаемыми видами топлив значительно меньше. Перечисленные свойства приводят к низким значениям теплоты сгорания. Еще одним негативным фактором при сжигании биомассы традиционными методами является шлакование и загрязнение поверхностей нагрева. При переработке отходов растениеводства, несмотря на то, что зольность биомассы существенно ниже, чем у углей, наличие большого количества в ее минеральной части компонентов основного состава – калия и хлора, а также низкая температура плавления золы, приводят к возникновению коррозии оборудования [10]. Высокий выход летучих (порядка 80%), присущий ресурсам биомассы, в совокупности с низкой зольностью делает их чрезвычайно пожароопасными при длительном хранении. Также среди недостатков биомассы следует отметить неоднородность фракционного состава, низкую плотность, плохую сыпучесть и слеживаемость [11], что приводит к проблемам с подготовкой топлива к сжиганию и, как следствие, увеличивает эксплуатационные затраты на производство энергии.

В связи с вышеперечисленным для повышения эффективности использования биомассы в энергетических целях необходима переработка исходного сырья в пригодные для применения в существующем топливосжигающем оборудовании продукты. Среди многочисленных исследований можно отметить направление по производству топливных брикетов [12–14], причем преимущественным видом биомассы для этих целей является древесина ввиду высокого содержания лигнина в ее составе. Согласно [15] при высоких температуре и давлении лигнин переходит в пластичное состояние и выступает в роли внутреннего связующего. Другим вариантом термического преобразования является газификация с целью получения топливного газа [16, 17], который возможно использовать в качестве газообразного топлива в котельных без радикальной реорганизации процессов сжигания. Помимо этого существуют технологии получения из растительной биомассы продуктов для производства сорбентов [18], а также термического преобразования в различные жидкие топлива и химически ценные продукты [16, 19, 20].

Одним из наиболее перспективных вариантов термической переработки биомассы является пиролиз,

его главное преимущество перед другими теплотехнологиями – низкая требовательность к исходному сырью. Согласно [21] любые материалы, содержащие в своем составе в качестве основных компонентов полимерные углеводы и лигнин, могут быть подвержены пиролитической переработке. Таким образом, все виды биомассы (древесина и отходы деревоперерабатывающей, а также сельскохозяйственной отраслей, торф) могут быть использованы в качестве сырья для процесса пиролиза. Кроме того, важным является тот факт, что результатом пиролитической переработки являются различные продукты (твердый углеродистый остаток, газ и ценные низкомолекулярные вещества), причем варьированием параметров процесса (температура, скорость нагрева, время контакта летучих с углеродистым остатком и др.) можно добиться преимущественного выхода одного из них [19].

Для эффективной организации процесса пиролиза необходимо знать изменение свойств органической и минеральной частей биомассы во время нагрева, а также характеристики получаемых продуктов.

Цель данной работы – изучение теплотехнических характеристик отрубей и продуктов их пиролитической переработки для оценки возможности использования в качестве топлива.

Экспериментальная часть

Объект исследования. Объектом исследования являлись отруби с мукомольного предприятия Сибири, являющегося частью одного из крупнейших российских пищевых холдингов «КДВ групп». Характеристики сырья исследованы после достижения воздушно-сухого состояния в лабораторных условиях. Зольность отрубей определена согласно ГОСТ Р 56881-2016. В связи с тем, что ГОСТ предписывает определение зольности при 575 °С, а в топочных камерах температура достигает больших значений, проведен ряд экспериментов по озолению отрубей при тех же параметрах, но с нагревом муфельной печи до температур 625–825 °С с интервалом 50 °С. Влажность и выход летучих веществ определены согласно ГОСТ Р 52911-2008 и ГОСТ Р 55660-2013, теплота сгорания с помощью бомбового калориметра АБК-1 (РЭТ, Россия), элементный состав – на анализаторе Vario Micro Cube (Elementar, Германия).

Дифференциально-термический и гравиметрический анализ. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализы отрубей выполнены на микротермоанализаторе STA 449C (Netzsch, Германия) в инертной среде (гелий) с целью имитации условий пиролитической переработки, а также исключения влияния окислительных реакций на результаты исследования. Скорость нагрева составила 10 °С в минуту, что соответствует усредненной скорости нагрева лабораторной установки для определения выхода продуктов пиролиза согласно графику, представленному в ГОСТ 3168-93 [22], температурный диапазон эксперимента – от 20 до 900 °С. Для анализа использованы отруби, предварительно доведенные до воздушно-сухого состояния. Данный метод исследования является наиболее информативным для изучения термического разложения топлив и позволяет определять оптимальные параметры процесса пиролиза.

Определение выхода продуктов пиролиза. Материальный баланс пиролитической переработки отрубей определен в соответствии с ГОСТ 3168-93 [22]. Для проведения экспериментов предварительно определена влажность сырья на анализаторе влажности «Элвис-2С» (Россия), после чего измельченная до размеров 0.2–1.0 мм биомасса помещена в реторту (1, рис. 1а) и проведен ее нагрев согласно рисунку 1б. Температура нагрева контролировалась термопарой (5) и фиксировалась высокоточным многоканальным измерителем температур ТМ 5104 (Элемер, Россия).

В процессе нагрева и разложения отрубей происходило образование летучих продуктов (паров смолы и пирогенетической влаги, газов), которые покидали реторту (1) и по соединительной трубке (4) направлялись в колбу-приемник (2), размещенную в сосуде для охлаждения (3). Пары конденсировались, образуя пиролизный конденсат, а охлажденный газ поступал в атмосферу. По окончании эксперимента установка остывала до комнатной температуры без дополнительного охлаждения, после чего составлялся материальный баланс согласно методике, прописанной в [22]. Для определения соотношения минеральной и органической составляющих полукокса проводилось его озоление.

Определение характеристик продуктов пиролиза. Характеристики углеродистого остатка и смолы изучались аналогично исходному сырью. Для определения состава пиролизного газа лабораторная установка дополнительно оснащалась системой улавливания смоляных продуктов (рис. 2).

Для проведения эксперимента сырье загружалось в реактор (1) и проводился его нагрев согласно графику (рис. 1б). Газ для очистки от смолы проходил через систему холодильников (5, 6) и фильтров (7–10) и подавался на вход газоанализатора ТЕСТ-1 (БОНЭР, Россия) (11). Запись включалась после достижения температуры нагрева, равной 200 °С, которая согласно проведенному дифференциально-термическому анализу (рис. 3) и литературным данным [23, 24] соответствует началу активного разложения биомассы и велась до окончания процесса.

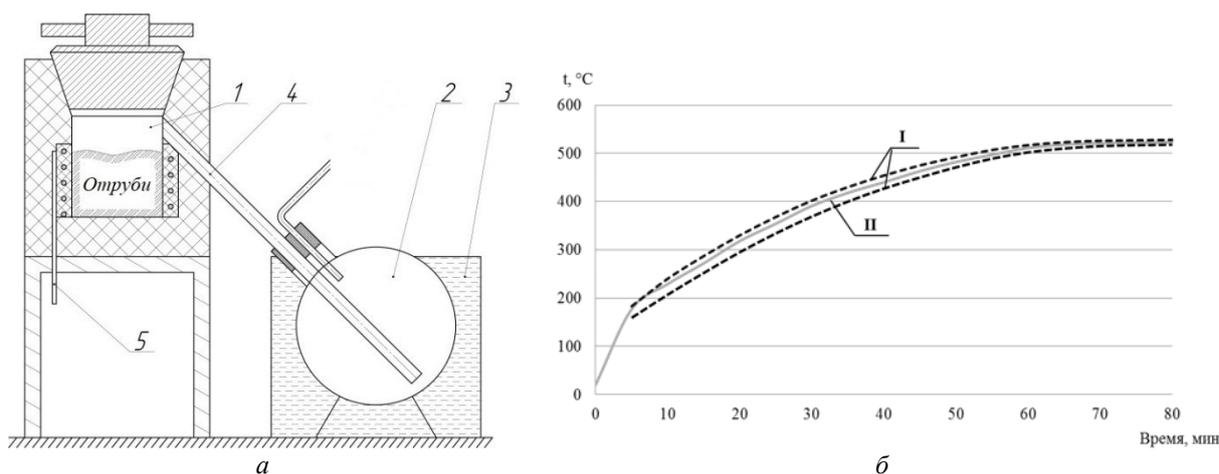


Рис. 1. а) лабораторная установка для определения выхода продуктов пиролиза: 1 – реторта, 2 – колба-приемник, 3 – сосуд для охлаждения (наполнен водой), 4 – соединительная трубка, 5 – термопара; б) график нагрев лабораторной установки: I – пределы нагрева, II – температура нагрева

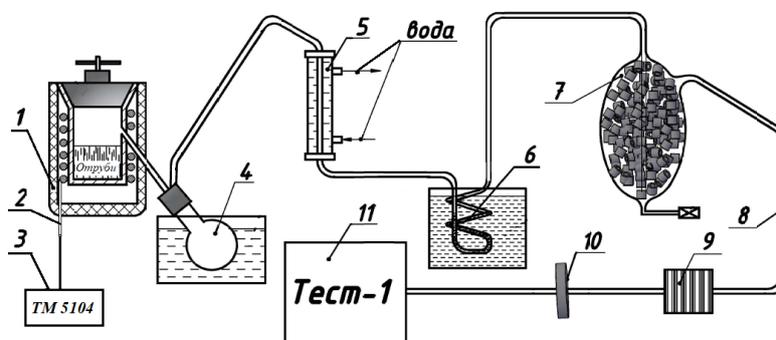


Рис. 2. Схема определения состава пиролизного газа: 1 – реактор; 2 – термопара ХА; 3 – высокоточный многоканальный измеритель температур ТМ 5104; 4 – колба; 5 – проточный холодильник; 6 – спиральный холодильник; 7 – фильтр со стеклянными трубками; 8 – фильтр с активированным углем; 9 – ватный фильтр; 10 – фильтр из фторопласта; 11 – газоанализатор

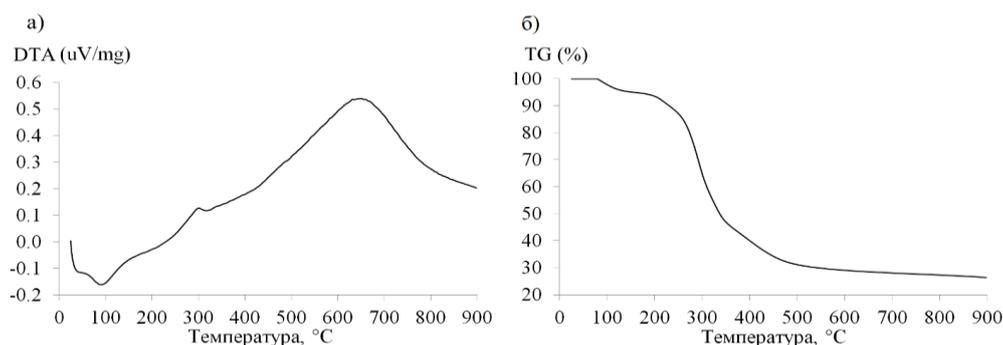


Рис. 3. Дифференциальный термический (а) и термогравиметрический (б) анализ отрубей

Обсуждение результатов

Изучаемое сырье обладает достаточно высокой для биомассы теплотой сгорания (табл. 1) и высоким выходом летучих веществ, что говорит о хорошей реакционной способности топлива и низкой температуре зажигания. Малое содержание серы и азота в составе отрубей свидетельствует о низких значениях выбросов оксидов при их сжигании. Значение зольности на сухую массу составило 6.9%. При этом установлено, что в результате озоления отрубей при температурах свыше 725 °С зольный остаток имеет спекшийся характер (рис. 4).

Спекание золы может быть связано с наличием в составе минеральной части отрубей щелочных металлов (натрия и калия) и хлора (табл. 2), которые в процессе сжигания образуют хлориды с температурой плавления около 800 °С [25], а также оксид калия, являющийся по литературным данным [10, 26] шлакующим соединением. Помимо этих элементов на низкую температуру плавления золы может влиять наличие фосфора и магния (табл. 2). Например, температура плавления метафосфата натрия (NaPO_3) составляет 628 °С, а хлорида магния (MgCl_2) – 714 °С [25].

Таблица 1. Теплотехнические характеристики отрубей

Характеристика	Отруби
Влажность W^a , %	8.6
Зольность на сухую массу A^d , %	6.9
Выход летучих веществ V^{daf} , %	81.0
Низшая теплота сгорания Q_i^f , МДж/кг	16.6
Элементный состав на сухую беззольную массу, %	
C^{daf}	49.14
H^{daf}	6.66
N^{daf}	3.30
S^{daf}	0.07
O^{daf}	40.83

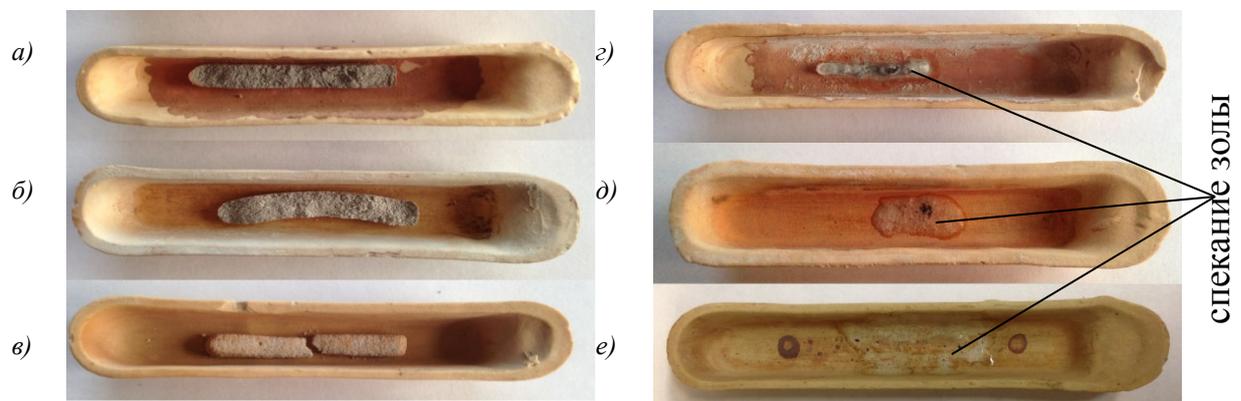


Рис. 4. Зольный остаток сжигания отрубей при температуре (°С): а) 575; б) 625; в) 675; г) 725; д) 775; е) 825.

Таблица 2. Основные элементы минеральной части отрубей

Элемент минеральной части	K	Ca	Mg	P	Si	Na	Al	Cl	Fe
Содержание в исходной массе сырья, %	1.119	0.101	1.465	0.255	0.141	1.603	1.053	0.299	0.025

Результаты дифференциального термического анализа (рис. 3б) показали, что активная стадия разложения отрубей протекает в температурном интервале от 225 до 500 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к незначительному уменьшению массы отрубей (не более 5%). Соответственно, целесообразно осуществлять их термическую переработку в условиях низких температур до 500 °С, что позволит экономить энергетические ресурсы для проведения процесса и использовать доступные стали для изготовления промышленного оборудования.

Преимущественным выходом из отрубей характеризуется углеродистый остаток (рис. 5), при этом его органическая часть составляет 36% от массы исходного сырья, а минеральная часть – 7%. Несмотря на повышение зольности по сравнению с исходным сырьем (табл. 3), следует отметить высокое значение его теплоты сгорания, что обусловлено большим содержанием углерода в составе. Стоит отметить уменьшение выхода летучих в 2.25 раза по сравнению с исходными отрубями, что свидетельствует о снижении риска самовозгорания при хранении.

Выход смолы из отрубей имеет наименьшее значение среди всех продуктов (12%), ее характеристики приведены в таблице 3. Следует отметить высокую теплоту сгорания, низкое содержание серы и высокое содержание водорода в ее составе. Благодаря этим свойствам пиролизная смола пригодна для использования как в энергетических целях для замены котельного топлива низкого качества [27], так и в химической промышленности, например, для получения левоглюкозана, используемого в фармацевтической промышленности [28]. Нерастворимая в воде часть смолы может быть использована как альтернатива фенолформальдегидной смоле при производстве ДСП и фанеры [29].

Состав газа в зависимости от температуры пиролиза приведен на рисунке 6. Выход углекислого газа из отрубей начинался сразу после запуска процесса измерения, выход CO – после достижения температуры 250 °С. Максимальная концентрация данных газов приходится на температурный интервал от 300 до 350 °С, что связано с активным разложением целлюлозы и гемицеллюлозы [23, 30], являющихся основными компонентами в составе отрубей. Выделение метана начинается после достижения 350 °С, а максимальная концентрация наблюдается при температуре 470 °С. В данном температурном диапазоне разлагается лигнин, являющийся термически более стабильным веществом [30], при этом согласно [23] его распад происходит с выделением метана и водорода, что подтверждается полученными результатами.

Преимущественное содержание в пиролизном газе таких компонентов как CO и CO₂ связано с наличием большого количества функциональных групп С-О и С=О в составе растительной биомассы [31]. Низкий выход H₂ может быть связан с выбором температуры окончания процесса, равной 500 °С, так как согласно [30] термический распад биомассы сопровождается выделением водорода при нагреве свыше 450 °С.

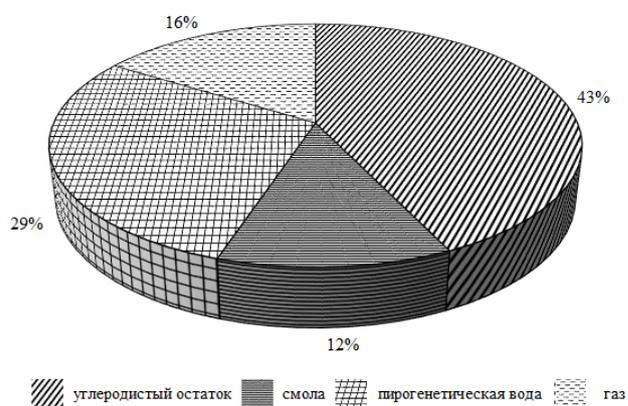


Рис. 5. Материальный баланс термической переработки отрубей (в пересчете на сухую массу исходного сырья)

Таблица 3. Теплотехнические характеристики продуктов пиролиза отрубей

Характеристика	Углеродистый остаток	Смола
Влажность W^a , %	1.8	–
Зольность на сухую массу A^d , %	16.6	–
Выход летучих веществ V^{daf} , %	36.0	–
Низшая теплота сгорания Q_i^l , МДж/кг	26.1	25.4
Элементный состав на сухую беззольную массу, %		
C^{daf}	78.54	65.79
H^{daf}	5.05	8.39
N^{daf}	5.29	3.55
S^{daf}	0.00	0.12
O^{daf}	11.12	22.15

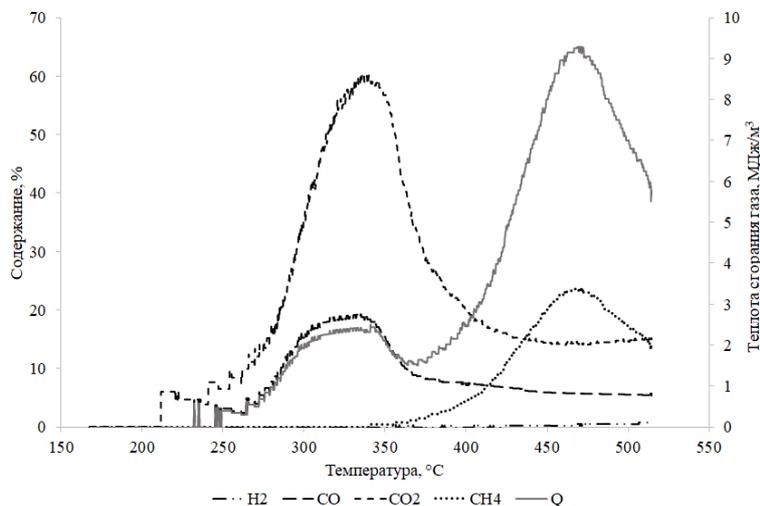


Рис. 6. Состав газа, выделяющегося в ходе пиролиза отрубей, в зависимости от температуры нагрева

В связи с тем, что в составе полученного газа преобладает негорючий компонент CO_2 , его теплота сгорания существенно ниже, чем у природного газа. Наибольшее значение теплоты сгорания, равное 9.3 МДж/м^3 , достигается при температуре, соответствующей максимальному выходу метана (рис. 6). Несмотря на низкую калорийность пиролизный газ, полученный из отрубей, может быть эффективно использован в качестве топлива в газомазутных котельных установках [16].

Также стоит отметить, что выделение газов сопровождается экзотермическими реакциями (рис. 4а), что согласуется с литературными данными. Согласно [32] термическое разложение биомассы с низким содержанием лигнина, в том числе и отрубей, сопровождается выделением тепла. Экзотермические реакции свойственны в основном разложению гемицеллюлоз [30], а целлюлоза разлагается с образованием воды [33], что объясняет ее высокий выход, равный 29%, в ходе пиролитической переработки (рис. 5). Несмотря на малое количество лигнина в составе отрубей, его разложение также вносит часть теплоты в экзотермические реакции пиролиза. Так, в работе [34] сделан вывод о прямопропорциональной зависимости между содержанием лигнина в биомассе, выходом углеродистого остатка и общей теплотой процесса.

Посредством сопоставления площадей эндотермического пика (испарение воды) и экзотермического пика (термическое разложение биомассы), приведенных на рисунке 3а, можно приблизительно оценить величину теплового эффекта пиролиза биомассы, равную 1800 кДж/кг . Экзотермический характер протекания процесса пиролиза может быть использован для его проведения в автотермическом режиме. В работе [35] показано, что при условии предварительной сушки биомассы до значений влажности 9.5–20% возможна организация процесса пиролиза за счет собственного тепловыделения при величине теплового эффекта, составляющей более 776.7 кДж/кг .

Выводы

Результаты определения теплотехнических характеристик отрубей показали, что для их эффективного энергетического использования необходима предварительная переработка: несмотря на довольно высокую для биомассы теплоту сгорания, проблемы при сжигании в исходном виде возникают из-за шлакующей способности минеральной части, проявляющейся после нагрева до $725 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше.

С помощью дифференциально-термического анализа определено, что активная стадия разложения отрубей происходит в температурном интервале от 225 до $500 \text{ }^\circ\text{C}$, что указывает на целесообразность выбора низкотемпературного типа их переработки.

Согласно полученному материальному балансу наибольший выход из сырья имеет углеродистый остаток, а наименьший – смола. Теплота сгорания углеродистого остатка составила 26.1 МДж/кг , смолы – 25.4 МДж/кг . Содержание серы в составе углеродистого остатка отсутствует, в составе смолы присутствует 0.12% серы в сухой беззольной массе сырья. Полученные результаты дифференциально-термического анализа показали, что пиролиз отрубей протекает с экзотермическими эффектами, связанными с высоким выходом пирогенетической влаги. Этот эффект может быть использован при термической переработке исследуемого сырья для обеспечения автотермического режима.

Максимальная теплота сгорания пиролизного газа составила 9.3 МДж/м^3 . Несмотря на меньшую калорийность по сравнению с природным газом и, следовательно, больший расход, он может быть использован для сжигания в существующем котельном оборудовании, так как не требует существенной его реконструкции и обеспечивает надежную работу горелки.

Список литературы

1. Распоряжение Правительства РФ от 13.11.2009 г. №1715-р. Энергетическая стратегия России на период до 2030 года.
2. Основы государственной политики в области экологического развития Российской Федерации на период до 2030 года. Утверждено Президентом РФ 30.04.2012 г.
3. Безруких П.П. Возобновляемая энергетика: сегодня – реальность, завтра – необходимость. М., 2007. 120 с.
4. Валовый потенциал отходов зерновых и зернобобовых культур России // Проект «Геоинформационная система. Возобновляемые источники энергии России» [Электронный ресурс]. URL: <http://gisre.ru/maps/bio-gastr/cereals>.
5. Пиир А.М. Население Сибири и Севера: материалы к учебнику. СПб.: Нестор-история, 2016. 76 с.
6. Попель О.С., Ермоленко Б.В., Ермоленко Г.В. и др. Атлас ресурсов возобновляемой энергии на территории России. М., 2015. 160 с.

7. Осьмак А.А., Серёгин А.А. Растительная биомасса как органическое топливо // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2014. Т. 2. №8(68). С. 57–61.
8. 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.
9. Basu P. Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory. Elsevier Inc., 2010. 365 p.
10. Алехнович А.Н., Богомолов В.В., Артемьева Н.В. Совместное факельное сжигание биомасс с углем // Теплоэнергетика. 2001. №2. С. 26–33.
11. 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.
12. Kaliyan N., Morey R.V. Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass // Bioresource technology. 2010. Vol. 101. N3. Pp. 1082–1090. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.08.064.
13. Судакова И.Г., Руденко Н.Б. Получение твердых биотоплив из растительных отходов (обзор) // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2015. №4. С. 499–513. DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-4-499-513.
14. Gil M.V., Oulego P., Casal M.D., Pevida C., Pis J.J., Rubiera F. Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends // Bioresource technology. 2010. Vol. 101. N22. Pp. 8859–8867. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.06.062.
15. Варфоломеев С.Д., Моисеев И.И., Мясоедов Б.Ф. Энергоносители из возобновляемого сырья. Химические аспекты // Вестник Российской академии наук. 2009. Т. 79. №7. С. 595–604.
16. Попель О.С. Энергия биомассы // Энергия: экономика, техника, экология. 2016. №11. С. 2–11.
17. Weiland P. Biogas production: current state and perspectives // Applied microbiology and biotechnology. 2010. Vol. 85. N84. Pp. 849–860. DOI: 10.1007/s00253-009-2246-7.
18. Цыганова С.И., Мазурова Е.В., Бондаренко Г.Н., Фетисова О.Ю. Влияние модификаторов на структурные особенности углеродсодержащих композиционных материалов при карбонизации древесины сосны // Химия растительного сырья. 2016. №4. С. 143–150.
19. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review // Energy & Fuels. 2006. Vol. 20. N3. Pp. 848–889. DOI: 10.1021/ef0502397.
20. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Копылова Л.И. Натуральные продукты и их производные, получаемые по технологии замкнутого цикла переработки биомассы лиственницы сибирской // Химия растительного сырья. 2016. №1. С. 121–126. DOI: 10.14258/jcprtm.2016011193.
21. Кузьмина Р.И., Штыков С.Н., Панкин К.Е., Иванова Ю.В., Панина Т.Г. Пирогенетическая переработка некоторых древесных отходов и отходов лущения семян // Химия растительного сырья. 2010. №3. С. 61–65.
22. ГОСТ 3168-93. Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода продуктов полукоксования. М.: ИПК Издательство стандартов, 1995. 20 с.
23. Wu C., Budarin V.L., Gronnow M.J., De Bruyn M., Onwudili J.A., Clark J.H., Williams P.T. Conventional and microwave-assisted pyrolysis of biomass under different heating rates // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2014. Vol. 107. Pp. 276–283. DOI:10.1016/j.jaap.2014.03.012.
24. Ефремов А.А., Оффан К.Б., Киселев В.П. Исследование состава жидких и газообразных продуктов пиролиза скорлупы кедровых орехов // Химия растительного сырья. 2002. №3. С. 43–47.
25. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Екатеринбург: Изд-во АТП, 2015. 432 с.
26. Гелетуха Г.Г., Железная Т.А. Перспективы использования отходов сельского хозяйства для производства энергии в Украине // Аналитическая записка Биоэнергетической ассоциации Украины. 2014. №7. С. 1–35.
27. Паршуков В.И., Ефимов Н.Н., Иконников В.К., Русакевич И.В. Энерготехнологический комплекс на основе технологий переработки отходов // Технологии и технические средства механизированного производства продукции растениеводства и животноводства. 2018. №95. С. 66-77. DOI: 10.24411/0131-5226-2018-10033.
28. Гафуров Н.М., Хисматуллин Р.Ф. Особенности технологии быстрого пиролиза биомассы // Инновационная наука. 2016. №5. С. 65–66.
29. Czernik S., Bridgwater A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil // Energy & Fuels. 2004. Vol. 18. Pp. 590–598. DOI: 10.1021/ef034067u.
30. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis // Fuel. 2007. Vol. 86. Pp. 1781–1788. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
31. El-Hendawy A-N.A. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2006. Vol. 75. N2. Pp. 159–166. DOI: 10.1016/j.jaap.2005.05.004.
32. Yang H., Yan R., Chen H., Zheng C., Lee D.H., Liang D.T. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin // Energy & Fuels. 2006. Vol. 20. Pp. 388–393. DOI: 10.1021/ef0580117.
33. Milosavljevic I., Oja V., Suuberg E.M. Thermal Effects in Cellulose Pyrolysis: Relationship to Char Formation Processes // Industrial and Engineering Chemistry Research. 1996. Vol. 35. N3. Pp. 653–662. DOI: 10.1021/ie9504381.
34. William S.L.M., Michael J.A.Jr., Pirotska S., Gabor V., Borbala Z. Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. Vol. 31(4). Pp. 1162–1166. DOI: 10.1021/ie00004a027.

35. Tabakaev R.B., Astafev A.V., Dubinin Yu.V., Yazykov N.A., Zavorin A.S., Yakovlev V.A. Autothermal pyrolysis of biomass due to intrinsic thermal decomposition effects // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018. Vol. 134. N2. Pp. 1045–1057. DOI: 10.1007/s10973-018-7562-7.

Поступила в редакцию 20 июня 2019 г.

После переработки 19 декабря 2019 г.

Принята к публикации 24 декабря 2019 г.

Для цитирования: Астафьев А.В., Гайдабрус М.А., Ибраева К.Т., Табакаев Р.Б., Языков Н.А., Заворин А.С. Исследование пшеничных отрубей и продуктов их пиролиза для оценки возможности использования в энергетических целях // *Химия растительного сырья*. 2020. №2. С. 323–332. DOI: 10.14258/jcprm.2020025874.

Astafyev A.V.^{1}, Gaydabrus M.A.¹, Ibrayeva K.T.¹, Tabakayev R.B.¹, Yazykov N.A.², Zavorin A.S.¹* RESEARCH OF WHEAT BRAN AND PRODUCTS OF THEIR PYROLYSIS FOR EVALUATION OF ENERGY USE POSSIBILITY

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, pr. Lenina, 30, Tomsk, 634050 (Russia), e-mail: ava31@tpu.ru

² Institute of Catalysis named after G.K. Boreskova SB RAS, pr. Akademika Lavrent'yeva, 5, Novosibirsk, 630090 (Russia)

The aim of the work is research thermal characteristics of bran and products of pyrolytic processing to evaluation the possibility of their use as a fuel.

As research methods, experiments were used to determine the yield of pyrolysis products and their characteristics, as well as differential thermal analysis. Thermotechnical characteristics of raw materials are determined by ACTM E1755-01, ISO 589:2008, ISO 5071-1:2013 and a bomb calorimeter ABK-1 (RET, Russia). The elemental composition of the raw materials is determined by the Vario Micro Cube analyzer (Elementar, Germany).

In result of the work is established that wheat bran has a high heat of combustion (16.6 MJ/kg) for biomass and a high yield of volatile (81%). The ash content of raw materials was 6.9%, herewith the ash residue has a sintered character at temperatures above 725 °C, which indicates the slag ability. The active stage of bran decomposition proceeds in a temperature range 225–500 °C, that established by means of the differential thermal analysis. The results of material balance determination showed that the carbon residue (43%) has a predominant yield from the raw materials, the share of pyrogenetic water is 29%, which is due to the exothermic reactions in the bran during heating, resin – 12%, gas – 16%. The CO₂ and CO concentrations are dominated in composition of pyrolysis gas during a heating temperature to 350 °C, which is associated with the decomposition of the main components in the bran – cellulose and hemicellulose. The methane concentration begins to increase after 350 °C and reaches a maximum at 450 °C, the decomposition of thermally more resistant lignin was occurred at these temperatures. The maximum gas heat of combustion (9.3 MJ/m³) was associated to the peak of methane concentration in gas.

Keywords: renewable energy, biomass, agricultural waste, wheat bran, pyrolysis, ash residue, material balance, carbon residue.

References

1. *Rasporyazheniye Pravitel'stva RF ot 13.11.2009 g. №1715-r. Energeticheskaya strategiya Rossii na period do 2030 goda.* [The order of the Government of the Russian Federation of November 13, 2009 No. 1715-r. The energy strategy of Russia for the period until 2030]. (in Russ.).
2. *Osnovy gosudarstvennoy politiki v oblasti ekologicheskogo razvitiya Rossiyskoy Federatsii na period do 2030 goda. Utverzhdeno Prezidentom RF 30.04.2012 g.* [The basics of state policy in the field of environmental development of the Russian Federation for the period until 2030. Approved by the President of the Russian Federation on April 30, 2012]. (in Russ.).
3. Bezrukikh P.P. *Vozobnovlyayemaya energetika: segodnya – real'nost', zavtra – neobkhodimost'.* [Renewable energy: today is reality, tomorrow is a necessity.]. Moscow, 2007, 120 p. (in Russ.).
4. *Valovyy potentsial otkhodov zernovykh i zernobobovykh kul'tur Rossii // Proyekt «Geoinformatsionnaya siste-ma. Vozobnovlyayemye istochniki energii Rossii»* [The gross potential of wastes of grain and leguminous crops of Russia

* Corresponding author.

- // Project "Geoinformation system. Renewable energy sources of Russia" [Electronic resource]. URL: <http://gisre.ru/maps/bio-rastr/cereals>. (in Russ.).
5. Piir A.M. *Naseleniye Sibiri i Severa: Materialy k uchebniku*. [The population of Siberia and the North: Materials for the textbook]. St. Petersburg, 2016, 76 p. (in Russ.).
 6. Popel' O.S., Yermolenko B.V., Yermolenko G.V. et al. *Atlas resursov vozobnovlyayemoy energii na territorii Rossii. Nauchnoye izdaniye*. [Atlas of renewable energy resources in Russia. Scientific publication]. Moscow, 2015, 160 p. (in Russ.).
 7. Os'mak A.A., Serogin A.A. *Vostochno-yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy*, 2014, vol. 2, no. 8(68), pp. 57–61. (in Russ.).
 8. Vassilev S.V., Vassileva C.G., Vassilev V.S. *Fuel*, 2015, vol. 158, pp. 330–350. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.05.050.
 9. Basu P. *Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory*. Elsevier Inc., 2010, 365 p.
 10. Alekhnovich A.N., Bogomolov V.V., Artem'yeva N.V. *Teploenergetika*, 2001, no. 2, pp. 26–33. (in Russ.).
 11. 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.).
 12. Kaliyan N., Morey R.V. *Bioresource technology*, 2010, vol. 101, no. 3, pp. 1082–1090. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.08.064.
 13. Sudakova I.G., Rudenko N.B. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2015, no. 4, pp. 499–513. DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-4-499-513. (in Russ.).
 14. Gil M.V., Oulego P., Casal M.D., Pevida C., Pis J.J., Rubiera F. *Bioresource technology*, 2010, vol. 101, no. 22, pp. 8859–8867. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.06.062.
 15. Varfolomeyev S.D., Moiseyev I.I., Myasoyedov B.F. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2009, vol. 79, no. 7, pp. 595–604. (in Russ.).
 16. Popel' O.S. *Energiya: ekonomika, tekhnika, ekologiya*, 2016, no. 11, pp. 2–11. (in Russ.).
 17. Weiland P. *Applied microbiology and biotechnology*, 2010, vol. 85, no. 84, pp. 849–860. DOI: 10.1007/s00253-009-2246-7.
 18. Tsyganova S.I., Mazurova Ye.V., Bondarenko G.N., Fetisova O.Yu. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2016, no. 4, pp. 143–150. (in Russ.).
 19. Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. *Energy & Fuels*, 2006, vol. 20, no. 3, pp. 848–889. DOI: 10.1021/ef0502397.
 20. Babkin V.A., Ostroukhova L.A., Kopylova L.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2016, no. 1, pp. 121–126. DOI: 10.14258/jcprm.2016011193. (in Russ.).
 21. Kuz'mina R.I., Shtykov S.N., Pankin K.Ye., Ivanova Yu.V., Panina T.G. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2010, no. 3, pp. 61–65. (in Russ.).
 22. *GOST 3168-93. Toplivo tverdoye mineral'noye. Metody opredeleniya vykhoda produktov polukoksovaniya*. [GOST 3168-93. Solid mineral fuel. Methods for determining the yield of semi-coking products.]. Moscow, 1995, 20 p. (in Russ.).
 23. Wu C., Budarin V.L., Gronnow M.J., De Bruyn M., Onwudili J.A., Clark J.H., Williams P.T. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, vol. 107, pp. 276–283. DOI: 10.1016/j.jaap.2014.03.012.
 24. Yefremov A.A., Offan K.B., Kiselev V.P. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2002, no. 3, pp. 43–47. (in Russ.).
 25. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. *Kratkiy khimicheskii spravochnik*. [Brief chemical reference]. Yekaterinburg, 2015, 432 p. (in Russ.).
 26. Geletukha G.G., Zheleznyaya T.A. *Analiticheskaya zapiska Bioenergeticheskoy assotsiatsii Ukrainy*, 2014, no. 7, pp. 1–35. (in Russ.).
 27. Parshukov V.I., Yefimov N.N., Ikonnikov V.K., Rusakevich I.V. *Tekhnologii i tekhnicheskiye sredstva mekhanizirovannogo proizvodstva produktii rasteniyevodstva i zhivotnovodstva*, 2018, no. 95, pp. 66–77. DOI: 10.24411/0131-5226-2018-10033. (in Russ.).
 28. Gafurov N.M., Khismatullin R.F. *Innovatsionnaya nauka*, 2016, no. 5, pp. 65–66. (in Russ.).
 29. Czernik S., Bridgwater A.V. *Energy & Fuels*, 2004, vol. 18, pp. 590–598. DOI: 10.1021/ef034067u.
 30. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. *Fuel*, 2007, vol. 86, pp. 1781–1788. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
 31. El-Hendawy A-N.A. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, vol. 75, no. 2, pp. 159–166. DOI: 10.1016/j.jaap.2005.05.004.
 32. Yang H., Yan R., Chen H., Zheng C., Lee D.H., Liang D.T. *Energy & Fuels*, 2006, vol. 20, pp. 388–393. DOI: 10.1021/ef0580117.
 33. Milosavljevic I., Oja V., Suuberg E.M. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1996, vol. 35, no. 3, pp. 653–662. DOI: 10.1021/ie950438l.
 34. William S.L.M., Michael J.A.Jr., Pirooska S., Gabor V., Borbala Z. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, vol. 31(4), pp. 1162–1166. DOI: 10.1021/ie00004a027.
 35. Tabakaev R.B., Astafev A.V., Dubinin Yu.V., Yazykov N.A., Zavorin A.S., Yakovlev V.A. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, vol. 134, no. 2, pp. 1045–1057. DOI: 10.1007/s10973-018-7562-7.

Received June 20, 2019

Revised December 19, 2019

Accepted December 24, 2019

For citing: Astaf'yev A.V., Gaydabrus M.A., Ibrayeva K.T., Tabakayev R.B., Yazykov N.A., Zavorin A.S. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 2, pp. 323–332. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020025874.