

**Браверман В. Я.** к.т.н., генеральний директор, E-mail: [braverman@resources.odessa.ua](mailto:braverman@resources.odessa.ua), ORCID: 0000-0002-4624-9843

ТОВ «КВЦ «ПОНОВЛЮВАНІ РЕСУРСИ»

## ОСОБЛИВОСТІ АВТОТЕРМІЧНОГО РЕЖИМУ ПІРОЛІЗУ БІОМАСИ

**Анотація.** Актуальність запропонованої роботи визначається необхідністю декарбонізації енергетичного сектора України та переходу на виробництво поновлюваного екологічного палива із відходів сільськогосподарської діяльності. Основним методом, що дозволяє виробляти таке паливо, є піроліз. Ефективне використання біомаси в існуючому паливному обладнанні обмежується рядом властивих їй специфічних властивостей, таких як висока вологість, низька насипна щільність, висока шлакуюча здатність золи, відкладення смол в газоходах котла, хімічний недопал та ін. використання в якості палива навіть на існуючому паливному обладнанні є піроліз, що дозволяє отримати енергетично цінні тверді, рідкі та газоподібні енергетичні продукти. У цій роботі розглядаються методи підвищення економічної привабливості технологій піролізу біомаси за рахунок використання внутрішньої екзотермічної енергії реакції. Наведено зіставлення різних видів піролізу з погляду його тривалості, температури та одержуваних продуктів. Визначено умови, за яких процес піролізу біомаси стає авто термальним.

**Ключові слова:** біомаса, піроліз, екзотермічна реакція, екологічне паливо.

**Braverman V. Ya.** Ph.D., General Director, E-mail: [braverman@resources.odessa.ua](mailto:braverman@resources.odessa.ua), ORCID: 0000-0002-4624-9843  
KVC "RENEWABLE RESOURCES" LLC

## FEATURES OF THE AUTOTHERMAL MODE OF BIOMASS PYROLYSIS

**Abstract.** The relevance of the proposed work is determined by the need for decarbonization of the energy sector of Ukraine and the transition to the production of renewable ecological fuel from agricultural waste. The main method for producing such fuel is pyrolysis. The effective use of biomass in the existing fuel equipment is limited by a number of its specific properties, such as high humidity, low bulk density, high slagging ability of ash, tar deposition in boiler flues, chemical underburning, etc. use as fuel even on existing fuel equipment is pyrolysis, which allows obtaining energetically valuable solid, liquid and gaseous energy products. This paper examines the methods of increasing the economic attractiveness of biomass pyrolysis technologies due to the use of internal exothermic reaction energy. A comparison of different types of pyrolysis in terms of its duration, temperature, and products is given. The conditions under which the process of pyrolysis of biomass becomes auto-thermal have been determined.

**Keywords:** biomass, pyrolysis, exothermic reaction, ecological fuel.

**Вступ.** Головним напрямом заміщення копалин палив відновлюваними джерелами енергії є використання ресурсів біомаси. З біомаси виробляється три типи первинного палива:

- тверде (вугілля, торрефікована біомаса);
- газоподібне (біогаз (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>), генераторний газ (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>), синтез-газ (CO, H<sub>2</sub>), замінник природного газу (CH<sub>4</sub>);
- Рідке (етанол, біодизельне паливо, метанол, рослинна олія та піролізна олія).

У свою чергу з первинних палив виготовляють таку продукцію:

- Хімічні речовини, такі як метанол, добрива та синтетичні волокна;
- енергію (тепло та електрику);
- Транспортні палива, такі як бензин та дизельне паливо.

Ефективне використання біомаси в існуючому паливному обладнанні обмежується рядом властивих їй специфічних властивостей, таких як висока вологість, низька насипна щільність, висока шлакуюча здатність золи, відкладення смол в газоходах котла, хімічний недопал та ін. використання в

якості палива навіть на існуючому паливному обладнанні є піроліз, що дозволяє отримати енергетично цінні тверді, рідкі та газоподібні енергетичні продукти.

**Викладення основного матеріалу.** У типовому процесі торрефікації біомаса нагрівається до бажаної температури торрефікації ( $\theta_{tor}$ ), що витримується протягом заданого часу реакції. Температура торрефікації та час реакції є двома найбільш важливими параметрами в цьому процесі. Температура торрефікації  $\theta_{tor}$  зазвичай знижується із збільшенням часу реакції при нагріванні.

Процес торрефікації може бути виражений двома рівняннями [5]:

$$200 \text{ }^\circ\text{C} << \theta_{tor} << 3000\text{C} \quad (1)$$

$$(\theta_{tor} - 200)/t < 10 \text{ C/ секунду} \quad (2)$$

Де  $\theta_{tor}$  - температура торрефікації,  $^\circ\text{C}$ , а  $t$  - час нагрівання вище  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Типовий час реакції становить близько 30 хвилин. За швидкістю нагрівання піроліз може бути класифікований як повільний і швидкий. Піроліз вважається повільним, якщо час  $t_h$ , необхідне нагрівання палива до температури піролізу, набагато більше характерного часу реакції піролізу  $t_r$ , і навпаки, тобто:

повільний піроліз ( $t_h \gg t_r$ ) та швидкий піроліз ( $t_h \ll t_r$ ). У таб.1. наведено зіставлення різних видів піролізу з погляду його тривалості, температури та одержуваних продуктів.

Таблиця 1. Зіставлення різних видів піролізу.

№п /п	Характеристики	Швидкий піроліз, низькі температури	Швидкий піроліз, високі температури	Повільний піроліз	Карбонізація	Гідротермаль на карбонізація
1	Час процесу	1с	1с	5-30 хв	Дні,год	години
2	Розмір сировини	малий	малий	середній	великий	середній
3	Вологість сировини	дуже низька	дуже низька	низька	низька	висока
4	Температура, С	450-600	650-900	500-700	400-500	250-350
5	Тиск, кПа	100	10-100	100	100	1000-2000
Продукти піролізу						
6	Газ:					
	вихід % від маси сухої сировини	до 30	до 70	до 40	до 40	
	теплота згоряння, МДж/нм3	10-20	10-20	5-10	2-4	
7	Рідина:					
	вихід, % маси сухої сировини*	до 80	до 20	до 30	до 20	
	теплота згоряння, МДж/кг	23	23	23	10-20	
8	Тверда речовина:					
	вихід, % маси сухої сировини	до 15	до 20	20-30	30-35	80
	теплота згоряння, МДж/кг	30	30	30	30	30

Ці критерії можуть бути визначені лінійною швидкістю нагріву (Tr/th, К/с). Характерний час реакції,  $t_r$  для простої реакції визначається як величина, зворотна константі швидкості До, що оцінюється при температурі піролізу.

Аналіз табл.1 показує, що для максимізації утворення вугілля слід використовувати низьку швидкість нагріву, невисоку кінцеву температуру та тривалий час проходження процесу. Щоб максимізувати вихід рідини, необхідно використовувати високу швидкість нагрівання до середніх температур 450-6000С і короткий час піролізу. Для максимізації виходу газу необхідне повільне нагрівання до високих температур 700-9000С і тривалий час піролізу.

Стимулюючим фактором застосування піролізу є необхідність підведення великої кількості тепла для здійснення процесу. В останні роки з'явилася низка робіт, що підвищують ефективність технологій піролізу біомас за рахунок використання внутрішньої енергії біомас. Процес піролізу може бути екзотермічним або ендотермічним залежно від умов реакції. Реакція піролізу є ендотермічною при виході вугілля менше 16-18% і стає дедалі більше екзотермічною з підвищенням виходу твердої фази. При піролізі біомаси в інтервалі температур 250-300°С відбуваються реакції термічного розпаду целюлози та геміцелюлози, що супроводжуються виділенням тепла. У ряді робіт зазначено [2,4] що в залежності від виду біомаси, що переробляється, за рахунок екзотермічного розігріву може додатково виділятися від 1400кДж/кг до 1500кДж/кг теплової енергії що для деяких видів біомаси може забезпечити процес прогріву і піролізу біомаси тільки за рахунок виділення внутрішнього тепла в автотермальному режимі Далі нами проведено дослідження впливу різних факторів, за яких технологія піролізу набуває властивостей екзотермічності.

У табл.2 наведено результат патентного огляду низки технологій, з погляду економії витрат за використання зовнішнього тепла.

Таблиця 2. Патентний огляд низки технологій.

Патенти	Найменування	Автори	
ЄАПВ 201691396А1 30.11.2018	Спосіб перетворення біомаси щонайменше на біовугілля	В'єсле Жан-Поль (ВЕ), Котов І.О., Харін А.В., Буре Н.М., Стойко Г.В.(RU)	
RU 2734672С1 21.10.2020	Спосіб і пристрій отримання біовугілля	Зайченко В.М. (RU), Ісьємін Р.Л, Марков А.В, Морозов А.В., Шевченка О.Л	Об'єднаний Інститут Високих Температур РАН
(OIBT) RU 175131U1 21.11.2017	Пристрій для термічної конверсії біомаси	Зайченко В.М., Ларіна О.М, Марков О.В., Морозов А.В.	Автотермічний піроліз з Газо поршневым Двигуном
OIBT РАН RU 2732411С1 16.09.2020	Спосіб піролізу гранульованої біомаси в автотермальному режимі	Зайченко В.М, Марков А.В., Морозов А.В., Сичов Г.А., Шевченко О.Л.	Автотермічний Піроліз. OIBT РАН
ЄАПВ 022177 В1 30.11.2015	Спосіб гідротермальної карбонізації відновлюваної сировини та органічних відходів	Вольф Бодо М, Вітгамані Тобіас, Фонн Ольсхаузен Крістіан	(DE) САНКОУЛЬ ІНДУСТРІС ГМБХ (DE)

У роботі [1] наводяться вимоги до характеристик біомаси, у яких процес піролізу біомаси протікає із тепла і є екзотермічним.

На рис.1. показано розподіл тепла у процесі піролізу біомаси.

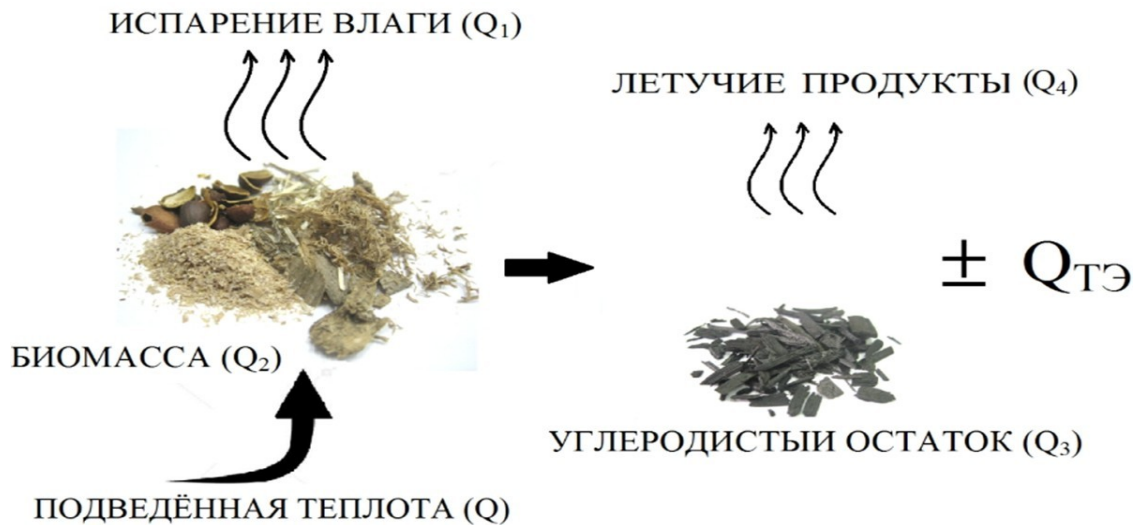


Рис.1. Розподіл тепла у процесі піролізу біомаси.

Підведена до сировини теплота (Q) витрачається на випаровування вологи (Q<sub>1</sub>), нагрівання до температури, при якій починається активне розкладання біомаси (Q<sub>2</sub>), нагрівання до закінчення процесу формування вуглецевого залишку (Q<sub>3</sub>), а також втрати з леткими продуктами (Q<sub>4</sub>).

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_{TE}, \quad (3)$$

Автотермічність процесу забезпечуватиметься у разі коли величина теплового ефекту перевищить суму необхідних теплових витрат для здійснення процесу піролізу. Таким чином, рівняння (3) може бути перетворене на (4) є умовою для настання авто термічного процесу піролізу біомаси:

$$Q_{TE} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 \quad (4)$$

Необхідний сумарний тепловий ефект суттєво залежить від вологості біомаси. В [1] показано, що при значенні вологості біомаси дорівнює 30.5% теплові витрати при зазначених умовах дорівнюють тепловому ефекту. Дане значення може бути розглянуто як граничне, при якому можлива термічна переробка біомаси в авто термічному режимі.

Тільки у соломи свіжої і після зберігання вологість відповідає умовам протікання піролізу в автомобільному термальномому режимі. У стебел кукурудзи та соняшнику вологість до 60%, деревної тріски до 40%. Крім того, солома володіє низькою для органічних палив зольністю – 3%-4% і високим виходом летких – 78.5%, що говорить про її високу реакційну здатність та низьку температуру займання. Найнижча теплота згоряння соломи після досягнення повітряно-сухого стану становить 14-15МДж/кг. Солома в основному складається з вуглецевих сполук: целюлози 29%, геміцелюлози 18.1% та лігніну 27.4%. Усього 74.5% вуглецевих сполук.

Відповідно до методики запропонованої в [1] нами проведено розрахунок теплових витрат, необхідних при автотермічному піролізі соломи.

А) Необхідна теплота для випаровування вологи із соломи визначається за формулою:

$$Q_1 = W/100 [C_1 (t_d - t_0) + r] \text{ кДж/кг.} = 576 \text{ кДж/кг.}$$

Де W- для розрахунку вологість свіжої та сірої соломи прийнята (Таб.1) 20%; C1-середня теплоємність води 4,187кДж/кг; r-теплота пароутворення 2258,2 кДж/кг; t0 -температура навколишнього середовища 200С t<sub>d</sub> температура повного випаровування вологи з тирси -1100С.

Б) Теплота необхідна для початку термічного розкладання соломи

$$Q_2 = (1-W/100) C_2(t_1 - t_0) \text{ кДж/кг.} = 74.88 \text{ кДж/кг.}$$

Де C2 питома теплоємність соломи-2.34 кДж/кг; t1-температура початку активного розкладання соломи 1800 С.

В) Теплота необхідна отримання вуглецевого залишку:

$$Q_3 = 0.5(1-W/100) (t_2 - t_1) C_3(w_1 + w_2) \text{ кДж/кг.} = 32600 \text{ кДж/кг}$$

де C3 середня теплоємність вуглецевого залишку -1.7 кДж/кг; t2 - температура закінчення розкладання соломи, визначена в [1] експериментально 5200С; w1-вихід вуглецевого залишку з вихідної сировини, віднесений до одиниці висушеної маси, при температурі t1; w1 = 0.8; w2 – вихід вуглецевого залишку вихідної сировини, віднесений до одиниці висушеної маси, при температурі t2 w2=95.46.

Г) Теплота, що виділяється при охолодженні вуглецевого залишку з 5200С до 200С:

$$Q = C_3 (t_2 - t_0);$$

$$Q = 1.7 \times 500 = 850 \text{ кДж/кг}$$

У роботі [1], також з використанням диференціально термічного аналізу, отримані дані та побудовані графіки впливу температури нагріву на об'єм енергії, що виділяється при піролізі соломи. На кривій (мал.2) у діапазоні температур 22-322°С спостерігається ендотермічний пік, що відповідає процесу випаровування вологи.

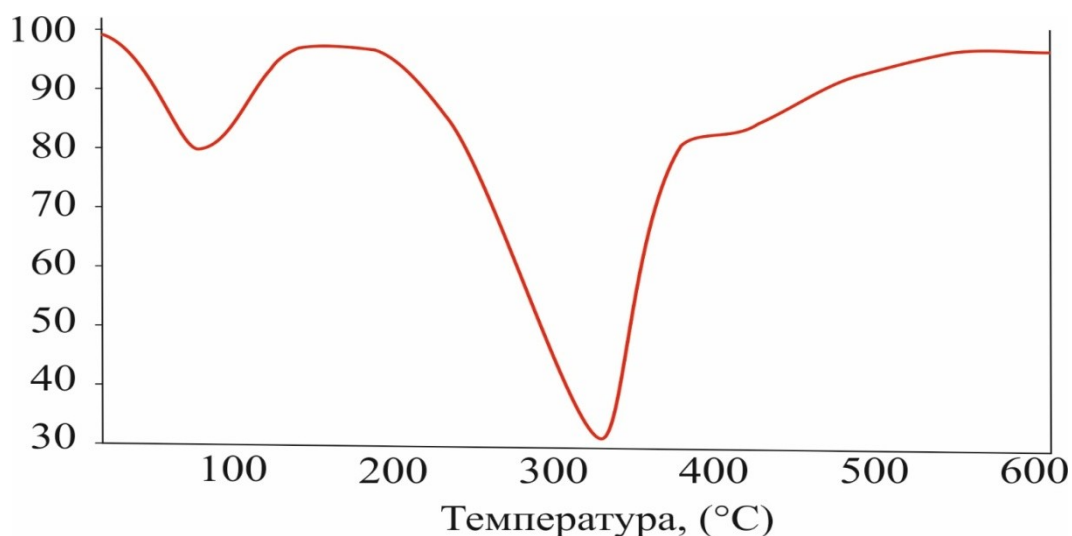


Рис. 2. Характеристика процесу випаровування вологи.

Активна стадія розкладання соломи починається після досягнення температури 382 °С. Закінчення екзотермічного піку посідає температуру 595°С. У цьому діапазоні температур відбувається розкладання основних компонентів соломи, таких як геміцелюлоза, целюлоза та лігнін, що супроводжується виділенням теплоти.

Значення теплового ефекту розкладання соломи в інтервалі температур 355–595°С становить 1475 кДж/кг. На рис.3 схематично показано розподіл температур та потреба в теплі на 1кг. соломи, у процесі її перетворення екзотермічним піролізом. Додатково тепла енергія обсягом 850кДж/кг. у вигляді перегрітої пари виходить при охолодженні вуглецевого залишку з температури 5200С до 200С. Цієї теплової енергії достатньо лише для процесу сушіння соломи 576кДж/кг та підігріву її до початку термічного розкладання соломи 74.88. Решту енергії від охолодження можна направити в зону термічного розкладання.(рис.3)

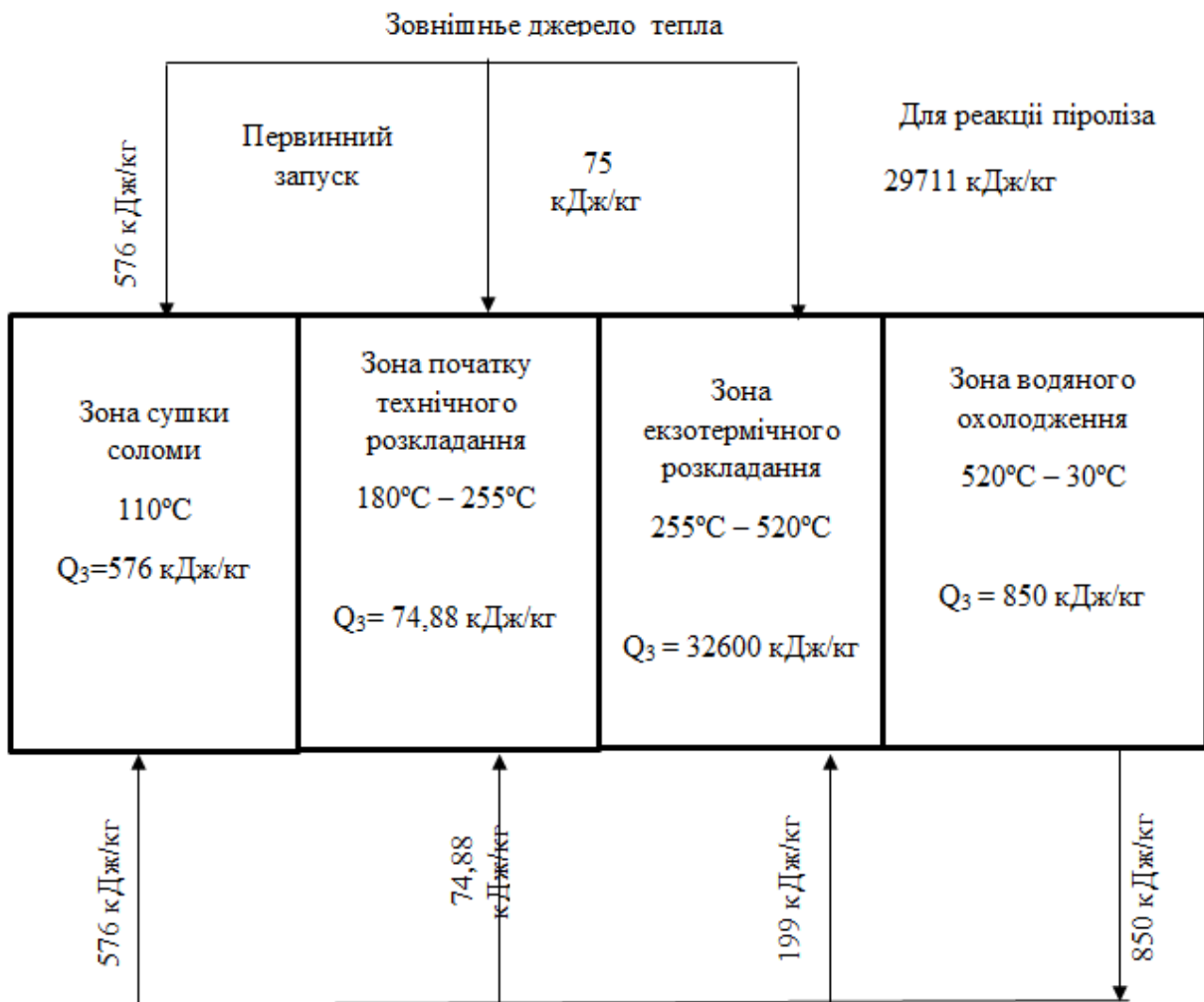


Рис. 3. Розподіл температур та потреба в теплі на 1кг. Соломи у процесі її перетворення екзотермічним піролізом.

У роботі [3] показано, що кількість тепла необхідне протікання екзотермічного режиму піролізу суттєво залежить від швидкості підведення тепла до зони піролізу. Так якщо швидкість підведення тепла збільшити з 50 до 200 З то потреба в зовнішньому теплі зменшиться в 2.5 рази до 11884кДж/кг. І тут економія теплових ресурсів від застосування технології екзотермічного піролізу становитиме 24.3%.

**Висновки.** Використання технологій екзотермічного піролізу дозволяє виробляти з біомас наступні продукти:

- біопаливо, яке може замінити викопне паливо в системах генерації електричної та теплової енергії; вирішити проблему декарбонізації;

- Біочар - органічне добрива, що дозволяє відшкодувати нестачу добрив, пов'язану із припиненням імпорту добрив.

#### Список використаної літератури:

1. 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.

2. Передерий С. Биоуголь – новое или хорошо забытое старое? Возрождение гидротермальной карбонизации биомассы в Европе. ЛесПромИнформ. 2014. №3(101). URL: <https://lesprominform.ru/jarticles.html?id=3675>.

3. Рондинеле Альберто Рейс Феррейра, Карла Силва Мейрелеш. Требуемое тепло и кинетика пиролиза соломы. Журнал термического анализа и калориметрии. 2018. URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Heat-required-and-kinetics-of-sugarcane-straw-by-TG-Ferreira-Meireles/101f4f06a966fb110aabc3092b47aabe73ff4fdb>

4. Зайченко В.М., Марков А.В., Морозов А.В. Способ пиролиза гранулированной биомассы в автотермальном режиме» Объединенный Институт Высоких Температур РАН. Патент RU 2732411C1 от 16.09.2020г.

5. Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design and Theory. 2010. Prabir Basu. Published by Elsevier Inc.

#### References:

1. Astafev A.V., Tabakaev R.B., Musafirov D.E., Zavorin A.S., Dubinin Yu.V., Yazykov N.A., Yakovlev V.A. Issledovanie teplovyh effektov piroliza solomy dlya ocenki vozmozhnosti ego realizacii v avtotermicheskom rezhime. Himiya rastitelnogo syrya. 2019. №2.

2. Perederij S. Biougol – novoe ili horosho zabytoe staroe? Vozrozhdenie gidrotermalnoj karbonizacii biomassy v Evrope. LesPromInform 2014. №3(101). Available at: <https://lesprominform.ru/jarticles.html?id=3675>.

3. Rondinele Alberto Rejs Ferrejra, Karla Silva Mejrelesh. Trebuemoe teplo i kinetika piroliza solomy. Zhurnal termicheskogo analiza i kalorimetrii. 2018. Available at: <https://www.semanticscholar.org/paper/Heat-required-and-kinetics-of-sugarcane-straw-by-TG-Ferreira-Meireles/101f4f06a966fb110aabc3092b47aabe73ff4fdb>

4. Zajchenko V.M., Markov A.V., Morozov A.V. Sposob piroliza granulirovannoj biomassy v avtotermalnom rezhime. Obedinennyj Institut Vysokih Temperatur RAN. Patent RU 2732411C1 ot 16.09.2020g.

5. Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design and Theory. 2010. Prabir Basu. Published by Elsevier Inc.

Стаття надійшла до редакції 15.04.2023 р.