

3. ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ. БИОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 630*867.5

А.А. Спицын, И.И. Белоусов, Т.Б. Турсунов, В.А. Хен

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ИЗМЕЛЬЧЕННОЙ УПЛОТНЕННОЙ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Введение. Производство зерна традиционно является основой агро-промышленного комплекса Российской Федерации и одной из наиболее крупных отраслей сельского хозяйства в мире. Традиционно основную долю в посевах и производстве занимают четыре вида зерновых культур – пшеница озимая и яровая, рожь озимая и яровая, ячмень озимый и яровой и кукуруза на зерно. Урожай пшеницы в 2017 г. составил 85 818 тыс. т. Ежегодно количество лузги проса составляет – 117 тыс. т., лузги гречихи – 112 тыс. т [Костылев, 2009]. Солома, жмых, скорлупа и лузга не находят применения. Возможным решением проблемы утилизации и переработки отходов биомассы различного происхождения может стать технология комплексной химико-механической переработки.

Для переработки различных отходов широко распространено уплотнение их растительной биомассы такими методами, как пеллетирование, брикетирование, создание плотного слоя [Назаров и др., 2009; Прокопьев и др., 2007; Grover, Mishra, 1996]. Предлагаемые решения рассматриваются, прежде всего, как подготовка сырья для дальнейшей переработки и не предусматривают химической модификации исходного сырья. Химическая переработка исходного сырья в определенной степени учитывается при термической переработке растительных отходов [Усенко и др., 2006; Natarajan et al., 1998; Lin et al., 1998], однако, в основном, такие технологии связаны с утилизацией отходов растительной биомассы (ОРБ) без получения дополнительных товарных продуктов [Сергиенко и др., 2004; Шишко, Губинский, 2013; Malik, 2003]. Здесь мы рассматриваем технологию уплотнения ОРБ методом пеллетирования с предварительной химической переработкой в присутствии катализатора [Турсунов и др., 2015] с последующим пиролизом и активацией.

Рассматривая технологии уплотнения с последующей химической переработкой ОРБ, можно предположить, что одним из наиболее интересных направлений является получение гранулированных активированных углей (ГАУ) [Евстигнеев, 2012; Столярова, 2005; Славянский и др., 1962; Bridgwater, Peacocke, 2000], которые совмещают прочность, задаваемую уплотнением исходного сырья, и способность абсорбировать различные вещества. Высокая механическая прочность ГАУ дает также возможность их реактивации после использования, например прокалка [Кинле, Бадер, 1984]. Однако переработка ОРБ только механическим воздействием не позволяет получить методами пиролиза и активации уплотненный продукт с достаточными показателями качества (гидрофобность, насыпная плотность, энергетическая плотность и т. д.). Таким образом, задачей данного исследования являются поиск и апробация метода подготовки сырья, сочетающего в себе механическую переработку и химическую обработку.

Пиролиз как метод термохимической конверсии исторически успешно применялся для переработки древесины. Пиролиз – это процесс деструкции высокомолекулярных компонентов с образованием низкомолекулярных продуктов, который сопровождается образованием нелетучего углеродистого остатка. Пиролиз протекает под воздействием тепла в среде, практически не содержащей свободного кислорода. В процессе пиролиза, кроме углистого остатка, получают также жидкие продукты – пирокондесат, который содержит широкую гамму индивидуальных химических соединений (до 10 000) и неконденсируемой смеси парогазов, физические свойства которой значительно различаются от исходного твердого сырья [Кислицын, 1990; Славянский, Медников, 1970; Bridgwater, Peacocke, 2000; Grønli, Melaaen, 2000].

Процесс активации углистого остатка заключается в открытии пор, находящихся в закрытом состоянии. Существует достаточно большое количество методов и способов активации. В данном исследовании мы применили метод активации паром при нагреве до 970 °С [Кислицын, 1990; Bansal, Goyal, 2005].

Методика исследования.

Характеристика исходного сырья. Исходным сырьем для рассматриваемой технологии являются отходы растительной биомассы; использовалась солома пшеницы (*Triticum aestivum L*) и (*Triticum durum Desf.*), произрастающей в республике Казахстан. Свойства пшеничной соломы этих сортов подробно описаны в [Sissons, 2016] и не являются целью нашего исследования. Образцы состоят, главным образом, из целлюлозы (примерно 50% массы от а.с.с), гемицеллюлозы (примерно 25% массы от а.с.с) и

лигнина (примерно 25% массы от а.с.с). Также образцы содержат воду, экстрактивные вещества и золу [De Wild et al., 2011].

Аппаратное оформление процесса и технология подготовки сырья.

На рис. 1 представлен аппарат для уплотнения исходного сырья методом пеллетирования с химической обработкой методом частичного гидролиза в присутствии катализатора.

В ёмкость гранулятора-гидролизера засыпается смесь из измельченных ОРБ и катализатора. Смесь, попадая в корпус аппарата *1*, нагревается до необходимой температуры и, перемещаясь при помощи подпрессовщика *2*, проходит в фильеру *6*, где происходит уплотнение сырья. Ролики подпрессовщика, уплотняют смесь ОРБ и катализатора в отверстиях фильеры, где создаются условия для частичной химической конверсии. Необходимыми условиями процесса являются температура не менее 200 °С, давление не менее 20 МПа и последующий его сброс [Ефремов, Кротова, 1999]. Температурный режим поддерживается за счет работы ТЭН *8*.

Под ролики подпрессовщика через форсунки *10* подается углекислый газ, который, смешиваясь с выделяемым во время прессования и разогрева смеси водяным паром, образует угольную кислоту, поступающую совместно с сырьем в фильеру, где достигается необходимое давление. Прошедшие уплотнение и частичную химическую обработку ОРБ выходят из фильеры в зону грануляции в виде нити, толщина которой зависит от диаметра выходного среза отверстий фильер. На заданной длине выходящие нити обрезаются ножом *13*. Полученные пеллеты попадают на вращающийся конический диск *14* и за счет центробежной силы поступают в окно-приемник *17* и далее, в транспортную систему *18*, посредством которой попадают в следующий гранулятор-гидролизер, где последовательно проходят те же этапы переработки. Количество этапов частичной химической обработки зависит от значений целевых показателей качества получаемых пеллет: содержания лигнина, влаги, прочности на истирание, гидрофобности и т. д.

В пилотной установке ТОО «ТХТ Company» весь процесс получения пеллет из измельченных ОРБ с частичной химической переработкой занимает 8–10 мин [Турсунов и др., 2015].

Представленный метод получения уплотненного материала в виде пеллет с повышенным содержанием лигнина из отходов растительной биомассы является инновационным решением компании разработчика данной технологии – ТОО «ТХТ Company» (Республика Казахстан).

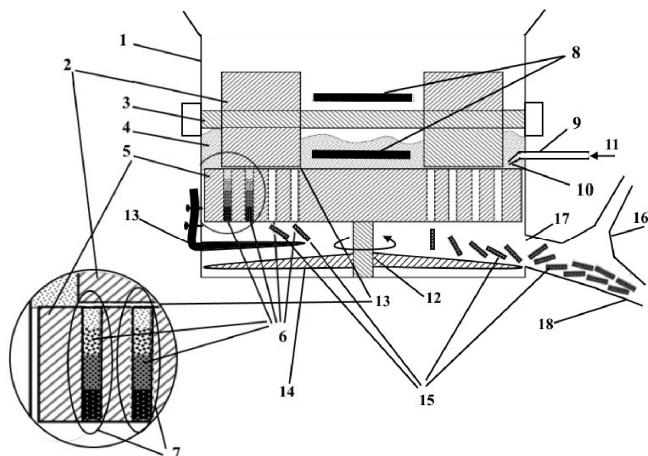


Рис. 1. Схема гранулятора-гидролизера

1 – корпус гранулятора; 2 – роликовый подпрессовщик; 3 – вал ролика подпрессовщика; 4 – отходы растительной биомассы (ОРБ); 5 – корпус фильер; 6 – фильера; 7 – зона гидролиза; 8 – ТЭН (220/380 В); 9 – подача газа; 10 – форсунка; 11 – углекислый газ; 12 – вал фильеры; 13 – зона гранулирования; 14 – конический диск; 15 – пеллеты; 16 – кожух; 17 – приёмное окно; 18 – транспортная система

Fig. 1. Granulator-Hydrolyser

1 – case; 2 – pre-press roller; 3 – roller shaft; 4 – raw material; 5 – the body of dies; 6 – die; 7 – hydrolysis zone; 8 – heating element (220/380 V); 9 – gas supply; 10 – injector; 11 – carbon dioxide; 12 – the spinner shaft; 13 – The granulation zone; 14 – the conical disk; 15 – pellets; 16 – casing; 17 – receiving window; 18 – transport system

Представленная технология позволяет перерабатывать ОРБ без предварительной сушки, что значительно ускоряет процесс и уменьшает количество аппаратов в линии, по сравнению с другими технологиями получения пеллет из ОРБ.

Образцы полученного в ходе переработки материала взяты в качестве объекта исследования для проведения пиролиза и последующей активации полученного углистого продукта с целью получения гранулированного активированного угля и определения значений соответствующих показателей качества получаемых продуктов и полупродуктов.

Определение показателей качества продуктов. В качестве объекта исследования выбраны образцы пеллет из измельченной уплотненной и частично химически обработанной пшеничной соломы, полученные от

ТОО «ТХТ Company» (Республика Казахстан). Геометрические размеры и влажность пеллет определялись по ГОСТ Р 55551–2013 и ГОСТ Р 54211–2010 соответственно. Содержание золы в гранулах определялось по ГОСТ Р 54185–2010 (ЕН 14775:2009). Высшая теплота сгорания определялась по ГОСТ 147–2013 (ИСО 1928–2009).

Измерения удельной энергии сгорания проведены на бомбовом калориметре «АБК-1В» фирмы ЗАО ИНПК «РЭТ». Исследуемое вещество сжигалось в калориметрической бомбе постоянного объема в среде чистого кислорода, содержащего не более 0,001% азота (ТУ 6-21-10–83) при начальном давлении 2,94–10 Па (30 атм.) и температуре 298 К. Для пробы проводилось два калориметрических опыта. За окончательный результат принято среднее арифметическое значение двух результатов измерений.

Элементный состав гранул определяли атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой [Nelms, 2005]. Содержание углерода, водорода, азота и кислорода определялось по ГОСТ Р 54216–2010.

Определение содержания лигнина проводилось с учетом требований ГОСТ 26177–84 с использованием 72%-го раствора серной кислоты.

Пиролиз уплотненных отходов растительной биомассы. Термохимическая конверсия (пиролиз) проводилась на стендовой установке периодического действия, состоящей из реторты с отводом парогазов, патрубков замера температур по центру объема реторты и выхода парогазов, конденсационной системы, градуированного приемника жидких продуктов, системы очистки неконденсируемых газов, нагревательного элемента. Установка снабжена автоматизированной системой управления, наблюдения и сбора данных. Управление нагревом производится посредством термоконтроллера. Регулирование подачи охлаждающей воды в конденсатор-холодильник и контроль работы дожигателя проводились в ручном режиме. Система позволяет производить измерения температур в реторте, паропроводе, конденсационной системе, дожигателе, а также расхода хладагента и выхода жидких продуктов. Данные от показывающих преобразователей поступают на сервер SCADA «OpenScada» [Козарез и др., 2010; Savochenko, 2016], работающий на ПЭВМ под управлением ОС GNU/Linux Debian 8 [Bovet, Cesati, 2005]. Общая схема стендовой установки по пиролизу представлена рис. 2.

Загрузка пеллет в реторту составляла 2–3 кг. Выделяющаяся в процессе пиролиза парогазовая смесь отводилась через паропровод в конденсатор-холодильник. Остывшая парогазовая смесь с трудноконденсируемыми жидкими продуктами в виде взвеси низковязких частиц, затем поступала на доохлаждение в холодильник-конденсатор. Как указывает В.А. Лямин в

своей монографии [Лямин, 1967], такие частицы за счет доохлаждения приобретают свойства, близкие к твердым частицам, вследствие чего отделяются более полно. После доохлаждения очищенная парогазовая смесь подавалась на узел измерения расхода по условному газу и далее на дожигатель. Выделенная жидкая фракция отводилась в сборник конденсата.

О стадиях процесса можно судить по значениям показателей регистрируемых SCADA и характеру горения неконденсируемой парогазовой смеси. По завершении пиролиза полученные продукты взвешивают и производят расчет материального баланса.

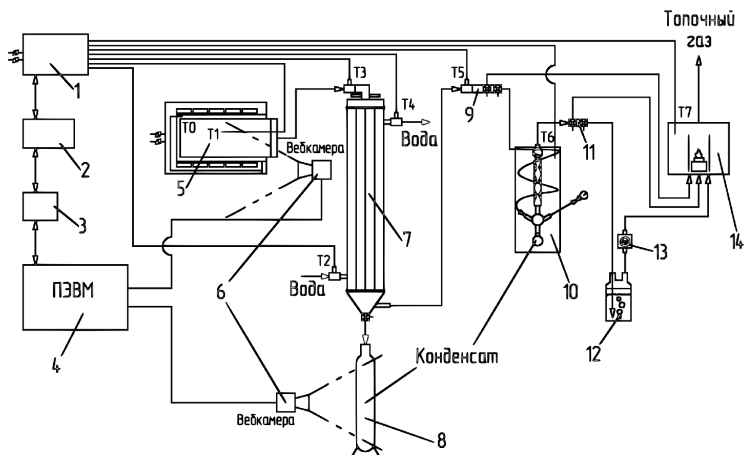


Рис. 2. Схема стендовой установки пиролиза измельченного уплотненного растительного сырья.

- 1 – преобразователь сигнала с отображающим устройством;
- 2, 3 – преобразователь интерфейсов; 4 – рабочая станция сбора и обработки данных; 5 – реторта; 6 – веб-камеры; 7 – конденсатор холодильник;
- 8 – градуированный цилиндр сбора конденсата; 9 – первый коммутирующий узел;
- 10 – холодильник конденсатор; 11 – второй коммутирующий узел;
- 12 – гидрозатвор; 13 – газовый счетчик; 14 – теплоизолированная топка;
- T0, T1, T2, T4, T5, T6, T7 – термодпары ХА; T3 – термодпара ХК

Fig. 2. Stand installation of pyrolysis of the crushed compacted vegetative raw materials.

- 1 – signal converter with display device; 2, 3 – converter interfaces;
- 4 – workstation data collection and processing; 5 – retort; 6 – web cameras;
- 7 – condenser refrigerator; 8 – graduated condensate collection cylinder;
- 9 – the first commutating node; 10 – refrigerator condenser; 11 – second commutating node;
- 12 – water trap; 13 – gas meter; 14 – thermally insulated furnace;
- T0, T1, T2, T4, T5, T6, T7 – thermocouple ХА; T3 – thermocouple ХК

Активация углистого остатка. Активация проводилась при следующих условиях: активирующий агент – водяной пар, продолжительность активации при заданной температуре от 30 до 120 мин. Углистый остаток из пеллет ОРБ, массой около 3 г помещался в трубчатый вращающийся реактор с сетчатой перегородкой; частота вращения 1 об/мин. Реактор с образцами помещался в трубчатую печь и нагревался до 970 °С; продолжительность нагрева составляла 3 мин. После нагрева реактора до заданной температуры производилась подача пара и начинался отсчет продолжительности активации. По окончании заданного времени активации подача пара прекращалась, затем проводились постепенное охлаждение реактора и нормализация полученного гранулированного активированного угля (ГАУ). После полного охлаждения реактора активированный уголь взвешивали и определяли потерю массы при активации (степень обгара).

Полученные активные угли анализировались по ГОСТ 6217–74 и ГОСТ 4453–74 на адсорбционную активность по йоду и метиленовому голубому.

Результаты исследования. Из табл. 1 следует, что пеллеты из ОРБ соответствуют российским стандартам на биотопливо. Большинство показателей находится в пределах допустимых отклонений, однако значения таких показателей, как содержание кальция, железа, магния, марганца и меди, заметно выше их значений по ГОСТу. Можно предположить, что повышенное содержание натрия и хлора связано со специфическим составом сырья. Пеллеты обладают высоким содержанием золы, что может ограничить их применение; высокое содержание минеральных компонентов может открывать новые возможности применения ГАУ.

Анализ лигнина в образцах показал увеличенное, по сравнению с литературными данными, содержание лигнина (40,5 и 35,5% соответственно) [Евстигнеев, 2012; Браунс, 1964; Столярова, 2005]. Относительно невысокое содержание серы снижает температуру конденсации паров топочных газов при сжигании данного вида топлива, что должно быть учтено при разработке аппаратов по их сжиганию. Однако этот показатель не является критичным, по сравнению, например, со сжиганием твердых бытовых отходов.

Однако после сжигания представленных образцов образуется легкоплавкая зола, что является критичной характеристикой для выбора способа сжигания, оборудования и режимов его работы. По некоторым показателям представленные образцы заметно отличаются от типичных образцов биотоплива, таких как высшая теплота сгорания, механическая прочность, насыпная плотность, что является существенным конкурентным преимуществом.

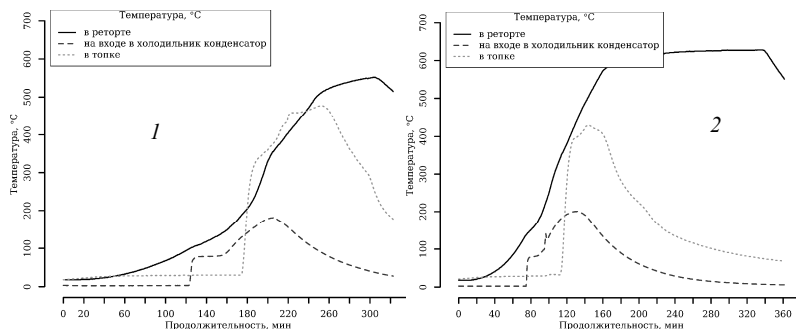


Рис. 3: Графики температур при пиролизе образцов 1 и 2

Fig. 3. Graphs of temperatures during pyrolysis of samples 1 and 2

Одним из направлений дальнейших исследований является подбор различных добавок в сырьё перед проведением уплотнения и грануляции для улучшения свойств пеллет, в частности повышения теплотворной способности и уменьшения зольности. Однако наиболее интересное направление использования уплотнённых ОРБ в виде пеллет – в качестве сырья для термохимической переработки с целью получения энергетически плотных продуктов, в частности пиролиза.

На рис. 3 показаны графики температур пиролиза для образцов, из которых следует, что устойчивое горение парогазовой смеси достигается при превышении температур смеси на входе в конденсатор-холодильник (значения 120 и 150 °С соответственно).

В табл. 2 приведены данные по выходу продуктов пиролиза. Как видно из табл. 2, выход углистого остатка незначительно отличается в большую сторону у образца 1, вместе с тем выход суммарного конденсата у него меньше 32%, против 40%, но при этом выход смолистой фракции у образцов одинаков. Это может указывать на увеличенное образование реакционной воды и легкокипящих компонентов у образца 2.

Одной из характеристик процесса активации, показывающей увеличение площади поверхности пор, является степень обгара. Как видно из данных табл. 3, интенсивное увеличение степени обгара продолжается до продолжительности обработки 90 мин.

Регламентируемые ГОСТом характеристики сорбентов, такие как адсорбционная активность по метиленовому голубому и адсорбционная активность по йоду, а также суммарный объем пор по воде, позволяют определить способность сорбента поглощать растворенные в воде вещества.

Таблица 1

Характеристики образцов pellets из ОРБ
(по ГОСТ Р 54220–2010 и ГОСТ Р 55868–2013, EN 14961-6:2012)

Characteristics of samples of WPB pellets
(to GOST R 54220–2010 and GOST R 55868–2013, EN 14961-6:2012)

Показатель	Солома из пшеницы, ржи, ячменя (вид сырья 2.1.1.2 ГОСТ Р 54220–2010)		Стебли и листья масляничных культур (вид сырья 2.1.3.2 ГОСТ Р 54220–2010)		Солома зерновых культур EN 14961-6	Лигносодержащие pellets	
	Значение	Диапазон	Значение	Диапазон		Образец 1	Образец 2
Зольность, %	5	2–10	5	2–10	≤ 6,0	14,52	10,21
Q _V *, МДж/кг	18,8	16,6–20,1	18,8	16,6–20,1	–	20,1	19
Q _H *, МДж/кг	17,6	15,8–19,1	17,6	15,8–19,1	–	19	18
Углерод С, %	47	41–50	48	42–52	–	49,5	48,95
Водород Н, %	6,0	5,4–6,5	6,0	5,4–6,5	–	4,57	5,07
Азот N, %	0,5	0,2–1,5	0,8	0,3–1,6	0,7	0,36	0,78
Сера S, %	0,1	< 0,05–0,20	0,3	< 0,05–0,70	0,1	0,17	0,061
Хлор Cl, %	0,4	< 0,1–1,2	0,5	< 0,1–1,1	0,1	0,63	0,89
Кальций Са, мг/кг	4000	2000–7000	15000	8000–20000	–	7000	11000
Железо Fe, мг/кг	100	< 500	100	< 500	–	8900	3900
Магний Mg, мг/кг	700	400–1300	700	300–2200	–	3100	1600
Марганец Mn, мг/кг	40	20–100	–	–	–	290	150
Натрий Na, мг/кг	500	< 3000	500	< 3000	–	2600	2400
Фосфор P, мг/кг	1000	300–2900	1000	300–2700	–	2900	600
Мышьяк As, мг/кг	< 0,1	< 0,1–2,0	< 0,1	< 0,1–0,5	< 1	< 5	< 5
Кадмий Cd, мг/кг	0,10	< 0,05–0,30	0,10	< 0,05–0,30	< 0,5	< 0,09	< 0,09
Хром Cr, мг/кг	10	1–60	10	1–60	< 50	15	3
Медь Cu, мг/кг	2	1–10	2	1–10	< 20	18	5,6
Ртуть Hg, мг/кг	0,02	< 0,02–0,05	0,02	< 0,02–0,05	< 0,1	< 1	1
Никель Ni, мг/кг	1,0	0,2–4,0	1,0	0,2–4,0	< 10	2,6	4
Свинец Pb, мг/кг	0,5	0,1–3,0	2,0	1,0–13,0	< 10	< 2	4
Цинк Zn, мг/кг	10	3–60	10	5–20	< 100	26	40

* Q_v и Q_H – высшая и низшая теплота сгорания соответственно.

По величине адсорбционной активности по йоду можно судить о содержании в адсорбенте микропор с размерами эффективных диаметров 0,6–1,5 нм, а по адсорбции метиленового голубого – о содержании мезопор, имеющих размеры 1,5–50 нм. Наличие микро- и мезопор обеспечивает углям адсорбционную поверхность.

Из представленных данных следует, что интенсивность активации значительно увеличивается при продолжительности обработки с 30 до 60 мин, достигая максимума при продолжительности 90 мин; дальнейшая обработка уменьшает адсорбционную активность. Уголь, подвергшийся активации в течение 90 мин, показал активность, близкую к углю ДАК по ГОСТ 6217–74. Установлено, что активация паром практически не влияет на сорбционную активность по метиленовому голубому.

Таблица 2

Выход продуктов пиролиза пеллет из образцов

The yield of pyrolysis products of pellets from samples

Показатель	Выход, %	
	Образец 1	Образец 2
Углистый остаток	37	33
Пироконденсат	32	40
В том числе		
первая фракция	27,5	35,5
смолистая фракция	4,5	4,5
Неконденсируемые газы + потери на стенде	30,5	27

Таблица 3

Сравнительная характеристика полученных ГАУ

Comparative characteristics of obtained GAC

Продолжительность активации, мин	Степень обгара, %	Активность		Объем пор по воде, см ³ /г
		по I ₂ , %	по МГ, мг/г	
0	0	3	23	0,19
30	13	7	19	0,22
60	40	21	25	0,32
90	57	28	34	0,45
120	43	22	30	0,52

Увеличение суммарного объема пор имеет устойчивую тенденцию к возрастанию с продолжительностью активации, однако полученные значения далеки от требований ГОСТ 6217–74.

Выводы. Разработана технология, включающая частичную химическую переработку сырья с получением гранулированного активированного углеродсодержащего продукта и жидкого биотоплива методом уплотнения (пеллетирования) предварительно измельченного сырья, ускоренного гидролиза, пиролиза и последующей активации углеродистого продукта пиролиза. Проведена апробация технологии на стендовых установках и аппаратах.

Показано, что полученные гранулы соответствуют основным показателям отечественных и зарубежных стандартов на пеллеты из растительного сырья. В процессе производства протекает химическая модификация исходного сырья, на что указывает повышенное значение содержания лигнина в образцах.

Пеллеты обладают достаточно высокой теплотворной способностью и механической прочностью, насыпной плотностью при низком содержании влаги и имеют относительно невысокое содержание серы, что несколько снижает температуру конденсации паров топочных газов при сжигании.

Вместе с тем полученные образцы имеют достаточно высокое содержание минеральных компонентов (10–14%). После их сжигания образуется легкоплавкая зола, что является критичной характеристикой для выбора способа сжигания, оборудования и режимов его работы.

Пиролиз образцов показал возможность переработки полученных пеллет в углистый остаток в форме гранул, жидкие продукты и неконденсируемую смесь газов и паров.

Активация полученных при пиролизе образцов гранулированного углеродистого остатка показала возможность получения гранулированных активированных углей (ГАУ). Адсорбционная активность по йоду полученных гранулированных активированных углей указывает на то, что полученные активные угли имеют близкие свойства с активными углями ДАК.

Показана целесообразность разработки единой автономной технологии переработки отходов растительной биомассы с получением товарных продуктов: гранулированных активированных углей, жидкого биотоплива, а также парогазовой смеси с достаточной теплотворной способностью для обеспечения работы специальных топочных устройств.

Библиографический список

Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г. и др. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Российский химический журнал. 2004. Т. 48, № 3. С. 116–124.

Евстигнеев Э.И. Путь волокна. Значение структуры древесины в технологии волокнистых полуфабрикатов и бумаги: моногр. СПб.: Химиздат, 2012. 308 с.

Ефремов А.А., Кротова И.В. Комплексная переработка древесных отходов с использованием метода взрывного автогидролиза // Химия растительного сырья. 1999. Т. 2. С. 19–39.

Браунс Ф.Э. Химия лигнина / под ред. М.И. Чудакова. М.: Лесн. пром-сть, 1964. 864 с.

Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. М.: Химия, 1984.

Кислицын А.Н. Пиролиз древесины. Химизм, кинетика, продукты, новые процессы, 1990. 436 с.

Козарез Л., Некрасов А., Попков А. Установка OpenSCADA на панельный компьютер Avalue // Компоненты и технологии. 2010. Т. 106. С. 7.

Костылев П.И. Технологические и биохимические качества зерна риса // Зерновое хозяйство. 2009. № 2. С. 31–36.

Лямин В.А. Газификация древесины. М.: Лесн. пром-сть, 1967. 262 с.

Назаров В.И., Булатов И.А., Макаренков Д.А. Особенности разработки процесса прессового гранулирования биотоплива на основе древесных и растительных отходов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2009. № 2. С. 35–39.

Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. 2. / под ред. В.А. Столяровой. СПб.: Профессионал, 2005. 1142 с.

Прокопьев С.А., Пильщиков Ю.Н., Молодцев Ю.А. и др. О возможности получения бионефти из отходов древесного сырья // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2007. № 6. С. 100–108.

Славянский А.К., Медников Ф.А. Технология лесохимических производств. М.: Лесн. пром-сть, 1970. 392 с.

Турсунов Т.Б., Хен В.А., Хен С.М. Альтернативное топливо из отходов сельскохозяйственного производства – соломы и прочей растительной биомассы // Известия НТО «КАХАК». 2015. Т. 3. С. 83–94.

Усенко А.Ю., Грек А.С., Губинский М.В. Определение технологических возможностей реализации процесса окислительного пиролиза мелкодисперсных отходов биомассы // Интегрированные технологии и энергосбережение. 2006. № 2. С. 126–130.

Славянский А.К., Шарков В.И., Ливеровский А.А. и др. Химическая технология древесины / под ред. С.И. Сухановского. 1962. 577 с.

Шишко Ю.В., Губинский С.М. Разработка процесса сжигания газа пиролиза биомассы // *Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве (ТИМ'2013): матер. II Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых с междунар. участием / Уральский федеральный университет. 2013. С. 120–123.*

Bansal Roop Chand, Goyal Meenakshi. Activated carbon adsorption. CRC press, 2005. 520 p.

Bovet Daniel P., Cesati Marco. Understanding the Linux kernel // O'Reilly Media, Inc., 2005. 944 p.

Bridgwater A.V., Peacocke G.V.C. Fast pyrolysis processes for biomass // *Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2000. Vol. 4, no. 1. P. 1–73.*

De Wild Paul, Reith Hans, Heeres Erik. Biomass pyrolysis for chemicals // *Biofuels. 2011. Vol. 2, no. 2. P. 185–208.*

Grønli Morten G., Melaen Morten C. Mathematical model for wood pyrolysis comparison of experimental measurements with model predictions // *Energy & Fuels. 2000. Vol. 14, no. 4. P. 791–800.*

Grover P.D., Mishra S.K. Biomass briquetting: technology and practices // *Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1996. 48 p.*

Malik P.K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36 // *Dyes and Pigments. 2003. Vol. 56, no. 3. P. 239–249.*

Natarajan E., Nordin A., Rao A.N. Overview of combustion and gasification of rice husk in fluidized bed reactors // *Biomass and Bioenergy. 1998. Vol. 14, no. 5–6. P. 533–546.*

Nelms Simon M. Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook // *Wiley Online Library, 2005. 485 p.*

Lin Kuen Song, Paul Wang H, Lin C.-J., Juch Ching-I. A process development for gasification of rice husk // *Fuel processing technology. 1998. Vol. 55, no. 3. P. 185–192.*

Savochenko R. Main Site Of The Open Scada Project. 2016.

Sissons M. Durum Wheat Chemistry and Technology. American Associate of Cereal Chemists International // Elsevier Science, 2016. 300 p. ISBN: 9780128104323.

References

Ljamin V.A. Gazifikacija drevesiny. M.: Lesnaja promyshlennost', 1967. 262 p. (In Russ.)

Nazarov V.I., Bulatov I.A., Makarenkov D.A. Osobennosti razrabotki processa pressovogo granulirovaniya biotopliva na osnove drevesnyh i rastitel'nyh othodov. *Himicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie*, 2009, no. 2, pp. 35–39. (In Russ.)

Novyj spravochnik himika i tehnolora. Syr'e i produkty promyshlennosti orranicheskikh i neorranicheskikh veshhestv. Ch. 2. Pod red. V.A. Stoljarovoj. SPb.: Professional, 2005. 1142 p. (In Russ.)

Prokop'ev S.A., Pil'shnikov Ju.N., Molodcev Ju.A. i dr. O vozmozhnosti poluchenija bionefti iz othodov drevesnogo syr'ja. Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Lesnoj zhurnal, 2007, no. 6, pp. 100–108. (In Russ.)

Slavjanskij A.K., Mednikov F.A. Tehnologija lesohimicheskikh proizvodstv. M.: Lesnaja promyshlennost', 1970. 392 p. (In Russ.)

Tursunov T.B., Hen V.A., Hen S.M. Al'ternativnoe toplivo iz othodovsel'skhozajajstvennogo proizvodstva – solomyi prochej rastitel'noj biomassy. Izv. Nauchno-tehn. Obshhestva «KAHAK», 2015, is. 3, pp. 83–94. (In Russ.)

Usenko A Ju., Grek A.S., Gubinskij M.V. Opredelenie tehnologicheskikh vozmozhnostej realizacii processa okislitel'nogo piroliza melkodispersnyh othodov biomassy. Integrirovannye tehnologii i jenergoberezenie, 2006, no. 2, pp. 126–130. (In Russ.)

Slavjanskij A.K., Sharkov V.I., Liverovskij A.A. i dr. Himicheskaja tehnologija drevesiny. Pod red. S.I. Suhanovskogo, 1962. 577 p. (In Russ.)

Shishko Ju.V., Gubinskij S.M. Razrabotka processa szhiganiya gaza piroliza biomassy. II Vserossijskaja nauchno-prakticheskaja konferencija studentov, aspirantov i molodyh uchenyh s mezhdunarodnym uchastiem «Teplotehnika i informatika v obrazovanii, nauke i proizvodstve» (TIM'2013). Ural'skij federal'nyj universitet. 2013, pp. 120–123. (In Russ.)

Bansal Roop Chand, Goyal Meenakshi. Activated carbon adsorption. CRC press, 2005. 520 p.

Bovet Daniel P., Cesati Marco. Understanding the Linux kernel. O'Reilly Media, Inc., 2005. 944 p.

Bridgwater A.V., Peacocke G.V.C. Fast pyrolysis processes for biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000, is. 4, no. 1, pp. 1–73.

De Wild Paul, Reith Hans, Heeres Erik. Biomass pyrolysis for chemicals. Biofuels, 2011, is. 2, no. 2, pp. 185–208.

Grønli Morten G., Melaaen Morten C. Mathematical model for wood pyrolysis comparison of experimental measurements with model predictions. Energy & Fuels, 2000, is. 14, no. 4, pp. 791–800.

Grover P.D., Mishra S.K. Biomass briquetting: technology and practices. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1996. 48 p.

Malik P.K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. Dyes and Pigments, 2003, is. 56, no. 3, pp. 239–249.

Natarajan E., Nordin A., Rao A.N. Overview of combustion and gasification of rice husk in fluidized bed reactors. Biomass and Bioenergy, 1998, is. 14, no. 5–6, pp. 533–546.

Nelms Simon M. Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook. Wiley Online Library, 2005. 485 p.

Lin Kuen Song, Paul Wang H, Lin C.-J., Juch Ching-I. A process development for gasification of rice husk. Fuel processing technology, 1998, is. 55, no. 3, pp. 185–192.

Savochenko R. Main Site Of The Open Scada Project. 2016.

Sissons M. Durum Wheat Chemistry and Technology. American Associate of Cereal Chemists International. Elsevier Science, 2016. 300 p. ISBN: 9780128104323.

Материал поступил в редакцию 05.04.2018 г.

Спицын А.А., Белоусов И.И., Турсунов Т.Б., Хен В.А. Термохимическая конверсия измельченной уплотненной растительной биомассы // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2018. Вып. 224. С. 256–272. DOI: 10.21266/2079-4304.2018.224.256-272

Рассмотрены аппарат уплотнения с частичной химической переработкой сырья и инновационная технология получения гранулированного активированного углеродсодержащего продукта и жидкого биотоплива методом уплотнения (пеллетирования) предварительно измельченного сырья, ускоренного гидролиза, пиролиза, с последующей активацией. Приведены результаты апробации технологии на стендовых установках и аппаратах. Показано, что полученные гранулы соответствуют основным показателям отечественных и зарубежных стандартов на пеллеты из растительного сырья. В процессе производства протекает химическая модификация исходного сырья, на что указывает повышенное значение содержания лигнина в образцах. При проведении пиролиза полученных пеллет производятся гранулированный углистый остаток, жидкое биотопливо и горячая парогазовая смесь. Из гранулированного углистого остатка получены активированные угли, имеющие адсорбционную активность по йоду, сравнимую с древесным углем марки ДАК. Одним из направлений дальнейших исследований является подбор различных добавок в сырье перед проведением уплотнения и грануляции для улучшения свойств пеллет, в частности повышения теплотворной способности и уменьшения зольности. Однако наиболее интересное направление использования уплотненных отходов растительной биомассы в виде пеллет – в качестве сырья для термохимической переработки с целью получения энергетически плотных продуктов, в частности пиролиза. Исследование показало целесообразность разработки единой автономной технологии переработки отходов растительной биомассы с получением конкурентно-способных товарных продуктов: гранулированных активированных углей, жидкого биотоплива, а также парогазовой смеси с достаточной теплотворной способностью для обеспечения работы специальных топочных устройств.

Ключевые слова: пеллетирование, уплотнение, биотопливо, автогидролиз, лигнин, углистый остаток, растительное сырье, пиролиз, активация, гранулированный активированный уголь.

Spitsyn A.A., Belousov I.I., Tursunov T.B., Hen V.A. Thermochemical conversion of grinded pressed plant biomass. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2018, is. 224, pp. 256–272 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2018.224.256-272

The paper deals with the sealing machine with partial chemical processing of raw materials and the innovative technology for obtaining granular activated carbon-containing product and liquid biofuel by the method of compaction (pelletizing) of pre-crushed raw materials, accelerated hydrolysis, pyrolysis and subsequent activation. The results of approbation of the technology on bench installations and devices are presented. It is shown that the obtained pellets correspond to the main indicators of domestic and foreign standards for pellets from vegetable raw materials. In the production process, a chemical modification of the feedstock takes place, as indicated by the increased value of lignin content in the samples. When pyrolysis of the pellets is produced, a granular carbonaceous residue, liquid biofuel, and a combustible gas-vapor mixture are produced. From the granular carbonaceous residue, activated carbons with an adsorption activity of iodine comparable to charcoal of the DAK brand were obtained. One of the directions of further research is the selection of various additives into the raw material before compaction and granulation to improve the properties of pellets, in particular, to increase the calorific value and to reduce ash content. However, the most interesting direction of using compacted biomass residue in the form of pellets is to use as a raw material for thermochemical processing in order to obtain energetically dense products, in particular pyrolysis. The work showed the expediency of developing a single autonomous technology for plant biomass residues processing with the production of competitive commodity products: granular activated carbons, liquid biofuel, as well as steam-gas sweep with sufficient calorific value to ensure the operation of special combustion devices.

Key words: pelletizing, compaction, biofuel, autohydrolysis, lignin, carbonaceous residue, plant raw materials, pyrolysis, activation, granular activated carbon.

СПИЦЫН Андрей Александрович – доцент кафедры технологии лесохимических производств и биотехнологии Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия.

SPITSYN Andrey A. – PhD (Technical), associate professor of the Department of Technology of Wood Chemical Production and Biotechnology, St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia.

БЕЛОУСОВ Илья Игоревич – аспирант кафедры лесопиления Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия.

BELOUSOV Ilya I. – PhD student of the Chair of Sawmill St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia.

ТУРСУНОВ Талгат Бекузакович – генеральный директор ТОО «ТХТ Company».

г. Алматы, Республика Казахстан.

TURSUNOV Talgat B. – The general director of LLP «TXT Company».

Almaty, The Republic of Kazakhstan

ХЕН Виталий Антонович – Главный инженер ТОО «ТХТ Company».

г. Алматы, Республика Казахстан.

HEN Vitaliy A. – Chief Engineer LLP «TXT Company».

Almaty, The Republic of Kazakhstan