

Иван Игоревич ШАНЕНКОВ¹
Александр Владимирович АСТАФЬЕВ²
Мария Андреевна ГАЙДАБРУС³
Роман Борисович ТАБАКАЕВ⁴

УДК 62-667.2

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОТХОДОВ МУКОМОЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА В ПРОЦЕССЕ МЕДЛЕННОГО ПИРОЛИЗА*

- ¹ кандидат технических наук, заведующий лабораторией ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы, Институт экологической и сельскохозяйственной биологии (Х-БИО), Тюменский государственный университет
i.i.shanenkov@utmn.ru; ORCID 0000-0001-7499-5846
- ² кандидат технических наук, младший научный сотрудник лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы, Институт экологической и сельскохозяйственной биологии (Х-БИО), Тюменский государственный университет
a.v.astafev@utmn.ru
- ³ лаборант-исследователь лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы, Институт экологической и сельскохозяйственной биологии (Х-БИО), Тюменский государственный университет
m.a.gajdabrus@utmn.ru
- ⁴ кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории ресурсоэффективных технологий термической переработки биомассы, Институт экологической и сельскохозяйственной биологии (Х-БИО), Тюменский государственный университет
r.b.tabakaev@utmn.ru; ORCID 0000-0003-3879-7353

* Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00410 Разработка научно-технических основ технологии получения продуктов СВЧ-пиролиза из био-угольных композиций). Аналитические исследования проведены с использованием оборудования, приобретенного при финансовой поддержке Госзадания № FEWZ-2021-0014 (Научно-технические основы и прикладные решения комплексной энерготеплотехнологической переработки биомассы для обеспечения экологически чистых технологий в энергетике и металлургии).

Цитирование: Шаненков И. И. Изменение теплофизических и теплотехнических характеристик отходов мукомольного производства в процессе медленного пиролиза / И. И. Шаненков, А. А. Астафьев, М. А. Гайдабрус, Р. Б. Табакаев // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2022. Том 8. № 3 (31). С. _-_.
DOI: 10.21684/2411-7978-2022-8-3-_-

Аннотация

При пиролизе биомассы происходит постоянное изменение ее состава и структуры в течение всего процесса, в результате чего изменяются теплофизические характеристики углеродного остатка. Оптимизация технологических параметров процесса термопереработки различных видов биомассы требует наличия сведений о ее элементном составе и характеристиках, которые зачастую кардинальным образом изменяются с увеличением температуры. Целью настоящей работы является определение теплофизических характеристик отходов мукомольного производства в процессе медленного пиролиза. Определение теплофизических характеристик осуществлено методом лазерной вспышки на анализаторе температуропроводности. В процессе исследования использованы эксперимент, дифференциальный термический анализ и сканирующая электронная микроскопия. Установлено, что углеродистые остатки, полученные при температурах не выше 300 °С, имеют более высокую теплоемкость, чем исходные отруби. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому снижению теплоемкости, что обусловлено разложением части основополагающих компонентов (гемицеллюлоза, целлюлоза, лигнин). Теплопроводность углеродистых остатков (0.146-0.173 Вт/(м·К)) увеличивается с повышением температуры их получения. Установлены значения теплофизических характеристик исходных отрубей и твердых продуктов пиролиза, которые после определения насыпной плотности могут быть использованы для оценки их эффективных значений применительно к любой фракции пшеничных отрубей. Кроме того, пиролитическая переработка повышает теплотворную способность отрубей, как энергетического топлива, что в перспективе снизит удельные транспортные затраты в случае их энергетического использования. Полученные в работе результаты способствуют развитию технологий по термической переработке возобновляемых и CO₂-нейтральных ресурсов биомассы, обеспечивая необходимые при проектировании технологического оборудования теплофизические характеристики сырья и продуктов его переработки.

Ключевые слова

Теплоэнергетика, термическая переработка, низкотемпературный пиролиз, биомасса, отходы мукомольного производства, углеродистый остаток, теплофизические характеристики, дифференциальный термический анализ.

DOI: 10.21684/2411-7978-2022-8-3-_-

Введение

В стремлении снизить негативное воздействие на окружающую среду и решить вызванные этим экологические проблемы многие страны задекларировали свою готовность отказаться от преимущественной роли традиционного углеводородного сырья и увеличить долю возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в структуре своих топливно-энергетических секторов. Помимо этого, переход на ВИЭ позволяет во многом обеспечить таким странам энергетическую независимость и получить возобновляемые топливные ресурсы [9]. Во-многом, эффективность внедрения и использования ВИЭ обуславливается особенностями географического положения конкретного региона и его климатом [14]. Например, производительность солнечных электростанций определяется, в основном, плотностью потока солнечной энергии, продолжительностью светового дня и количеством солнечных дней в году [6]. Развитие геотермальной энергетики преимущественно возможно и наиболее целесообразно только в регионах с близким расположением геотермальных вод к поверхности и высоким геотермическим коэффициентом [4]. Эффективность работы ветряных электростанций зависит от среднегодовой скорости ветра, в связи с чем наиболее целесообразным является их размещение вдоль береговых линий [2]. Как видно из приведенных примеров, существует ряд факторов, которые следует учитывать при разработке и внедрении ВИЭ в энергетический сектор. В этой связи биомассу можно рассматривать как наиболее универсальный и доступный источник энергии для повсеместного внедрения, даже в районах с автономным электроснабжением.

Как известно, биомасса является одним из наиболее распространенных топливных ресурсов (четвертое место) в энергетическом секторе и занимает лидирующие позиции по доле использования среди всех возобновляемых источников энергии [5]. Согласно проведенным исследованиям уже в 2010 г. утилизация биомассы покрывала до 9% от общемирового потребления энергии, а к 2050 г. потенциал ее использования в глобальном топливно-энергетическом балансе возрастет до 39% [17]. Биомасса преимущественно представляет собой отходы крупных отраслей, таких как животноводство, лесозаготовка и лесопереработка, сельское хозяйство и др., поэтому их энергетическое использование не только позволяет производить потенциально CO_2 -нейтральную тепловую и электрическую энергию, но и решать вопросы с экологической безопасностью, снижая площади неэффективно используемых земель, требуемых для организации свалок и захоронений, а также выбросы активных парниковых газов (метан).

Учитывая ежегодный рост населения планеты, можно отметить и неизбежный рост потребления продовольственных продуктов, приводящий к увеличению количества отходов биомассы. Один из наиболее крупных секторов в агропромышленном комплексе отводится мукомольному производству. Известно, что в результате перемола зерна в качестве побочного продукта образуются отруби, доля которых относительно общей массы исходного сырья составляет 14-19% [1]. Этот побочный продукт в основном используется

в качестве корма для животных, но, учитывая колоссальные объемы мукомольного производства, избыточные количества рассматриваются как отходы [1]. Более того, согласно проведенным исследованиям [20] использование отрубей в качестве добавки в корма для скота и птиц имеет ограничение: не более 20% от всего количества рациона. При этом длительное хранение отрубей нежелательно, так как приводит к образованию и развитию неблагоприятной микрофлоры, появлению неприятного запаха [11].

Как показано в предыдущих исследованиях [11], энергетическое использование отрубей традиционными методами сжигания нецелесообразно, что вызвано спеканием зольного остатка при температурах свыше 675 °С. Столь низкие значения плавкостных характеристик при горении приведут к образованию прочных шлаковых отложений на поверхностях нагрева, в результате чего уменьшится КПД, увеличится аэродинамическое сопротивление, повысится температура уходящих газов, интенсифицируются коррозионный и эрозивный износы, что в совокупности может привести к аварийному выходу оборудования из строя. Как следствие, увеличатся эксплуатационные затраты на очистку поверхностей нагрева и ремонт топливосжигающего оборудования [7].

Как продемонстрировано опытным путем [18], в результате термической переработки отрубей могут быть получены продукты, представляющие ценность, как для энергетики, так и для химической промышленности — твердый углеродистый остаток, жидкие углеводороды (смолы) и горючий газ. При этом выход конкретного продукта, его характеристики и, соответственно, назначение использования существенно зависят от исходных параметров процесса [12].

В ходе медленного пиролиза разложение исходной биомассы приводит к выделению летучих веществ и формированию углеродистого остатка, содержания углерода в котором существенно изменяется по мере разложения, что, в свою очередь, оказывает непосредственное влияние на теплофизические характеристики (теплоемкость и теплопроводность) углеродистого остатка. Сведения об изменении данных характеристик в температурном ходе необходимы для математического описания процессов разложения биомассы в ходе пиролиза [8]. Более того, такие знания позволяют не только лучше понимать происходящие процессы в ходе термопереработки исходного сырья, но и оптимизировать технологические параметры. Например, в работе [18] показано влияние элементного состава сырья на выход продуктов пиролиза и величину происходящих при этом тепловых эффектов.

Несмотря на наличие известных литературных данных о величинах теплоемкости сельскохозяйственных видов биомассы и древесины [16], поиск актуальных сведений по теплофизическим характеристикам отходов мукомольного производства при теплотехническом расчете технологического оборудования оказывается довольно сложной задачей. Более того, довольно сложно найти информацию об изменении этих характеристик в процессе медленного пиролиза не только для отходов мукомольного производства, но и для биомассы в целом. Известны работы по исследованию теплоемкости углеродного остатка [8, 16], однако, как правило, в данных работах изучаются характеристики углеродистого остатка, полученного для пылевидного состояния в условиях

быстрого пиролиза. Это затрудняет использование такого рода результатов при решении оптимизационных задач. Более того, в этих работах отсутствуют данные по характеристикам отходов мукомольного производства.

Целью настоящей работы является определение теплофизических характеристик отходов мукомольного производства в процессе медленного пиролиза.

Материалы и методология

Объект исследования

В качестве объекта исследования использованы пшеничные отруби, являющиеся отходами мукомольного производства одного из предприятий Сибирского Федерального округа (Россия). Характеристики исходных отрубей после достижения воздушно-сухого состояния представлены в табл. 1. Плавкостные характеристики зольного остатка составляют: температура начала деформации золы отрубей (t_A) составила 780 °С, температура начала размягчения (t_B) — 820 °С, температура растекания (t_C) — 860 °С [11].

Таблица 1

Характеристики исходных пшеничных отрубей

Table 1

Characteristics of the initial wheat bran

Сырье	Влажность W^a , %	Зольность A^d , %	Выход летучих V^{daf} , %	Нижшая теплота сгорания Q_i^r , МДж/кг	Элементный состав (на сухую беззольную массу), %				
					C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}
Пшеничные отруби	10.2	5.2	84.2	16.6	48.08	6.86	3.02	0.07	41.97

Термическая переработка отрубей

Термическая переработка отрубей осуществлялась с использованием специально изготовленной лабораторной установки (рис. 1). Данная установка представляет собой реактор (1) внутренним диаметром 20 мм с крышкой, размещённый на нагревательном элементе (2) и помещённый в защитный кожух (3). Регистрация температуры внутри реактора осуществляется термопарой К-типа (4), выводы которой подключены к регистратору температуры ТМ5104 (Элемер, Россия).

Перед загрузкой пшеничных отрубей в реактор они предварительно измельчались с использованием шаровой мельницы VLM-25 (Вилитек, Россия) до фракции 0.2-1.0 мм, после чего оценивалась их влажность на анализаторе Элвиз-2С (ELISA, Россия). Предварительно подготовленные отруби помещались в реактор таким образом, чтобы заполнить 80% его объема. Скорость нагрева составляла 10 °С в минуту, что приблизительно соответствует средней скорости нагрева при определении выхода продуктов полукоксования

(ISO 647-74). Поскольку при нагреве отрубей происходит разложение последних с выделением летучих продуктов пиролиза (пары смолы и пирогенетической воды, газ), крышку реактора соединяли при помощи силиконового шланга со стеклянным холодильником для конденсации паров, газ выпускали в атмосферу.

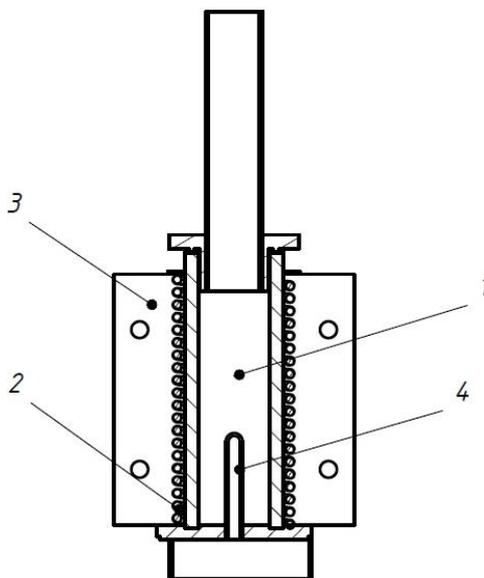


Рис. 1. Лабораторная установка термической переработки биомассы:
1 — реактор; 2 — нагревательный элемент; 3 — защитный кожух;
4 — термопара К-типе

Fig. 1. Outline of laboratory experimental device for the wheat bran thermal processing:
1 — reactor; 2 — heating element;
3 — protective casing; 4 — K-type thermocouple

После нагрева реактора до заданной температуры, которая составляла от 200 °С до 500 °С (с шагом 100 °С), размещенное сырье выдерживалось в указанных условиях до полного визуального окончания выхода летучих продуктов. Охлаждение установки осуществлялось естественным путём.

Для исследования образующегося в результате пиролиза отрубей газа лабораторную установку модернизировали (рис. 2), добавляя охлаждаемую колбу для конденсации летучих продуктов (2), систему холодильников (3, 4) и фильтры (5-8), газоанализатор Тест-1 (Бонер, Россия) (9). Подача газа из лабораторной установки 1 в газоанализатор 9 осуществлялась при помощи встроенного в него насоса (расход газа составлял 0.3 л/мин.). Проходя через систему холодильников и фильтры, газ очищался от жидких продуктов пиролиза. Запись на газоанализаторе включали при достижении температуры в реакторе лабораторной установки 200 °С, которая характерна началу стадии активного преобразования биомассы [10].

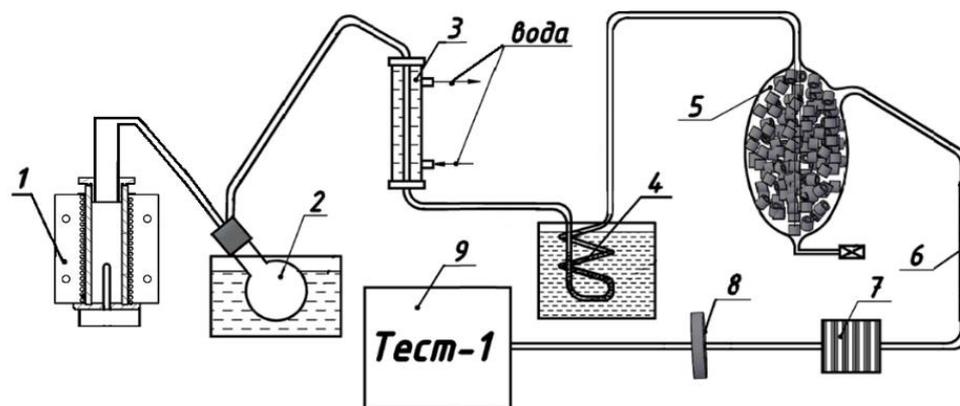


Рис. 2. Схема модернизированной лабораторной установки для определения состава пиролизного газа:

1 — реактор, 2 — охлаждаемая колба, 3 — проточный холодильник, 4 — спиральный холодильник, 5 — фильтр со стеклянными трубками, 6 — фильтр с активированным углем, 7 — ватный фильтр, 8 — фильтр из фторопласта, 9 — газоанализатор Тест-1 (БОНЭР, Россия)

Fig. 2. Outline of experimental device modified for the pyrolysis gas analysis:

1 — reactor, 2 — water-cooled fume trap, 3 — and 4 — coolers, 5 — Raschig ring glass filter, 6 — activated carbon filter, 7 — cottonwool filter, 8 — fluoroplast filter, 9 — gas analyzer (Boner, Russia)

Теплотехнические свойства углеродистого остатка

Исследования влажности углеродистого остатка производились с использованием анализатора Элвиз-2С (ELISA, Россия) по методике EN 14774-1:2009. Зольность и выход летучих веществ определяли в соответствии с утвержденными методиками ASTM E1755-01 и EN 15148:2009. Теплотворную способность (Q_i^r) измеряли на калориметре АБК-1 (РЭТ, Россия). Элементный состав органической части (С, Н, N, S) исследовался с применением аналитического прибора Vario Micro Cube (Elementar, Германия). Содержание кислорода (масс. %) вычисляли из баланса:

$$O^d = 100\% - C^d - H^d - N^d - S^d - A^d, \% \quad (1)$$

где C^d, H^d, N^d, S^d — содержание углерода, водорода, серы и азота в биомассе в пересчете на сухое состояние.

Теплофизические характеристики

Характеристики теплоемкости и теплопроводности пшеничных отрубей и углеродистого остатка их термической переработки исследовались с использованием анализатора Discovery Laser Flash 1 (DLF-1) с высокотемпературной

приставкой EM-1200 (TA Instruments, США), позволяющей проводить измерения в температурном ходе до 1200 °С. Базовый принцип измерений, основанный на использовании метода лазерной вспышки, обеспечивает высокую точностью и воспроизводимостью. Измерения в каждой из точек осуществлялись по 5 раз, далее полученные результаты усреднялись и определялись итоговые величины теплопроводности, температуропроводности и теплоемкости.

Метод лазерной вспышки основан на равномерном облучении одной из плоскостей цилиндрического образца диаметром 12.7 мм коротким импульсом энергии. Момент облучения указанной плоскости фиксируется твердотельным оптическим датчиком, который запускает процесс отсчёта времени, необходимого для передачи энергии через образец. Зная высоту цилиндрического образца, которая предварительно задаётся в специализированном ПО и вносится в память прибора, и время, прошедшее до фиксации момента появления температуры на противоположной плоскости, возможно определить значение температуропроводности. На основе данных о значении плотности образца рассчитывается теплоемкость и теплопроводность.

Перед проведением аналитических исследований порошкообразные продукты (отруби и углеродистые остатки их термической переработки) с использованием гидравлического пресса формовались в гранулы в виде цилиндров массой около 0.2 г при давлении 640 МПа.

Измерение плотности образцов

Насыпную плотность отрубей и их углеродистого остатка измеряли аналогично ASTM E873-1982. Для этого образцы измельчали в планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) до пылевидного состояния (размер частиц менее 200 μm), после чего высушивали на анализаторе влажности Элвиз-2С (ELISA, Россия). Далее из каждого образца подготавливали навески различной массы, которые взвешивали на лабораторных весах PX224 (OHAUS, USA) с точностью измерения 0.0001 г. Объем навески определяли при помощи мерного цилиндра объемом 25 мл с мерной шкалой (исполнение и класс точности определены российским стандартом ГОСТ 1770-74). Насыпную плотность (ρ_b) определяли по формуле:

$$\rho_b = \frac{m_p}{V_p}, \text{ кг м}^{-3} \quad (2)$$

где m_p — масса порошкообразного образца, кг; V_p — объем порошкообразного образца, м^3 .

Измерения истинной плотности образцов осуществлялись с применением автоматического газового пикнометра Ultrapyc-1200e (Quantachrome Instruments, США), который дополнительно оснащен ячейкой, позволяющий исследовать образцы малого объема (1 мл). Перед проведением измерений образцы продувались в импульсном режиме рабочим газом — гелием.

Дифференциальный термический и гравиметрический анализы

Процесс пиролиза пшеничных отрубей был аналитически исследован с применением методов термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью синхронного термоанализатора STA 449 F5 Jupiter (Netzsch, Германия). Для проведения исследований была взята проба массой 20 мг, которая помещалась в прибор и нагревалась в диапазоне от 40 °С до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин. в среде инертного газа — аргона для имитации условий процесса пиролиза. Полученные данные термогравиметрического анализа были использованы, как для оптимизации параметров пиролиза, так и для выбора температурного диапазона изучения свойств углеродных остатков.

Изучение структуры образцов

Структура образцов углеродистых остатков изучалась методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа VEGA 3 SBU (TESCAN, Чехия) согласно методике, описанной в [19].

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 3 приведены данные дифференциального термического анализа пшеничных отрубей в диапазоне температуры 40-1000 °С. Видно, что термическое разложение начинается при 150 °С. Активная стадия разложения ($0.22\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) протекает в температурном интервале 200-500 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к незначительному изменению массы ($0.01\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), обусловленному процессами как в органической, так и в минеральной части отрубей [11]. Таким образом можно прийти к выводу, что с целью наибольшей экономии удельных энергозатрат процесс пиролиза пшеничных отрубей следует осуществлять при температуре, не превышающей 500 °С.

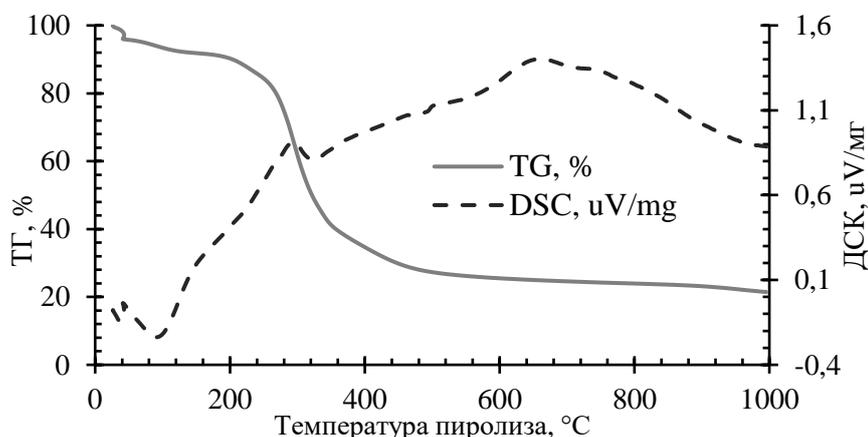


Рис. 3. Дифференциальный термический анализ пшеничных отрубей

Fig. 3. TG and DSC curves of wheat bran

Результаты экспериментальной переработки отрубей на лабораторной установке (таблица 2) показали, что с ростом температуры процесса увеличивается величина зольности углеродного остатка с 6 до 16% (при пересчете на сухое состояние). Это обусловлено тем, что минеральная часть топлива практически не претерпевает изменений при температурах ниже 500 °С [3], при этом органическая часть уменьшается за счет частичного перехода в жидкую и газовую составляющие.

Таблица 2

Выход углеродного остатка и его характеристики

Table 2

Wheat bran carbonaceous residue yield and characteristics

Температура, °С	Выход ω_{cr} , %	Зольность A^d , %	Низшая теплота сгорания Q_r^d , МДж/кг	Элементный состав (в пересчете на сухую массу), %				
				C^d	H^d	N^d	S^d	O^d (ост.)
200	93.46	6.07	18.04	49.37	5.54	3.36	0.35	35.31
300	58.49	10.06	24.17	61.36	4.42	5.01	0.13	19.02
400	42.03	13.59	26.26	65.09	4.15	5.32	0.09	11.76
500	30.70	16.30	24.45	65.20	3.14	5.22	0.04	10.10

Видно, что содержание углерода в остатке увеличивается с ростом температуры, причем наиболее интенсивный рост (с 49.37 до 65.09%) наблюдается до температуры 400 °С. Содержание водорода и кислорода уменьшается во всем рассмотренном температурном диапазоне. В отличие от азота незначительное повышение которого свидетельствует о том, что по большей своей части он остается в органической части пшеничных отрубей, практически не переходя в газовую при температурах ниже 500 °С.

Изменение элементного состава и зольности в зависимости от температуры обработки находит свое отражение в значениях теплоты сгорания топлива, которая возрастает при нагреве до 400 °С, после чего снижается до значения приближенного к теплоте сгорания углеродного остатка, полученного при 300 °С. Данная особенность обусловлена увеличением зольности и уменьшением содержания водорода, при практически неизменном содержании углерода.

Сравнивая элементный состав полученных углеродных остатков с исходными отрубями, получена зависимость изменения компонентов в твердом остатке от температуры (рис. 4), включающая в себя данные по выходу остатка и его составу.

Из рис. 4 видно, что в процессе пиролиза (температурный интервал 200-500 °С) изменение углерода происходит практически прямо пропорционально росту температуры. Изменение кислорода в углеродном остатке по

сравнению с исходными отрубями в процессе пиролиза протекает неравномерно: до 200 °С содержание кислорода уменьшается на 15.1% (отн.) по сравнению с исходными отрубями, после чего наблюдается наиболее интенсивное снижение в интервале температур 200-300 °С — на 56.3% (отн.), в интервале температур 300-400 °С — на 15.9% (отн.), в интервале температур 400-500 °С — на 4.7% (отн.).

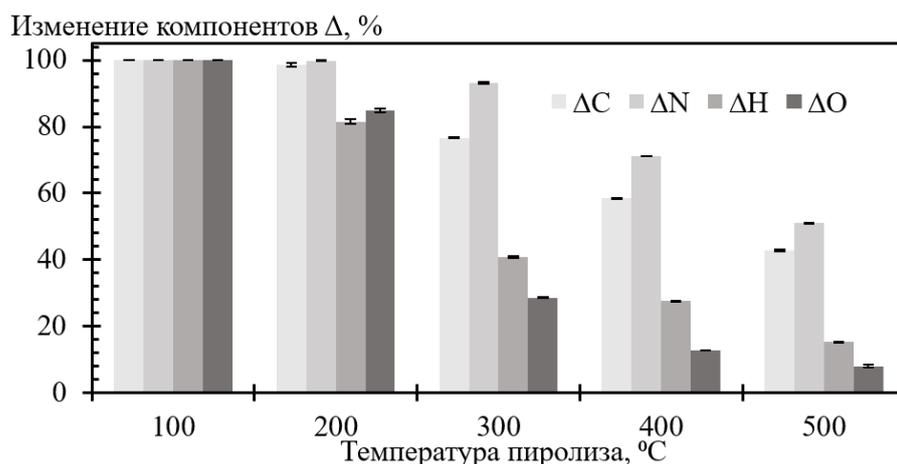


Рис. 4. Изменение компонентов в твердом остатке по сравнению с исходным значением (% отн.) в зависимости от температуры пиролиза

Fig. 4. Variation of elemental content in the solid residue relative to the wheat bran dependent on pyrolysis temperature

Полученные зависимости (рис. 4) подтверждаются данными по измерению состава пиролизного газа (рис. 5), из которых видно, что на начальном этапе разложения отрубей (250-350 °С) основными газовыми компонентами являются CO и CO₂, образующиеся за счет углерода и кислорода топлива. При более высоких температурах выход этих газов снижается, однако при этом наблюдается рост CH₄ и появление H₂.

На рис. 6 представлены результаты определения теплоемкости пшеничных отрубей и их углеродных остатков. Видно, что углеродные остатки, полученные при температурах не выше 300 °С, имеют более высокую теплоемкость, чем исходные отруби. Обработка при более высокой температуре приводит к резкому снижению теплоемкости. В работе [8] при исследовании углеродного остатка из биомассы, полученного при быстром пиролизе, также отмечено наличие снижения его теплоемкости, которое приходится на диапазон температур 80-260 °С. Авторы статьи объясняют это наличием экзотермическими явлениями, происходящими в углеродном остатке.

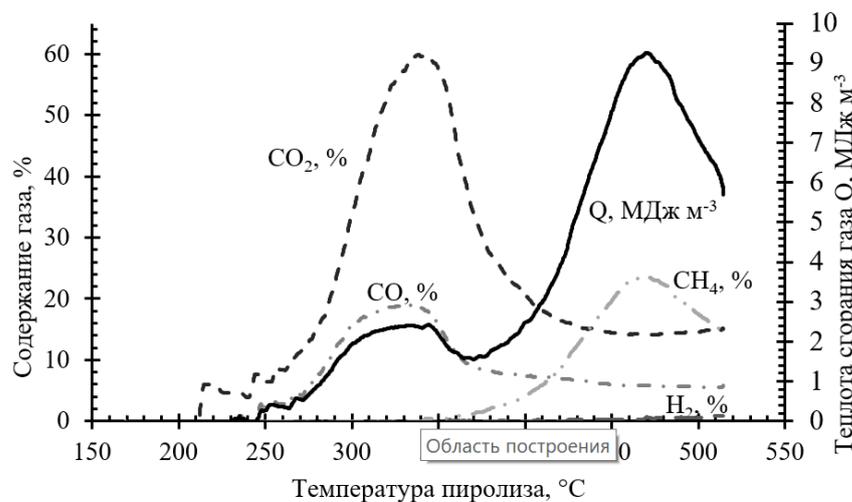


Рис. 5. Состав газа, полученного при пиролизе пшеничных отрубей в интервале температур 200-500 °C и его теплота сгорания Q

Fig. 5. Composition of wheat bran pyrolysis gas produced in the 200-500 °C range and its calorific value Q

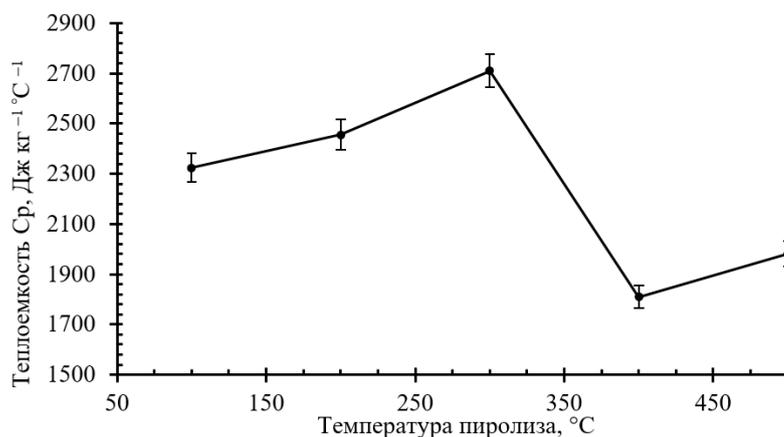


Рис. 6. Результаты экспериментального определения теплоемкости пшеничных отрубей (C_p)_p и их углеродистых остатков (для образца в виде диска)

Fig. 6. Heat capacities (C_p)_p of wheat bran and its carbonaceous residues vs pyrolysis temperature (for a disk sample)

Можно предположить, что снижение теплоемкости обусловлено тем, что при температурах свыше 300 °C происходит разложение части основополагающих компонентов: при температурах (240-350 °C) наблюдается распад

целлюлозы, происходит начало разложения лигнина (280-500 °С) [3, 10]. Полученный вывод подтверждается данными микроструктурного анализа углеродных остатков, полученных при 300 °С (рис. 7а) и 400 °С (рис. 7б). Видно, что в процессе нагрева от 300 до 400 °С структура углеродного остатка изменяется: происходит деструкция оболочки, увеличивается количество пор, происходит эксфолиация (отделение шелухи с наружной поверхности).

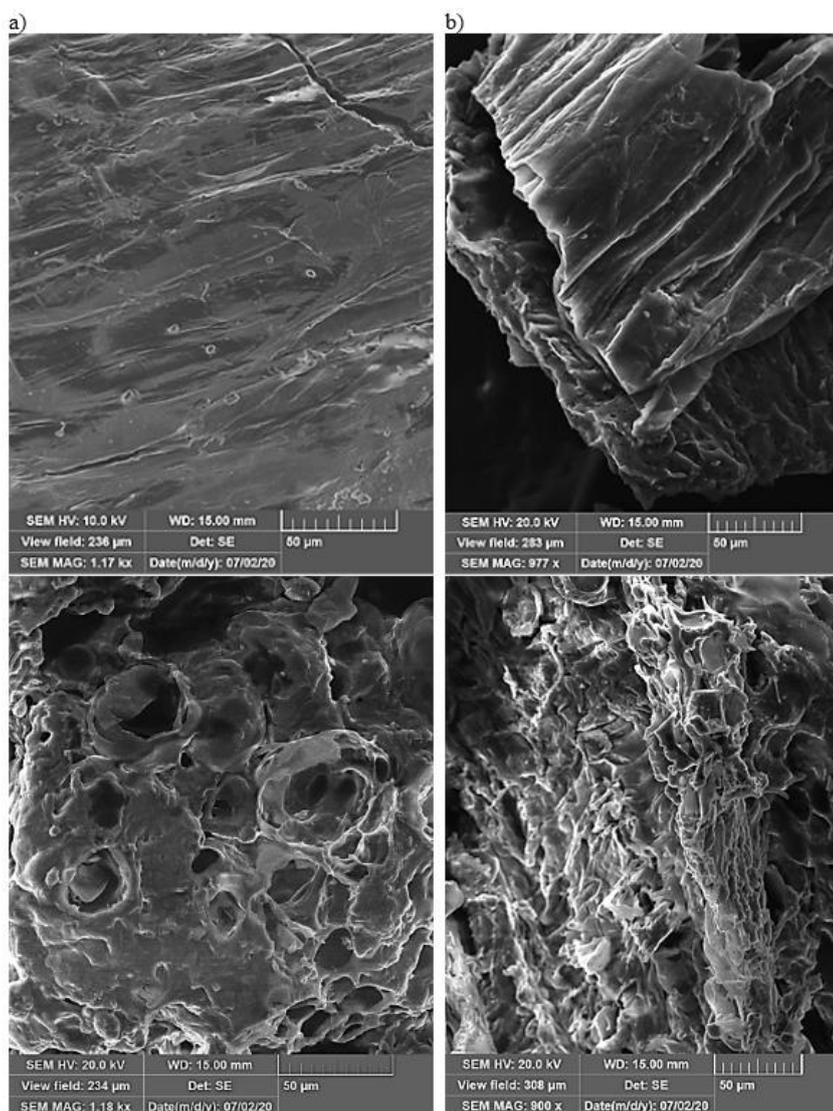


Рис. 7. СЭМ-изображения в детекторе SE углеродных остатков, полученных при 300 °С (а) и 400 °С (б)

Fig. 7. SEM images of wheat bran carbonaceous residues obtained at 300 (a) and 400 °С (b)

Обнаруженные значения теплоемкости углеродного остатка пшеничных отрубей отличаются более высокими значениями, если сравнивать полученные результаты с исследованиями теплофизических характеристик других видов биомассы, представленными в литературе и полученными в условиях быстрого пиролиза [3, 8, 16]. Это можно объяснить тем, что при быстром пиролизе углеродистый остаток имеет более высокую удельную поверхность из-за большего числа пор. Внутри пор присутствует воздух, снижающий теплоемкость углеродного остатка. Кроме того, в работах [3, 8, 16] исследуемые образцы представляли собой пыль из частиц размером фракции менее 200 мкм, что способствовало заполнению воздухом каналов на границах соприкосновения частиц.

На рис. 8 представлены результаты определения теплопроводности пшеничных отрубей и их углеродистых остатков. Видно, что значения теплопроводности углеродистых остатков ($0.146-0.173 \text{ Вт м}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) ниже по сравнению с исходными отрубями ($0.213 \text{ Вт м}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). При этом теплопроводность углеродных остатков увеличивается с повышением температуры их получения. Полученные значения теплопроводности также имеют более высокие значения по сравнению с данными [16].

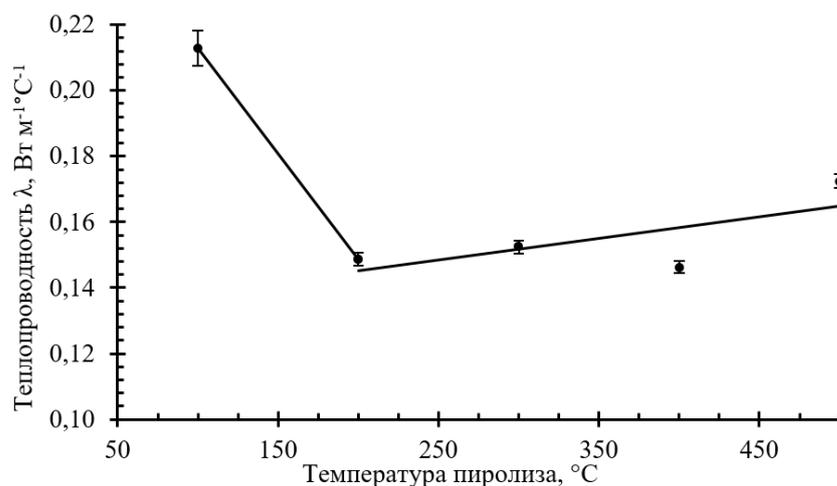


Рис. 8. Результаты экспериментального определения теплопроводности пшеничных отрубей (λ) и их углеродистых остатков (для образца в виде диска)

Fig. 8. Thermal conductivities (λ) of wheat bran and its carbonaceous residues (for a disc sample)

Как известно [15], теплопроводность вещества можно представить как сумму теплопроводности составляющих его компонентов с учетом их доли:

$$\lambda = \sum_{i=1}^n (\lambda_t)_i \cdot \omega_i, \quad (3)$$

где λ_t — истинная теплопроводность i -го компонента вещества, Дж кг⁻¹ К⁻¹; ω_i — доля i -го компонента в веществе.

Этот подход можно применить и к теплоемкости вещества:

$$C_p = \sum_{i=1}^n (C_{p,t})_i \cdot \omega_i, \quad (4)$$

где $C_{p,t}$ — истинная теплоемкость i -го компонента вещества, Дж кг⁻¹ К⁻¹; ω_i — доля i -го компонента в веществе.

Пшеничные отруби и их углеродные остатки упрощенно можно представить как систему, наполненную твердой фазой и воздухом. В таком случае их плотность можно записать:

$$\rho = \rho_{s,t} \cdot \omega_s + \rho_{air} \cdot \omega_{air}, \quad (5)$$

где $\rho_{s,t}$ — истинная плотность пшеничных отрубей или их углеродного остатка, кг м⁻³; ω_s — доля отрубей или их углеродного остатка в анализируемом образце; ρ_{air} — плотность воздуха при 100 °С (температура определения теплофизических характеристик), равная 0.9461 кг м⁻³ [19]; ω_{air} — доля воздуха (об.) в анализируемом образце.

Принимается, что сумма ω_s и ω_{air} равняется единице. С учетом этого, преобразовав уравнение (5), можно определить долю твердой фазы (ω_s) в образце:

$$\omega_s = \frac{\rho - \rho_{air}}{\rho_{s,t} - \rho_{air}}. \quad (6)$$

В таблице 3 представлены значения истинной плотности образцов, спрессованного и насыпного состояний, а также доля содержания в них твердой фазы и воздуха. Полученные значения близки к литературным данным [13]. Можно заметить, что наибольшее значение истинной плотности имеет углеродный остаток, полученный нагревом до 500 °С. На основе полученных данных с использованием формул (3) и (4) проведен расчет теплоемкости и теплопроводности для спрессованного и насыпного состояний отрубей и их углеродного остатка (таблица 4).

Из таблицы 4 видно, что посчитанные значения теплоемкости для пшеничных отрубей и их углеродного остатка, полученного при медленном пиролизе, отличаются от литературных данных [8], полученных при быстром пиролизе биомассы, не более, чем на 20%. Наличие расхождения можно объяснить разным типом осуществления пиролиза. Полученные значения теплопроводности попадают в интервал данных, имеющих в литературе [13]. Однако этот диапазон довольно широк, что не позволяет в полной мере провести оценку результатов.

Таблица 3

Значения плотности и доли компонентов в анализируемых образцах

Температура, °С	Твердая фаза			Спрессованный образец (диск)			Порошкообразный образец (фракция менее 200 мкм)		
	$\rho_{s,t}$, кг м ⁻³	ω_s	ω_{air}	$\rho_{s,p}$, кг м ⁻³	ω_s	ω_{air}	$\rho_{s,b}$, кг м ⁻³	ω_s	ω_{air}
100	1461.1	1.00	0.00	1155.6	0.79	0.21	293.9	0.20	0.80
200	1472.8	1.00	0.00	1060.0	0.72	0.28	407.8	0.28	0.72
300	1429.4	1.00	0.00	926.0	0.65	0.35	345.3	0.24	0.76
400	1444.7	1.00	0.00	1019.2	0.71	0.29	370.3	0.26	0.74
500	1548.2	1.00	0.00	796.0	0.51	0.49	343.5	0.22	0.78

Table 3

Densities and fractions of components of wheat bran in analyzed samples

Таблица 4

Значения теплофизических характеристик пшеничных отрубей и их углеродных остатков после пиролиза в зависимости от плотности образца

Table 3

Values of thermophysical characteristics of wheat bran and carbonaceous residues after pyrolysis depending on the density of the samples

Температура, °С	Твердая фаза		Порошкообразный образец (фракция менее 200 мкм)		Литературные данные для различных видов биомассы	
	$(C_p)_t$, Дж кг ⁻¹ К ⁻¹	λ_t , Вт м ⁻¹ °С ⁻¹	$(C_p)_b$, Дж кг ⁻¹ К ⁻¹	λ_b , Вт м ⁻¹ °С ⁻¹	$(C_p)_b$, Дж кг ⁻¹ К ⁻¹ [16] (измельченная биомасса)	λ_b , Вт м ⁻¹ °С ⁻¹ [20] (частица биомассы)
100	2664.3	0.2606	1341.1	0.0779	1692.8	0.09-0.24
200	3025.2	0.1867	1566.3	0.0748	1350.2	0.0027-0.95
300	3636.2	0.2179	1642.3	0.0769	1490.2	
400	2157.6	0.1940	1302.9	0.0735	1630.2	
500	2965.9	0.3020	1442.2	0.0919	1770.2	

Примечание: теплоемкость воздуха согласно [15] принята 1009 Дж кг⁻¹ К⁻¹, теплопроводность равна 0.0321 Вт м⁻¹ °С⁻¹ [15]

Notes: heat capacity of air equals 1,009 J kg⁻¹ °К⁻¹, thermal conductivity is 0.0321 W m⁻¹ °С⁻¹ [15]

Заключение

Активная стадия пиролиза пшеничных отрубей наблюдается в температурном интервале 200-500 °С. Дальнейшее увеличение температуры термической переработки приводит к незначительному изменению массы: удельная величина потери массы отрубей, отнесенная к 1 °С, в 20 раз меньше по сравнению с активной стадией до 500 °С.

При изучении углеродных остатков, полученных при пиролизе отрубей в температурном интервале от 200 до 500 °С, установлено, что зольность остатка увеличивается с ростом температуры пиролиза от 6 и до 16%. Низшая теплота сгорания углеродного остатка увеличивается до температуры 400 °С от 18.04 до 26.26 МДж/кг, что связано с удельным ростом доли углерода в его составе. При повышении температуры обработки отрубей значение теплоты сгорания снижается, что вызвано увеличением зольности и снижением доли водорода в их составе, значительно превышающем прирост углерода. Изменение элементного состава пшеничных отрубей коррелирует с изменением состава образующихся газовых продуктов.

Методом лазерной вспышки определены теплофизические характеристики (теплоемкость и теплопроводность) исходных отрубей и их углеродных остатков, полученных при медленном пиролизе. Установлено, что остатки, полученные при температурах не выше 300 °С, имеют более высокую теплоемкость, чем исходные отруби. Обработка при более высокой температуре приводит к резкому снижению теплоемкости, что обусловлено разложением части основополагающих компонентов (целлюлозы и лигнина). Теплопроводность углеродистых остатков (0.146-0.173 Вт м⁻¹ °С⁻¹) ниже по сравнению с исходными отрубями (0.213 Вт м⁻¹ °С⁻¹). При этом теплопроводность углеродных остатков увеличивается с повышением температуры их получения.

Получены значения теплофизических характеристик исходных отрубей и твердых продуктов пиролиза, которые после определения насыпной плотности могут быть использованы для оценки их эффективных значений применительно к любой фракции пшеничных отрубей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Берестнев Е. В. Рекомендации по организации и ведению технологического процесса на мукомольных предприятиях. 2-е изд., доп. / Е. В. Берестнев, В. Е. Петриченко, В. В. Петриченко. Москва: ТД ДеЛи, 2020. 368 с.
- 2 Гуляева А. А. Существенные недостатки ветроэнергетики / А. А. Гуляева // Актуальные проблемы энергетики: материалы 75-й научно-технической конференции студентов и аспирантов: секция «Экономика и организация энергетики» / сост. Т. Е. Жуковская. Минск: БНТУ, 2019. С. 20-22.
- 3 Кузнецов Б. Н. Каталитическая химия растительной биомассы / Б. Н. Кузнецов // Химия. 1996. С. 47-55.
- 4 Свалова В. Б. Геотермальная энергетика в России и мире и гидрогеотермальные системы Кавказа / В. Б. Свалова // Мониторинг. Наука и технологии. 2022. № 2 (52). С. 6-16. <https://doi.org/10.25714/MNT.2022.52.001>.
- 5 Справочник по возобновляемой энергетике европейского союза / под ред. Г. В. Ермоленко, И. С. Толмачевой. Москва: НИУ ВШЭ, 2016. 96 с.

- 6 Тимофеев М. Н. Анализ вариантов системы нечеткого выбора для прогнозирования производительности гибридной электростанции / М. Н. Тимофеев // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. 2020. Т. 9. № 4 (52). С. 73-77. <https://doi.org/10.46548/21vek-2020-0951-0013>.
- 7 Chapela S. Numerical transient modelling of the fouling phenomena and its influence on thermal performance in a low-scale biomass shell boiler / S. Chapela, N. Cid, J. Porteiro, J. L. Míguez // *Renewable Energy*. 2020. Vol. 161. Pp. 309-318. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.068>.
- 8 Dupont C. Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues / C. Dupont, R. Chiriac, G. Gauthier, F. Toche // *Fuel*. 2014. Vol. 115. Pp. 644-651. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.086>.
- 9 Gielen D. The role of renewable energy in the global energy transformation / D. Gielen, F. Boshell, D. Saygin, M. D. Bazilian, N. Wagner, R. Gorini // *Energy Strategy Reviews*. 2019. Vol. 24. Pp. 38-50. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.01.006>
- 10 Glushkov D. O. Experimental and numerical study of coal dust ignition by a hot particle / D. O. Glushkov, G. V. Kuznetsov, P. A. Strizhak // *Applied Thermal Engineering*. 2018. Vol. 133. Pp. 774-784. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.01.049>.
- 11 Ibraeva K. Flour-milling waste as a potential energy source. The study of the mineral part / K. Ibraeva, R. Tabakaev, N. Yazykov, M. Rudmin, Y. Dubinin, A. Zavorin // *Fuel*. 2021. Vol. 285. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119240>.
- 12 Jian J. Effects of thermal conditions on char yield and char reactivity of woody biomass in stepwise pyrolysis / J. Jian, Zh. Lu, Sh. Yao, Yu. Li, Z. Liu, B. Lang, Z. Chen // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019. Vol. 138. Pp. 211-217. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.026>.
- 13 Kantorovich I. I. Heat transfer within highly porous chars: A review / I. I. Kantorovich, E. Bar-Ziv // *Fuel*. 1999. № 78 (3). Pp. 279-299. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00258-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00258-5).
- 14 Key world energy statistics. Paris: International Energy Agency, 2019.
- 15 Liuzzi S. Characterization of biomass-based materials for building applications: The case of straw and olive tree waste / S. Liuzzi, C. Rubino, F. Martellotta, P. Stefanizzi, C. Casavola, G. Pappaletta // *Industrial Crops and Products*. 2020. Vol. 147. Pp. 112-229. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112229>.
- 16 Simpson W. Physical properties and moisture relations of wood. In: *Wood handbook — wood as an engineering material* / W. Simpson, A. TenWolde // *Gen Technol Rep. FPL-GTR-113*. Madison, 1999. Pp. 3-21.
- 17 Sokolov V. N. Domestic and foreign experience in the field of heat production from biomass / V. N. Sokolov, N. N. Zhuravleva // *European Journal of Natural History*. 2020. № 3. Pp. 100-104.
- 18 Tabakaev R. Thermal enrichment of different types of biomass by low-temperature pyrolysis / R. Tabakaev, I. Kanipa, A. Astafiev, Y. Dubinin, N. Yazykov, A. Zavorin, V. Yakovlev // *Fuel*. 2019. Vol. 245. Pp. 29-38. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.049>.
- 19 Tsilingiris P. T. Thermophysical and transport properties of humid air at temperature range between 0 and 100 °C / P. T. Tsilingiris // *Energy Conversion and Management*. 2008. № 49 (5). Pp. 1098-1110. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.09.015>.
- 20 Wang H. Effects of increasing levels of defatted rice bran on intestinal physical barrier and bacteria in finishing pigs / H. Wang, P. Li, T. Du, G. Pu, L. Fan, C. Gao, P. Niu, C. Wu, W. Zhou, R. Huang // *Animals (Basel)*. 2019. № 9 (12). Pp. 10-39. doi: 10.3390/ani9121039.

Ivan I. SHANENKOV¹
Alexander V. ASTAFIEV²
Maria A. GAJDABRUS³
Roman B. TABAKAEV⁴

UDC 62-667.2

CHANGES IN THERMOPHYSICAL AND THERMOTECHNICAL CHARACTERISTICS OF FLOUR-MILLING WASTE IN THE PROCESS OF SLOW PYROLYSIS*

- ¹ Cand. Sci. (Tech.), Head of Laboratory
of Resource-Efficient Technologies for Thermal Biomass Conversion,
Institute of Environmental and Agricultural Biology (X-BIO),
University of Tyumen
i.i.shanenkov@utmn.ru; ORCID 0000-0001-7499-5846
- ² Cand. Sci. (Tech.), Junior Researcher of Laboratory
of Resource-Efficient Technologies for Thermal Biomass Conversion,
Institute of Environmental and Agricultural Biology (X-BIO),
University of Tyumen
a.v.astafev@utmn.ru
- ³ Research Assistant of Laboratory
of Resource-Efficient Technologies for Thermal Biomass Conversion,
Institute of Environmental and Agricultural Biology (X-BIO),
University of Tyumen
m.a.gajdabrus@utmn.ru
- ⁴ Cand. Sci (Tech.), Senior Researcher of Laboratory
of Resource-Efficient Technologies for Thermal Biomass Conversion,
Institute of Environmental and Agricultural Biology (X-BIO),
University of Tyumen
r.b.tabakaev@utmn.ru; ORCID 0000-0003-3879-7353

* The work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 22-19-00410 Development of scientific and technical foundations for the technology of obtaining microwave pyrolysis products from bio-charcoal compositions). Analytical studies were carried out using equipment purchased with the financial support of State assignment No. FEWZ-2021-0014 (Scientific and technical foundations and applied solutions for integrated energy and thermal processing of biomass to ensure environmentally friendly technologies in energy industry and metallurgy).

Citation: Shanenkov I. I., Astafiev A. V., Gajdabrus M. A., Tabakaev R. B. 2022. "Changes in thermophysical and thermotechnical characteristics of flour-milling waste in the process of slow pyrolysis". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 8, no. 3 (31), pp. _-_. DOI: 10.21684/2411-7978-2022-8-3-_-_

Abstract

In the process of biomass pyrolysis, its composition and structure changes significantly that results in changing the thermophysical characteristics of the carbon residue. Information about the elemental composition of raw materials and their characteristics in the process of thermal processing is necessary for optimizing technological parameters and understanding the flowing processes. The work purpose is to determine the thermophysical characteristics of flour-milling wastes during slow pyrolysis process. The thermophysical characteristics were determined by the flash laser method. In the course of the study, such methods as an experiment, differential thermal analysis and scanning electron microscopy were used. It has been established that carbon residues obtained at temperatures not exceeding 300 °C have a higher heat capacity than the original bran. A further increase in temperature leads to a sharp decrease in heat capacity, which is due to the decomposition of some fundamental components (hemicellulose, cellulose, lignin). The thermal conductivity of carbon residues (0.146-0.173 W/(m·K)) enhances with an increase in their production temperature. The values of the thermophysical characteristics for the initial bran and solid pyrolysis products were established that can be used to assess their effective values in relation to any fraction of wheat bran after determining the bulk density.

Keywords

Thermal power engineering, thermal processing, low-temperature pyrolysis, biomass, flour-milling waste, carbon residue, thermophysical characteristics, differential thermal analysis.

DOI: 10.21684/2411-7978-2022-8-3-_-_

REFERENCES

- 1 Berestnev E. V., Petrichenko V. E., Petrichenko V. V. 2020. Recommendations for the organization and conduct of the technological process at flour mills. 2nd ed., add. Moscow: TD DeLi. 368 p. [In Russian]
 - 2 Gulyaeva A. A. 2019. "Significant disadvantages of wind energy". Actual Problems of Energy: Materials of the 75th Scientific and Technical Conference of Students and Graduate Students: Economics and Organization of Energy. Edited by T. E. Zhukovskaya. Minsk: Belarusian National Technical University. Pp. 20-22. [In Russian]
 - 3 Kuznetsov B. N. 1996. "Catalytic chemistry of plant biomass". Chemistry. Pp. 47-55. [In Russian]
 - 4 Svalova V. B. 2022. "Geothermal energy in Russia and the world and hydrogeothermal systems of the Caucasus". Monitoring. Science and Technology. No. 2 (52). Pp. 6-16. <https://doi.org/10.25714/MNT.2022.52.001>. [In Russian]
-

- 5 Ermolenko G. V., Tolmachyova I. S. (ed.). 2016. European Union renewable energy handbook. Moscow: NRU HSE. 96 p. [In Russian]
- 6 Timofeev M. N. 2020. "Analysis of options for a fuzzy choice system for predicting the performance of a hybrid power plant". *21st Century: The Results of the Past and the Problems of the Present Plus*, vol. 9, no. 4 (52), pp. 73-77. <https://doi.org/10.46548/21vek-2020-0951-0013>. [In Russian]
- 7 Chapela S., Cid N., Porteiro J., Miguez J. L. 2020. "Numerical transient modelling of the fouling phenomena and its influence on thermal performance in a low-scale biomass shell boiler". *Renewable Energy*, vol. 161, pp. 309-318. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.068>.
- 8 Dupont C., Chiriac R., Gauthier G., Toche F. 2014. "Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues". *Fuel*, vol. 115, pp. 644-651. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.086>.
- 9 Gielen D., Boshell F., Saygin D., Bazilian M. D., Wagner N., Gorini R. 2019. "The role of renewable energy in the global energy transformation". *Energy Strategy Reviews*, vol. 24, pp. 38-50. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.01.006>
- 10 Glushkov D. O., Kuznetsov G. V., Strizhak P. A. 2018. "Experimental and numerical study of coal dust ignition by a hot particle". *Applied Thermal Engineering*, vol. 133, pp. 774–784. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.01.049>.
- 11 Ibraeva K., Tabakaev R., Yazykov N., Rudmin M., Dubinin Y., Zavorin A. 2021. "Flour-milling waste as a potential energy source. The study of the mineral part". *Fuel*, vol. 285. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119240>.
- 12 Jian J., Lu Zh., Yao Sh., Li Yu., Liu Z., Lang B., Chen Z. 2019. "Effects of thermal conditions on char yield and char reactivity of woody biomass in stepwise pyrolysis". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 138, pp. 211-217. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.026>.
- 13 Kantorovich I. I., Bar-Ziv E. 1999. "Heat transfer within highly porous chars: A review". *Fuel*, no. 78 (3), pp. 279–299. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00258-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00258-5).
- 14 Key world energy statistics. Paris: International Energy Agency, 2019.
- 15 Liuzzi S., Rubino C., Martellotta F., Stefanizzi P., Casavola C., Pappaletta G. 2020. "Characterization of biomass-based materials for building applications: The case of straw and olive tree waste". *Industrial Crops and Products*, vol. 147, pp. 112-229. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112229>.
- 16 Simpson W., TenWolde A. 1999. "Physical properties and moisture relations of wood. In: Wood handbook — wood as an engineering material". Gen Technol Rep. FPL-GTR-113. Madison. Pp. 3-21.
- 17 Sokolov V. N., Zhuravleva N. N. 2020. "Domestic and foreign experience in the field of heat production from biomass". *European Journal of Natural History*, no. 3, pp. 100-104.
- 18 Tabakaev R., Kanipa I., Astafiev A., Dubinin Y., Yazykov N., Zavorin A. 2019. "Thermal enrichment of different types of biomass by low-temperature pyrolysis". *Fuel*, vol. 245, pp. 29-38. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.049>.
- 19 Tsilingiris P. T. 2008. "Thermophysical and transport properties of humid air at temperature range between 0 and 100 °C". *Energy Conversion and Management*, no. 49 (5), pp. 1098–1110. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.09.015>.
- 20 Wang H., Li P., Du T., Pu G., Fan L., Gao C., Niu P., Wu C., Zhou W., Huang R. 2019. "Effects of increasing levels of defatted rice bran on intestinal physical barrier and bacteria in finishing pigs". *Animals (Basel)*, no. 9 (12), pp. 10-39. doi: 10.3390/ani9121039.