\sim \sim \sim

Theoretical and Applied Heating Engineering Теоретическая и прикладная теплотехника

EDN: JXQRJU

УДК 66.092-977

Influence Assessment of the Heat Capacity for Organic Fuels with Varying Degrees of Metamorphism on the Amount of Pyrolysis Heat Costs

Lilia M. Khainak, Igor D. Dimitryuk, Kanipa T. Ibraeva* and Alexander V. Astafiev

University of Tyumen Institute of Environmental and Agricultural Biology (X-BIO) Tyumen, Russian Federation

Received 16.02.2024, received in revised form 23.02.2024, accepted 25.03.2024

Abstract. Energy sector has a significant negative anthropogenic impact on the environment. One of the alternative technologies for energy supply and reducing the environmental impact is pyrolysis, in which the heating of raw materials is carried out in an oxygen-free environment. To carry out pyrolysis, it is necessary to expend thermal energy, the value of which largely depends on the heat capacity of fuels. The value of the heat capacity depends on the type of raw material, origin, etc. Determination of heat capacity is carried out in the presence of a certain instrument base. In this regard, the heat capacity values of different biomass types and fossil solid fuels, determined experimentally (ED) and taken from literary sources (LD), are considered in the article. Based on the heat capacities, the thermal costs for pyrolysis are calculated. The heat costs of pyrolysis are calculated based on the heat capacities. The difference between the obtained values of heat costs based on ED and LD, with the exception of coal, is noted.

Keywords: biomass, solid fossil fuels, pyrolysis, heat capacity, heat costs.

Acknowledgement. The work was supported by the Russian Science Foundation – project No. 23–79–01296 (https://rscf.ru/project/23–79–01296/). The analytical part was carried out using equipment purchased with the financial support of State Assignment No. FEWZ-2024–0013.

Citation: Khainak L. M., Dimitryuk I. D., Ibraeva K. T., Astafiev A. V. Influence assessment of the heat capacity for organic fuels with varying degrees of metamorphism on the amount of pyrolysis heat costs. J. Sib. Fed. Univ. Eng. & Technol., 2024, 17(3), 282–296. EDN: JXQRJU



[©] Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).
 Corresponding author E-mail address: k.ibraeva@utmn.ru; l.m.khainak@utmn.ru; i.d.dimitryuk@utmn.ru; a.v.astafev@utmn.ru

Оценка влияния теплоемкости органического сырья с различной степенью метаморфизма на величину тепловых затрат пиролиза

Л. М. Хайнак, И. Д. Димитрюк, К. Т. Ибраева, А. В. Астафьев

Тюменский государственный университет Институт экологической и сельскохозяйственной биологии (X-BIO) Российская Федерация, Тюмень

Аннотация. Негативное антропогенное воздействие на окружающую среду в значительной мере оказывает энергетика. Одной из альтернативных технологий по энергообеспечению и снижению влияния на экологию является пиролиз, при котором нагрев сырья осуществляется в бескислородной среде. Для проведения данного процесса необходимо затратить тепловую энергию, величина которой в значительной степени зависит от теплоемкости топлив. Значение теплоемкости зависит от типа сырья, происхождения и т.п., а ее определение осуществляется при наличии определенной приборной базы. В связи с этим в статье рассмотрены значения теплоемкости разных видов биомассы и твердых ископаемых топлив, определенные экспериментально (ЭД) и взятые из литературных источников (ЛД). На основе теплоемкостей рассчитаны тепловые затраты для осуществления процесса пиролиза. Отмечена разница между полученными значениями тепловых затрат на основе ЭД и ЛД, за исключением каменного угля.

Ключевые слова: биомасса, твердое ископаемое топливо, пиролиз, теплоемкость, тепловые затраты.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 23–79– 01296 (https://rscf.ru/project/23–79–01296/). Аналитическая часть проведена с использованием оборудования, приобретенного при финансовой поддержке Госзадания № FEWZ-2024–0013.

Цитирование: Хайнак Л.М. Оценка влияния теплоемкости органического сырья с различной степенью метаморфизма на величину тепловых затрат пиролиза / Л.М. Хайнак, И.Д. Димитрюк, К.Т. Ибраева, А.В. Астафьев // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии, 2024, 17(3). С. 282–296. EDN: JXQRJU

Введение

Традиционные источники топлива, такие как уголь, природный газ и нефть, играют важную роль в производстве энергии на сегодняшний день. При этом их использование в данной отрасли имеет негативное влияние на окружающую среду, снижение которого является актуальной проблемой для мирового научного сообщества. За последние полвека выбросы CO₂ в атмосферу значительно возросли, преимущественно из-за сжигания традиционного топлива [1]. В связи с этим одной из экологических проблем энергетики является усиление парникового эффекта. Помимо экологической нагрузки на окружающую среду, учитывая, что объемы добычи нефти, природного газа и каменного угля не снижаются, а сложность их добычи повышается по мере истощения месторождений, постепенно увеличивается стоимость произведенной из них энергии.

В связи с этим актуальность внедрения технологий получения энергии из нетрадиционных и возобновляемых источников обосновывается также тем, что их запасы являются практически неиссякаемыми. Альтернативой может послужить такой доступный и распространенный ресурс, как биомасса. Заинтересованность возникает из-за ее положительных факторов возобновляемости и CO₂-нейтральности. Основной проблемой широкого использования биомассы для энергетических целей является низкий КПД ее переработки традиционными методами. Это связано с тем, что ее ресурсы обладают высоким содержанием влажности (достигающим 62,9 %) [2]. Помимо этого, минеральная часть некоторых видов биомассы характеризуется низкой температурой плавления, а также большим содержанием компонентов основного состава (преимущественно калия и хлора), в связи с чем ее сжигание сопровождается повышенным загрязнением и шлакованием поверхностей нагрева [3]. В связи с этим актуально внедрение альтернативных методов переработки биомассы для ее эффективного использования. Существуют различные варианты конверсии биомассы в ценный ресурс, такие как пиролиз, газификация, этерификация, ферментация и анаэробное сбраживание [4]. Наиболее перспективным можно выделить процесс пиролиза, который позволяет получить энергетически ценное топливо различных фракций – жидкое, твердое и газообразное.

Пиролиз – это процесс нагрева в условии отсутствия концентрации кислорода [5, 6], который позволяет переработать различные виды сырья. Диапазон перерабатываемого сырья методом пиролиза в настоящее время достаточно широк, что подтверждает эффективность данного способа. Так, в работе [7] получали из апельсиновой и мандариновой цедры углероднейтральную добавку, а в [8] занимались переработкой микроводорослей для получения высококалорийного газа. Также этим методом перерабатывают твердые ископаемые топлива – например, в работе [9] из каменного угля получали высокоуглеродистый материал и пиролизный газ, который служил в дальнейшем для нагрева в процессе пиролиза этого угля.

Кроме того, осуществление процесса термической переработки в условиях низких температур позволяет избежать крупных капиталовложений на организацию производства и снижает экологическое загрязнение окружающей среды [10]. Однако при реализации процесса пиролиза необходимо использование большого количества тепла, что оказывает существенное влияние на технико-экономические показатели технологии.

В связи с этим необходим расчет количества тепловой энергии для проведения процесса пиролиза, величина которой в большой степени зависит от теплоемкости перерабатываемых топлив. При этом необходимо учитывать, что твердое топливо делится на несколько видов, каждый из которых характеризуется своими особенностями, в основном обусловленными условиями геологического формирования, условиями выращивания, климата и т.д. Кроме того, для определения теплоемкости процесса. При этом в литературе существуют исследования, посвященные определению значений теплоемкости для различных видов сырья [11, 12, 13], на основании которых можно оценить величину тепловых затрат пиролиза.

Таким образом, расчет тепловых затрат пиролиза и определение теплоемкости сырья являются одними из ключевых факторов при оценке энергоэффективности и экономичности процесса. В связи с этим целью работы является оценка влияния экспериментальных и литературных данных по теплоемкости на величину тепловых затрат осуществления пиролиза для широкого массива топлив.

2. Методика исследования

2.1. Объект исследования

Для сравнительного анализа использованы различные виды твердых топлив с отличающейся степенью метаморфизма: древесные отходы (сосновые опилки), отходы агропромышленного комплекса (солома, отруби, скорлупа кедрового ореха), отходы животноводства (навоз), бурый уголь (марка Б1, месторождение Таловское, Томская область), каменный уголь (марка Д, Кузнецкий бассейн, Кемерово).

2.2. Определение теплотехнических характеристик

Исследуемые твердые минеральные топлива и виды биомассы в лабораторных условиях доведены до воздушно-сухого состояния и проанализированы согласно следующим методикам, утвержденным соответствующими государственными стандартами (ГОСТ): влажность исследуемого сырья – по ГОСТ Р 33503–2015 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе»; зольность твердого минерального топлива – по ГОСТ Р 55661–2013 «Топливо твердое минеральное. Определение зольности», биомассы – по ГОСТ Р 56681–2016 «Биомасса. Определение зольности стандартным методом»; выход летучих веществ – по ГОСТ Р 55660–2013 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ – по ГОСТ Р 55660–2013 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ»; низшей теплоты сгорания – по ГОСТ 147–2013 «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания» с использованием калориметра АБК-1 (РЭТ, Россия). Элементный состав органической части сырья (С, H, N, S, О) проанализирован на приборе Unicube (Elementar, Германия).

2.3. Термическая переработка

На рис. 1 приведена принципиальная схема проведения термической переработки исследуемых образцов. Перед термической переработкой все исходные топлива измельчали на режущей мельнице VLM-25 (Вилитек, Россия), далее просеивали с помощью ситового грохота КП-109/2 (ВНИР, Россия) для получения фракции топлива 0,2–1 мм. Для термической переработки в реактор (1) помещали образец топлива (2). Реактор нагревали до 520 °C согласно ГОСТ 3168–93 «Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода продуктов полукоксования», используя нихромовую обмотку в качестве нагревательного элемента (3). Реактор снабжали термопарой (5), подключенной к регистратору (6) и обеспечивающей измерение и контроль температуры. При нагревании из топлива выделялись летучие продукты через шланг (7) в холодильник (8) с последующим газожидкостным разделением в колбе (9). Пиролизный газ через вытяжку уходил в атмосферу. После окончания нагрева реактор охлаждали до комнатной температуры и извлекали полученный углеродистый остаток для дальнейшего исследования.

2.4. Определение удельной теплоемкости

Определение удельной теплоемкости исходного сырья и углеродистого остатка осуществляли на анализаторе температуропроводности DLF-1200 (ТА Instruments, США) методом лазерной вспышки. Базовый принцип измерений, основанный на использовании данного метода, обеспечивает высокую точность и воспроизводимость и уже показал свою эффективность при



Рис. 1. Принципиальная схема проведения термической переработки исследуемых образцов: 1 – реактор, 2 – образец топлива, 3 – нагревательный элемент, 4 – теплоизоляция, 5 – термопара типа К, 6 – регистратор температуры (ЭЛЕМЕР РМТ 19, Россия), 7 – шланг, 8 – холодильник, 9 – колба, 10 – пиролизный конденсат

Fig. 1. Schematic diagram of thermal processing of the studied samples: 1 - reactor, 2 - fuel sample, 3 - heat-ing element K, 4 - thermal insulation, 5 - thermocouple, 6 - temperature recorder (ELEMER RMT 19, Russia), 7 - hose, 8 - refrigerator, 9 - flask, 10 - pyrolysis condensate



Рис. 2. Принципиальная схема определения теплоемкости: 1-образец, 2-пресс-форма, 3-гидравлический пресс, 4 – манометр

Fig. 2. Schematic diagram for determining heat capacity: 1 – sample, 2 – mold, 3 – hydraulic press, 4 – pressure gauge

определении теплофизических характеристик органического сырья в исследованиях других авторов [14, 15]. Принципиальная схема определения теплоемкости представлена на рис. 2. Для проведения анализа из фракции сырья 0,2–1,0 мм подготавливали навески массой ~0,2 г, которые помещали в пресс-форму (2) и спрессовывали на гидравлическом прессе DLF-1200 (ТА Instruments, США) при усилии 5 т. Усилие пресса регистрировали на манометре (4). Далее в анализатор температуропроводности помещали 3 спрессованных образца исследуемого сырья для воспроизводимости результатов эксперимента и стандартный образец ругех 7740 (Netzsch) для оценки достоверности получаемых результатов.

2.5. Расчет тепловых затрат пиролиза

Тепловые затраты (рис. 3) при проведении пиролиза состоят из расхода тепла на испарение влаги исследуемого сырья (Q_1), нагрев до температуры начала разложения (Q_2), нагрев до температуры окончания пиролиза и получения полукокса (Q_3), и из потерь теплоты с выделяющимися летучими продуктами (Q_4).



Рис. 3. Принципиальная схема расхода тепла во время пиролиза Fig. 3. Schematic diagram of heat consumption during pyrolysis

Тепловые затраты рассчитывали по следующим формулам:

$$Q_{1} = \frac{W^{a}}{100} \cdot [C_{p_{H_{2}0}} \cdot (t_{d} - t_{0}) + r], \frac{\kappa \Delta \pi}{\kappa \Gamma},$$
(1)

где W^a – влажность сырья, доведенного до воздушно-сухого состояния, определенная экспериментально,%; $C_{p_{H_2O}}$ – средняя теплоемкость воды, равная 4,187 кДж/(кг.°С); t_d – температура полного испарения влаги из сырья, равная 110 °С согласно ГОСТ 33503–2015; t_0 – начальная температура процесса, принятая равной комнатной (20 °С); г – теплота парообразования, равная 2258,2 кДж/кг.

$$Q_{2} = (1 - \frac{W^{a}}{100}) \cdot C_{p} \cdot (t_{1} - t_{0}), \frac{\kappa \mu}{\kappa \Gamma},$$
⁽²⁾

где C_p – удельная теплоемкость исследуемого сырья, кДж/(кг.°С); t_1 – температура начала активного разложения сырья.

$$Q_3 = 0.5 \cdot \left(1 - \frac{W^a}{100}\right) \cdot \left(t_p - t_1\right) \cdot \left(C_p \cdot \omega_{cr1} + C_{p_{cr}} \cdot \omega_{cr2}\right), \frac{\kappa \mathcal{A} \mathcal{K}}{\kappa \Gamma},\tag{3}$$

где t_p – температура окончания процесса пиролиза, равная 520 °C согласно ГОСТ 3168–93; $C_{p_{cr}}$ – удельная теплоемкость углеродистого остатка, кДж/(кг.°C); $\omega_{cr1} = 100 - W^a$ – выход углеродистого остатка при температуре t_1 ; ω_{cr2} – выход углеродистого остатка при температуре t_p , согласно материальному балансу пиролиза [16].

- 287 -

$$Q_4 = 0.5 \cdot (1 - \frac{W^a}{100}) \cdot (t_p - t_1) \cdot C_{p_{vol}} \cdot (\omega_{vol1} + \omega_{vol2}), \frac{\kappa \mathcal{I} \mathcal{K}}{\kappa \Gamma},$$
(4)

где $\omega_{vol1} = 0$ %, $\omega_{vol2} = \omega_{cr1} - \omega_{cr2}$ – выход летучих продуктов при температурах t_1 и t_p соответственно; 0,5 – коэффициент, усредняющий выход продукта в температурном интервале; $C_{p_{vol}}$ – средняя теплоемкость летучих продуктов, определяемая по формуле из работы [17].

Значения выхода продуктов пиролиза для вычисления тепловых затрат на основе данных из литературных источников взяты из работ [18–28].

Суммарные тепловые затраты *Q* рассчитываются по формуле:

2.6. Расчет тепловых затрат пиролиза по упрощенной формуле

Имея данные только по теплоемкости сырья (C_p) и температурам начала его разложения (равняется комнатной температуре) (t_0) и окончания процесса (принимается согласно ГОСТ 3168–93) пиролиза (t_p), можно рассчитать количество тепла, потенциально необходимое для проведения пиролиза, по упрощенной формуле (Q_s):

$$Q_s = C_p \cdot m \cdot (t_p - t_0), \frac{\kappa \Delta \kappa}{\kappa \Gamma}, \tag{6}$$

где *m* – масса сырья, принятая равной 1 кг.

2.7. Методика определения погрешности

Для оценки погрешности результатов, полученных путем прямых измерений с многократными наблюдениями, применялись статистические методы оценки погрешности измерений по алгоритму, изложенному в [29], согласно которому при статистической обработке группы результатов измерений следует выполнить следующее: исключить грубые погрешности; вычислить среднее арифметическое результатов измерений; сделать оценку среднего квадратического отклонения результатов измерений; вычислить доверительные границы случайной погрешности (случайной составляющей погрешности) результата измерений.

3. Результаты исследования

3.1. Теплотехнические характеристики исследуемых топлив

В табл. 1 представлены характеристики исходных топлив от молодых (биомасса) к зрелым (каменный и бурый уголь). Следует отметить, что у исследуемых типов биомассы зольность не превышает 6 % за исключением отходов животноводства (ОЖ), значение зольности которых составляет 15,6 %. В связи с самой высокой зольностью и наименьшим содержанием углерода (45,1 %) среди рассматриваемых видов биомассы ОЖ также обладают самым низким значением теплоты сгорания (15,1 МДж/кг). У остальных рассматриваемых видов биомассы данное значение находится в диапазоне 16,6–17,7 МДж/кг, за исключением отрубей (15,8 МДж/кг). При этом для всех видов биомассы отмечено высокое значение выхода летучих веществ (выше 75 %), что говорит об их высокой реакционной способности и низкой термической стабильности органической части.

Стоит отметить, что у бурого угля содержание углерода (49,5 %) и теплота сгорания (15,9 МДж/кг) близки по значениям к биомассе. При этом зольность бурого угля достаточно вы-

Образец	Влаж- ность	Зольность на сухую	Выход лету- чих веществ	Элементный состав на сухую массу,%					Теплота сгорания низшая рабочего
	$W^a,\%$	массу А ^d ,%	V ^{daf} ,%	C^d	H^{d}	N ^d	S^d	O^d	топлива, Q_i^r , МДж/кг
Опилки	7,2	0,9	83,6	51,4	6,0	0,1	0,0	41,6	17,6
Отруби	8,6	5,7	81,8	46,2	6,2	2,8	0,1	39,1	15,8
Скорлупа	13	0,7	76,5	52,3	5,8	0,3	0,0	40,8	17,7
Солома	7	3,9	78,2	49,9	5,8	1,1	0,0	39,2	16,6
ОЖ	7	15,6	75,2	45,1	5,0	2,3	0,2	31,8	15,1
Бурый уголь	8,9	22,6	59,2	49,5	4,1	0,5	0,6	22,8	15,9
Каменный	10.6	83	377	74.0	41	23	0.5	10.9	26.0
y 1 OJID	10,0	0,5	51,1	/ 1,0	1,1	2,5	0,5	10,7	20,0

Таблица 1. Теплотехнические характеристики исследуемого сырья

Образец	Влаж- ность	Зольность на сухую массу <i>A^d</i> ,%	Выход лету- чих веществ V ^{daf} ,%	Э	лемен на сух	ітный хую ма	Теплота сгорал низшая рабоче		
	W ^a ,%			C^d	H^{d}	N^d	S^d	O^d	топлива, Q_i^r , МД
Опилки	7,2	0,9	83,6	51,4	6,0	0,1	0,0	41,6	17,6
Отруби	8,6	5,7	81,8	46,2	6,2	2,8	0,1	39,1	15,8
Скорлупа	13	0,7	76,5	52,3	5,8	0,3	0,0	40,8	17,7
Солома	7	3,9	78,2	49,9	5,8	1,1	0,0	39,2	16,6
ОЖ	7	15,6	75,2	45,1	5,0	2,3	0,2	31,8	15,1
Бурый уголь	8,9	22,6	59,2	49,5	4,1	0,5	0,6	22,8	15,9
Каменный									
уголь	10,6	8,3	37,7	74,0	4,1	2,3	0,5	10,9	26,0

Table 1. Thermal characteristics of the original fuel

сокая (22,6%), а выход летучих веществ (59,2%) и доля кислорода (22,8%) ниже, чем у молодых топлив. Каменный уголь отличается от остальных видов топлив большей теплотой сгорания (26,0 МДж/кг), высоким содержанием углерода (74,0 %), меньшим выходом летучих веществ (37,7 %) и низким содержанием кислорода (10,9 %). Низкий выход летучих веществ, наблюдаемый у зрелых топлив, означает более высокую термическую стабильность органической части топлива. Таким образом, с ростом степени метаморфизма наблюдается увеличение содержания углерода и теплоты сгорания топлива, уменьшение содержания кислорода и выхода летучих веществ. Стоит отметить, что у зрелых топлив также наблюдается высокое содержание серы (0,5-0,6 %) в сравнении с биомассой. Предположительно, в связи с этим при энергетическом использовании такого топлива и продуктов его переработки необходимо осуществлять очистку дымовых газов от оксидов серы.

3.2. Удельная теплоемкость исследуемого сырья

На рис. 4 представлены значения удельной теплоемкости исходного сырья и его углеродистого остатка, полученные согласно методике из раздела 2.4. Отмечено, что теплоемкость твердого углеродистого остатка пиролиза скорлупы кедрового ореха, отрубей и опилок на 11-13 % ниже теплоемкости исходного сырья. При этом теплоемкость полукоксов соломы и ОЖ практически не отличается от значений для исходного сырья. Обратная картина отмечена у углей, теплоемкость полукоксов которых выше на 56 % и 19 % теплоемкости исходных бурого и каменного углей соответственно.

По найденным в литературных источниках [11–13, 30–40] теплоемкостям видов сырья, аналогичных объектам данного исследования, принято усредненное значение теплоемкости для каждой группы, представленной в табл. 2. Стоит отметить, что в большинстве (60 %) проанализированных работ используемая теплоемкость получена преимущественно методом калориметрии.

Отмечено, что между литературными данными (ЛД) и данными, полученными согласно методике из раздела 2.4 (ЭД), имеются отличия в значениях теплоемкости, скорее всего, это связано с разным способом определения. При этом удельная теплоемкость у древесных отхо-



Рис. 4. Теплоемкость исходных топлив и их углеродистых остатков Fig. 4. Heat capacity of initial fuels and their carbonaceous residues

Таблица 2. Значения удельной теплоемкости, полученные экспериментально (ЭД) и из литературных данных (ЛД).

Удельная теплоемкость исходного сырья, С _р , кДж/(кг.°С)	Древесные отходы	Отходы АПК	ОЖ	Бурый уголь	Каменный уголь
На основе ЭД	2,3	2,2	1,6	1,3	1,4
На основе ЛД	1,7	1,9	1,8	1,7	1,4

Table 2. Values of specific heat capacity obtained experimentally (ED) and from literature data (LD).

дов и отходов агропромышленного комплекса (АПК), согласно литературным данным, ниже теплоемкости, определенной экспериментальным путем. Теплоемкость ОЖ и бурого угля из ЛД выше теплоемкости из ЭД. Разницу между ЛД и ЭД по теплоемкости биомассы можно объяснить разными условиями произрастания (климат, содержание микроэлементов в почве, погодные условия и т.д.), которые влияют на характеристики сырья. Предположительно, разница теплоемкостей из ЛД и ЭД у бурого угля связана с отличием в расположении месторождения. Примечательно, что полное соответствие ЛД и ЭД по теплоемкости наблюдается только у каменного угля.

3.3. Тепловые затраты пиролиза исследуемого сырья

На рис. 5а представлено сравнение тепловых затрат для осуществления пиролиза, рассчитанных по формуле (5) на основе экспериментальных и литературных данных. Стоит отметить, что тепловые затраты на переработку каменного угля, рассчитанные по ЛД и ЭД, имеют схожие значения, как и при сравнении удельной теплоемкости сырья на основе ЛД и ЭД. Примечательно, что тепловые затраты для пиролиза древесных отходов на основе ЛД ниже тепловых затрат на основе ЭД, разница составляет около 20 % (229 кДж/кг). У остальных категорий сырья

Рис. 5. Суммарные тепловые затраты Q (а) и тепловые затраты по упрощенной формуле Qs (б), рассчитанные на основе экспериментальных (ЭД) и литературных данных (ЛД)

Fig. 5. Total heat costs Q (a) and heat costs according to the simplified formula Qs (δ), obtained experimentally and from literature data. ED – experimental data, LD – literature data

тепловые затраты на основе ЛД и ЭД отличаются на меньший диапазон, который составляет 7–10 % (64–117 кДж/кг). Стоит отметить, что разница тепловых затрат, рассчитанных на основе ЛД и ЭД, примерно в 2 раза меньше разницы теплоемкости соответствующих топлив из ЛД и на основе ЭД, что говорит о преимущественном влиянии значения теплоемкости на расчет величины тепловых затрат пиролиза сырья.

При сравнении тепловых затрат, рассчитанных согласно формуле (6), можно отметить, что для большинства рассматриваемых категорий сырья сохраняется тенденция изменений тепловых затрат, рассчитанных на основе ЭД и ЛД (рис. 5б). Относительно бурого угля наблюдается обратная картина – тепловые затраты на основе ЛД выше тепловых затрат на основе ЭД. Кроме того, разница между ЭД и ЛД для значений, рассчитанных по упрощенной формуле (6) Q_s, увеличивается по сравнению с аналогичной разницей для значений Q.

Исходя из полученных результатов можно заключить, что наибольшее количество энергии требуется для проведения термической переработки растительной биомассы (древесных отходов и отходов агропромышленного комплекса). Для проведения пиролиза зрелых топлив (бурого и каменного угля) требуется меньшее количество энергии. Стоит отметить, что величина тепловых затрат пиролиза отходов животноводства сравнима с аналогичными значениями для переработки углей, что связано с их высокой относительно растительной биомассы зольностью и, как следствие, значением теплоемкости, близким к твердым ископаемым топливам.

На рис. 6 представлены значения тепловых затрат Q и Q_s на основе ЭД, рассчитанных по формулам (5) и (6) соответственно. Стоит обратить внимание на незначительную разницу в значениях Q и Q_s для осуществления пиролиза древесных отходов и отходов АПК (1 % (12 кДж/кг) и 3 % (41 кДж/кг) соответственно). У ОЖ отмечено уменьшение значения тепловых затрат Q_s на 14 % (123 кДж/кг) по сравнению с Q. Наибольшая разница между Q и Q_s на основе ЭД среди исследуемых топлив наблюдается у зрелого топлива (бурый и каменный угли). При этом значения Q_s ниже значений Q на 26 % (227 кДж/кг) у бурого угля и на 22 % (199 кДж/кг)

Рис. 6. Суммарные тепловые затраты Q и $Q_{\rm s}$ на основе ЭД, рассчитанные по формулам (5) и (6) соответственно

Fig. 6. Total heat costs and heat costs according to the simplified formula, obtained on the basis of experimental data

у каменного угля. Таким образом, расчет тепловых затрат пиролиза древесных отходов и отходов АПК по формуле (6) на основе ЭД позволяет получить результаты с минимальной разницей относительно расчета с большим количеством входных данных (формула 5). Для остальных рассматриваемых категорий топлив разница между Q и Q_s составляет более 14 % (123 кДж/кг), которую можно уменьшить изменением значения параметра в формуле (6), например температуры окончания процесса пиролиза.

Тепловые затраты отражают количество теплоты, необходимой для разложения сырья, и учитываются на этапе конструирования реактора для осуществления пиролиза, что в конечном итоге отражается на величине коэффициента полезного действия. Соответственно, при использовании литературных данных можно рассчитать количество тепловых затрат пиролиза биомассы с 20 % учетом погрешности. У твердых ископаемых топлив данная разница составляет около 9 %. Используя в расчете тепловых затрат упрощенную формулу (Qs), разница возрастает для биомассы до 27 %, а у зрелых топлив до 32 %.

Заключение

В работе проанализированы значения теплоемкости сырья с разной степенью метаморфизма и его углеродистых остатков. Для молодой растительной биомассы характерны наиболее высокие значения теплоемкости среди исследуемых топлив – 2,3 кДж/(кг·°С) и 2,2 кДж/ (кг·°С) для древесных отходов и отходов АПК (отрубей, соломы и скорлупы кедровых орехов) соответственно. Для отходов животноводства, являющихся ресурсом биомассы, прошедшим стадию пищеварительной ферментации, теплоемкость составляет 1,6 кДж/(кг·°С). Наименьшие значения теплоемкости приходятся на зрелые топлива – 1,3 кДж/(кг·°С) для бурого угля и 1,4 кДж/(кг·°С) для каменного угля.

На основе теплоемкостей из ЛД и ЭД рассчитаны затраты тепла на проведение пиролиза по двум формулам. Тепловые затраты Q на основе теплоемкостей из ЛД для пиролиза рас-

смотренных типов биомассы отличаются от значений на основе ЭД на 7–20 %, а для зрелых топлив – максимум на 9 %. Рассчитанные по упрощенной формуле тепловые затраты на основе теплоемкостей из ЛД для пиролиза биомассы отличаются от значений на основе ЭД на 13–27 %, а для зрелых топлив – максимум на 32 %.

Список литературы / References

[1] Wang X., Chen H., Luo K., Shao J., Yang H. The influence of microwave drying on biomass pyrolysis, *Energy Fuels*, 2008, 22(1), 67–74.

[2] Dominguez, A., Menéndez, J. A., Fernandez, Y., Pis, J. J., Nabais, J. V., Carrott, P. J. M., Carrott, M.R. Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2007, 79(1–2), 128–135.

[3] Карницкий Н. Б., Замара С.М. Проблемы сжигания местных видов топлива в котлах со слоевыми топками, Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ, 2011, (5), 47–55. [Karnitsky N. V., S. M. Zamara S. M. Problems pertaining local-type fuel burning in boilers with spreader stoker, ENERGETIKA. Proceedings of CIS higher education institutions and power engineering associations, 2011, (5), 47–55 (in Rus.)]

[4] Сычев Г.А. Экспериментальные исследования особенностей процесса торрефикации биомассы растительного происхождения, дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2020, 125 с. [Sythev G.A. Experimental studies of the peculiarities of the process of torrefication of biomass of plant origin, Thesis ... cand. of tech. Sci. Moscow, 2020, 125. (in Rus.)]

[5] Goyal H.B., Seal D., Saxena R.C., Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources, *Renew Sustain Energy*, 2008, 12, 504–517.

[6] Balat M., Balat M., Kırtay E., Balat H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1, *Pyrolysis systems. Energy Convers Manage*, 2009, 50, 3147–3157.

[7] Мисюкова А.Д., Янковский С.А., Горшков А.С. Отходы переработки цитрусовой биомассы как энергетический ценный продукт, *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, 2021, (11), 76–80. [Misyukova A. D., Yankovskiy S. A., Gorshkov A. S. Waste of citrus biomass processing as an energy valuable product, *International Journal of Applied and fundamental research*, 2021, (11), 76–80 (in Rus.)]

[8] Чернова Н.И., Киселева С.В., Ларина О.М., Сычев Г.А. Получение газообразных продуктов при пиролизе биомассы микроводорослей, *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*, 2019, (31–36), 23–24. [Chernova N. I., Kiseleva S. V., Larina O. M., Sytchev G.A. Manufacturing gaseous products by pyrolysis microalgae biomass, *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 2019, (31–36), 23–24 (in Rus.)]

[9] Куликова М.П., Лебедев В.И., Каминский Ю.Д., Котельников В.И., Энергохимическая переработка каменных углей Тывы – основа устойчивого развития республики, *Химия* в интересах устойчивого развития, 2004, (5), 541–554. [Kulikova M.P., Lebedev V.I., Kaminskiy YU.D., Kotelnikov V.I. Power chemical processing of mineral coals for sustainable development of Tyva republic, *Chemistry for sustainable development*, 2004, (5), 541–554 (in Rus.)]

[10] Батенин В.М., Зайченко В.М., Качалов В.В. Перспективные технологии использования местных топливно-энергетических ресурсов для энергетических целей, Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов // Материалы III Международной конференции «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» и VII Школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» имени Э.Э. Шпильрайна. Махачкала: ИПГ, 2014, 4, 4–10. [Batenin V.M., Zaichenko V.M., Kachalov V.V. Promising technologies for using local fuel and energy resources for energy purposes, Renewable energy: problems and prospects. Actual problems of the development of renewable energy resources // Proceedings of the III International Conference "Renewable Energy: problems and prospects" and the VII School of Young Scientists "Actual problems of the development of renewable energy resources" named after E.E. Shpilrain. Makhachkala: IPG, 2014, 4, 4–10. (in Rus.)]

[11] Nayyeri M.A., Kianmehr M.H., Arabhosseini A., Hassan-Beygi R. Thermal properties of dairy cattle manure, *International Agrophysics*, 2009, 23(4), 359–366.

[12] Ramazanova A.E., Abdulagatov I.M., Ranjith P.G. Temperature effect on the thermal conductivity of black coal, *Journal of Chemical & Engineering*, 2018, 63(5), 1534–1545.

[13] Fono-Tamo R.S., Koya O.A. Characterisation of pulverised palm kernel shell for sustainable waste diversification, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 2013, 4(4), 6–10.

[14] Glushkov D.O., Kuznetsov G.V., Strizhak P.A. Experimental and numerical study of coal dust ignition by a hot particle, *Applied Thermal Engineering*, 2018, 133, 774–784.

[15] Kosowska-Golachowska M., Gajewski W., Musial T. Determination of the effective thermal conductivity of solid fuels by the laser flash method, *Archives of thermodynamics*, 2014, 35, 3–16.

[16] Tabakaev R.B., Ibraeva K.T., Astafev A.V., Dubinin Yu.V., Yazykov N.A., Zavorin A.S., Yakovlev V.A. Thermal enrichment of different types of biomass by low temperature pyrolysis, *Fuel*, 2019, 245, 29–38.

[17] Park W. C., Atreya A., Baum H. R. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis, *Combustion and flame*, 2010, 157(3), 481–494.

[18] Burhenne L., Messmer J., Aicher T., Laborie M. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 101, 177–184.

[19] Encinar J. M., Beltran F. J., Gonzalez J. F. Pyrolysis of maize, sunflower, grape and tobacco residues, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 1997, 70(4), 400–410.

[20] Demiral İ., Şensöz S. Fixed-bed pyrolysis of hazelnut (Corylus avellana L.) bagasse: influence of pyrolysis parameters on product yields, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2006, 28(12), 1149–1158.

[21] Lee Y., Park J., Ryu C., Gang K., Yang W., Park Y., Jung J., Hyun S. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 C, *Bioresource technology*, 2013, 148, 196–201.

[22] Di Blasi C. Signorelli G., Di Russo C., Rea G. Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(6), 2216–2224.

[23] Demirbaş A. Biomass to charcoal, liquid, and gaseous products via carbonization process, *Energy Sources*, 2001, 23(6), 579–587.

[24] Yorgun S., Yıldız D. Slow pyrolysis of paulownia wood: Effects of pyrolysis parameters on product yields and bio-oil characterization, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2015, 114, 68–78.

[25] Лиштван И.И., Дударчик В. М., Крайко В. М., Ануфриева Е. В., Смолячкова Е. А. Энерготехнологическое использование биомассы, Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук, 2016, 4, 91–101. [Lishtvan I. I., Dudarchik U. M., Kraiko V. M., Anufrieva E. V., Smoljachkova E. A. Energy and technology use of biomass, Proceedings of the national academy of sciences of Belarus. Chemical series. 2016, 4, 91–101. (in Rus.)]

[26] Федосеев С. Д., Чернышов А.Б. Полукоксование и газификация твердого топлива. М.: Гостоптехиздат. 1960. 327 [Fedoseev S.D., Chernyshov A.B. Semi-coking and gasification of solid fuels, Moscow, Gostoptehizdat, 1960, 327 (in Rus.)]

[27] Pretorius G.N. Bunt J.R., Grabner M., Neomagnus H. Evaluation and prediction of slow pyrolysis products derived from coals of different rank, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 128, 156–167.

[28] Atienza-Martínez M., Abrego J., Gea G., Marias F. Pyrolysis of dairy cattle manure: evolution of char characteristics, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 145, 104724.

[29] ГОСТ Р 8.736–2011. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения, М.: Стандартинформ, 2013. 15 [GOST R 8.736–2011. The measurements are direct and multiple. Methods of processing measurement results. Basic provisions, Moscow Standartinform, 2013, 15 (in Rus.)]

[30] Dupont C., Chiriac R., Gauthier G., Toche F. Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues, *Fuel*, 2014, 115, 644–651.

[31] Стенин В. А., Ершова И. В., Светлов А. С. Метод эквивалентных материалов в исследовании деформаций футеровки котла, *Наука и инновации-современные концепции*, 2020, 2, 105–111. [Stenin V. A., Ershova I. V., Svetlov I. S. Metod ekvivalentnykh materialov v issledovanii deformatsii futerovki kotla, *Nauka i innovatsii – sovremennye kontseptsii*, 2020, 2, 105–111. (in Rus.)]

[32] Мелехов В. И., Деснев А. Н., Данилов В. Е., Тюрикова Т. В. Динамика изменения теплофизических характеристик измельченных древесных материалов в дисперсной системе массива при кучевом хранении, *Лесотехнический журнал*, 2019, 4(36), 109–116. [Melekhov V. I., Desnev A. N., Danilov V. E., Tiurikova T. V. Dynamics of change of thermal physical characteristics of milled wood materials in a solid wood dispersion system under pile storage, *Forestry Journal*, 2019, 4(36), 109–116. (in Rus.)]

[33] Петрунина В.А., Испирян С. Р. Результаты исследований теплоемкости торфа и смесей торфоминеральных удобрений, Системы использования органических удобрений и возобновляемых ресурсов в ландшафтном земледелии, всероссийская научно-практическая конференция с международным участием. Владимир: ВНИИОУ, 2013, 1, 208–213. [Petrunina V. A., Ispiryan S.R. Rezultaty issledovanij teploemkosti torfa i smesej torfomineral'nyh udobrenij, Sistemy ispol'zovaniya organicheskih udobrenij i vozobnovlyaemyh resursov v landshaftnom zemledelii, vserossijskaya nauchno-prakticheskaya konferenciya s mezhdunarodnym uchastiem. Vladimir: VNIIOU, 2013, 1, 208–213. (in Rus.)]

[34] Кулеш Р. Н. *Тепломассоперенос при зажигании и горении массива торфа*, дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2010, 134 [Kulesh R. N. Heat and mass transfer during ignition and combustion of peat massif, *Thesis ... cand. of tech. Sci.* Tomsk, 2010, 134 (in Rus.)]

[35] Simmons C. W., Higgins B., Staley S., Joh L. D., Simmons B. A., Singer S. W., Stapleton J. J., VanderGheynst J.S. The role of organic matter amendment level on soil heating, organic acid accumulation, and development of bacterial communities in solarized soil, *Applied Soil Ecology*, 2016, 106, 37–46.

[36] Mustač N.Č., Voučko B., Novotni D., Drakula S., Gudelj A., Dujmić F., Ćurić D. Optimization of high intensity ultrasound treatment of proso millet bran to improve physical and nutritional quality, *Food Technology and Biotechnology*, 2019, 57(2), 183–190.

[37] Troy S. M. Nolan T., Leahy J. J., Lawlor P. G., Healy M. G., Kwapinski W. Effect of sawdust addition and composting of feedstock on renewable energy and biochar production from pyrolysis of anaerobically digested pig manure, *Biomass and Bioenergy*, 2013, 49, 1–9.

[38] Salomatov V. V., Kuznetsov G.V., Syrodoy S.V. Influence of the degree of coal metamorphism on characteristics and conditions of ignition of coal-water fuel drops, *Thermophysics and Aeromechanics*, 2018, 25, 773–788.

[39] Ponomareva A.A., Korostyleva E.E., Sitnikova V.E., Tcoi K.A., Lesnykh A.V. Changes in a Chemical Structure of Brown and Bituminous Coals during Low-Temperature Processing under Various Atmospheric Conditions, *Solid Fuel Chemistry*, 2022, 56(5), 315–322.

[40] Ohliger A., Förster M., Kneer R. Torrefaction of beechwood: A parametric study including heat of reaction and grindability, *Fuel*, 2013, 104, 607–613.