

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ БИОМАССЫ КАК ОБЪЕКТА ГРАНУЛИРОВАНИЯ

**ВОЙТОВ В.А., д.т.н, проф.**

*(Харьковский национальный технический университет сельского хозяйства им. П. Василенка)*

**БОНДАРЕНКО М.В., к.т.н.**

*(Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара)*

**БУНЕЦКИЙ В.А., аспирант**

*(ХНТУСХ им. П. Василенка)*

*В статье сформулированы тезисы физико-химической модели биомассы, как объекта гранулирования. С позиции предложенной модели проведен анализ технологических процессов, происходящих при грануляции. Приведены результаты внедрения предложенной модели как основы для разработки технологической линии по производству твердого биотоплива.*

**Ключевые слова:** биомасса, микроизмельчение, гранулирование, полимер, прессование, релаксационное состояние

### Введение

Качество твёрдого биотоплива регламентируется спецификациями стандарта EN 14961-2 (EN plus- A1, EN plus- A2 и EN-B), которые приведены в таблице 1 [1].

Таблица 1. Спецификации стандарта ЕС - EN 14961-2

	<b>Норматив качества</b>	<b>DIN</b>	<b>EN plus-</b>	<b>EN plus-</b>	<b>EN-B</b>
1	Диаметр, мм	4-10	6 или 8	6 или 8	6 или 8
2	Длина, мм	$< 5 \times D$	$3,15 < L <$	$3,15 < L <$	$3,15 < L <$
3	Абсолютная влажность, (%)	$< 10$	$< 10$	$< 10$	$< 10$
4	Насыпная плотность, (кг/м <sup>3</sup> )	-	$> 600$	$> 600$	$> 600$
5	Содержание мелкой фракции/пыли,	$< 1$	$< 1$	$< 1$	$< 1$
6	Механическая стойкость, (%)	$> 97,7$	$> 97,5$	$> 97,5$	$> 96,5$
7	Теплота сгорания, (МДж\кг)	$> 18$	$> 16,5$	$> 16,3$	$> 16,0$
8	Зольность, (%)	$< 0,5$	$< 0,7$	$< 1,5$	$< 3,0$
9	Показатель плавления золы, ( $> ^\circ\text{C}$ )	-	$> 1200$	$> 1100$	$> 1100$
10	Хлор, (%)	$< 0,02$	$< 0,02$	$< 0,02$	$< 0,03$
11	Сера, (%)	$< 0,04$	$< 0,03$	$< 0,03$	$< 0,04$
12	Азот, (%)	$< 0,3$	$< 0,3$	$< 0,5$	$< 1,0$
13	Свинец, (мг/кг)	-	$< 10$	$< 10$	$< 10$
14	Хром, (мг/кг)	-	$< 10$	$< 10$	$< 10$
15	Арсен, (мг/кг)	-	$< 1$	$< 1$	$< 1$
16	Кадмий, (мг/кг)	-	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,5$
17	Ртуть, (мг/кг)	-	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$
18	Медь, (мг/кг)	-	$\leq 10$	$\leq 10$	$\leq 10$
19	Никель, (мг/кг)	-	$< 10$	$< 10$	$< 10$
20	Цинк, (мг/кг)	-	$< 100$	$< 100$	$< 100$

Приведенные нормативы качества можно разделить на две категории:

- Нормативы, не зависящие от технологического воздействия на биомассу (позиции с 8 по 20 в Табл. 1);
- Нормативы, зависящие от технологического воздействия на биомассу (позиции с 1 по 6 в Табл. 1).

Нормативы первой категории ограничивают использование определенных видов биомассы и различных видов отходов её промышленной переработки по показателям, которые прямо или опосредованно связаны с их химическим составом сырья. Эта категория нормативов, в основном, не влияет на эффективность технологии переработки биомассы в топливные гранулы. Следовательно, анализ эффективности технологии производства топливных пеллет следует проводить в рамках второй категории нормативов. При этом следует понимать, что спецификации стандарта ЕС - EN 14961-2 являются отражением распространённых в настоящее время технологических подходов к производству твёрдого биотоплива.

Дальнейшая классификация нормативов стандарта ЕС, где критерием становится инвариантность качества топливных пеллет к физическим характеристикам биомассы (таким как температура, влажность, дисперсный состав, механические свойства и др.) на входе в технологический процесс, при неизменной проектной производительности, приводит нас к выделению двух условных групп:

- 1) Показатели, не зависящие от изменения физических свойств биомассы – диаметр, длина и абсолютная влажность;
- 2) Показатели, критичные к изменениям физических свойств биомассы – насыпная плотность, содержание мелкой фракции, механическая стойкость.

В этом случае, под критичностью необходимо понимать то, что относительно незначительные изменения физико-механических характеристик сырья могут приводить к глобальным изменениям показателей качества продукции. При этом могут значительно изменяться энергозатраты на производство.

В процесс разработки технологий гранулирования биомассы с целью получения топлива исторически использовались технологические подходы аналогичные производству гранулированных кормов. Однако прямой механический перенос «кормовой» технологии на «топливную» не корректен. Это связано с тем, что химический и гранулометрический состав сырья для гранулирования имеют принципиальные отличия, а различия в назначении продукта требуют от получаемых гранул других потребительских свойств.

Таким образом, можно сформулировать актуальную задачу по разработке технологии гранулирования биомассы более эффективной, чем существующие технологии. Для этого, в первую очередь, необходимо построить корректную физико-химическую модель биомассы как объекта для гранулирования.

## **Физико-химическая модель биомассы**

Кратко изложим основные положения предлагаемой физико-химической модели биомассы как объекта для гранулирования.

Из всей совокупности факторов, определяющих способность биомассы к гранулированию, основными являются физико-химические характеристики сырья. Учитывая, в сухом веществе биомассы свыше 90 % приходится на долю полимеров растительного происхождения (целлюлоза, полисахариды, лигнин и др.) [2], была выдвинута рабочая гипотеза, согласно которой в основе механизма гранулирования лежат физико-химические и химические превращения биополимеров. Следующим важным фактором, влияющим на гранулирование биомассы, является макроструктура биомассы, которая является капиллярнопористым коллоидным веществом, обладающим сложной многоуровневой структурой.

Констатация факта, что биомасса, как объект для гранулирования, представляет собой многокомпонентную систему взаимосвязанных природных полимеров, дает основания для проведения аналогии между процессами, протекающими в синтезированных полимерных материалах при их технологической переработке, и превращениями биополимеров, происходящими при гранулировании биомассы.

Рассмотрим технологию гранулирования с учетом сформулированных тезисов.

Можно выделить четыре основных этапа процесса гранулирования биомассы:

- 1) первичная подготовка биомассы;
- 2) окончательная подготовка биомассы к гранулированию;
- 3) прессование биомассы;
- 4) охлаждение гранул.

*Целью этапа первичной подготовки биомассы является придание исходному природному сырью физической макро однородности, которая необходима для эффективного воздействия на биомассу на последующих этапах гранулирования.*

Представление о биомассе как о многокомпонентной системе взаимосвязанных природных полимеров, заключенных в капиллярнопористую коллоидную макроструктуру, объясняет тот факт, что само по себе простое сжатие биомассы не обеспечивает образования прочных гранул. *Целью окончательной подготовки биомассы к гранулированию является деструкция исходной макроструктуры, частичное разрушение и пластификация природной системы биополимеров для уменьшения степени межмолекулярного взаимодействия.* Это достигается с помощью:

- 1) механического микроизмельчения биомассы;
- 2) направленного изменения влажности биомассы;
- 3) нагрева материала.

Объем клеток, образующих макроструктуру биомассы, являющихся макрокапиллярами и образующих капиллярное пространство первого порядка, составляет более 90% объема всех внутренних пор вещества. Основная часть клеток древесины различных пород имеет характерный размер от 20 до 80 мкм. Следовательно, измельчение исходной биомассы, при котором могут быть получены частицы с характерными размерами такого порядка, автоматически приведет к полному разрушению макрокапиллярной структуры вещества. Кроме того, такое микроизмельчение приведёт к образованию большого количества новых «свободных» поверхностей, площадь которых составит ~ 1000 м<sup>2</sup>/кг вещества. Это, в свою очередь, изменит кинетику процесса сушки биомассы, положительно повлияет на энергетические затраты при удалении из биомассы избыточной воды и значительно повысит возможность для образования новых межмолекулярных связей, а значит качество гранулы.

С точки зрения физико-химических свойств биомассы, механическое микроизмельчение окажет деструктурирующее воздействие на полимерную структуру биомассы. Что, в свою очередь, должно приводить к изменению релаксационного состояния биомассы в сторону вязкотекучего.

Известно, что в увлажненной биомассе влага концентрируется, в первую очередь, в поверхностных слоях частиц. Протекающие в этой зоне последовательные процессы сорбции, диффузии и набухания завершаются образованием гелеобразных структур, в которых цепи макромолекул обладают большой гибкостью и подвижностью. Дальнейшее проникновение воды в структуру биополимера приводит к перестройке надмолекулярного строения материала. Следствием этих процессов является изменение релаксационных свойств материала - увеличивается его пластичность и способность к деформациям при более низких температурах и внешних нагрузках [3].

Можно предположить, что для обеспечения процесса образования гелеобразных структур на «свободных» поверхностях частиц биомассы и поверхностях микрокапилляров клеточных стенок, а также для максимальной пластификации биополимеров достаточно образования полимолекулярного слоя воды (6-8 молекул) на всех внешних и внутренних поверхностях биополимерной структуры. Таковую воду, с точки зрения ее связи с капиллярнопористым коллоидным веществом, принято классифицировать как адсорбционно связанную. Анализ изотермы сорбции паров воды древесиной показывает, что абсолютная влажность древесины на условной границе адгезия - капельная конденсация, не превышает 15%. Таким образом, можно сделать вывод, что понижение абсолютной влажности биомассы ниже вышеуказанного значения, скорее всего, ухудшит качество получаемых гранул и увеличит энергозатраты при их прессовании.

Увеличение температуры биомассы приводит к изменению релаксационных состояний полимеров, составляющих её молекулярную и надмолекулярную структуру. Механизм этих изменений достаточно сложен, но можно выделить общие закономерности, которым подчиняются все полимерные элементы структуры. Во-первых, все аморфные составляющие, вне

зависимости от своих физико-химических свойств, при повышении температуры последовательно находятся в одних и тех же релаксационных состояниях в ряду: стекловидное → высокоэластичное → вязкотекучее. Во-вторых, в отличие от низкомолекулярных соединений, у полимеров температура перехода из одного состояния в другое превращается из точки в температурный диапазон. Это означает, что при одной и той же температуре материала его составляющие могут одновременно находиться в различных релаксационных состояниях. В-третьих, все биополимеры, составляющие структуру, подвержены явлению термической деструкции. Кроме того, теплофизические свойства воды, составляющей заметную долю биомассы, особенно связанные с фазовым переходом, могут являться определяющими для процесса гранулирования.

*Целью прессования биомассы является создание условий для максимально тесного соприкосновения между «свободными» поверхностями частиц биомассы, сопровождающимися необратимыми деформациями структурных элементов вещества при минимальных энергетических затратах. Это должно приводить к формированию гранул с высокой степенью прочности и плотности. На стадии прессования поверхностные слои частиц приходят в тесное соприкосновение. При этом становится возможным взаимное проникновение гелей в поры и пустоты и заполнение всех неровностей поверхности жёстких частиц. По мере уменьшения расстояния между частицами усиливается межмолекулярное взаимодействие контактирующих поверхностей частиц биополимеров и происходит их ассоциация. Наиболее вероятным в формировании "переходного слоя" является диффузионно-сегментальный механизм.*

Важным фактором, принципиально влияющим на физико-химические превращения биомассы в процессе прессования, является характер деформационного воздействия на неё. Для полимеров в любом релаксационном состоянии характерно сосуществование всех трех видов деформаций - упругой, высокоэластической и вязкого течения - с преобладанием одного из них. Релаксационный характер процессов деформации полимеров приводит к тому, что границы между релаксационными состояниями определяются не только температурой и структурными характеристиками вещества, но и прилагаемой нагрузкой (значением, скоростью и длительностью приложения нагрузки). В зависимости от характера нагрузки один и тот же полимер при данной температуре и структурных характеристиках может вести себя как упругое, высокоэластическое или пластическое (текучее) тело. При воздействии на полимер «быстрых» сил (ударной нагрузки) - главным образом проявляется упругость, а в случае воздействия «медленных» сил – в основном текучесть. Полимер, являющийся при данной температуре и структурных характеристиках высокоэластическим, при большой скорости приложения кратковременных нагрузок ведет себя как упругое тело, а при длительно действующей силе обнаруживает текучесть, а жидкий полимер может в определенных условиях проявить высокоэластичность, и даже упругость. Для получения

максимального контакта между «свободными» поверхностями частиц биомассы при прессовании необходимо создать условия для максимального проявления механизма деформации вязкого течения. Преобладание свойств текучести при прессовании должно приводить к изменениям в надмолекулярной структуре полимера в направлении увеличения плотности упаковки молекул, а значит получению гранул высокой плотности. Другими словами нагрузка при прессовании подготовленной биомассы должна быть максимально «медленной».

*Целью этапа охлаждения гранул является стабилизация сформированной структуры гранул путем снижения их температуры и удаления из них избыточной влаги с минимальными нарушениями сформированной структуры.* Стабилизация сформированной структуры биополимеров происходит в результате десорбции влаги и снижения температуры при охлаждении гранул. По мере удаления воды цепи макромолекул все теснее сближаются, и становится возможным непосредственный контакт и взаимодействие между ними. Потеря влаги вызывает также сжатие и уплотнение гелей, играющих роль цементирующего материала в промежутках между частицами биомассы. При этом становится возможным возникновение дополнительных связей между молекулами биополимера. Охлаждение сформированных гранул желательно производить таким образом, чтобы полностью избежать скачкообразного снижения давления, которое может привести к вскипанию свободной воды и разрушению вновь формирующейся структуры биополимера.

## **Практические результаты**

На основании представленной в третьей части физико-химической модели была разработана и реализована технология гранулирования биомассы для производства топлива. Реализация состоит в разработке проектной документация и легализации технических условий (ТУ 29.5-2571100774-001) на технологическую линию производительностью 1000 кг/час. Был изготовлен и испытан опытный образец технологической линии (Рис.1).



Рисунок 1 - Опытный образец технологической линии гранулирования биомассы

С помощью опытного образца технологической линии, были переработаны в топливные гранулы пробные партии таких видов биомассы как:

- Гидролизный лигнин (Рис.2);
- Торф (Рис.3);
- Компост (Рис.4);
- Растительные отходы, образующиеся при уборке подсолнечника (Рис.5);
- Кора хвойных пород древесины (Рис.6);
- Древесина сосновых и лиственных пород.
- 

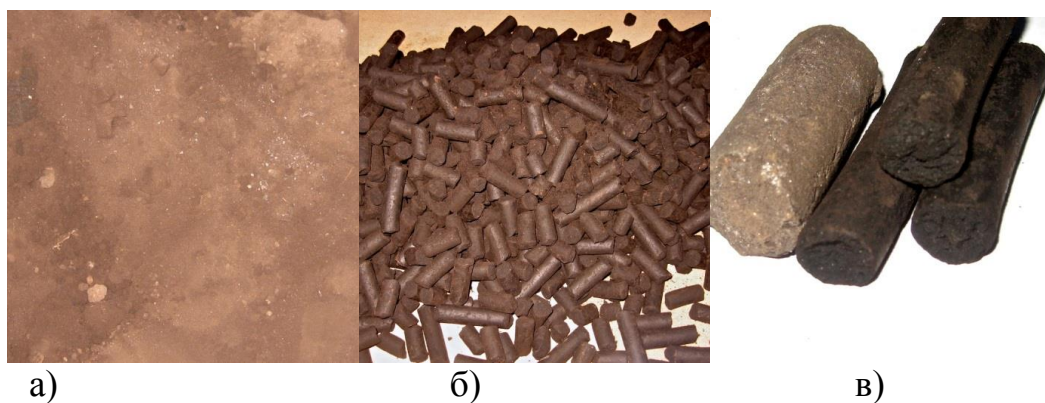


Рисунок 2 - а) исходное сырье – гидролизный лигнин; б) готовые гранулы; в) готовые гранулы (крупный масштаб).



Рисунок 3 - а) исходное сырье – торф; б) гранулы.



Рисунок 4 - а) исходное сырье – компост; б,в) готовая гранула.



Рисунок 5 - Гранулы из растительных отходов, образующихся при уборке подсолнечника.





Рисунок 6 - а) исходное сырье - кора хвойных пород древесины; б) готовые гранулы

Оценка качества полученных гранул, показала следующие результаты: 1) насыпная плотность – 800-850 кг/м<sup>3</sup> (мнимая плотность – 1300-1350 кг/м<sup>3</sup>); 2) содержание мелкой фракции -  $\leq 0,2\%$ ; 3) механическая стойкость – 99,3%. При этом, показатели качества, отражающие химический состав топливных гранул, оставались неизменным, относительно сырья. Это означает, что новый технологический подход к переработке биомассы, позволяет получать топливные гранулы с показателями качества, значительно превышающими требования стандарта ЕС, вне зависимости от типа биомассы, что подтверждает нашу гипотезу об инвариантности технологии к сырью.

## Выводы

Предложенная физико-химическая модель позволяет:

- 1) возможность ответить на большинство вопросов, связанных с различными аспектами реализации существующих технологических подходов к производству твёрдого гранулированного биотоплива;
- 2) реализовать новый технологический подход к промышленной переработке биомассы, технические решения на базе которого, приведут к увеличению эффективности производства гранулированного биотоплива и будут характеризоваться высокой инвариантностью к свойствам исходного сырья.

## Список литературы

1. DIN EN 14961-2:2011-09. Solid biofuels - Fuel specifications and classes
2. Евстигнеев Э.И. Химия древесины: Учеб. пособие. / Э.И. Евстигнеев. — СПб.: Изд-во Политехн.ун-та. — 2007. — 148 с.
3. Аким Э. Л. Релаксационное состояние полимерных компонентов бумаги и его влияние на механические свойства / Э. Л. Аким // I Международная научно-техническая конференция «Проблемы механики целлюлозно-

бумажных материалов» — Архангельск, 13-17 сентября 2011 г. — С. 24 — 33.

4. Дарманьян П. М. Физико-химические основы технологи гранулирования комбикормов и их компонентов: Автореф. дис. ... д. т. н / П. М. Дарманьян. — Одесса: Одесский технологический институт пищевой промышленности, 1992. — 32 с.

#### **Анотація**

### **ФІЗИКО-ХІМІЧНА МОДЕЛЬ БІОМАСИ ЯК ОБ'ЄКТА ГРАНУЛЮВАННЯ**

Войтов В.А., Бондаренко М.В., Бунецкий В.А.

*У статті сформульовані тези фізико-хімічної моделі біомаси, як об'єкта гранулювання. З позиції запропонованої моделі проведено аналіз технологічних процесів, що відбуваються при грануляції. Наведено результати впровадження запропонованої моделі як основи для розробки технологічної лінії з виробництва твердого біопалива.*

#### **Abstract**

### **PHYSICOCHEMICAL MODEL BIOMASS HOW TO OBJECT GRANULATION**

Voitov V., Bondarenko M., Bunetsky V.

*The paper formulates theses of physical-chemical model of biomass as an object of granulation. From the standpoint of the proposed model processes occurring during the granulation process are analyzed. The results of implementation of the proposed model as a basis for the development of production line of solid biofuel are provided.*

**Keywords:** *biomass, polymer extrusion, disintegration, granulation, relaxed state*