

Ильичев Владимир Юрьевич, к.т.н., доцент кафедры «Тепловые двигатели и гидромашины», Калужский филиал ФГОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), г. Калуга, Россия

Каширин Дмитрий Сергеевич, студент кафедры «Тепловые двигатели и гидромашины», Калужский филиал ФГОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), г. Калуга, Россия

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА БИОМАССЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА

Аннотация: Статья посвящена подробному описанию разработанной авторами методики вычисления детального компонентного состава биомассы, из которой получают ценные химические продукты (биогаз и биомасло) с помощью процесса пиролиза. Частью методики является применение созданного программного продукта, предназначенного для автоматизации процессов расчёта и анализа. В программе применяется современная библиотека химических функций `chemics` для языка программирования Python. Созданные программные средства автоматизации расчётов и визуализации их результатов позволяют усовершенствовать и ускорить процесс определения оптимальных режимов протекания процесса пиролиза. По результатам выполненной работы сделаны выводы и указаны пути дальнейшего развития данного направления исследований.

Ключевые слова: биомасса, органические остатки, пиролиз, язык Python, модуль `chemics`.

Annotation: The article is devoted to a detailed description of the

methodology developed by the authors for calculating the detailed component composition of biomass, from which valuable chemical products (biogas and biooil) are obtained using the pyrolysis process. Part of the methodology is the use of a created software product designed to automate the processes of calculation and analysis. The program uses a modern library of chemical functions chemics for the Python programming language. The created software tools for automating calculations and visualizing their results make it possible to improve and speed up the process of determining the optimal modes of the pyrolysis process. Based on the results of the work performed, conclusions were drawn and the ways of further development of this area of research were indicated.

Keywords: biomass, organic residues, pyrolysis, Python language, chemics module.

Введение

В настоящее время в различных отраслях промышленности (особенно в деревообрабатывающей и пищевой) происходит активное внедрение современной технологии пиролиза [1], применяемой для термохимического превращения твердой биомассы в жидкое биомасло [2], которое может быть использовано для производства биотоплива и высокоценных химических веществ.

Для производства биомасла используются системы специальных реакторов с псевдооживленным, циркулирующим или захваченным потоком, в которых частицы биомассы быстро разлагаются в отсутствие кислорода в смесь лёгких газов (так называемый биогаз), конденсируемых паров биомасла и твёрдого углеродного остатка [3].

Для максимизации выхода биомасла реакторы обычно работают при высокой температуре (порядка 500 °С). При этом время пребывания в них твёрдых частиц составляет всего от 2 до 5 секунд и время пребывания газа менее 1 секунды, поэтому протекающий в таких реакторах процесс называют быстрым пиролизом [4]. Оптимальная конструкция реактора и управление им

имеют решающее значение для получения коммерчески жизнеспособных продуктов. Однако, для правильного расчёта параметров процесса быстрого пиролиза в первую очередь необходимо знать компонентный состав перерабатываемой в реакторе биомассы, определение которого является нетривиальной задачей.

Только зная компонентный состав биомассы, возможно решить систему уравнений процесса пиролиза (обыкновенных и в частных производных), для чего можно применить, например, библиотеки математических функций Numpy [5] и Scipy [6] для языка программирования Python.

Таким образом, целью данной работы является разработка методики автоматизированного (программного) определения детального компонентного состава биомассы по известным результатам лабораторного анализа содержания в ней отдельных химических элементов.

Материал и методы исследования

В качестве основного инструмента для создания программы было решено использовать наиболее популярный в научной среде язык программирования Python [7]. Для определения компонентного состава биомассы применяется библиотека функций chemics [8]. Также эта библиотека, наряду с модулями Numpy и Scipy, может быть полезной и в дальнейшем, при рассмотрении динамики протекания процессов быстрого пиролиза, что является следующим этапом описываемых исследований.

Модуль chemics – это набор функций для выполнения расчётов и анализа их результатов в области химической инженерии. Для выполнения описываемой работы по определению компонентного состава биомассы наиболее полезными являются две функции модуля chemics, а именно bioscomp и plot_bioscomp, первая из которых выводит компонентный состав сырья на экран компьютера в виде таблицы, а вторая – изображает его в графическом виде.

Состав биомассы может быть разделён на целлюлозу, гемицеллюлозу, лигнины и экстрактивные вещества, и все данные компоненты состоят из

атомов водорода Н, кислорода О и углерода С. Опишем данный компонентный состав более детально:

1. Целлюлоза (обозначаемая в модуле chemics как cell), по-другому называемая клетчаткой, – волокнистый материал, построенный из элементарных звеньев D-глюкозы, из которого состоят главным образом стенки клеток растений.

2. Гемицеллюлоза (обозначаемая hemi) – это гомо- и гетерополисахариды с меньшими, чем у целлюлозы, размерами молекул, представляющие из себя остатки пентоз и гексоз. Они выполняют роль соединительного материала клеток.

3. Лигнины (имеющие обозначение lig) – полимерные соединения, являющиеся одресневевшими клеточными оболочками. Молекулы лигнина состоят из продуктов полимеризации ароматических спиртов. По модели Ranzi [9] лигнины делятся на псевдо-компоненты: ligO, ligH и ligC в соответствии с относительным содержанием атомов кислорода, водорода и углерода.

4. Экстрактивные вещества состоят из триглицеридов (обозначаемых tgl), имеющих смолистую консистенцию, а также танинов (tann) – дубильных веществ.

Таким образом, можно написать следующую формулу компонентного состава биомассы:

$$\text{biomass} = \text{cell} + \text{hemi} + \text{ligO} + \text{ligH} + \text{ligC} + \text{tgl} + \text{tann}.$$

Каждый из описанных компонентов биомассы по-разному ведёт себя при протекании пиролизных процессов, однако экспериментальное определение компонентного состава является очень сложной и затратной задачей, требующей применения специальных методов и приборов анализа.

Если такие экспериментальные данные отсутствуют, компоненты биомассы можно оценить по упрощённому анализу, используя «метод характеристики», разработанный Debiagi, Pecchi, Gentile, Frassoldati, Cuoci, Faravelli и Ranzi [9]. Для проведения данного анализа достаточно определить процентное содержание водорода Н и углерода С в биомассе. Самым простым

способом решения данной задачи является применение метода сжигания [10].

Биомассу сжигают, получая углекислый газ CO_2 и воду H_2O , количество которых необходимо зафиксировать. При этом сжигание органики необходимо производить в кислороде. Определение образующегося количества углекислого газа и воды проводится одним из следующих методов: газометрическим, объемным и весовым. Самым распространённым является весовой метод, основанный на поглощении и взвешивании CO_2 в специальной закрытой ёмкости, содержащей связывающее углекислый газ вещество. В качестве такого вещества можно использовать раствор едкого кали, натронную известь или аскарит. Для поглощения же воды применяют безводный хлорид кальция, концентрированную серную кислоту, безводный сульфат кальция или безводный перхлорат магния.

Процентное содержание углерода (X_C) вычисляют по формуле:

$$X_C = \frac{K_C \alpha 100}{g}$$

где K_C - коэффициент пересчета двуокиси углерода на углерод, равный 0.2729;

α - масса двуокиси углерода, мг;

g - масса анализируемого вещества, мг.

Процентное содержание водорода (X_{H_2}) вычисляют по формуле:

$$X_{H_2} = \frac{K_{H_2} \beta 100}{g}$$

где K_{H_2} - коэффициент пересчета воды на водород, равный 0.1119;

β - масса воды, мг;

g - масса анализируемого вещества, мг.

Определённые в ходе описанных процессов значения процентного содержания водорода и углерода используются в качестве исходных данных для вычисления и анализа развёрнутого компонентного состава биомассы с помощью созданной авторами программы на языке программирования Python, составленной по следующему алгоритму:

1. Импорт библиотек функций: химического модуля `chemics` и модуля

matplotlib.pyplot [11], предназначенного для вывода полученных результатов в графическом виде.

2. Ввод исходных данных – определённых методом сжигания значений процентного содержания углерода и водорода в биомассе.

3. Вычисление развёрнутого компонентного состава биомассы с помощью функции biosomp модуля chemics и вывод результатов на экран в табличном виде.

4. Создание пустого графического окна с помощью функции subplots модуля matplotlib.pyplot.

5. Вывод в графическое окно результатов анализа развёрнутого компонентного состава биомассы с помощью функции plot_biosomp модуля chemics.

Пример расчёта

Произведём с помощью созданного кода программы расчёт развёрнутого компонентного состава анализируемой биомассы, в которой исходное содержание углерода, определённое по результатам предварительного определения, задано равным 55%, а содержание водорода равным 6%.

На рис. 1 показан результат выполнения п. 5 алгоритма – представленный в графическом виде развёрнутый компонентный состав биомассы.

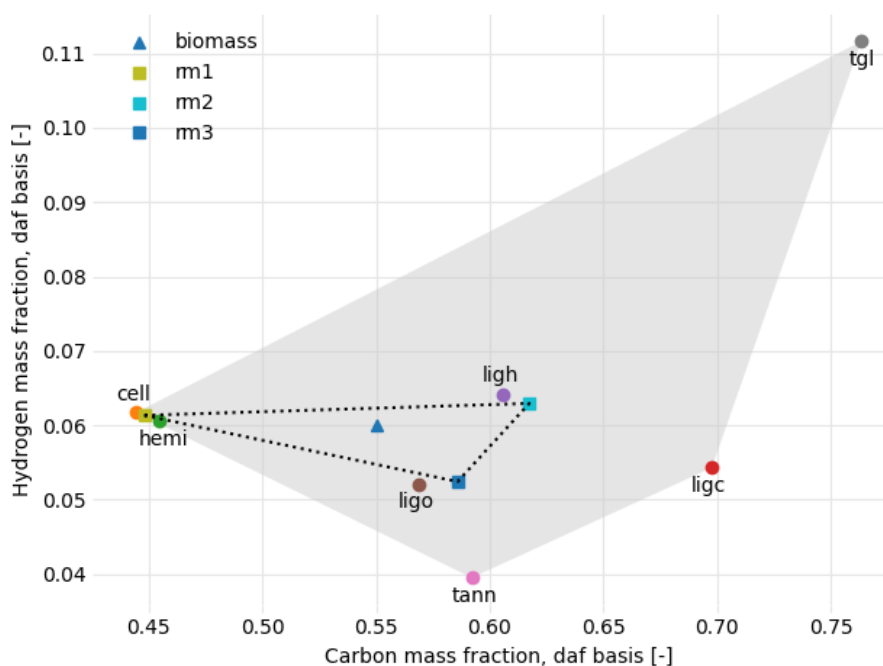


Рис. 1. Выведенный с помощью программы развёрнутый компонентный состав анализируемой биомассы

По оси абсцисс графика откладывается массовая доля углерода в осушенной биомассе, а по оси ординат – массовая доля водорода. Соответствующее исходным параметрам место графика отмечено треугольной меткой.

На рис. 1 также обозначены точки, соответствующие составу целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнинов и экстрактивных веществ. В центральной части графика изображены 3 точки, соответствующие составам референсных смесей [12], предназначенных для использования при исследовании процессов пиролиза биомассы.

Заключение

Таким образом, цель работы полностью достигнута, - создана полная методика определения детального компонентного состава биомассы по результатам определения процентного содержания в ней углерода и водорода. Наряду с этим разработан авторский программный продукт, позволяющий значительно ускорить и усовершенствовать процесс определения компонентного состава биомассы для дальнейшего исследования протекания процесса её пиролиза. Детально описаны использованные в коде программы библиотеки функций и команды.

Приведён демонстрационный пример расчёта, а также произведено объяснение получаемых результатов, позволяющее читателю освоить методику, разработанную авторами настоящей статьи.

В качестве продолжения описанных исследований планируется разработка актуальной методики автоматизированного расчёта и анализа протекания процесса пиролиза биомассы [13], которая будет создаваться также на основе применения модулей функций для языка Python.

Обобщая описанное в статье исследование, можно сделать вывод, что описанные в статье программные эксперименты увенчались успехом, - это

наглядно продемонстрировано их результатами.

Библиографический список:

1. Ильичев В.Ю., Качурин А.В. Исследование кинетики химических реакций с использованием модуля Chempy. // E-Scio. 2022. № 7 (70). С. 42-51.
2. Холопова Т.Ю., Астапов С.Ю., Петина И.И. Использование биомасел в АПК. // Наука и Образование. 2020. Т. 3. № 4. С. 14.
3. Мурзакулов Н.А., Ысламов М.М. Обращение с органическими отходами и путь утилизации с использованием биопроцессов. // Цифровая наука. 2022. № 6. С. 41-67.
4. Климова Е.В. Пиролиз растительной биомассы (производство жидкого и газообразного топлива путем быстрого нагрева биомассы в отсутствие кислорода). // Экологическая безопасность в АПК. Реферативный журнал. 2007. № 1. С. 218.
5. Plichev V.Yu. Development of procedure for determination of characteristics of heated polycarbonate greenhouses. // International Research Journal. 2021. № 2-1 (104). С. 132-135.
6. Ильичев В.Ю. Использование библиотеки ZenCAD языка Python для разработки универсальной методики создания объемных изделий. // Системный администратор. 2021. № 6 (223). С. 82-85.
7. Ильичев В.Ю., Юрик Е.А. Обработка статистических данных методом глубокого обучения с использованием модуля Keras. // Научное обозрение. Технические науки. 2020. № 5. С. 16-20.
8. Chemics. A Python package for chemical engineering. [Электронный ресурс]. URL: <https://pypi.org/project/chemics/> (Дата обращения 15.05.2023).
9. Paulo Eduardo Amaral Debiagi, Chiara Pecchi, Giancarlo Gentile, Alessio Frassoldati, Alberto Cuoci, Tiziano Faravelli, Eliseo Ranzi. Extractives extend the applicability of multistep kinetic scheme of biomass pyrolysis. // Energy Fuels. 2015. 29. С. 6544–6555.
10. Определение содержания углерода и водорода микрометодом.

[Электронный ресурс]. URL: <https://www.spec-kniga.ru/obuchenie/praktikum-potehnicheskomu-analizu-i-kontrolyu-proizvodstva-himiko-farmaceuticheskikh-preparatov-i-antibiotikov/opredelenie-soderzhanija-ugleroda-i-vodoroda-mikrometodom.html> (Дата обращения 15.05.2023).

11. Ильичев В.Ю., Юрик Е.А. Создание программы построения диаграмм направленности рупорных антенн средствами языка Python. // Научное обозрение. Технические науки. 2021. № 4. С. 5-9.

12. Зинина О.С., Сырова Н.А., Коровкина Г.И., Вахрушина Н.И., Овчинникова М.В. Проблема питательных сред при производстве диагностических бактериофагов. // В сборнике: Актуальные проблемы болезней, общих для человека и животных. Материалы II Всероссийской научно-практической конференции. 2017. С. 219-220.

13. Гюльмалиев А.М., Султангузин И.А., Федюхин А.В. Математическое моделирование процесса пиролиза биомассы для производства синтез-газа и кокса. // Химия твердого топлива. 2012. № 3. С. 25.