

УДК 662.731

Ибраева Канипа Талгатовна, аспирант
(ТПУ, г. Томск)

Табакаев Роман Борисович, научный сотрудник, к.т.н.
(ТПУ, г. Томск)

Языков Николай Алексеевич, научный сотрудник, к.т.н.
(ИК СО РАН, г. Новосибирск)

Kanipa T. Ibraeva, graduate student
(TPU, Tomsk)

Roman B. Tabakaev, researcher, Ph.D.
(TPU, Tomsk)

Nikolay A. Yazykov, researcher, Ph.D.
(Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk)

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ТОРФА, СЕДИМЕНТАЛЬНО РАЗДЕЛЕННОГО В ЖИДКОСТЯХ
РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ****INVESTIGATION OF THE THERMAL DESTRUCTION KINETICS OF
PEAT FRACTIONS OBTAINED BY SEDIMENTARY SEPARATION IN
LIQUIDS OF VARIOUS DENSITIES****Аннотация**

Исследована кинетика низкотемпературного пиролиза торфа, фракционного разделенного по значениям плотности. Посредством дифференциального термического анализа и метода, предложенного А.В. Коатс и Дж.Р. Редферн, определены энергии активации и предэкспоненциальные множители на разных стадиях пиролиза.

Annotation

The kinetics of low-temperature pyrolysis of peat fractional divided by density values was investigated. The values of activation energies and pre-exponential factors at different stages of pyrolysis were determined by means of differential thermal analysis and the A.W. Coats and J.P. Redfern method.

Введение

В связи с необходимостью повышения экологичности энергетики особый интерес представляет вовлечение торфяных ресурсов в топливно-энергетический баланс. Это обусловлено тем, что торф относится к возобновляемым природным ресурсам, темпы прироста которого опережают объемы его промышленного использования, а при его сжигании не учитываются выбросы углекислого газа в общем балансе парниковых газов. В настоящее время энергетическое использование торфа распространено в

Ирландии, где на его основе вырабатывается 5.30% от общего количества производства энергии, в Финляндии – 4.54 %, в Белоруссии – 1.85% [1].

Россия располагает огромными залежами торфа, составляющими более 185 млрд тонн [2], что делает нашу страну лидером по количеству запасов этого сырья. Однако, несмотря на перечисленные преимущества, в нашей стране торф всё еще остается малоиспользуемым топливным ресурсом. Основным сдерживающим фактором его вовлечения в топливно-энергетический баланс до сих пор остаются высокие эксплуатационные издержки, вызванные высокой влажностью, зольностью и неоднородностью фракционного состава.

Одним из перспективных направлений, позволяющих перерабатывать органические топлива в химически и энергетически ценные продукты, является пиролиз. Пиролиз представляет собой многостадийный процесс термического разложения органического сырья в отсутствие кислорода. В процессе пиролиза образуются твердый углеродистый остаток, жидкие продукты (пирогенетическая вода и смола) и горючий газ, состав и характеристики которых существенно зависят от природы исходного сырья, температурного режима, давления, скорости нагрева сырья и длительности его переработки. Столь сложная зависимость, учитывающая большое количество параметров, и многообразность протекающих при этом химических реакций приводят к тому, что наиболее распространенным методом исследования пиролиза всё ещё остается физический эксперимент [3, 4]. Однако ведутся исследования по разработке алгоритмов численных методов изучения и моделированию процессов термического разложения топлива, способных существенно снизить временные и трудовые затраты при проектировании оборудования, его наладке и внедрении в технологический процесс. Реализация этой задачи требует подробного изучения кинетики происходящих при пиролизе процессов.

Учитывая имеющиеся сложности при изучении термической деградации органических веществ, некоторые ученые исследуют термическое разложение твердых топлив растительного происхождения путем рассмотрения поведения их отдельных составляющих компонентов (целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы) [5]. Встречаются даже попытки построения моделей, описывающих пиролитическое разложение органических топлив [6], однако эти модели, как правило, применимы к конкретному виду сырья и определенным параметрам процесса.

Известен подход по изучению свойств угля, базирующийся на разделении его по фракциям в жидкостях с различной плотностью [7]. Это позволяет разделить исходное сырье на несколько проб с различным содержанием органической части и минеральных включений. Такой подход может быть рассмотрен как для очистки топлива от минеральных включений, приводящих к шлакованию поверхностей нагрева и их коррозионно-эрозионному износу, так и для изучения влияния отдельных компонентов

сырья (в том числе минеральной части) на процесс горения. В связи с вышеописанной проблемой возникает интерес к применению этого подхода при изучении термического преобразования торфа в энергетически ценные продукты. Целью настоящей работы является исследование кинетики низкотемпературного пиролиза торфа, фракционно разделенного по значениям плотности.

Методика исследования

Объект исследования

В качестве исходного сырья для исследований рассмотрен низинный торф с месторождения Суховское (Томская область, Россия), являющегося наиболее крупным в регионе с прогнозными запасами торфа 19,3 млн тонн (при пересчете на влажность 40%) [2]. В табл. 1 показаны характеристики торфа, измеренные по ГОСТ 33503-2015, 55661-2013, 55660-2013. Теплоту сгорания торфа определяли на калориметре АБК-1 (РЭТ, Россия), элементный состав – на анализаторе Vario Micro Cube (Elementar, Германия). Эти значения (табл. 1) приведены с учетом содержания карбонатов ($CO_2^d = 11,95\%$), установленного ускоренным объемным методом согласно ГОСТ 13455-91.

Табл 1. Теплотехнические характеристики торфа

Образец	Влажность W^a	Зольность A^d	Выход летучих V^{daf}	Элементный состав, % (в пересчете на сухую беззольную массу)					Низшая теплота сгорания, кДж/кг
	%			C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}	
Суховской торф	9,9	22,8	69,6	51,80	5,42	3,69	0,12	38,97	11830,7

Разделение по плотности

Перед разделением торф предварительно дробили на щековой дробилке ДГЩ 160/100 (Россия), после чего его измельчали в планетарной мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия) до пылевидного состояния (размер частиц менее 200 мкм).

Для фракционного разделения по плотности использовались жидкости с плотностью 1400, 1600, 1800, 2280 и 2860 кг/м³. Эти жидкости получены согласно рекомендациям ГОСТ 4790–43: 1400 кг/м³ – добавлением бензола в четыреххлористый углерод (объемная доля бензола 26%); 1600 кг/м³ – добавлением бромформа в четыреххлористый углерод (объемная доля бромформа 2%); 1800 кг/м³ – добавлением бромформа в четыреххлористый углерод (объемная доля бромформа 21%); 2280 кг/м³ – добавлением бромформа в четыреххлористый углерод (объемная доля бромформа 57.4%); 2860 кг/м³ – добавлением бромформа в четыреххлористый углерод (объемная доля бромформа 99.8%). Полученные значения плотности проверялись весовым методом.

Фракционирование по плотности осуществляли в лабораторной центрифуге Liston C2203 (Россия) при 2000 об./мин в течение 15 минут с отделением вначале более легких частиц (плотность менее 1400 кг/м³) и разделением оставшейся части на другие фракции. Отделение фракций от жидкости осуществляли фильтрованием через бумажные обеззоленные фильтры. Продукты фракционирования высушивали при 40°C до воздушно-сухого состояния, после чего определяли их массовый выход и зольность каждой фракции (ГОСТ 55661–2013).

Дифференциальный термический и гравиметрический анализы

Для исследования пиролиза фракций торфа проведены термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный термический (ДТА) анализы на микротермоанализаторе STA 449C (Netzsch, Германия). Условия проведения анализа: масса пробы – 10 мг, скорость нагрева проб – 10°C/мин, температурный интервал нагрева – 25-600°C. Анализы выполнены в инертной среде (гелий) с целью имитации условий осуществления пиролиза.

Кинетика термического разложения

Величину энергии активации процессов на разных стадиях разложения торфа при медленном пиролизе рассчитывали на основе термогравиметрических данных согласно способу, описанному в [8]. В основу этого способа положен метод, предложенный А. Coats и J.Redfern для оценки кинетических параметров неизотермического процесса [9]. В работе [8] использовано упрощение, что при термическом разложении биомассы протекают одноступенчатые реакции первого порядка, подчиняющиеся законам Аррениуса. Этот подход использован для определения энергии активации при термическом разложении торфа, относящегося к медленно возобновляемой биомассе. Уравнение для определения энергии активации и предэкспоненциального множителя согласно [8] имеет следующий вид:

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \cdot \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT}, \quad (1)$$

где $\alpha = (m_0 - m_i) / (m_0 - m_k)$ – степень конверсии; m_0 – масса начала реакции, кг; m_k – конечная масса процесса, кг; m_i – масса в период времени i , кг; T – температура нагрева, К; A – предэкспоненциальный коэффициент, 1/с; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); E – энергия активации, кДж/моль; β – скорость нагрева, °С/мин.

Отношение энергии активации к универсальной газовой постоянной (E/R) определяли по наклону кривой графика зависимости $\ln(-\ln(1-\alpha)/T^2)$ от $1/T$. Предэкспоненциальный множитель устанавливали из равенства [9]:

$$b = \ln(AR/\beta E),$$

где b – как показателем ординаты точки пересечения прямой с осью $\ln(-\ln(1-\alpha)/T^2)$.

Результаты и их обсуждение

Разделение фракций по плотности

В таблице 2 приведены результаты фракционного разделения торфа по плотности, а также величина зольности для каждой фракции. Наибольший выход по массе (36,6%) имеют фракции с плотностью 1400–1600 кг/м³, наименьший выход (0,4%) отмечен у наиболее легкой фракции, имеющей плотность менее 1400 кг/м³. Фракции с плотностью более 2860 кг/м³ не обнаружены.

Табл. 2. Разделение торфа по фракциям с различной плотностью

Плотность фракции, кг/м ³	<1400	1400-1600	1600-1800	1800-2280	2280-2860
Выход (по массе), %	0,4	36,6	40,4	6,2	16,4
Зольность A ^d , %	9,5	13,5	19,8	38,6	46,0

Можно заметить (табл. 2), что различия по величине плотности фракций главным образом обусловлено содержанием в их составе минеральной части: рост плотности фракций сопровождается увеличением их зольности.

Дифференциальный термический и гравиметрический анализы

На рис. 1 приведены результаты термогравиметрического анализа фракций торфа в интервале 150–600°C (без участка испарения влаги). Видно, что фракции торфа имеют схожий характер разложения, отличающийся величинами потери массы (рис. 1а) и скорости разложения (рис. 1б). При этом температура, при которой наблюдалась максимальная скорость разложения, оказалась равной для всех фракций и составила 305°C.

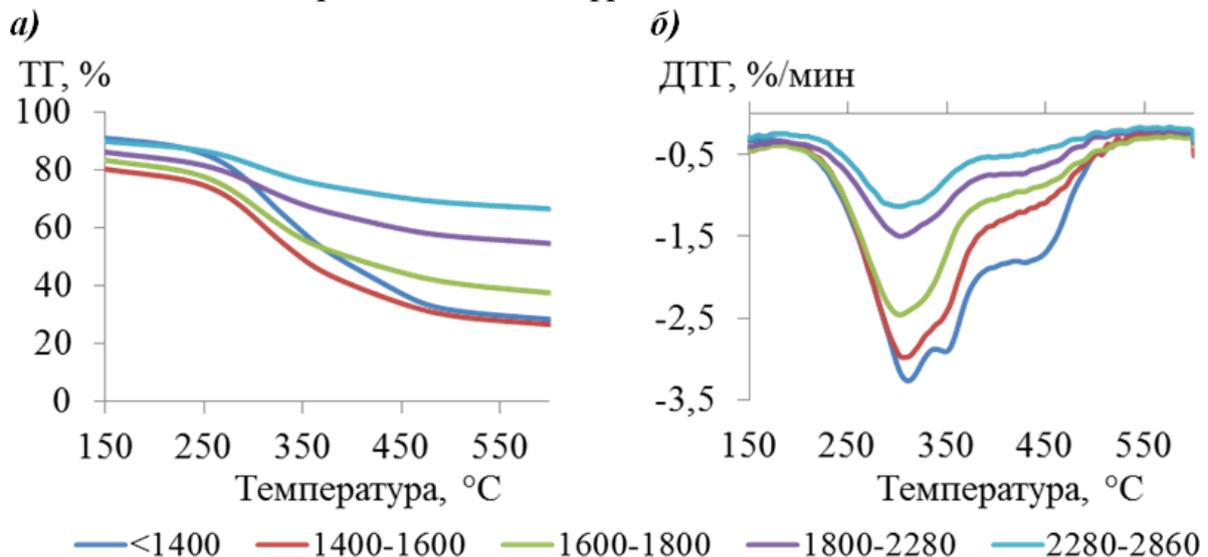


Рис. 1. Кривые термогравиметрического ТГ (а) и дифференциального термогравиметрического ДТГ (б) анализов фракций торфа с различной плотностью.

На рис. 2 показаны результаты дифференциального термического анализа фракций торфа в интервале 150-600°C (без участка испарения влаги). Видно, что разложение всех фракций сопровождается протеканием экзотермических реакций. Отдельно можно выделить фракцию с плотностью менее 1400 кг/м³, при термическом разложении которой наблюдается два экзотермических пика: первый пик – от 185 до 400°C, второй пик начинается при 435°C. Остальные фракции имеют один экзотермический пик, начинающийся при температурах 400-430°C.

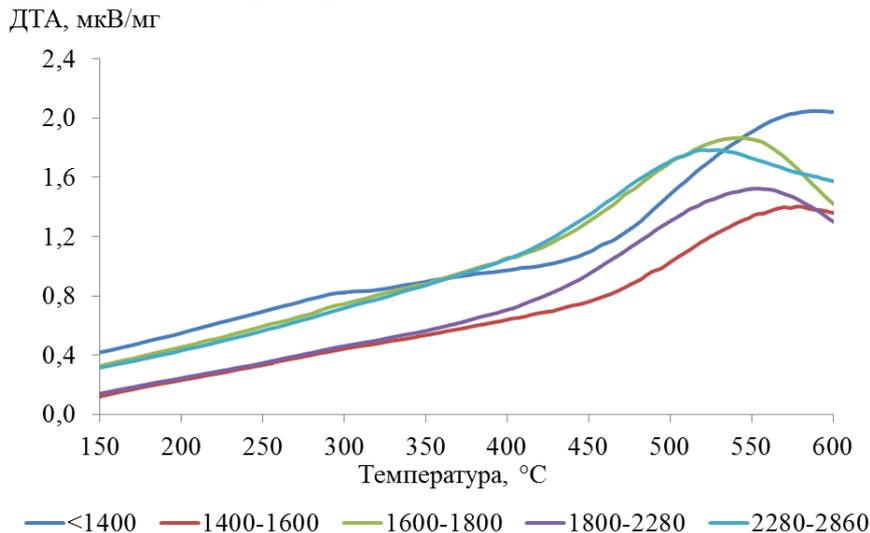


Рис. 2. Кривые дифференциального термического анализа (ДТА) фракций торфа различной плотности.

Кинетика термического разложения

На основе результатов ТГА (рис. 1) построен график зависимости $\ln(-\ln(1-\alpha)/T^2)$ от $1/T$ (рис. 3) для фракций торфа с различной плотностью в интервале температур от 150 °C до 600 °C. Можно выделить две стадии с различным углом наклона: первая стадия соответствует температурному интервалу от 165 до 340-350°C, вторая – от 340-350 до 585°C.

По методу Coats–Redfern определены значения энергии активации и предэкспоненциального множителя (табл. 3). Видно, что величина энергии активации (E_a) как на первой, так и на второй стадии уменьшается с увеличением плотности фракции.

Табл. 3. Кинетические параметры термического разложения

Плотность фракции, кг/м ³	Энергия активации E_a , кДж/моль		Предэкспоненциальный множитель A , мин ⁻¹	
	I stage	II stage	I stage	II stage
< 1400	53,7	32,7	96257,6	3577601,2
1400–1600	43,7	18,7	137661,0	4047667,1
1600–1800	42,3	15,8	153818,0	5424721,9
1800–2280	34,8	16,5	367387,6	5378168,8
2280–2860	36,9	15,0	305204,9	6061083,3

Можно также заметить, что для осуществления второй стадии пиролиза требуется меньшее значение энергии активации: (E_{aI}/E_{aII}) для фракции менее 1400 кг/м^3 составило 1.6, (E_{aI}/E_{aII}) для фракции $1400\text{--}1600 \text{ кг/м}^3$ – 2.3, (E_{aI}/E_{aII}) для фракции $1600\text{--}1800 \text{ кг/м}^3$ – 2.7, (E_{aI}/E_{aII}) для фракции $1800\text{--}2280 \text{ кг/м}^3$ – 2.1, (E_{aI}/E_{aII}) для фракции $2280\text{--}2860 \text{ кг/м}^3$ – 2.5. По-видимому, это связано с тем, что на второй стадии термического разложения протекают экзотермические реакции (рис. 2), которые частично покрывают энергетические затраты, необходимые для разложения торфа.

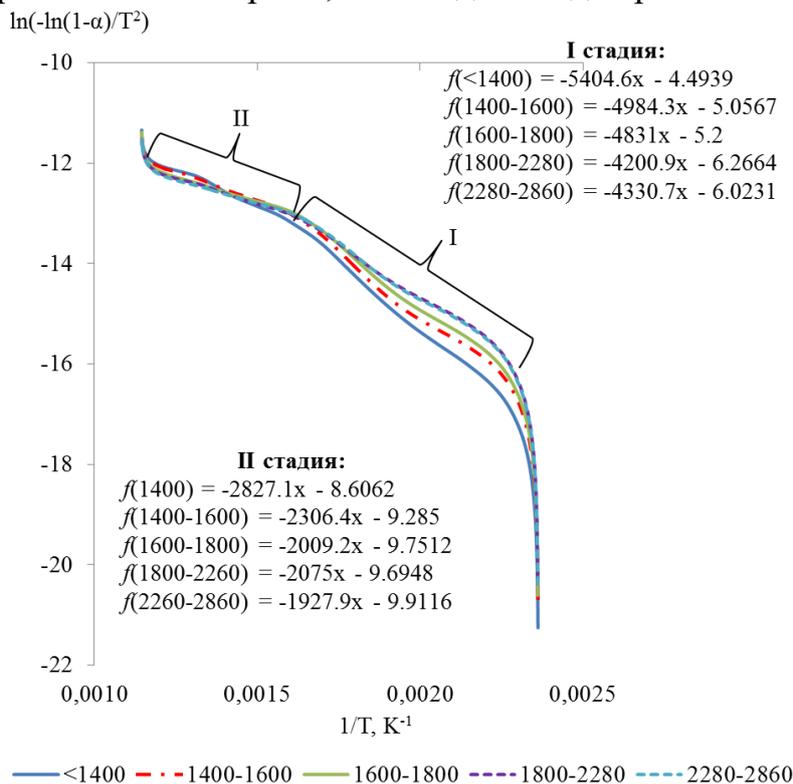


Рис. 3. Кривые зависимости $\ln[(-\ln(1-\alpha))/T^2]$ от $1/T$ для фракций торфа различной плотности.

Заключение

При разделении торфа получены фракции с плотностью менее 1400 , $1400\text{--}1600$, $1600\text{--}1800$, $1800\text{--}2280$ и $2280\text{--}2860 \text{ кг/м}^3$, фракции тяжелее 2860 кг/м^3 не обнаружены.

Дифференциальный термический и гравиметрический анализы в инертной среде показали, что в процессе низкотемпературного пиролиза (нагрев до 600°C) фракции независимо от значения их плотности разлагаются с протеканием экзотермических реакций. При этом максимальная скорость разложения для всех фракций составила 305°C .

Кинетика термического разложения разделенных по плотности фракций оценена методом Coats–Redfern. Показано, что разложение фракций осуществляется в две стадии: первая стадия наблюдается от 165 до $340\text{--}350^\circ\text{C}$, вторая – от $340\text{--}350$ до 585°C . Рассчитаны значения энергии активаций для каждой из стадий:

– энергия активации первой стадии (I) при разложении фракций плотностью менее 1400 кг/м^3 составляет $53,7 \text{ кДж/моль}$; для $1400\text{-}1600 \text{ кг/м}^3$ – $43,7 \text{ кДж/моль}$; для $1600\text{-}1800 \text{ кг/м}^3$ – $42,3 \text{ кДж/моль}$; для $1800\text{-}2280 \text{ кг/м}^3$ – $34,8 \text{ кДж/моль}$; для $2280\text{-}2860 \text{ кг/м}^3$ – $36,9 \text{ кДж/моль}$;

– энергия активации второй стадии (II) при разложении фракций плотностью менее 1400 кг/м^3 составляет $32,7 \text{ кДж/моль}$; для $1400\text{-}1600 \text{ кг/м}^3$ – $18,7 \text{ кДж/моль}$; для $1600\text{-}1800 \text{ кг/м}^3$ – $15,8 \text{ кДж/моль}$; для $1800\text{-}2280 \text{ кг/м}^3$ – $16,5 \text{ кДж/моль}$; для $2280\text{-}2860 \text{ кг/м}^3$ – $15,0 \text{ кДж/моль}$.

Меньшее значение энергии активации для второй стадии по отношению к первой можно объяснить наличием экзотермических реакций, протекающих при термическом разложении фракций торфа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00648.

Список литературы:

1. Боярко Г.Ю. Торфяная промышленность России и мира. Анализ состояния и перспективы развития / Г.Ю. Боярко, П.В. Бернатонис, В.К. Бернатонис // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2014. – № 6. – С.56–61.
2. Инишева Л.И. Торфяные ресурсы Томской области и их использование / Л.И. Инишева, В.С. Архипов, С.Г. Маслов, Л.С. Михантьева. – Новосибирск: Сибирское отделение РАН, 1995. – 85 с.
3. Jiang J. Experimental research of microwave pyrolysis about paper mill sludge / J. Jiang, X. Ma // Applied Thermal Engineering. – 2011. – V. 31. – №17-18. – P. 3897–3903.
4. Табакаев Р.Б. Термическое обогащение низкосортного твердого топлива / Р.Б. Табакаев, А.В. Казаков, А.С. Заворин // Химия твердого топлива. – 2015. – № 5. – С. 3–9.
5. Stefanidis S.D. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin / K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulos, C.M. Michailof, P.A. Pilavachi, A.A. Lappas // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2014. – V. 105. – P. 143–150.
6. Park W.C. Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis / W.C. Park, A. Atreya, H.R. Baum // Combustion and Flame. – 2010. – Vol. 157. – P. 481–494.
7. А.С. Заворин Состав и термические свойства минеральной части бурых углей (теплотехнический аспект). – Новосибирск: ИТ СО РАН, 1997. – 187 с.
8. Lu C., Song W, Lin W. Kinetics of biomass catalytic pyrolysis / C. Lu, W. Song, W. Lin // Bio-technology Advances. – 2009. – V. 27. – P. 583–587.
9. Coats A.W. Kinetic parameters from thermogravimetric data / A.W. Coats, J.P. Redfern // Nature. – 1964. – V. 201. – P. 68–69.