

УДК 541.124

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ДРЕВЕСНОГО ТОПЛИВА, УГЛЕЙ И ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Попова Е.И., Любов В.К.

ГОУ ВПО «Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова»,
Архангельск, e-mail: p.marjyandishev@narfu.ru

Древесное биотопливо различных пород (ель, сосна, кора ели и сосны), гидролизный лигнин и угли различных месторождений были исследованы на синхронном термическом анализаторе при скоростях нагрева 5, 10, 20°C/мин в инертной и воздушной средах. Получены классические термогравиметрические и дифференциально-термогравиметрические кривые, описывающие процесс термического разложения гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина и горения коксового остатка, как основных составляющих компонентов древесного биотоплива. Также было изучено разложение угольного топлива различных месторождений, получены температурные диапазоны сушки, выхода летучих веществ и горения коксового остатка.

Ключевые слова: древесное биотопливо, процесс пиролиза, термогравиметрическое исследование, процесс выхода летучих веществ

THERMOGRAVIMETRIC INVESTIGATION OF THERMAL DEGRADATION AND COMBUSTION OF WOOD FUEL, COALS AND HYDROLYZED LIGNIN

Maryandyshv P.A., Chernov A.A., Popova E.I., Lyubov V.K.

Northern Arctic Federal University n.a. M.V. Lomonosov,
Arkhangelsk, e-mail: p.marjyandishev@narfu.ru

Different kinds of wood biofuel (spruce, pine, spruce and pine bark), hydrolyzed lignin and coals from different fields were investigated on the synchronous thermal analyzer different heating rates: 5, 10, 20°C/min. in the inert and air atmospheres. Classical thermogravimetric and differential thermogravimetric curves are made describing process of thermal decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin and char combustion as main components of wood biofuel. Decomposition of coal fuel from various fields was also investigated, temperature ranges of dehydration, devolatilization and char combustion are received.

Keywords: wood biofuel, pyrolysis process, thermogravimetric research, devolatilization process

Древесное биотопливо является возобновляемым источником энергии и занимает четвертую позицию в энергетическом балансе после угля, продуктов нефтепереработки (мазута) и природного газа. По сравнению с ископаемыми видами топлива оно обладает существенным преимуществом по выбросам углекислого газа, которые считаются равными нулю, так как в процессе роста растения поглотили такое же количество углекислого газа и выделили кислород. Кроме этого, древесное биотопливо имеет низкое содержание серы и азота [3].

В настоящее время имеется большое количество работ по исследованию ископаемых топлив, особенно по кинетике процесса горения углей, образованию и выходу летучих веществ и горению коксового остатка [4–7]. Несмотря на то, что древесное биотопливо является одним из самых древних видов топлива, вопрос эффективности его энергетического использования остается актуальным для большинства стран мира.

Биотопливо широко используется в процессах газификации и пиролиза. Пиро-

лиз – это процесс термического разложения и первый этап газификации и горения. Условия протекания процесса пиролиза сильно влияют на реакционную способность коксового остатка при последующем горении и газификации. Древесное топливо содержит 70–85 % летучих веществ на горючую массу, и его термическое разложение начинается в диапазоне температур от 160 до 250°C. Учитывая важную роль летучих веществ в тепловом балансе горения древесного топлива, изучение процессов, протекающих при прогреве и термическом разложении биомассы, создает основу для разработки методов повышения эффективности энергетического использования биотоплива.

Условия проведения процесса пиролиза, такие как скорость нагрева, температура и размер образца, играют важную роль в структурной эволюции коксового остатка. Установлено, что скорость нагрева образца влияет на суммарное выделение летучих веществ, их химический состав и структуру образующегося коксового остатка [8–10].

При высокой скорости нагрева образуется большее количество летучих веществ, чем при низкой, и эти летучие вещества в основном состоят из тяжелых компонентов с высоким соотношением С/Н. Также при высокой скорости нагрева происходит быстрое повышение давления в образце древесины и взрывной выход летучих веществ. С другой стороны, низкоскоростной нагрев позволяет осуществить медленный выход летучих веществ. Вторичные реакции, сопровождающие процесс полимеризации, происходят на поверхности коксового остатка, увеличивая его количество. Присутствие кислородфункциональных групп и подгрупп в коксовом остатке говорит о его типичной аморфной структуре и более высокой реакционной способности [11–13].

Согласно «Энергетической стратегии России на период до 2020 года», утвержденной распоряжением Правительства РФ № 1234-р от 28.08.2003 г., угли служат крупнейшей сырьевой базой для энергетики РФ, поэтому проблема повышения эффективности их использования и экономного расходования также является очень актуальной. Полностью осуществить замену ископаемых топлив на возобновляемое биотопливо в данный момент в РФ и во всем мире не представляется возможным, но частичная замена угольного топлива древесным на котельных агрегатах ТЭС, например в пропорции 70% угля и 30% древесного топлива (по тепловыделению) может быть проведена [1, 2]. Для осуществления перевода котлоагрегата на совместное сжигание угля и древесного топлива необходимо детальное изучение термических свойств углей и биотоплива, а также применение перспективных технологий организации топочного процесса.

Цель исследования – изучение древесного топлива разных пород, гидролизного лигнина и каменных углей методами

термического анализа. Термическое разложение образцов ствольной древесины ели, сосны, коры ели и сосны, гидролизного лигнина и углей Интинского, Воркутинского и Хакасского месторождений проводилось в воздушной и инертной средах.

Древесное топливо различных пород (ель, сосна, кора ели и сосны) было собрано на территории Архангельской области Северо-Западного федерального округа Российской Федерации. Образцы углей были предоставлены Северодвинской ТЭЦ-1, на которой они используются. Предварительно образцы были размолоты в мельнице Retzsch PM 200 и просеяны на ситовом анализаторе Retzsch AS 200 Control до гранулометрического состава от 63 до 125 мкм.

Содержание углерода, водорода, азота и серы определялось с помощью анализатора EuroVector EA-3000, а кислород рассчитывался исходя из массового баланса (табл. 1).

Влажность, зольность, содержание летучих веществ в исследуемых пробах определялись по стандартным методикам. Для определения удельной теплоты сгорания топлив использовался калориметр ИКА С 2000 Basic version 2. Результаты теплотехнического анализа представлены в табл. 2.

Термогравиметрическое исследование

Термогравиметрическое исследование проводилось на оборудовании компании «TA Instruments» Q500.

Результаты термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) исследований приведены на рис. 1–4 в инертной и на рис. 5–8 в воздушной средах. Сравнение ТГ и ДТГ данных произведено для ели ствольной и ее коры, ствола сосны и ее коры, а также углей разных месторождений и гидролизного лигнина.

Таблица 1

Элементный состав образцов ели, сосны, коры ели и сосны, лигнина и углей на аналитическую массу

Образец	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %
Гидролизный лигнин	52,56	5,84	0,2	–	29,78
Ель (ствол)	47,87	6,98	0,33	–	36,94
Ель (кора)	49,22	7,20	0,87	–	28,87
Сосна (ствол)	47,73	6,99	0,43	–	37,13
Сосна (кора)	47,98	7,00	0,58	–	32,41
Интинский уголь	40,73	2,67	1,38	2,30	7,92
Воркутинский уголь	52,6	3,30	1,5	1,0	4,20
Хакасский уголь	58,08	3,98	1,70	0,30	9,65

Таблица 2

Результаты теплотехнического анализа образцов ели,
сосны, коры ели и сосны, лигнина и углей

Образец	Влажность аналитическая W^a , %	Зольность аналитическая A^a , %	Выход летучих веществ на аналитическую массу V^a , %	Низшая теплота сгорания на аналитическую массу Q^a , ккал/кг
Гидролизный лигнин	8,60	3,02	57,83	4613
Ель (ствол)	6,89	0,99	79,12	4067
Ель (кора)	11,63	2,21	65,51	4056
Сосна (ствол)	7,38	0,34	79,06	4135
Сосна (кора)	9,50	2,53	68,64	4130
Интинский уголь	9,50	35,49	21,99	3718
Воркутинский уголь	8,00	23,63	27,02	5245
Хакасский уголь	9,50	16,8	31,77	5177

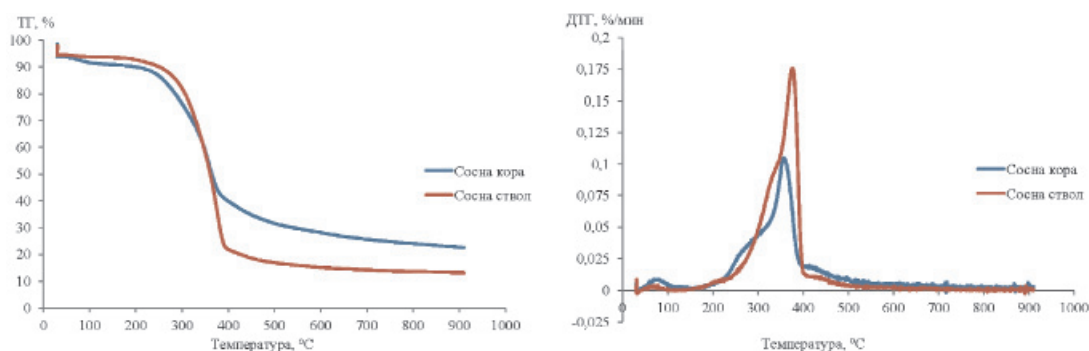


Рис. 1. Результаты ТГ и ДТГ исследований стволовой древесины сосны и ее коры в инертной среде

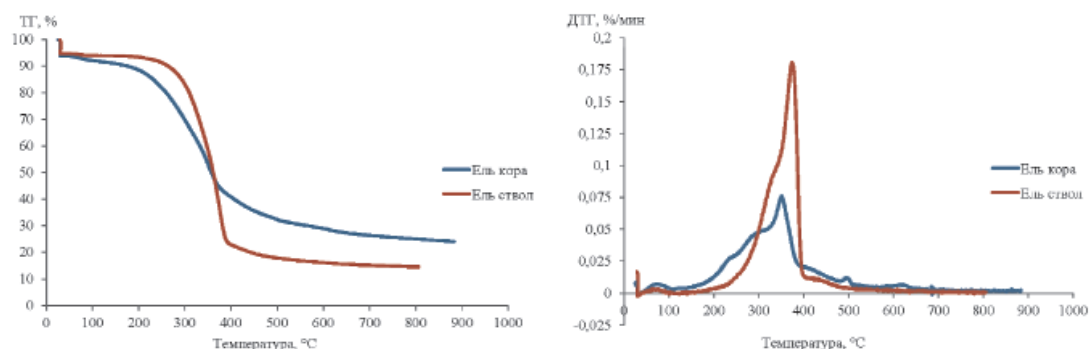


Рис. 2. Результаты ТГ и ДТГ исследований стволовой древесины ели и ее коры в инертной среде

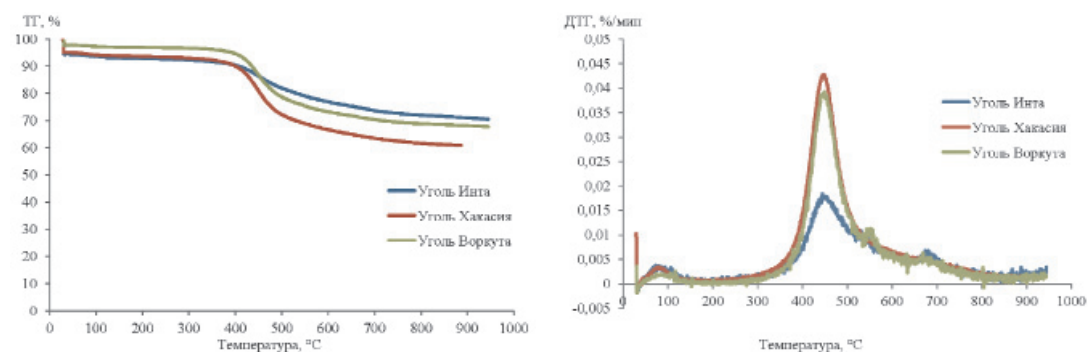


Рис. 3. Результаты ТГ и ДТГ исследований углей Интинского, Хакасского и Воркутинского месторождений в инертной среде

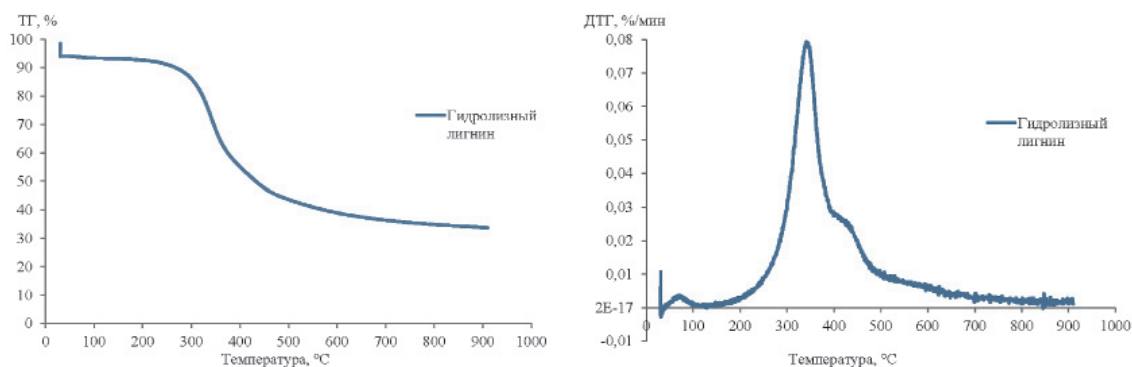


Рис. 4. Результаты ТГ и ДТГ исследований гидролизованного лигнина в инертной среде

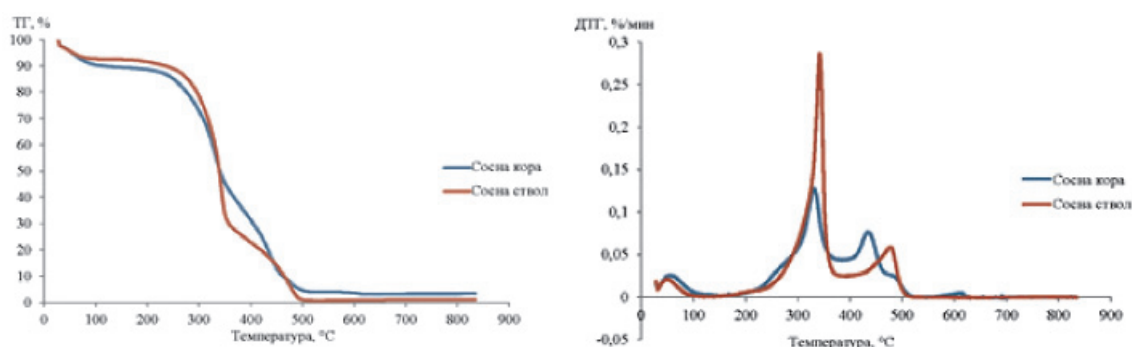


Рис. 5. Результаты ТГ и ДТГ исследований стволовой древесины сосны и ее коры в воздушной среде

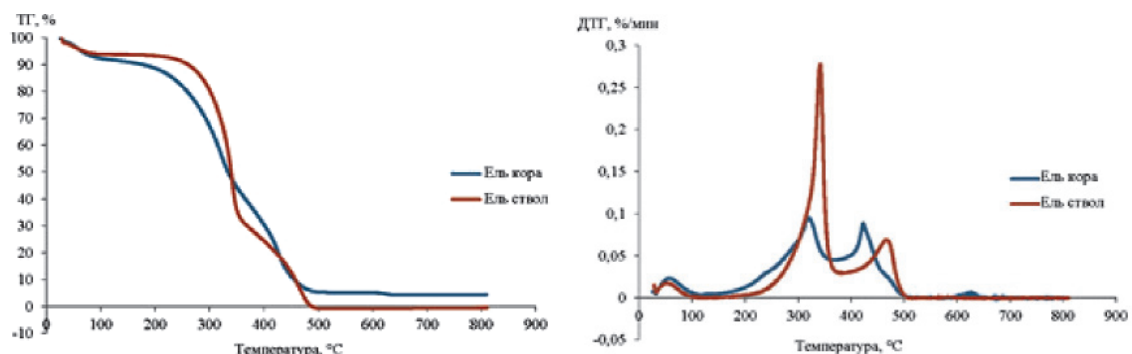


Рис. 6. Результаты ТГ и ДТГ исследований стволовой древесины ели и ее коры в воздушной среде

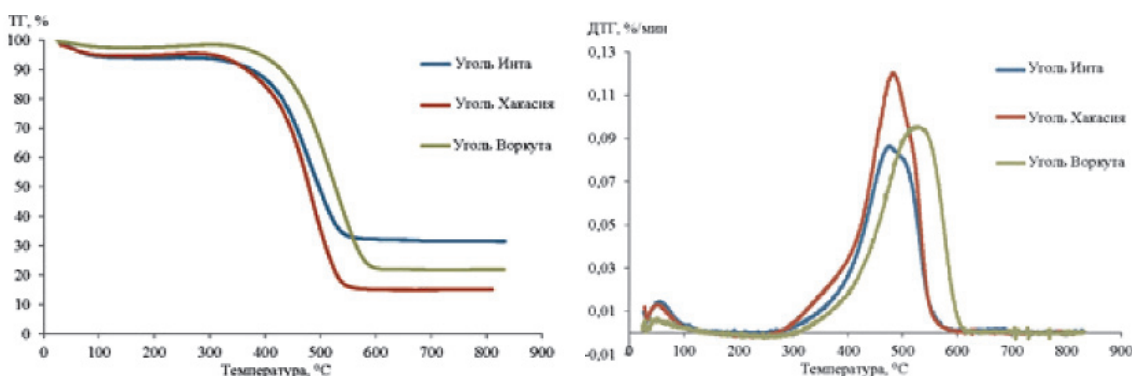


Рис. 7. Результаты ТГ и ДТГ исследований углей Интинского, Хакасского и Воркутинского месторождений в воздушной среде

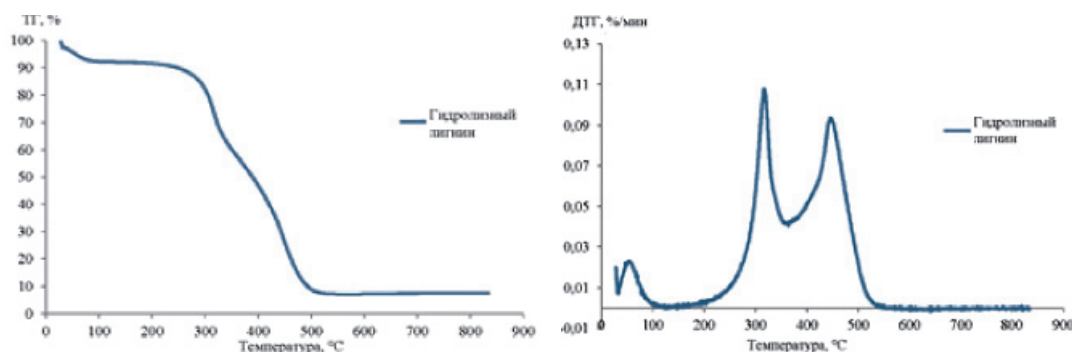


Рис. 8. Результаты ТГ и ДТГ исследований гидролизного лигнина в воздушной среде

Классические ТГ и ДТГ кривые на рис. 1–4 описывают процессы испарения влаги и выхода летучих веществ. Рассматривая древесное биотопливо (рис. 1, 2) и гидролизный лигнин (рис. 4), можно выделить 3 основные зоны. Первая зона, в диапазоне температур от 20 до 140°C с потерей массы около 10%, в зависимости от топлива, характеризуется испарением влаги. При дальнейшем нагреве топлива начинается разрушение органических соединений, сопровождающееся выделением летучих веществ. Процесс выхода летучих веществ происходит в широком диапазоне температур, и максимальная потеря массы происходит в диапазоне температур от 300 до 400°C. Так, для сосны стволковой температура максимальной скорости выхода летучих веществ – 375°C, для коры сосны немного ниже – 361°C (табл. 3). Для ели данные значения примерно такие же, что объясняется

схожестью их свойств как хвойных пород древесины. Температура максимальной скорости выхода летучих веществ гидролизного лигнина 347°C (табл. 3), немного ниже, чем ели и сосны. Это объясняется воздействием гидролизного процесса на структуру древесного сырья (табл. 2). Температурному диапазону 250–400°C соответствует вторая зона – зона активного пиролиза. В этой зоне происходит основная потеря массы (от 45 до 60% в зависимости от вида топлива), термическое разложение гемицеллюлозы и целлюлозы, составляющих компонентов древесных биотоплив. Третья зона находится в диапазоне температур от 400 до 800°C и характеризует процесс пассивного пиролиза, когда происходит длительное термическое разложение органических веществ, преимущественно лигнина. Потеря массы в этом диапазоне составляет от 10 до 15% в зависимости от образца.

Таблица 3

Результаты термогравиметрического анализа образцов ели, сосны, коры ели и сосны, лигнина и углей

Образец	Температурные диапазоны, °C	
	Сушка	Выход летучих
1 серия опытов в инертной среде		
Сосна	20...100	251...395 (375)*
Кора сосны	20...121	215...381 (361)
Ель	20...90	286...400 (381)
Кора ели	20...106	230...365 (349)
Интинский уголь	20...148	357...481 (439)
Хакасский уголь	20...153	381...495 (452)
Воркутинский уголь	20...161	402...489 (443)
Гидролизный лигнин	20...126	279...471 (347)
2 серия опытов в воздушной среде		
Сосна	20...95	261...369 (349)*
Кора сосны	20...110	237...355 (320)
Ель	20...96	273...367 (350)
Кора ели	20...103	211...348 (326)
Интинский уголь	20...126	392...537 (481)
Хакасский уголь	20...131	376...550 (452)
Воркутинский уголь	20...138	398...598 (547)
Гидролизный лигнин	20...82	281...401 (306)

Примечание. *В скобках указана температура, соответствующая максимальной скорости выхода летучих веществ.

Для исследованных каменных углей процесс сушки происходит в диапазоне температур 20–161 °С (рис. 3). При последующем нагреве газовыделению предшествует скрытый период термической деструкции сложного органического вещества угля. При достижении температуры 340–380 °С начинается выделение летучих веществ, которое достигает максимальной скорости при температурах 440–452 °С (табл. 3). Таким образом, для исследованных каменных углей зоне активного пиролиза соответствует температурный диапазон 400–570 °С. Процесс пассивного пиролиза протекает в диапазоне температур 570–900 °С и характеризуется длительным термическим разложением органических веществ.

Содержание летучих веществ в углях намного меньше, чем в древесном топливе, поэтому основным экзотермическим процессом при термическом анализе в воздушной среде является горение коксового остатка (рис. 7). На ДТГ кривых термического анализа каменных углей в воздушной среде наблюдается только один характерный пик, связанный с выходом и горением летучих и выгоранием кокса. Для биотоплив с большим содержанием летучих веществ ДТГ кривые (рис. 5, 6, 8) имеют два характерных пика, соответствующих стадиям выхода и горения летучих веществ и выгорания коксового остатка. При этом пики, соответствующие максимальной скорости выделения летучих веществ, смещаются в область более низких температур по сравнению с инертной средой.

Результаты ТГ анализов исследованных топлив согласуются с данными теплотехнических анализов по влажности, зольности, содержанию летучих веществ и коксового остатка. Процесс выхода летучих веществ у древесного топлива и гидролизного лигнина начинается значительно раньше и происходит при более низких температурах, по сравнению с углями, что говорит о более высокой реакционной способности биотоплив по сравнению с углями.

Выводы

Результаты ДТГ анализов показали, что разложение древесины и гидролизного лигнина в инертной среде имеет один пик (без учета пика сушки), что объясняется тем, что разложения трех основных составляющих древесного топлива (гемицеллюлоза, целлюлоза, лигнин) происходят параллельно,

но с разными скоростями в широком диапазоне температур. Гидролизный лигнин в отличие от древесного топлива характеризуется более широким температурным диапазоном процесса выхода летучих веществ. В воздушной среде наблюдаются два пика: первый пик подобен пику в инертной среде, а второй соответствует процессу горения коксового остатка. Угольное топливо имеет один характерный пик на ДТГ кривой, так как содержание летучих веществ в исходном топливе невелико и процесс выхода летучих веществ и горение коксового остатка накладываются друг на друга.

Список литературы

1. Любов В.К. Повышение эффективности сжигания углей / В.К. Любов, Ф.З. Финкер, И.Б. Кубышкин // Повышение эффективности теплообменных процессов и систем: материалы III международной научно-технической конференции. – Вологда: ВоГТУ, 2002. – С. 125–131.
2. Любов В.К. Повышение эффективности энергетического использования древесных отходов / В.К. Любов, С.М. Шестаков, Л.Т. Дульнева, Ю.К. Опякин // Лесной журнал. – 1986. – № 4. – С. 117–119. Colomba D.B. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars // Progress in Energy and Combustion Science. – 2009. – № 29. – P. 121–140.
3. Laurendau N.M. Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion // Progress in Energy and Combustion Science. – 1978. – № 4. – P. 221–70.
4. Smith I.W. The combustion rates of coal chars: a review. IN: Nineteenth symposium (international) on combustion // Pittsburgh, P; The Combustion Institute. – 1982. – P. 1045–60.
5. Bews I.M., Hayhurst A.N., Richardson Sm, Taylor SG. The order, Arrhenius parameters, and mechanism of the reaction between gaseous oxygen and solid carbon. – Combustion Flame 2001. – № 124. – P. 231–245.
6. Hurt R.H., Calo J.M. Semi-global intrinsic kinetics for char combustion modeling. – Combustion Flame 2001. – № 125. – P. 1138–1149.
7. Klose W., Wölki M. On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam. – Fuel 84 (2005). – P. 885–892.
8. Dassappa S., Paul P.J., Mukunda H.S., Shrinivasa U. The gasification of wood-char spheres in CO₂-N₂ mixtures: analysis and experiments // Chemical Engineering Science. – 1994. – № 49. – P. 223–232.
9. Salatino P., Senneca O., Masi S. Gasification of a coal char by oxygen and carbon dioxide. – Carbon 26 (1998). – P. 443–452.
10. Mermoud F, Salvador S., Van de Steen L, Gollfier F. Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles. – Fuel 85 (2006). – P. 1473–1482.
11. Sharma R.K., Wooten J.B., Baliga V.L., Lin X., Chan W.G., Hajaligol M.R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. – Fuel 83 (2004). – P. 1469–1482.
12. Sharma R.K., Wooten J.B., Baliga V.L., Hajaligol M.R. Characterization of chars from biomass derived materials: pectin chars. – Fuel 80 (2001). – P. 1825–1836.