

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗРАЗКІВ ТВЕРДОЇ БІОМАСИ

Наведено результати термогравіметричних досліджень зразків деревини, що спалювались спільно з вугіллям марки антрацит на експериментальному стенді Інституту, а також зразків соломи, кукурудзи, ріпаку та сої. Визначено окремі стадії термічного перетворення зразків твердої біомаси та отримані їх кінетичні характеристики. Виконано порівняння отриманих результатів з дослідженнями інших авторів.

Ключові слова: тверда біомаса, спільне спалювання, тга, кінетика горіння.

Протягом останніх десятиліть увага світової спільноти привернена до питань екології. Виконання рішень екологічних конвенцій істотно обмежує використання викопних палив і стимулює попит на альтернативні поновлювані палива, за рахунок яких світова енергетика задовольняє близько 13% своїх потреб у первинній енергії, з яких на тверду біомасу припадає близько 10% [1]. Тоді як в Україні, що має щорічний потенціал біомаси 29,27 млн т у. п., остання в структурі використання первинних енергоресурсів становить лише 1,2 % [2]. На думку авторів статті, перспективною для України технологією енергетичного використання біомаси є її спалювання з вугіллям в існуючих факельних котлоагрегатах. До переваг технології можна віднести низькі капітальні витрати при впровадженні за рахунок використання вже існуючого котельного обладнання в порівнянні з будівництвом нових котлоагрегатів, диверсифікація палива ТЕС, можливість утилізувати значну кількість біомаси, а також частково замінити викопне вугілля CO_2 -нейтральним паливом.

Найбільшого поширення спільне спалювання біомаси з вугіллям (ССБВ) набуло саме у факельних котлоагрегатах. Це пояснюється високою ефективністю спалювання внаслідок максимальної теплонапруженості топкового

об'єму пиловугільних котлоагрегатів, а також їх поширеністю у світі. Сьогодні 93 котли спільно спалюють тверду біомасу з вугіллям у факелі [3]. Актуальність впровадження технології в Україні підкріплюється також кількістю наявної для енергетичного використання твердої біомаси, в першу чергу, відходів деревообробної та сільськогосподарської промисловості [4].

В останні роки в Інституті вугільних енерготехнологій Національної академії наук України проводяться дослідження спільного факельного спалювання біомаси та вугілля українських родовищ [5]. Основна увага приділяється можливості впровадження технології на існуючих антрацитових блоках, оскільки передбачається, що додавання високореакційної біомаси дозволить компенсувати низький вихід летких в антрациті і тим самим поліпшити його займистість і повноту вигорання у випадках поставок непроектного вугілля або незадовільного стану котлоагрегату. В експериментах спалювалась деревина (сосна), як одна з найбільш поширених і доступних в Україні. При проведенні досліджень було встановлено оптимальну частку заміщення вугілля деревиною, а також спостерігався синергічний ефект: при зміні підтримуючого допоміжного палива з природного газу на деревину, необхідна кількість теплоти для підтримування стабільного горіння антрациту в умовах експериментального стенда зменшувалась.

Таблиця 1 – Технічний аналіз досліджуваних зразків твердих палив та антрацит

Вид зразка палива	Вихід летких V^d , %	Зольність A^d , %	Вологість W^f , %
Тирса сосни 1	82,93	2,9	8,3
Тирса сосни 2	83,06	0,9	10
Пелета з соломи пшениці	74,52	8,9	9,2
Пелета з ріпаку	73,08	11,2	9,6
Пелета з кукурудзи	70,55	15,0	10,6
Пелета з сої	73,82	11,8	11,4
Антрацит	3-5	20-22	7-8

Для визначення можливості використання інших різновидів твердої біомаси, доступних в Україні для технології спільного спалювання, у співпраці з Уральським федеральним університетом (м. Єкатеринбург, Росія) та Інститутом хімії високомолекулярних сполук НАН України (м. Київ) були проведені термогравіметричні дослідження зразків пелет соломи пшениці, ріпаку, кукурудзи та сої, а також, для порівняння, зразки деревини (тирси), що використовувались у попередніх дослідженнях. Дослідження зразків пелет проводилось на дериватографі системи Паулік–Паулік–Ердеї Q-1000 в атмосфері повітря зі швидкістю нагрів-

вання $20^\circ\text{C}/\text{хв.}$ в інтервалі температур $T_{\text{кімн}} - 1000^\circ\text{C}$. Маса дослідних зразків становила 100 мг. Зразки деревини досліджувались на інтегрованому комплексі синхронного термічного аналізу STA 449 фірми NETZSCH в атмосфері повітря зі швидкістю нагрівання $5^\circ\text{C}/\text{хв.}$ в інтервалі температур $T_{\text{кімн}} - 700^\circ\text{C}$. Результати технічного аналізу вказаних зразків та, для порівняння, вугілля марки антрацит, наведено у табл. 1.

Первинні експериментальні дані отримувались у вигляді електронних таблиць, а також у графічному вигляді, приклад якого для зразка пелети ріпаку зображено на рис.1.

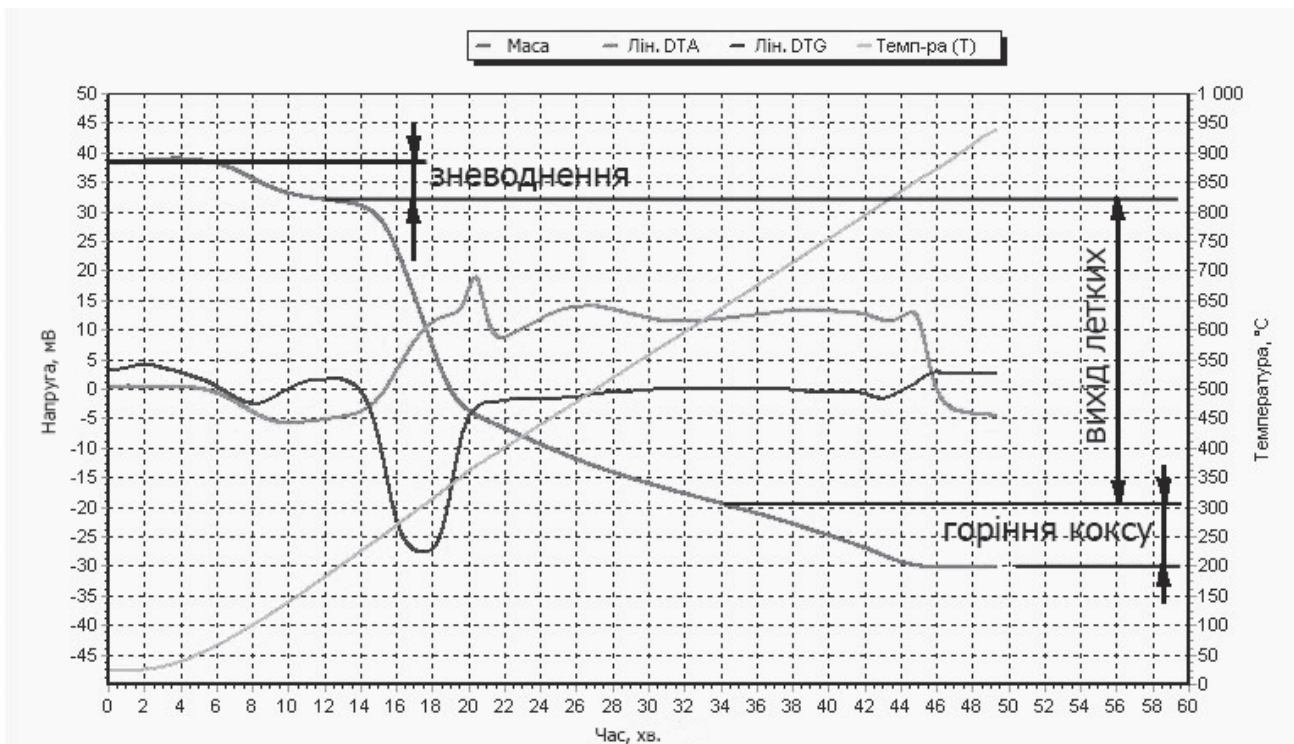


Рис. 1. Дериватограми зразка пелети ріпаку

Дані включають в себе криві зміни маси, температури, швидкості зміни маси, швидкості зміни температури в часі протягом експерименту. Також на рис.1 схематично виділені стадії термічного перетворення зразків, що досліджувались. Умовно їх можна поділити на стадії виділення вологи (зневоднення), утворення і виходу летких речовин та горіння коксозольного залишку. Для визначення температурних меж кожної стадії термічного розкладу зразків палив визначались початкова температура T_0 , де вага зразка становить 0,975 від початкової, максимальна температура стадії T_{\max} , за якої друга похідна від зміни ваги у часі дорівнює нулю та кінцева температура стадії, де перша похідна від зміни ваги має мінімальне значення, а друга дорівнює нулю.

Розглядалось таке кінетичне рівняння кожної стадії термічного розкладу [6]:

$$-\frac{d\alpha}{d\tau} = k \cdot f(\alpha), \quad (1)$$

де α – ступінь конверсії дослідного зразка – показує, яка частка дослідного зразка прореагувала до моменту часу τ ; k – константа швидкості реакції; $f(\alpha)$ – функція, що характеризує модель реакції. Ступінь конверсії в момент часу τ визначається з дериватограми за формулою

$$\alpha = \frac{m_0 - m_\tau}{m_0 - m_\infty},$$

де m_0 – початкова маса зразка; m_∞ – кінцева маса стадії термічного розкладу; m_τ – поточна маса зразка. Для представлення константи швидкості реакції використовувалась формула Арреніуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

де k_0 – передекспоненційний множник; E – енергія активації, Дж/моль; R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/моль·К; T – температура, К.

Комбінуючи рівняння (1) і (2), отримуємо таку форму рівняння (1):

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha). \quad (3)$$

Для спрощення розрахунків було прийнято поширене у термогравіметричних дослідженнях припущення, що наявні реакції термічного розкладу мають перший порядок. Тоді функція

$f(\alpha) = (1 - \alpha)$ і, в результаті, з (3) отримуємо відоме диференціальне кінетичне рівняння:

$$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{d\tau}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln(k_0). \quad (4)$$

Рівняння (4) являє собою лінійну залежність виразу $\ln\left(\frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{d\tau}\right)$ від зворотної температури $\frac{1}{T}$ вигляду $y = k \cdot x + b$, де $k = \left(-\frac{E}{R}\right)$, а $b = \ln(k_0)$.

За наведеною вище методикою були оброблені первинні дані дериватограм. В табл.2 наведено діапазони температур окремих стадій термічного розкладу досліджуваних зразків біомаси, а також розподіл початкової маси зразків палив за стадіями термічного перетворення.

Аналізуючи температурні рівні та їх екстремуми у визначених стадіях термічного розкладу, звертає на себе увагу близькість цих значень для усіх досліджуваних видів біомаси. Однак, серед інших можна виділити зразки тирси сосни, які за рахунок більшого виходу летких речовин мають майже на 20% більшу масову частку відповідної термічної стадії і меншу масу коксового залишку. Крім того, діапазони температур стадії зневоднення зразків тирси коротші на 34–78°C порівняно з іншими зразками.

Результати розрахунку передекспоненційного множника (k_0) та енергії активації (E) для стадій зневоднення та виходу летких досліджуваних зразків палив, а також аналогічні дані досліджень з літературних джерел наведено у табл. 3. На рис. 2,а–в зображено графічну залежність швидкості виходу летких від зворотної температури відповідно до рівняння (4) для досліджуваних зразків твердої біомаси та порівняння з іншими аналогічними дослідженнями для зразків тирси сосни та соломи пшениці.

З рис. 2,а бачимо суттєву відмінність у швидкості виходу летких з деревини порівняно з іншими досліджуваними зразками пелет соломи, що можна пояснити відмінностями у природі виростання названих вище культур, дещо різною швидкістю нагрівання під час дослідження, а також різним ступенем їх попередньої обробки. Порівнюючи отримані у дослідженні результати для зразків тирси сосни та пелет соломи пшениці з отриманими у роботах інших (закордонних та вітчизняних) авторів

Таблиця 2 – Діапазони температур та розподіл маси окремих стадій термічного розкладання зразків біомаси

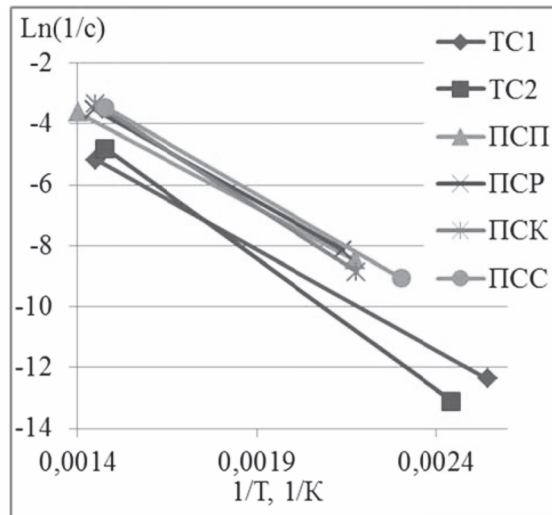
Зразок палива	Стадія термічного розкладання палив								
	зневоднення			вихід летких			вигорання коксового залишку *		
	Діапазон, °C	Максимум, °C	Частка маси, %	Діапазон, °C	Максимум, °C	Частка маси, %	Діапазон, °C	Максимум, °C	Частка маси, %
Тирса сосни 1	27-120	65	7,20	120-416	301	79,80	416-697	н/в	13,00
Тирса сосни 2	32-136	56	6,80	136-404	307	77,20	404-610	н/в	16,00
Пелета соломи пшениці	24-187	100	6,18	187-440	290	62,60	440-920	н/в	31,19
Пелета ріпаку	23-194	103	9,54	194-418	303	57,98	418-872	н/в	32,32
Пелета кукурудзи	24-186	99	9,44	186-416	281	58,02	416-940	н/в	32,51
Пелета сої	23-161	98	9,23	161-404	294	56,79	404-898	н/в	33,89

* – враховується лише горюча маса коксового залишку без врахування золи.
н/в – не визначено.

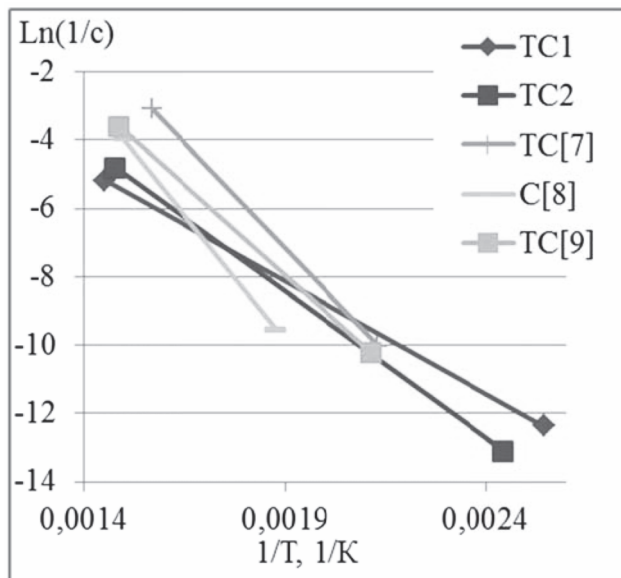
Таблиця 3 – Результати розрахунку передекспоненційного множника (k_0) та енергії активації (E) для стадій зневоднення та виходу летких досліджуваних зразків палив

Зразок палива	Швидкість нагрівання, °C/хв	Стадія термічного розкладання палив			
		зневоднення		вихід летких	
		k_0 , 1/с	E , кДж/моль	k_0 , 1/с	E , кДж/моль
Тирса сосни 1	5	4373,85	39,19	80,02	54,76
Тирса сосни 2	5	1018,31	35,02	2627,79	71,34
Пелета соломи пшениці	20	1,51	16,35	177,03	52,15
Пелета ріпаку	20	8,90	22,82	472,72	55,58
Пелета кукурудзи	20	13,18	23,32	2145,44	63,11
Пелета сої	20	443,86	33,78	740,19	56,57
Тирса сосни [7]	15	-	-	$6,60 \cdot 10^8$	102,30
Сосна [8]	10	-	-	$7,32 \cdot 10^7$	122,56
Тирса сосни [9]	20	13,60	24,52	164400	87,37
Солома пшениці [10]	30	-	-	$1,57 \cdot 10^7$	115,59
Солома пшениці [9]	20	13,70	25,85	92470	82,00
Соя [11]	5-20	-	-	-	182,00

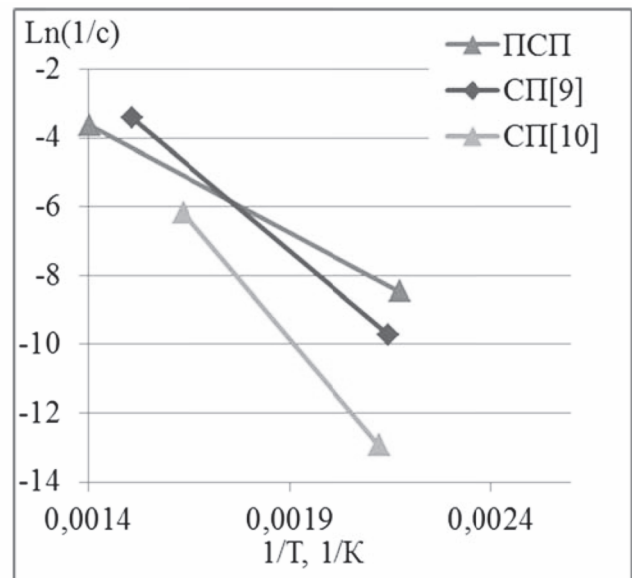
[7–11] (рис. 2,а,б), спостерігаємо переважно відмінність у швидкості виходу летких, що пояснюється відмінністю органічної та мінеральної складової зразків за рахунок різних умов вирощування та зберігання, різницею у підходах для розрахунку констант реакції, розбіжністю у швидкості нагрівання зразків під час експерименту.



а



б



в

Рис. 2. Порівняння залежностей швидкості виходу летких речовин від оберненої температури:

а – досліджуваних зразків пелет та тирси сосни;

б – зразків тирси сосни досліджуваних та з літературних джерел;

в – зразків досліджуваних пелет соломи пшениці та соломи пшениці з літературних джерел;

де TC1 та TC2 – тирса сосни відповідно 1 та 2, ПСП – пелета соломи пшениці, ПСР – пелета соломи ріпаку, ПСК – пелета соломи кукурудзи, ПСС – пелета соломи сої, TC[7] – тирса сосни [7], C[8] – зразок сосни [8]; TC[9] – тирса сосни [9], СП[10] – солома пшениці [10]

Необхідно відзначити, що досліджувались зразки тирси сосни, отримані в різний час. Другий зразок, що досліджувався у перших експериментах, на кілька років старіший за перший зразок. Тому відмінність кінетичних констант для виходу летких можна пояснити більшим окисненням другого зразка тирси.

Наведені вище дані вказують на суттєві відмінності у характеристиках твердої біомаси як

окремих видів, так і різних зразків одного виду. Тому, на відміну від вугілля, в кожному окремому випадку впровадження необхідно мати кінетичні характеристики біомаси, яку планується спалювати.

ВИСНОВКИ

1. Найявні в Україні різновиди твердої біомаси можуть використовуватись для впровад-

ження технології спільного спалювання її з вугіллям на ТЕС. Таке впровадження потребує проведення нових досліджень кінетичних характеристик біомаси, що планується до застосування.

2. За допомогою методу термогравіметрії (ТГА) досліджено зразки вітчизняної твердої біомаси: пелети соломи пшениці, ріпаку, кукурудзи, сої, а також соснової тирси та отримані за спрощеною методикою дані кінетичних характеристик окремих стадій термічного перетворення зразків біомаси.

3. Досліджені характеристики горіння біомаси в подальшому будуть використані для розрахунків окремих процесів спільного спалювання для її впровадження на ТЕС України.

1. *Renewables Information* IEA 2014 [Electronic resource]: IEA statistics. Mode of access: WWW.URL: <http://www.cne.es/cgi-in/BRSCGI.exe?CMD=VEROBJ&MLKOB=820858630202>.

2. Гелетуха Георгій, Железная Татьяна. Состояние и перспективы развития биоэнергетических технологий в Украине // Экология предприятия. – 2014. – №4. – С.32–41.

3. Database of Biomass Cofiring initiatives [Electronic resource]: IEA Bioenergy Task 32. Mode of access: WWW.URL: <http://www.ieabcc.nl>

4. Гелетуха Г.Г., Железная Т.А., Олейник Е.Н. Перспективы производства тепловой энергии из биомассы в Украине // Пром. Теплотехника. – 2013. – Т.35, №5. – С.48–57.

5. Засядько Я.И., Шудло Т.С., Бесценный И.В, Бондзик Д.Л., Дунаевская Н.И. Экспериментальное исследование процесса совместного факельного сжигания антрацита с древесной биомассой // Энерготехнологии и ресурсосбережение. –

2009. – №3. – С.10–17.

6. Guo J. Kinetic Study on Pyrolytic Process of Oil-Palm Solid Waste Using Two- Step Consecutive Reaction Model / J. Guo, A. C. Lua // J. Biomass and Bioenergy. – 2001. – Vol. 20. – P. 223–233.

7. M.V. Gil, D. Casal, C. Pevida, J.J. Pis, F. Rubiera. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion // Bioresource Technology. – July 2010. – Volume 101, Issue 14. – P.5601–5608.

8. Sema Yurdakul Yorulmaz, Aysel T. Atimtay. Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis // Fuel Processing Technology. – 90 (2009). – P. 939–946

9. Мирошник М.М. Кінетика термічної деструкції окремих видів біомаси як альтернативного палива: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.14. 06 / НУХТ. – К., 2013. – 26 с.

10. Yu Zhaosheng, Ma Xiaoqian, Liu Ao. Kinetic studies on catalytic combustion of rice and wheat straw under air- and oxygen-enriched atmospheres, by using thermogravimetric analysis // BIOMASS AND BIOENERGY. – 32 (2008). – P.1046–1055.

11. Maria Inez G. de Miranda, Clara I. D. Bica*, Sonia M. B. Nachtigall, N. Rehman, Simone M. L. Rosa. Thermal decomposition of soybean hull cellulose: a kinetic study [Electronic resource] // 12° Congresso Brasileiro de Polimeros (12°CBPol), September 22–26, 2013: Proceedings. – Mode of access: WWW.URL: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/81824/000901361.pdf?sequence=1>.

Надійшла до редколегії 13.01.2016