УДК 620.9 : 662.6/004.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ТОРФЯНОГО ТОПЛИВА

© 2019 г. П. А. Марьяндышев^{1,*}, И. И. Мухрева^{1,**}, В. К. Любов^{1,***}, К. Шонненбек^{2,****}, Г. Трувэ^{2,*****}. А. Брийард^{2,*****}. Ж.-Ф. Брийак^{2,******}

¹ ФГАОУ ВО "Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова", Кафедра теплоэнергетики и теплотехники, 163000 Архангельск, Россия ² Университета Верхнего Эльзаса, Лаборатория управления рисками и защиты окружающей среды, 68093 Мюлуз, Франция *e-mail: p.marjyandishev@narfu.ru **e-mail:mukhrewa@gmail.com ***e-mail:vk.lubov@mail.ru ****e-mail:Alain.Brillard@uha.fr *****e-mail:Gwenaelle.Trouve@uha.fr *****e-mail: Cornelius.Schnonnenbeck@uha.fr *****e-mail: Jean-Francois.Brilhac@uha.fr Поступила в редакцию 07.02.2019 г. После доработки 20.02.2019 г.

Исследовано термическое разложение торфа в реакторе скоростного нагрева при условиях, характерных для низкотемпературных топочных камер промышленных теплогенерирующих установок. Изучено горение торфяного термоугля на синхронном термоанализаторе при динамическом нагреве. Установлено, что термические свойства торфа хорошо сочетаются со свойствами древесной биомассы, прежде всего с древесиной хвойных пород (ели и сосны). Основные отличия заключаются в том, что у торфа процесс пиролиза протекает в более широком температурном диапазоне, при этом наблюдаются две точки экстремума при температурах 277 и 320°С.

Ключевые слова: торфяное топливо, процесс термического разложения, горение, камера сгорания, пиролиз, возобновляемый источник энергии, термогравиметрический анализ, реактор скоростного нагрева, термоуголь

DOI: 10.1134/S0023117719050098

введение

Энергия, выделяющаяся в процессе горения твердых топлив, таких как угли и древесная биомасса, в основном используется для производства тепловой и электрической энергии. Широкое использование углей и древесного топлива в значительной степени объясняется их сравнительно низкой стоимостью и доступностью. Во многих теплогенерирующих установках используются различные угли – от лигнита, наиболее "молодого" бурого угля низкого качества, до антрацитов. Горению угольного топлива уделяется большое внимание, оно достаточно детально рассмотрено во многих публикациях, в том числе с использованием методов численного моделирования [1–5].

Установки, использующие в качестве топлива биомассу, также рассмотрены в технической литературе, причем большое количество работ посвящено исследованию процессов, протекающих в топках с кипящим слоем, а также в топочных камерах, оборудованных наклонно-переталкивающими решетками. При этом наряду с вопросами горения, теплообмена, аэродинамики и загрязнения поверхностей нагрева рассматриваются вопросы образования вредных газообразных и твердых ингредиентов, включая сажевые [6–8].

Для моделирования процессов, протекающих с топливом в камере сгорания теплогенерирующей установки, используется реактор скоростного нагрева. Конструкция данной лабораторной установки позволяет обеспечить высокий температурный уровень и состав газовой среды, характерный для топочных камер промышленных теплогенерирующих установок [9–13]. Вопросы моделирования горения угольного топлива в реакторе скоростного нагрева детально рассмотрены в работах [14, 15]. В работах [16, 17] представлены результаты исследования кинетики процесса газификации угля, образования сажевых частиц и формирования золы, а также пиролиза угольного топлива в различных средах.

34

Для уменьшения антропогенного влияния теплогенерирующих установок на окружающую среду необходимо разрабатывать новые технологии сжигания угольного топлива, а также топливные композиции, в качестве основных горючих компонентов в которых будут твердые топлива, являющиеся углерод нейтральными и не вызывающими выбросы парниковых газов.

Торф формируется на промежуточной стадии процесса минерализации от биомассы к угольному топливу, занимает промежуточное место между возобновляемыми и невозобновляемыми источниками энергии и относится к медленно возобновляющимся топливам, так как период его восстановления на месте добычи превышает 200 лет. Однако потребление торфа в РФ намного отстает от его ежегодного естественного прироста, что позволяет в данных условиях рассматривать торф как возобновляемый источник энергии. В качестве топлива могут использоваться верховые, переходные и низинные залежи торфа.

Торф имеет много экономических и экологических преимуществ, таких как низкое содержание серы и золы, минимальное содержание ртути, а его низшая теплота сгорания на горючую массу близка к бурому углю. Следует отметить, что торф более дешевый вид топлива, по сравнению с мазутом и природным газом, и его цена сопоставима с древесными биотопливами.

Среди полезных ископаемых в нашей стране значительная роль принадлежит торфяным месторождениям, распространенным практически на всей территории.

По данным [18], наибольшее количество запасов торфа категорий А + В + С₁ - 6.9 млрд т (36.2% от запасов РФ) разведано в Северо-Западном федеральном округе при существующей степени заторфованности 5-10%. При этом общее количество месторождений в данном округе составляет 18912. Из всех регионов, входящих в состав Северо-Западного федерального округа, Архангельская область обладает самыми большими запасами торфа, которые при 40%-ной влажности составляют 1.1 млрд т. Кроме того, 23.7 млрд т отнесены в ранг прогнозных ресурсов, перспективных для дальнейшего освоения в случае их подтверждения соответствующими геологоразведочными работами. Открытие всех месторождений и проявлений торфа Архангельской области непосредственно связано с периодом массового использования торфа в качестве топливного реcypca.

Торфяные ресурсы признаны уникальным природным потенциалом органического происхождения, влияющим на повышение жизненного уровня людей. Это энергетический, промышленный и агрохимический ресурс, необходимый как в становлении энергетики и промышленности, так и в повышении продуктивности сельского хозяйства. С развитием науки он становится надежным источником для биотехнологии, здравоохранения и т.д.

В современной литературе имеются работы, посвященные изучению процесса горения торфа, однако в основном в них представлены исследования по естественному тлению торфа [19–22] или результаты совместного сжигания торфяного и древесного топлив [23] в топочных устройствах различного конструктивного исполнения и реализованными способами сжигания [24].

Одно из эффективных направлений использования торфа — его применение в энергетике в качестве топлива.

Цель данной работы — исследование термического разложения торфа в реакторе скоростного нагрева при условиях, характерных для низкотемпературных топочных камер промышленных теплогенерирующих установок, и последующее изучение горения торфяного термоугля на синхронном термоанализаторе при динамическом нагреве.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термогравиметрический анализ. Отбор проб торфа был выполнен в Мезенском районе Архангельской области. Данный район располагает очень большими запасами торфа (более 500 млн т), тем не менее в его топливно-энергетическом балансе в настоящее время доминирует дорогостоящий завозной уголь, доля которого составляет более 96%. Для замещения дорогостоящих углей необходимо выполнить комплекс исследований для торфяных залежей Мезенского района, в том числе теплотехнических и термогравиметрических.

Термогравиметрический (ТГ) анализ проводился в синхронном термоанализаторе компании *TA Instruments Q500 device*. Испытуемые образцы торфа массой около 10 мг помещались в алюминиевые тигли и нагревались до 700°С при постоянной скорости нагрева 5°С/мин в воздушной и инертной средах. Образцы термоугля, собранные в процессе изучения пиролиза частиц торфа в реакторе скоростного нагрева, исследовались только в воздушной среде. ТГ- и дифференциальнотермогравиметрические (ДТГ) кривые записывались в течение всего процесса нагрева.

Влажность, зольность, содержание летучих веществ в исследуемых пробах торфа и полученном термоугле определялись по стандартным методикам. Результаты, полученные при использовании стандартных методик (таблица), сравнивались с данными термогравиметрических исследований. Для определения удельной теплоты сгорания ис-

| Наименование | Содержание летучих веществ, % | Связанный углерод, % | Влажность, % | Зольность, % | Низшая теплота сгорания, МДж/кг |
|--------------|-------------------------------|-------------------------|--------------|--------------|------------------------------------|
| Торф | 68.24 | 21.02 | 10.74 | 2.75 | 15.47 |

Таблица. Теплотехнические характеристики торфа Мезенского месторождения на аналитическую массу

пытуемых образцов использовался калориметр *IKA C* 2000 *Basic version* 2.

Реактор скоростного нагрева. Схема реактора скоростного нагрева, разработанного в лаборатории управления рисками и защиты окружающей среды (Университет Верхнего Эльзаса), представлена на рис. 1. Он состоит из трех основных частей: системы подачи топлива, зоны реакции и системы сбора продуктов термического разложения и горения. Реакционная зона выполнена из алюминиево-кремниевой трубы с внутренним диаметром 70 и внешним диаметром 80 мм. Она нагревается с помошью электрической печи фирмы Nabertherm RHTV 80/1000/17s и состоит из пяти зон нагрева с суммарной длиной 1 м. Максимальная мощность печи и температура нагрева составляют, соответственно, 17.1 кВт и 1600°С. Эксперименты с торфом проводились при температуре 800°C и различной продолжительности пребывания в реакторе. Время пребывания регулировалось изменением высоты реакционной зоны реактора. Размер частиц торфа, вводимых в реактор, составлял 0.20-0.25 мм. Методика расчета скорости нагрева топливных частиц подробно изложена в [15], при проведении данных исследований она составляла от 10^4 до $10^{5\circ}$ C/c.

Система подачи топлива, состоящая из шприца, насоса и вращающейся щетки, расположена над верхней частью печи, что обеспечивает равномерную подачу мелкоразмолотого топлива с массовым расходом от 1 до 20 г/ч в течку. В шприц помещался образец гидролизного лигнина массой 6 г. Внутренний диаметр течки составляет 8 мм, а наружный — 18 мм. Для исключения термических воздействий на частицы торфа, до их поступления в реакционную камеру, течка оборудована системой водяного охлаждения.

Величина реакционной зоны, через которую пролетают частицы при их падении, определяется расстоянием от выходного сечения течки до входного участка трубы-ловушки пробоотборника, расположенного в нижней части реакционной камеры. Высота расположения трубы-ловушки регулируется, она имеет внутренний диаметр 16 мм, наружный 30 мм и оснащена системой водяного охлаждения. При проведении экспериментов высота реакционной зоны изменялась в диапазоне от 17 до 40 см при температуре нагрева 800°С.



Рис. 1. Реактор скоростного нагрева.



Рис. 2. ТГ- (а) и ДТГ- кривые (б) торфяного топлива. Кривая *1* – ТГ-кривая в воздушной среде, кривая *2* – ТГ -кривая в инертной среде.

Данная температура была выбрана исходя из двух соображений:

 – она обеспечивает практически полный выход летучих веществ за сравнительно короткий промежуток времени и возможность детального описания данного процесса,

 – она характерна для многих зон промышленных установок, в которых реализованы низкотемпературные технологии сжигания топлив.

Термоуголь пиролиза торфяного топлива при проведении эксперимента попадает в коллектор сбора твердых продуктов реакции, который находится в нижней части трубы-ловушки. Быстрое охлаждение продуктов, поступающих в пробоотборник, позволяет избежать последующих реакций. Вертикальное расположение трубы-ловушки пробоотборника упрощает изменение высоты реакционной камеры и, соответственно, времени пребывания топливных частиц в зоне высоких температур при обеспечении их равномерного распределения по сечению реактора. Собранные образцы термоугля исследовались в синхронном термоанализаторе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Медленный пиролиз и горение торфяного топлива. ТГ- и ДТГ-анализы часто используются для изучения процесса медленного пиролиза и горения при динамическом нагреве для моделирования температурного уровня и процесса потери массы с высокой точностью. ТГ- и ДТГ-кривые для образцов исходного торфа представлены на рис. 2.

Процесс пиролиза и горения торфяного топлива при динамическом нагреве со скоростью 5°С/мин начинается довольно рано и заканчивается в диапазоне температур 500–570°С (рис. 2). Так как торф в основном состоит из органических компонентов (лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы), его термические свойства хорошо сочетаются со свойствами древесной биомассы, прежде всего с древесиной хвойных пород: ели и сосны. Основные отличия заключаются в том, что у торфа процесс пиролиза протекает в более широком температурном диапазоне, при этом наблюдаются две точки экстремума при температурах 277 и 320°С (рис. 2). Кроме того, зольность торфа имеет более высокие значения, чем древесина и ее кора.

На ДТГ-кривой для процесса горения торфа наблюдаются два ярко выраженных пика (без учета пика сушки). Первый, с максимумом при температуре 293°С, характеризует процесс выхода и горения летучих веществ, второй, с максимумом при температуре 405°С, соответствует процессу горения углеродной основы топлива. Для процесса горения древесины на ДТГ-кривой также имеются два характерных пика, однако первый значительно превышает второй [25]. Ближе всего к торфу форма ДТГ-кривой у коры ели. Подробный сравнительный анализ ТГ- и ДТГисследований древесных топлив и углей разных месторождений приведен в работе [25], полученные результаты термогравиметрических исследований по торфу с низкой степенью разложения подтверждают промежуточное положение торфа между древесно-растительными остатками и бурым углем.

Изотермический процесс пиролиза торфа в реакторе скоростного нагрева. При проведении экспериментов в реакторе скоростного нагрева температура составляла 800°С.

Степень выхода летучих веществ от времени пребывания частиц торфа в реакционной камере, заполненной азотом, представлена на рис. 3. При определении времени пребывания частиц торфа в реакционной камере в зависимости от ее высоты использовались математические зависимости, полученные в [12]. Таким образом, ось абсцисс рис. 3 характеризует время пребывания частиц торфа в реакционной зоне при изменении ее высоты от 17 до 40 см.

Как показали эксперименты, степень выхода летучих веществ в среде азота возрастает с увеличением времени пребывания частиц торфа в реакционной зоне установки. Для заданного времени пребывания частиц торфа в реакторе степень



Рис. 3. Степень выхода летучих веществ из частиц торфа в зависимости от времени пребывания в реакторе скоростного нагрева.



Рис. 4. ДТГ- (а) и ТГ-кривые (б) для термоугля, полученного в процессе изотермического пиролиза торфа при 800°С. Кривая *1* – время выдержки 150, *2* – время выдержки 250, *3* – время выдержки 330, *4* – время выдержки 450 мс.

выхода летучих веществ возрастает с увеличением температуры. Практически полный выход летучих веществ достигается для торфяного топлива с начальным размером частиц 0.20–0.25 мм при времени пребывания в реакционной камере 450 мс. Это значение достигается при высоте реакционной камеры 40 см. Максимальная степень выхода летучих веществ для торфа Мезенского месторождения составила около 79% (на сухую беззольную массу).

ТГ- и ДТГ-анализы образцов термоугля, полученного из торфа. Термоугли торфяного топлива, собранные в реакторе скоростного нагрева при разной продолжительности пребывания торфа в реакционной зоне с температурой 800°С, были проанализированы в синхронном термоанализаторе в воздушной среде. ТГ- и ДТГ-кривые представлены на рис. 4.

Выполненные эксперименты показали, что термоугли, прошедшие более длительную термическую обработку, воспламеняются при более высоких температурах, при этом с увеличением

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2019

продолжительности термической обработки величина первого пика, характерного для процесса воспламенения и горения летучих, уменьшается, а при времени выдержки 450 мс он практически отсутствует (рис. 4,а). Для второго пика, характерного для процесса воспламенения и горения коксового остатка, наблюдается обратная картина. С увеличением продолжительности термической обработки частиц торфа в инертной среде величина данного пика увеличивается (рис. 4,а), возрастает, естественно, и зольность испытуемого термоугля (рис. 4,б). Необходимо отметить, что для термоугля температурный и временной интервалы процесса горения увеличиваются по сравнению с исходным торфом. Температуры, характерные максимуму первого пика (рис. 4,а) с увеличением времени термообработки торфа увеличиваются, а для второго пика – уменьшаются. Данный факт свидетельствует о том, что с увеличением продолжительности высокотемпературной обработки торфа в инертной среде реакционные свойства термоугля увеличиваются, что повышает скорость его выгорания. Чем меньше содержание летучих веществ в термоугле, тем больше сходство ДТГ-зависимостей, полученных при горении термоуглей и каменных углей.

выводы

Процесс пиролиза и горения торфяного топлива при динамическом нагреве со скоростью 5°С/мин начинается при 200-220°С и заканчивается в диапазоне температур 500-570°С. Так как торф в основном состоит из органических компонентов, его термические свойства хорошо сочетаются со свойствами древесной биомассы, прежде всего с древесиной хвойных пород (ели и сосны). Основные отличия заключаются в том, что у торфа процесс пиролиза протекает в более широком температурном диапазоне, при этом наблюдаются две точки экстремума при температурах 277 и 320°С. На ЛТГ-кривой лля процесса горения торфа наблюдаются два ярко выраженных пика. Первый, с максимумом при температуре 293°С, характеризует процесс выхода и горения летучих веществ, второй, с максимумом при температуре 405°С, соответствует процессу горения углеродной основы топлива. При горении древесины на ЛТГ-кривой также имеются два пика. при этом первый значительно превышает второй. Ближе всего к торфу форма ДТГ- кривой у коры ели. Результаты термогравиметрических исследований торфа подтверждают его промежуточное положение между древесно-растительными остатками и бурым углем.

Получена экспериментальная зависимость степени выхода летучих веществ из частиц торфа от времени пребывания в реакторе скоростного нагрева. Для достижения практически полного выхода летучих веществ из частиц размером 0.20— 0.25 мм достаточно 450 мс. Полученные результаты позволяют прогнозировать характер процессов, протекающих в низкотемпературных топочных камерах промышленных теплогенерирующих установок, где температурный уровень близок к исследованному.

Термогравиметрические исследования термоуглей, полученных при пиролизе торфа в реакторе скоростного нагрева, показали, что термоугли, прошедшие более длительную термическую обработку, воспламеняются при более высоких температурах, при этом с увеличением продолжительности термообработки величина первого пика, характерного для процесса воспламенения и горения летучих, уменьшается, а при времени выдержки 450 мс он практически отсутствует. Для второго пика, характерного для процесса воспламенения и горения коксового остатка, наблюдается обратная картина. Для термоугля температурный и временной интервалы процесса горения увеличиваются по сравнению с исходным торфом. Температуры, характерные максимуму

первого пика, с увеличением времени термообработки торфа повышаются, а для второго пика уменьшаются. Это свидетельствует о том, что с увеличением продолжительности высокотемпературной обработки торфа в инертной среде, реакционные свойства термоугля увеличиваются, что повышает скорость его выгорания. Чем меньше содержание летучих веществ в термоугле, тем ближе форма ДТГ-зависимостей, полученных при горении термоуглей и каменных углей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Perrone D., Astiglione T., Klimanek A., Morrone P., Amelio M. // Fuel Processing Technology. 2018. V. 181. P. 361.
- Echi S., Bouabidi A., Driss Z., Abid M.S. // Energy. 2019. V. 169. P. 105.
- Long-fei Z., Hong-zhou H., Huang-huang Z. // Energy Procedia. 2014. V. 61. P. 2026.
- Wang C., Liu Y., Zheng S., Jiang A. // Energy. 2018. V. 153. P. 149.
- 5. *Madejski P.* // Appl. Thermal Engineering. 2018. V. 145. P. 352.
- 6. Karim R., Naser J. // Fuel. 2018. V. 222. P. 656.
- Meloni E., Caldera M., Palma V., Pignatelli V., Gerardi V. // Renewable energy. 2019. V. 131. P. 745.
- 8. *Gomez M., Martin R., Chapela S., Porteiro J.* // Energy conversion and management. 2019. V. 179. P. 91.
- 9. *Moco A., Costs M., Casaca C. //* Energy conversion and management. 2018. V. 169. P. 383.
- Botelho T., Costa M., Wilk M., Magdziarz. // Fuel. 2018. V. 212. P. 95.
- Colom-Diaz J., Alzueta M., Fernandes U., Costa M. // Fuel. 2017. V. 207. P. 790.
- 12. Zellagui S., Trouve G., Schonnenbeck C., Zouaoui-Mahzoul N., Brilhac J-F. // Fuel. 2017. V. 189. P. 358.
- 13. Costa F., Costa M. // Fuel. 2015. V. 159. P. 530.
- Zhang K., Wang Z., Fang W., He Y., Hsu E., Li Q., Gul-e-Rana J., Cen K. // J. Anal. Appl. pyrolysis. 2018.
- Zellagui S., Schonnenbeck C., Zouaoui-Mahzoul N., Leyssens G., Authier O., Thunin E., Porcheron L., Brilhac J-F. // Fuel Processing Technology. 2016. V. 148. P. 99.
- 16. Keller F., Kuster F., Meyer B. // Fuel. 2018. V. 218. P. 425.
- 17. Zhong S., Baitalow F., Meyer B. // Fuel. 2018. V. 234. P. 473.
- Афанасьев А.Е., Инишева Л.И., Ковалев Н.Г. Концепция охраны и рационального использования торфяных болот России. Томск:ЦНТИ, 2005. 76 с.
- Hu Z., Christensen E., Restuccia F., Rein G. // Proceedings of the combustion institute. 2018.
- 20. Jiuling Y., Naian L., Haixiang C., Wei G., Ran T. // Proceedings of the combustion institute. 2018.
- Huang X., Rein G., Chen H. // Proceedings of the combustion institute. 2015. V. 35. P. 2673.
- 22. Cancellieri D., Leroy-Cancellieni V., Leoni E., Simeoni A., Kuzin A., Filkov A., Rein G. // Fuel. 2012. V. 93. P. 479.
- Kassman H., Pettersson J., Steenari B-M., Amand L-E. // Fuel Processing Technology. 2013. V. 105. P. 170.
- Ohenoja K., Korkko M., Wigren V., Osterbacka J., Illikainen M. // J. Environmental management. 2018. V. 206. P. 607.
- Popova E., Chernov A., Maryandyshev P., Brillard A., Kehrli D., Trouvé G., Lyubov V., Brilhac J.F. // Bioresource Technology. 2016. V. 218. P. 1046.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 5 2019