

УДК 662.739

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ НЕПИЩЕВЫХ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

© 2020 г. К. Б. Ларионов^{1,*}, С. А. Цибульский^{1,**}, К. В. Слюсарский^{1,***}, А. А. Ведягин^{1,2,****}, В. Е. Губин^{1,*****}

¹ Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

² Институт катализа имени Г.К. Борескова, 630090 Новосибирск, Россия

*e-mail: laryk070@gmail.com

**e-mail: s.tzibulsky@yandex.ru

***e-mail: slyuskonst@gmail.com

****e-mail: vedyagin@catalysis.ru

*****e-mail: gubin@tpu.ru

Поступила в редакцию 14.03.2019 г.

После доработки 28.03.2019 г.

Принята к публикации 04.10.2019 г.

Исследованы кинетические характеристики процесса окисления непищевых твердых бытовых отходов (ТБО). В качестве исследуемых образцов использованы энергетически ценные компоненты непищевых ТБО (опилки, пластик, картон, текстиль, кожа и резина). С помощью элементного анализатора и стандартных методик определены элементный состав и технические характеристики исследуемых образцов. Термическое преобразование непищевых ТБО проводилось методом термогравиметрического анализа в режиме окисления при скорости нагрева 10°C/мин в интервале температур 25–800°C при атмосферном давлении. По данным термического анализа (ДТГ-кривым) определены стадии процесса окисления непищевых ТБО, которые соответствуют моно- или бимодальному выделению летучих соединений и окислению образующегося углеродного остатка. Методом масс-спектрометрии выполнен качественный анализ газофазных продуктов окисления непищевых ТБО, которые были сопоставлены с элементным составом и техническими характеристиками исследуемых образцов. По методу *Coats–Redfern* вычислены значения энергии активации стадий процесса окисления непищевых ТБО. Максимальное значение E_a (114.7 кДж/моль) наблюдалось для образца пластика, процесс разложения которого условно протекал в одну стадию.

Ключевые слова: непищевые ТБО, температура начала интенсивного окисления, энергия активации, термогравиметрический анализ, масс-спектрометрический анализ

DOI: 10.31857/S0023117720010053

ВВЕДЕНИЕ

Годовое производство ТБО в мире в 2019 г. составило более 1.4 млрд т с прогнозируемым увеличением до 2.2 млрд т к 2025 г. и до 9.5 млрд т к 2050 г. [1].

Одним из способов утилизации ТБО является его энергетическое обогащение до уровня, приближенного к традиционному топливу [1], с последующим преобразованием в электрическую или тепловую энергию на тепловых электростанциях или районных котельных. Данный вид топлива получается в результате тщательной сортировки отходов бытового пользования, промышленности, строительства и сноса зданий, отстоя из водоочистных или очистных сооружений [2].

Производственный процесс углубленной сортировки ТБО считается приоритетным решени-

ем [3] в промышленно развитых странах, который позволяет значительно сократить количество материалов с истекшим сроком службы, отправляемых на свалки, и повышает степень извлечения энергии из различных отходов. Производство этого вида топлива направлено на повышение теплотворной способности и гомогенизации размера частиц соответствующего сырья, в том числе пластмасс, каучуков, упаковок, текстиля, лигно-целлюлозных отходов.

Несмотря на более лучшие энергетические характеристики сортированного ТБО (в отличие от его исходного состояния), применение данного вида сырья в системах термохимической конверсии часто затрудняется неоднородным составом, низкой способностью к размолу и плохими свой-

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов непищевых ТБО

Образец	A^d	W^a	V^{daf}	Q_{P_h}	C^d	H^d	N^d	S^d	O^d
	мас. %			МДж/кг	$d, \%$				
Опилки	8.6	3.8	82.3	28.0	48.5	5.9	3.7	0.0	33.3
Резина	21.7	0.4	39.0	18.4	65.4	6.4	0.9	1.7	3.9
Кожа	6.4	4.9	81.1	21.9	50.5	6.3	10.5	1.2	25.1
Картон	21.5	3.1	74.9	14.3	40.6	5.0	0.2	0.0	32.7
Текстиль	9.5	2.6	94.0	17.7	45.4	6.3	0.2	0.0	38.6
Пластик	0.0	0.0	99.5	45.8	84.6	14.3	0.0	0.0	1.1

Примечание. Индексы: а – аналитическая масса топлива, d – сухая масса топлива, daf – сухая беззольная масса топлива.

ствами топлива, такими, как высокая влажность, высокий зольный остаток и содержание хлора [4].

Большинство существующих исследований термического преобразования ТБО сосредоточены на использовании смесевых топливных образцов, компонентные соотношения которых выбраны исходя из статистических данных.

В работе [5] были определены кинетические параметры процесса окисления энергетически обогащенных ТБО и отдельно выбранных его укрупненных компонент (отходы деревообрабатывающих фабрик, пищевой и общей промышленности). Вычисленные по уравнению Аррениуса для различных температурных интервалов, соответствующих выделению летучих компонентов и окислению углеродного остатка, параметры энергии активации имели широкий диапазон значений, которые составили 21–170 кДж/моль. Полученные значения данного параметра обусловлены различной реакционной способностью исследуемых материалов и их различных физико-химических характеристик.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию кинетических характеристик процесса окисления энергетически ценных компонентов непищевых ТБО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемых образцов были взяты составляющие твердых непищевых отходов (опилки, резина, кожа, картон, текстиль, пластик), имеющие широкое распространение в бытовом использовании.

Измельчение исходных материалов проводилось механическим методом с помощью режущего инструмента. После измельчения образцы

фракционировались на ситах с размером ячеек 200 мкм.

Далее для полученных образцов были определены технические характеристики (аналитическая влажность, выход летучих веществ, зольный остаток и теплотворная способность) и массовая доля основных элементов (С, Н, N, S, O) с помощью стандартных методик [6] и анализатора элементного состава *Vario Micro Cube (Elementar, Германия)*.

Из табл. 1 следует, что рассматриваемые образцы непищевых ТБО характеризуются различным химическим составом. Для резины и кожи наблюдается незначительное (не более 2%) содержание серы. При этом значение концентрации водорода для всех образцов (за исключением пластика в силу своего технологического происхождения) варьируется в интервале 5–6.5%.

При анализе технических характеристик можно заметить, что при отсутствии минерального остатка наибольшим значением теплотворной способности Q_n^p и выхода летучих веществ V^{daf} обладает образец пластика. Несмотря на высокое содержание V^{daf} (39–99.5%) полученные значения Q_n^p всех исследуемых образцов непищевых ТБО сопоставимы с разными видами энергетического топлива [1]. Также стоит отметить нехарактерно высокое значение зольного остатка A^d для образца опилок и картона. В случае опилок это может быть связано с использованием негорючих добавок при производстве мебельных изделий [7], а для картона – с добавлением неорганических связующих, придающих более плотную структуру продукту [8].

Содержание влаги варьирует от 0 до 4.9%. Как и следовало ожидать, образцы опилок, картона и кожи имеют самую высокую влажность, что объясняется адсорбцией воды на данных материалах [9]. Отсутствие содержания влаги в образце пластика можно объяснить его высокими гидрофобными свойствами.

Исследование процесса окисления образцов непищевых ТБО проводилось с помощью синхронного термического анализатора *STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия)* с совмещенной приставкой дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Все эксперименты осуществлялись при скорости нагрева 10°С/мин в корундовом тигле с перфорированной крышкой в интервале температур 25–1000°С для обеспечения полноты реагирования образца топлива. Образец массой ~10 мг распределялся ровным слоем по дну тигля, для исключения внешнего диффузионного сопротивления помещался в поток смеси воздуха (150 мл/мин) и продувочного аргона (минимальный необходимый расход 20 мл/мин). Все эксперименты проводились в условиях атмосферного

давления. Указанные условия проведения эксперимента являются характерными для исследования процессов конверсии, что позволяет провести сравнение полученных данных с данными [10, 11].

Качественное определение состава газофазных продуктов окисления на выходе из термического анализатора проводилось с помощью сопрягаемого квадрупольного масс-спектрометра *QMS 403 D Aeolos (Netzsch, Германия)*.

В эксперименте определялись следующие характеристики процесса окисления непищевых ТБО: температура начала (t_i) и окончания (t_f) интенсивного окисления; максимальная скорость реакции (w_{\max}) при соответствующей температуре (t_{\max}); время прогрева образца до начала окисления (T_e); общее время окисления (T_f); время достижения максимальной скорости реакции окисления (T_{\max}). Приведенные параметры были рассчитаны из данных ТГА при помощи графического метода, подробное описание которого представлено в [12]. Вычисление значений энергии активации E_a окисления образцов было проведено с использованием метода *Coats–Redfern* [13] на основании полученных данных термогравиметрического анализа.

В основе данного метода лежит соотношение

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

где α – степень конверсии угля; T – температура, °К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); A – предэкспоненциальный множитель, 1/мин; E_a – энергия активации, Дж/моль; β – скорость нагрева, °К/мин. Решение данного уравнения и определение основных кинетических показателей осуществлялось путем аппроксимации экспериментальной зависимости в координатах $\ln(-\ln(1-\alpha)/T^2)$ от $1/T$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены результаты термического анализа (ТГ-, ДТГ- и ДСК-кривые) исследуемых образцов непищевых ТБО атмосфере воздуха.

Видно, что убыль массы всех исследуемых образцов осуществляется в несколько стадий: от 1 (для образца пластика) до 3 (для образца резины). Первая стадия, наблюдаемая для всех образцов (кроме пластика) в температурном диапазоне 50–150°C, связана с испарением физически адсорбированной влаги. Потеря массы на данном этапе коррелирует с содержанием влаги в соответствующем образце (табл. 1). Последующие этапы процесса, протекающие в температурном диапазоне от 230 до 765°C, можно связать с выходом и по-

следующим окислением летучих соединений, а также окислением твердофазного углерода различного происхождения [14]. Также отметим, что полученные значения конечной массы исследованных образцов согласуются с их золовым остатком, представленным в табл. 1. В целом процесс окисления существенно отличается для всех исследуемых образцов, что связано с различным температурным интервалом пиков ДТГ-кривых для упомянутых стадий. Так, для образца резины стадия возгонки и последующего окисления летучих соединений описывается бимодальным распределением в температурном диапазоне 340–495°C. Для других образцов пик, характеризующий данную стадию, имеет мономодальный вид и располагается в температурном интервале 230–420°C.

Необходимо обратить внимание, что при существующей схожести элементного состава и технических характеристик некоторых образцов (например, текстиля и кожи) их ДТГ-кривые имеют существенные отличия. Для образца текстиля в области возгонки и окисления летучих соединений (от 300 до 385°C) прослеживается образование высокоинтенсивного пика, который намного выше экстремума, характеризующего окисление углеродного остатка (от 400 до 500°C). В свою очередь, для образца кожи наблюдается обратное построение ДТГ-кривой, где пик окисления летучих соединений (от 250 до 370°C) ниже пика окисления углеродного остатка (от 450 до 510°C), что может быть связано с различной реакционной способностью исследуемых образцов.

Окисление углеродного остатка, в зависимости от типа рассматриваемого образца, также имеет различный характер. Для образца резины пик ДТГ-кривой, описывающий данную стадию, имеет бимодальное распределение в температурной области от 490 до 670°C.

Экзотермические максимумы на ДСК-кривых (рис. 1), практически совпадают со значениями t_{\max} ДТГ-кривых. Наблюдаемые экзотермические эффекты связаны с освобождением теплоты на стадиях выделения летучих веществ и окисления углеродного остатка. При этом для текстиля и пластика, в отличие от других образцов, стадия выделения летучих соединений протекает с большим тепловым эффектом, чем окисление углеродного остатка.

Полученные значения вычисленных подынтегральных площадей (табл. 2) полностью согласуются величиной теплотворной способности Q_n^p , которая была ранее экспериментально определена для рассматриваемых образцов непищевых ТБО (табл. 1). Важно отметить, что для образца картона последняя стадия термического преобразования в интервале температур 685–770°C протекает в эндотермическом режиме, что может

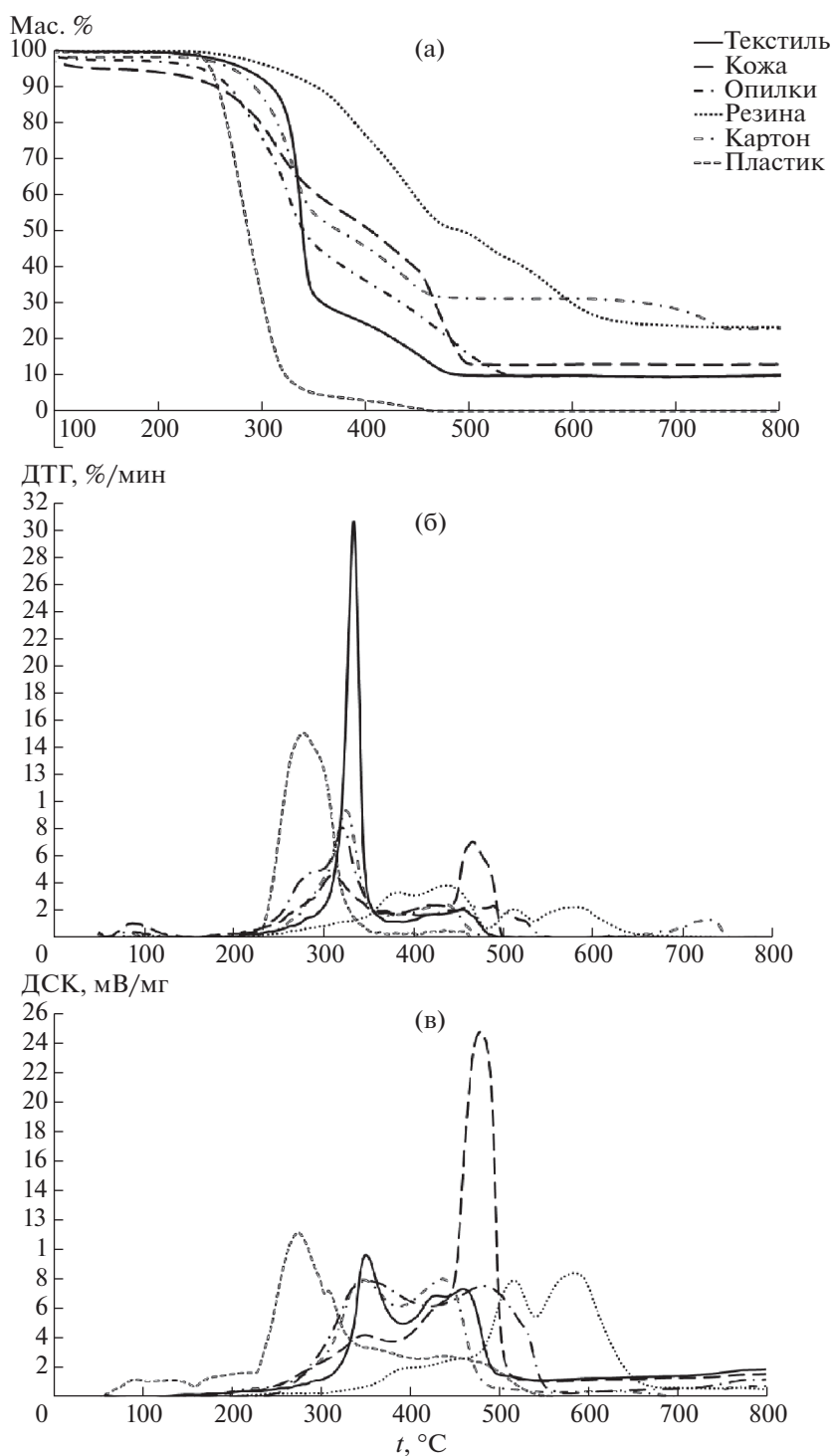


Рис. 1. Данные ТГ (а), ДТГ (б) и ДСК (в) для процесса окисления непищевых ТБО. Среда – воздух (150 мл/мин), скорость нагрева 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, температурный интервал 25–1000 $^{\circ}\text{C}$, масса навески \approx 10 мг.

быть обусловлено разложением отдельных компонент зольного остатка.

В табл. 2 приведены характеристики процесса окисления исследуемых образцов непищевых

ТБО, вычисленные по данным ТГА. Установлено, что наименьшая температура начала интенсивного окисления t_i соответствует образцам опилок и кожи 250 и 255 $^{\circ}\text{C}$ соответственно. В

Таблица 2. Характеристики процесса окисления непищевых ТБО (параметры вычислены по данным ТГА)

Параметр	Образец					
	опилки	резина	кожа	картон	текстиль	пластик
Температура начала интенсивного окисления, t_i , °С	250	320	255	295	305	260
Время пребывания образца в области возгонки летучих веществ, T_e , мин	22.5	29.5	23	27	28	23,5
Температура окончания процесса окисления, t_f , °С	525	615	490	760	490	510
Продолжительность окисления горючей массы ТБО, T_f , мин	27.5	29.5	23.5	46.5	18.5	25.0
Максимальная скорость окисления, $w_{\max 1}/w_{\max 2}$, мас.%/мин	8.2/2.3	3.9/2.3	4.7/7.1	9.4/2.5	30.5/2.1	9.4/2.5
Температура при максимальной скорости окисления, $T_{\max 1}/T_{\max 2}$, °С	326/476	444/590	315/470	330/440	340/460	320/430
Площадь подынтегральной кривой (по данным ДСК)	9906	7055	8802	4640	5581	23057
Теплотворная способность, МДж/кг	28.0	18.4	21.9	14.3	17.7	45.8

Таблица 3. Значения энергии активации процесса окисления, кДж/ моль

Номер стадии	Образец					
	текстиль	кожа	опилки	резина	картон	пластик
Среднее	97.8	61.5	37.3	42.1	57.2	114.7
1	13.8	15.2	13.5	37.7	17.1	114.7
2	57.7	41.4	35.4	50.1	97.2	—
3	221.8	127.6	63.1	38.5	—	—

свою очередь наибольшее значение данного параметра зафиксировано для образцов текстиля и резины, которое составило 305 и 320°С соответственно. Несмотря на это для образца текстиля наблюдается наиболее интенсивная потеря горючей массы при температуре порядка 185°С.

Разница в значениях характерных температур возникает в результате различия элементного состава исследуемых образцов непищевых ТБО (табл. 1).

Из анализа ДТГ-кривых (рис. 1, табл. 2) следует, что наибольшая скорость протекания реакции окисления w_{\max} , как и следовало ожидать, наблюдается для образцов пластика и текстиля (9.4 и 30.5 мас.%/мин соответственно) в температурном

интервале 280–340°С, что может быть связано с высоким содержанием летучих соединений в составе данных образцов (табл. 1). В то же время для образца кожи максимальная скорость реакции ($w_{\max} = 7.1$ мас.%/мин) наблюдается в температурной области 440–500°С, которая соответствует окислению углеродного остатка.

Значения энергии активации, определенные с учетом стадийности конверсии и без, представлены в табл. 3. Начальный этап процесса окисления (до 150°С), сопряженный с процессами десорбции влаги, исключался из рассмотрения.

Установлено, что для всех образцов, за исключением пластика, первая стадия характеризуется относительно невысокими значениями энергии

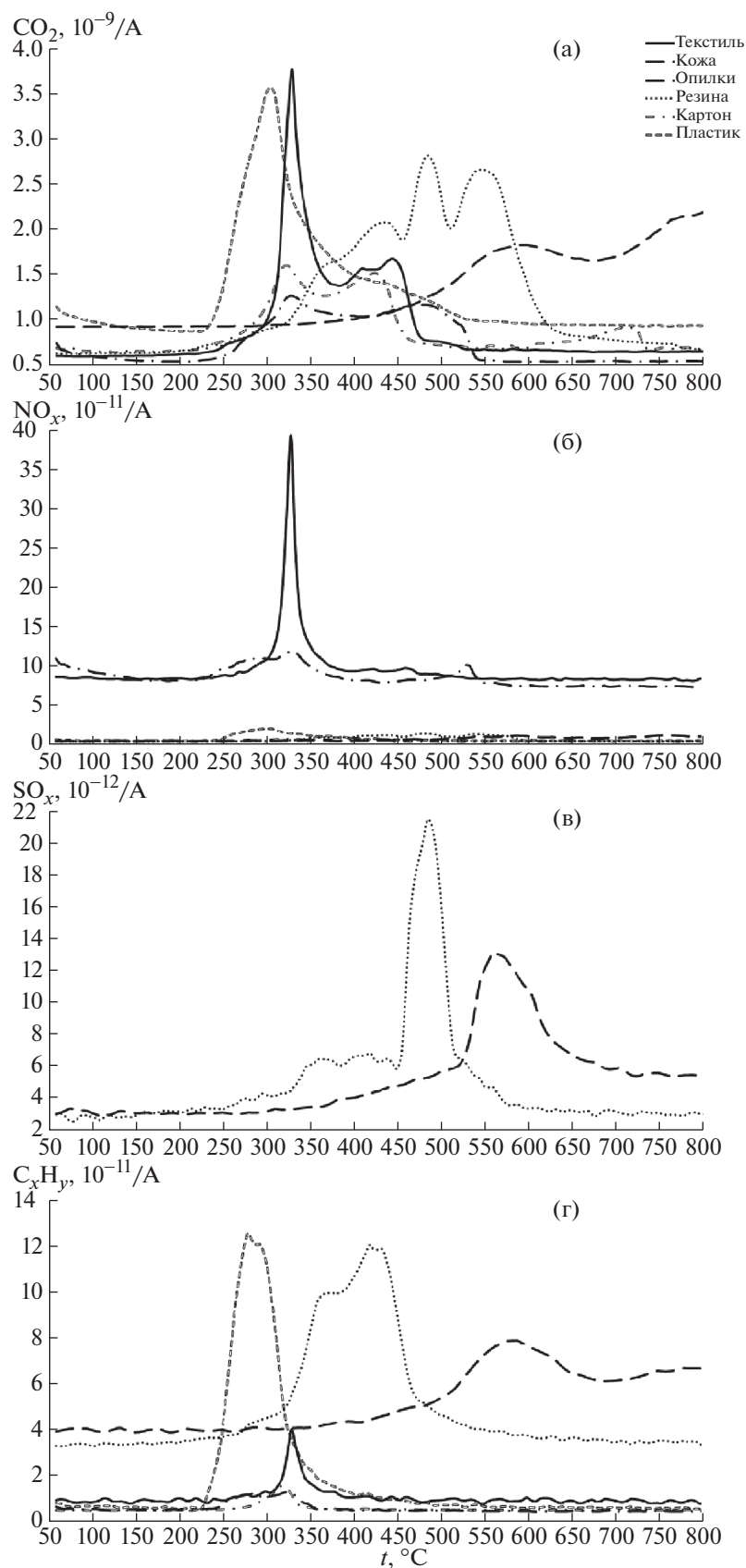


Рис. 2. МС-профили выделения CO_2 (а), NO_x (б), SO_x (в) и C_xH_y (г) в составе газофазных продуктов процесса окисления непищевых ТБО. Среда – воздух (150 мл/мин), скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, температурный интервал $25\text{--}1000^\circ\text{C}$, масса навески ≈ 10 мг.

активации – 13.5–17.1 кДж/моль, которые не соотносятся с характерными значениями энергии активации химических реакций, что может быть связано с диффузионным характером протекающих процессов, а также с протекающими одновременно процессами десорбции высокомолекулярных соединений. Последующие стадии характеризуются более высокими значениями энергии активации, соответствующими химическим процессам окисления твердофазных органических веществ. Данные значения соответствуют кинетическим параметрам процессов окисления углеродного остатка соответствующих топлив, представленных в [5].

На рис. 2 приведены масс-спектрометрические профили выделения CO_2 , NO_x , SO_x и C_xH_y в составе газофазных продуктов процесса окисления непищевых ТБО. Для удобства эти данные сопоставлены с результатами ДТГ.

Появление углеводородов в составе газовой фазы в процессе окисления образцов непищевых ТБО наблюдается в области выделения летучих веществ. Полученные зависимости выделения C_xH_y имеют мономодальные формы с экстремумами при характерных температурах t_{max} в общем диапазоне 260–460°C. Исключением является образец кожи, для которого прослеживается наличие двух равных по интенсивности пиков: при $t_{\text{max}1} = 330^\circ\text{C}$ и $t_{\text{max}2} = 450^\circ\text{C}$.

Выделение диоксида углерода CO_2 – основного продукта окисления горючего вещества, характеризуется кривой, имеющей от 1 до 3 экстремумов в широком температурном диапазоне 260–700°C. Широкий интервал обусловлен физико-химическими различиями исследуемых образцов (табл. 1). При этом форма МС-профиля для CO_2 фактически является зеркальным отражением соответствующих ДСК-кривых (рис. 1). Образование экстремумов CO_2 при более низких температурах до 400°C можно связать с частичным окислением десорбирующихся летучих компонентов, в том числе и представленных выше углеводородов. Вторая волна выделения CO_2 при температурах свыше 400°C обусловлена окислением образующегося углеродного остатка.

МС-профили, характеризующие выделение оксидов азота NO_x , имеют мономодальную форму с экстремумом при температуре, соответствующей максимальному выделению CO_2 .

В свою очередь выделение SO_2 зафиксировано для образцов, содержащих серу, – резины и кожи (табл. 1). Для образца кожи выделение оксидов серы протекает с образованием двух характерных экстремумов при температуре 312 и 447°C. Для ре-

зины, имеющей мономодальное распределение МС-кривой, характеризующей образование SO_2 , максимум пика зафиксирован при температуре 505°C.

ВЫВОДЫ

Результаты проведенного исследования показали, что процесс окисления непищевых ТБО протекает от 1 до 3 стадий в зависимости от элементного состава и технических характеристик. Определены значения температур начала интенсивного окисления t_i , наименьшая из которых соответствует образцам опилок и кожи – 250 и 255°C соответственно. При этом наименьшее время полного окисления горючей массы ТБО было зафиксировано для образца текстиля ($T_f = 18.5$ мин), что объясняется высокой реакционной способностью данного материала.

По результатам масс-спектрометрического анализа установлено, что температурная область выхода летучих веществ находится в прямой корреляции с температурой начала интенсивного окисления образцов.

Результаты расчета энергии активации окисления непищевых ТБО показали, что наибольшее среднее значение E_a наблюдается для образца пластика, которое составило 114.7 кДж/моль.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-24099/18) и Министерства образования и науки РФ в рамках реализации проекта № 0303-2016-0014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fu Z., Zhu J., Barghi S., Zhao Y., Luo Z., Duan C. // Fuel. 2019. V. 243. P. 509.
2. Nobre C., Alves O., Longo A., Vilarinho C., Gonçalves M. // Bioresour. Technol. 2019. V. 285. P. 121.
3. Ribeiro A., Soares M., Castro C., Vilarinho C., Carvalho J. // Lecture Notes in Electrical Eng. 2019. V. 505. P. 641.
4. Infiesta L.R., Ferreira C.R.N., Trovó A.G., Borges V.L., Carvalho S.R. // J. Environ. Manage. 2019. V. 236. P. 715.
5. Yang H., Xie J., He F., Mei S., Fang D. // J. Chem. Eng. Jpn. 2016. V. 49 (11). P. 967.
6. Tabakaev R.B., Kanipa I., Astafev A.V., Dubinin Y.V., Yazykov N.A., Zavorin A.S., Yakovlev V.A. // Fuel. 2019. V. 245. P. 29.
7. Kalali E. N., Zhang L., Shabestari M. E., Croyal J., Wang D. Y. // Fire Saf. J. 2017. P. 1.

8. *Ragnar M., Henriksson G., Lindsrom M.E., Wimby M., Blechschmidt J., Heinemann S.* Ullmans encyclopedia of industrial chemistry. 2013. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. Weinheim. P. 92.
9. *Shi H., Mahinpey N., Aqsha A., Silbermann R.* // Waste Manag. 2016. V. 48. P. 34.
10. *Nzioka A.M., Kim M.G., Hwang H.U., Kim Y.J.* // Waste and Biomass Valorization. 2019. V. 10 (6). P. 1679.
11. *da Silva Filho V.F., Batistella L., Alves J.L.F., da Silva J.C.G., da Silva J.C.G., da Silva J.C.G., da Silva J.C.G.* // Renewable Energy. 2019. V. 141. P. 402.
12. *Larionov K.B., Gromov A.A.* // Intern. J. Coal Sci. and Technol. 2019. V. 6 (1). P. 37.
13. *Coats A.W., Redfern J.P.* // Nature. 1964. V. 201 (4914). P. 68.
14. *Aluri S., Syed A., Flick D.W., Sievers C., Agrawal P.K.* // Fuel Proc. Technol. 2018. V. 179. P. 154.