

УДК 620.9:662.6/004.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ И ГОРЕНИЯ ТОРФА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2022 г. П. А. Марьяндышев^{1,*}, А. И. Кангаш^{1,**}, В. А. Скрипниченко^{1,***}, А. Брийард^{2,****}

¹ Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
Кафедра теплоэнергетики и теплотехники, 163000 Архангельск, Россия

² Университет Верхнего Эльзаса, Лаборатория управления рисками и защиты окружающей среды,
68200 Мюлуз, Франция

*e-mail: p.marjandishev@narfu.ru

**e-mail: a.kangash@narfu.ru

***e-mail: v.skripnichenko@narfu.ru

****e-mail: alain.brillard@uha.fr

Поступила в редакцию 15.11.2021 г.

После доработки 26.01.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Получены данные по стадиям и температурным диапазонам процесса пиролиза. Определены температуры начала выхода летучих органических компонентов и наибольшего тепловыделения, а также максимальной скорости реакции процесса пиролиза торфа. Выполнено кинетическое исследование.

Ключевые слова: *масс-спектрометрия, биотопливо, торф, пиролиз, термогравиметрический анализ*

DOI: 10.31857/S0023117722040065

Сокращение ископаемых видов топлива стимулирует страны мира развивать новые экологически чистые источники энергии. К таким видам топлива можно отнести торф, который является горючим видом топлива, образующимся в результате природной атрофии и неполного распада отмерших растений в условиях избыточной влажности и ограниченного доступа воздуха. Торф – продукт первой стадии процесса углеобразования, используется в качестве топлива, а также сырья для химической промышленности [1]. Торф, являясь экономически более выгодным топливом, чем древесина, может быть непосредственно использован в качестве замены угля на электростанциях [2]. Он имеет множество экологических и экономических преимуществ, таких как низкое содержание серы, минимальное содержание ртути, невысокая зольность, энергетическая ценность, эквивалентная углю, меньшая стоимость по сравнению с нефтью и природным газом и ценовая конкурентоспособность с другими видами биотоплива. Необходима незначительная инженерная модернизация энергетической установки при замене традиционного биотоплива на торф.

Россия имеет колоссальные запасы торфа. Площадь торфяных полей в РФ – 0.6 млн км², что составляет 3% всех земель страны и 1.6% всех мировых запасов торфа [3]. Для примера, на территории Архангельской области располагаются большие запасы торфа как полезного ископаемого. Балансовые запасы составляют: 466.7 млн т – по категории изученности $A + B + C_1$, 250.8 млн т – по категории C_2 . Забалансовые запасы торфа – 11.4 млрд т. Распределение торфа по территории области неравномерно. В южных районах Архангельской области (Котласский, Вельский, Каргопольский) запасы торфа многократно превосходят потребность в них, а в Лешуконском, Мезенском и Пинежском районах, где использование торфа в качестве топлива, альтернативного древесному, наиболее актуально, существует дефицит разведанных запасов. В торфяных запасах области преобладают месторождения верхового типа, характеризующиеся невысокой степенью разложения торфа, низким содержанием серы и золы.

Российский торф при добыче имеет высокое содержание влаги, достигающей значения 86–95% от общей массы, что делает трудозатратным

Таблица 1. Теплотехнические характеристики торфа

Влажность (W^a), %	Зольность (A^a), %	Летучие вещества (V^{daf}), %	Низшая теплота сгорания (Q^a), Дж/кг
13.7	2.8	68.2	$17.8 \cdot 10^6$

процесс энергетической утилизации данного топлива. Существует технология совместного сжигания угольного и торфяного топлива, детально описанная в работе [3]. Также имеется публикация об исследовании производства высококалорийного брикетированного топлива из смеси торфа и древесной муки [4]. Ученые утверждают, что правильное соотношение древесной муки и торфа с использованием связывающих компонентов приведет к простой схеме производства высококалорийного и экологически чистого топлива с низкой теплотой сгорания от 19.5 до 27.2 МДж/кг.

Процесс термического разложения торфа и его групповой состав подробно изучены советскими, а позже российскими, белорусскими и украинскими учеными [5–12]. Групповой химический состав является важной характеристикой торфа. К основным группам органических веществ, входящим в состав торфа, относятся: битумы, водорастворимые и легкогидролизуемые вещества, гуминовые кислоты, фульвокислоты, целлюлозу и лигнин.

Ряд зарубежных ученых описывали в своих работах процесс термического разложения торфа [3, 13, 14]. В предыдущих работах мы также проводили исследование процесса термического разложения торфа и описывали кинетические модели данного процесса [15]. Но в настоящее время существует недостаточно опубликованных работ по энергетической утилизации торфа, образованию газовых смесей и эмиссии твердых частиц в процессе его термического разложения. Недостаток понимания этого процесса и опыта эксплуатации теплогенерирующих установок, использующих торф в качестве топлива, ограничивает более широкое использование торфа в энергетике.

Данное исследование описывает процесс термогравиметрического разложения, совмещенного с масс-спектрометрией, и позволяет оценить не только процесс термического разложения, но и изучить поведение газообразных продуктов пиролиза.

Таблица 2. Элементный анализ торфа, % на сухую беззольную массу

C	H	O	N	S
52.0	5.8	31.0	1.4	0.1

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор пробы торфа осуществлялся на месторождении Овечье Холмогорского района Архангельской области. Работы выполнены в пределах лицензионного участка недр Овечье на площади 2.83 км². Географические координаты центра блока: 64°07'29.3" с.ш., 41°37'18.6" в.д. Данное торфяное месторождение следует отнести к первой группе: балансовые (экономические) площадью менее 300 га в границе промышленной глубины (мощности) торфяной залежи 0.7 м с наличием действующей осушительной сети. Отбор первичных проб торфа осуществляли на указанной глубине залегания.

Отбор первичных проб торфа, формирование объединенных проб, их сокращение, измельчение и деление выполняли в полном соответствии с действующими ГОСТ (ГОСТ 33563-2015, ГОСТ Р 54187-2010, ГОСТ 33255-2015, ГОСТ 33104-2014). Теплотехнические характеристики и элементный анализ исследуемого образца торфа представлены в табл. 1. Образцы характеризуются высоким содержанием летучих органических соединений. Содержание летучих веществ и золы согласуется с результатами ранее опубликованных работ [3, 4], в которых рассматривались образцы торфа.

Содержание углерода, водорода, азота и серы определяли с помощью анализатора *EuroVectorEA-3000*, а содержание кислорода рассчитывали с помощью массового баланса. Элементный состав исследуемого образца представлен в табл. 2.

Групповой химический состав органического вещества образцов торфа при степени разложения 12%: битумы 6.13%; водорастворимые и легкогидролизуемые вещества 51.70%; гуминовые кислоты 14.06%; фульвокислоты 15.55%; целлюлоза 8.30%; лигнин 3.25%.

Термогравиметрическое исследование, совмещенное с масс-спектрометрией, проводилось на синхронном термоанализаторе *Netzsch STA 449 F3 Jupiter*. Данный термоанализатор позволяет одновременно определять калориметрические эффекты (изменения температуры и энтальпии) и изменение массы. Для анализа выделяемого газа к прибору подключен квадрупольный масс-спектрометр *QMS 403 CF Aeolos*. Линию подачи газа от термогравиметрического синхронного термоанализатора к квадрупольному масс-спектрометру

нагревали до 200°C для предотвращения конденсации газов.

Образцы торфа нагревали от температуры окружающей среды до 900°C при четырех скоростях нагрева: 5, 10, 15 и 20°C/мин для оценки влияния скорости нагрева на процесс пиролиза и горения. Эксперименты проводили в инертной среде в потоке газа 60 мл/мин и воздушной среде. Начальная масса образца топлива составляла 10 мг. Каждый эксперимент повторялся не менее 3 раз для получения хорошей воспроизводимости результатов.

Кинетическое моделирование пиролиза и горения торфа при скорости изменения температуры 5°C/мин проводили с помощью расширенной независимой параллельной модели (*Extended Independent Parallel Reaction*) [16]. Данный метод состоит из систем дифференциальных уравнений первого порядка, которые моделируют изменение массы различных компонентов образца в зависимости от времени и включают столько пар кинетических параметров, сколько компонентов необходимо рассчитать.

В случае инертной среды расширенная независимая параллельная модель состоит из набора обыкновенных дифференциальных уравнений, число которых равно числу стадий, видимых на термогравиметрическом профиле. Каждое уравнение описывает изменение массы летучих веществ, которые выделяются во время стадии, и записывается в виде

$$\frac{dm_{\text{vol},i}^e}{dt}(t) = k_i(T(t))f(c, m(0) - m_{\text{vol},i}^e(t)), \quad (1)$$

$$i = 1, \dots, I,$$

где $m_{\text{vol},i}^e(t)$ – масса летучих веществ, выделившихся на стадии i ; $c, m(0)$ – доля исходной массы, действующая на стадии i ; доля оценивается как относительная площадь под кривой ДТГ на стадии i ; f – функция реакции; в большинстве случаев можно рассматривать функцию реакции первого порядка, или функцию реакции Мампеля, относительно степени превращения α независимо от стадии: $f_1(\alpha) = 1 - \alpha$; $T(t)$ – температура (выраженная в К) в момент времени t в образце. В настоящих экспериментах температура $T(t)$ изменяется относительно временного параметра t с постоянной скоростью: $T(t) = at + T_0$.

Было задано начальное значение $m_{\text{vol},i}^e(0) = 0$.

В правой части уравнения (1) кинетическая константа $k_i(T)$ подчиняется закону Аррениуса: $k_i(T) = A_i \exp(-E_{a_i}/RT)$, где A_i – предэкспоненциальный фактор, E_{a_i} – энергия активации для

компонента i , а R – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль К).

Для решения системы дифференциальных уравнений (1) использовалось бесплатное программное обеспечение *Scilab* (версия 6.0.2). Первичное решение было получено на основе исходных предположений о значениях кинетических параметров. Затем определили оптимальные значения кинетических параметров, т.е. осуществили минимизацию целевой функции относительно этих кинетических параметров. Целевая функция представляет сумму квадратов разностей между экспериментальными и смоделированными скоростями изменения массы

$$\sum_{j=1}^J \left(\left(\frac{dm_{\text{vol},i}^e}{dt} \right)_{\text{exp}}(t_j) - \left(\frac{dm_{\text{vol},i}^e}{dt} \right)_{\text{sim}}(t_j) \right)^2, \quad (2)$$

где $\left(\frac{dm_{\text{vol},i}^e}{dt} \right)_{\text{exp}}(t_j)$ – экспериментальная скорость изменения массы в момент времени t_j ;

$\left(\frac{dm_{\text{vol},i}^e}{dt} \right)_{\text{sim}}(t_j)$ – смоделированная скорость изменения массы в момент времени t_j , которая определяется по уравнению (1).

Общее число J временных точек t_j было принято равным 400 для сокращения времени вычислений, причем эти временные точки были равномерно распределены по общей продолжительности термогравиметрического эксперимента.

После определения оптимальных значений кинетических параметров система уравнений (1) решается для определения смоделированной массы образца и скорости изменения массы как функции времени в соответствии с уравнением

$$m(t) = m(0) - \sum_{i=1}^I m_{\text{vol},i}^e(t), \quad \frac{dm}{dt}(t) = \sum_{i=1}^I \frac{dm_{\text{vol},i}^e}{dt}(t). \quad (3)$$

В воздушной среде представленная выше система уравнений модифицируется с учетом процесса разложения коксового остатка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные ТГ- и ДТГ-кривые образцов торфяного топлива представлены на рис. 1 при разных скоростях нагрева в инертной среде. Установлено, что во время процесса пиролиза торфа проходят четыре стадии. Во время первой стадии в диапазоне температур от 24 до 150°C происходит примерно 5% потери массы. Эта стадия связана с испарением влаги. Процесс начинали с испарения свободной воды в крупных порах, а затем удаляли капиллярную воду из малых пор.

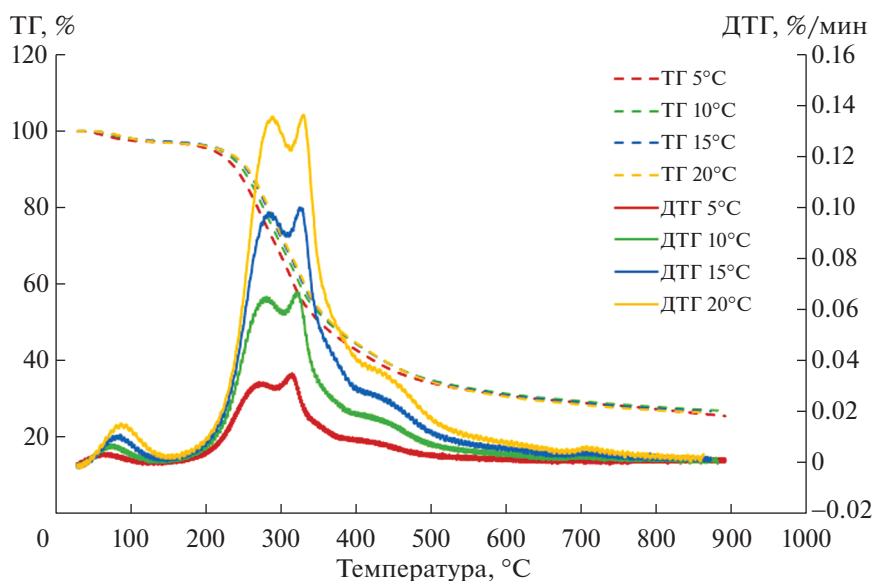


Рис. 1. ТГ- и ДТГ-кривые образцов торфа в инертной среде.

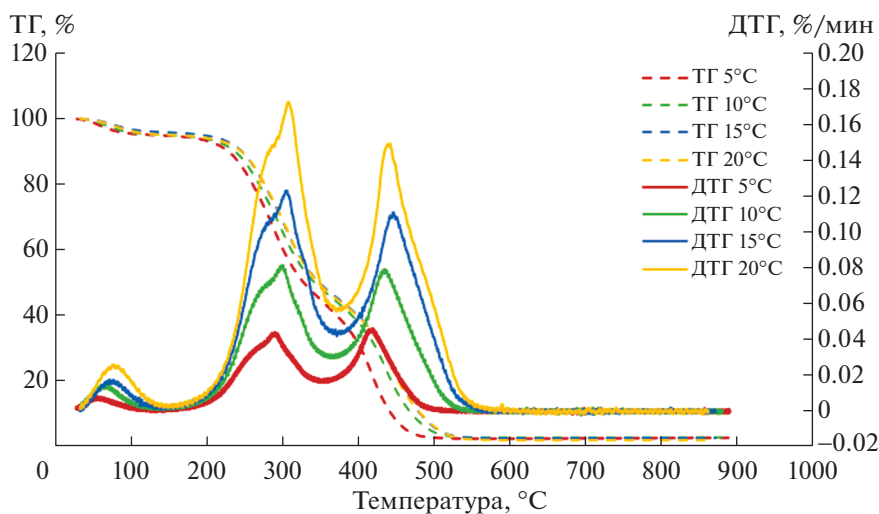


Рис. 2. ТГ- и ДТГ-кривые образцов торфа в воздушной среде.

Во время второй стадии происходит потеря массы примерно на 46% в диапазоне температур от 150 до 400°C. Небольшой пик наблюдается на ДТГ-кривой при температуре 270°C, который объясняется разложением гемицеллюлозы и также наблюдается при термическом разложении других видов биомассы. Основной пик наблюдается при температуре 310°C и соотносится с процессом разложения целлюлозы. Третья стадия с небольшим пиком и потерей массой около 12% наблюдается в диапазоне температур от 400 до 550°C и характеризует разложение лигнина во время процесса пиролиза торфа. Последняя стадия термического

разложения с потерей массы ~7% определена в диапазоне температур 550–800°C. Из рис. 1 видно, что смещение пиков ДТГ-кривой первой и второй стадий (температура максимальной скорости реакции) наблюдается при более высоких скоростях нагрева.

На рис. 2 представлены ТГ- и ДТГ-кривые образцов торфяного топлива в воздушной среде. Установлено, что в воздушной среде основные пики на ДТГ-кривых смещены в область более высоких температур. Температура максимальной скорости реакции равна 430°C. Здесь также стоит отметить, что в воздушной среде стадия термического

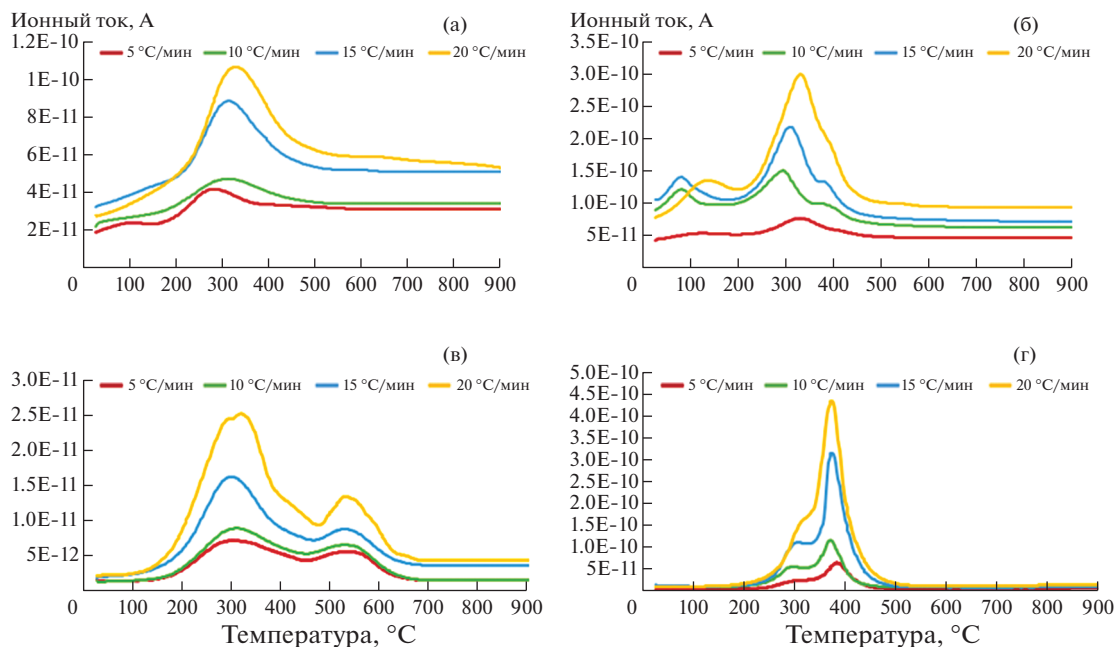


Рис. 3. Результаты идентификации веществ методом масс-спектрометрии: вода в инертной (а) и воздушной (б) среде, диоксид углерода в инертной (в) и воздушной (г) среде.

ского разложения коксового остатка заканчивается при температуре примерно $\sim 600^{\circ}\text{C}$.

ТГ–МС-исследование позволяет идентифицировать и провести анализ газовых смесей, выделяющихся в процессе термического разложения и горения торфа. В данной статье приведены результаты исследования выделения воды и диоксида углерода в процессе пиролиза и горения. На рис. 3 представлены графики зависимости образования газовых смесей от температуры и общее количество фрагментных ионов.

При изучении процесса испарения влаги в ходе термического разложения образцов торфа наблюдаются два основных пика: первый в диапазоне температур от 80 до 120°C , который характеризует выход свободной влаги, и второй пик в диапазоне температур от 300 до 330°C , который характеризует выход кристаллогидратной влаги.

Рассматривая выделение диоксида углерода в процессе термического разложения образцов

торфа в инертной среде, стоит отметить основной пик при температуре 310°C , который подтверждает температуру максимальной скорости реакции и основную стадию процесса термического разложения. Кроме того, можно выделить второй пик при температуре 550°C . В воздушной среде установлен один ярко выраженный пик, смещенный в сторону более высоких температур, который наблюдается примерно при $\sim 400^{\circ}\text{C}$.

Основываясь на данных, полученных в результате ТГ- и ДТГ-исследований, выполнили кинетический анализ в инертной среде, определили четыре стадии термического разложения образца торфа, а также оптимальные значения кинетических параметров (см. табл. 3). Были построены экспериментальные и смоделированные кривые массы и скорости изменения массы, изображенные на рис. 4. Максимальное расхождение между экспериментальными и смоделированными кривыми составляет $4.6 \cdot 10^{-3}\%$ /с, что составляет 1/10 от максимального значения массового расхода.

Основываясь на данных, полученных в результате ТГ- и ДТГ-исследований, выполнили кинетический анализ в воздушной среде, определили четыре стадии термического разложения образца торфа, количество летучих веществ для каждой стадии, а также оптимальные значения кинетических параметров (см. табл. 4). Осуществили построение и сравнение экспериментальной и смоделированной кривых массы и скорости изменения массы, изображенных на рис. 5. Макси-

Таблица 3. Кинетические параметры процесса термического разложения торфа в инертной среде

Стадия	1	2	3	4
Доля	0.18	0.29	0.24	0.29
A, c^{-1}	$8.0 \cdot 10^7$	$7.9 \cdot 10^7$	0.73	$1.6 \cdot 10^{-3}$
$E_a, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	106.0	116.0	36.0	9.0

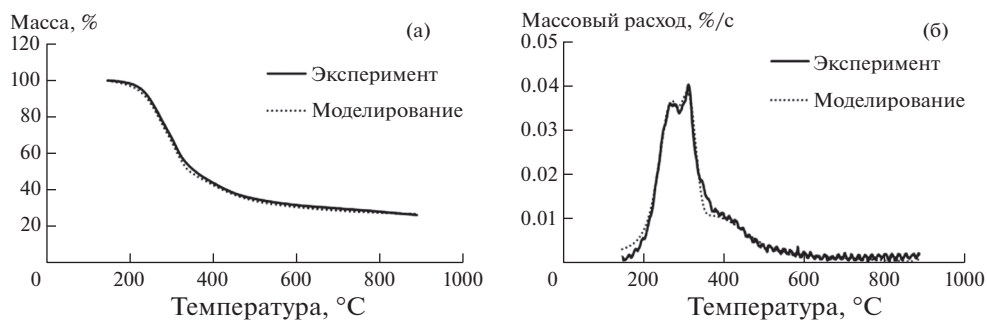


Рис. 4. Экспериментальные (сплошная линия) и смоделированные (пунктирная линия) кривые массы (а) и массового расхода (б) при пиролизе торфа при скорости изменения температуры 5°С/мин в инертной среде.

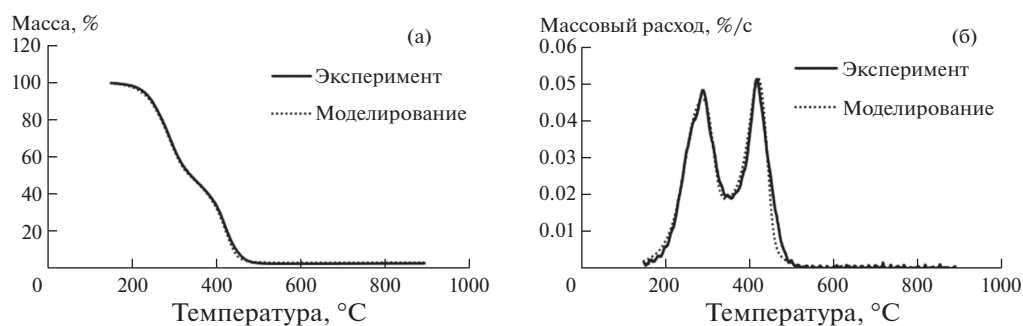


Рис. 5. Экспериментальные (сплошная линия) и смоделированные (пунктирная линия) кривые массы (а) и массового расхода (б) при пиролизе торфа при скорости изменения температуры 5°С/мин в воздушной среде.

мальное расхождение между экспериментальными и смоделированными кривыми составляет $9.4 \cdot 10^{-3}\%/c$, что составляет 19/100 от максимального значения массового расхода.

ВЫВОДЫ

В данном исследовании был изучен процесс термического разложения образцов торфа, получены ТГ- и ДТГ-кривые. Определены стадии и температурные интервалы процесса пиролиза торфа при разных скоростях нагрева (5, 10, 15 и

20°С/мин). Термогравиметрическое исследование было совмещено с масс-спектрометрией, что позволило идентифицировать и провести анализ газовых смесей, выделяющихся в процессе термического разложения и горения торфа. Проанализирован процесс образования углекислого газа и воды в процессе термического разложения и горения торфа. В результате кинетического анализа определены значения предэкспоненциального фактора и энергий активации для каждой стадии термического разложения торфа.

Таблица 4. Кинетические параметры процесса термического разложения торфа в воздушной среде

Стадия	1	2	3	4	Коксовый остаток
Доля	0.10	0.24	0.33	0.33	—
Летучие вещества	0.8	0.9	0.6	0.6	—
A, c^{-1}	$8.0 \cdot 10^7$	$9.4 \cdot 10^7$	0.73	0.73	$9.1 \cdot 10^6$
$E_a, кДж \cdot моль^{-1}$	106.0	113.5	36.0	36.0	182.0

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehto J.* // Fuel. 2007. V. 86. P. 1656.
2. *Aidan T., Morgan B., Ronan D., Brian O.G., Marks O.M.* // Energy Policy. 2006. V. 37. P. 3035.
3. *Kim J.K., Lee H.D., Kim H.S., Park H.Y., Kim S.C.* // J. Ind. Eng. Chem. 2014. V. 20. P. 1752.
4. *Bustan A., Arsyad M.* // J. Sustain. Dev. 2017. V. 10. P. 61.
5. *Раковский В.Е.* Общая химическая технология торфа. М.: Госэнергоиздат, 1949. 363 с.
6. *Раковский В.Е., Пигулевская Л.В.* Химия и генезис торфа. М.: Недра, 1978. 231 с.
7. *Стадников Г.Л.* Химия торфа. Л.: Печатный Двор, 1930. 188 с.
8. *Лебедев К.К.* // Торфяная пром-сть. 1967. № 2. С. 34.
9. *Лиштван И.И., Круглинский О.Ч.* // Торфяная промышленность. 1991. № 4. С. 15.
10. *Лиштван И.И., Король Н.Т.* Основные свойства торфа и методы их определения. Минск: Наука и техника, 1975. 319 с.
11. *Исламова С.И., Тимофеева С.С., Хаматгалимов А.Р., Ермолаев Д.В.* // ХТТ. 2020. № 3. С. 32. [Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no. 3, p. 154. <https://doi.org/10.3103/S0361521920330010> <https://doi.org/10.31857/S0023117720030044>
12. *Марыганова В.В., Бамбалов Н.Н., Стригуцкий В.П., Пармон С.В.* // ХТТ. 2013. № 3. С. 19. [Solid Fuel Chemistry, 2013, vol. 47, no. 3, p. 153. <https://doi.org/10.3103/S0361521913030051> <https://doi.org/10.7868/S0023117713030055>
13. *Wen Y., Wang S., Mu W., Yang W., Jonsson P.G.* // Fuel. 2020. V. 277. P. 118173.
14. *Yang J., Chen H., Zhao W., Zhou J.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2016. V. 117. P. 296.
15. *Марьяндышев П.А., Попова Е.И., Чернов А.А., Попов М.С., Любов В.К., Трувэ Г., Керли Д., Брилярд А., Брильях Ж.Ф.* // ХТТ. 2017. № 6. С. 38. [Solid Fuel Chemistry, 2017, vol. 51, no. 6, p. 370. <https://doi.org/10.3103/S0361521917060052> <https://doi.org/10.7868/S0023117717060068>
16. *Brillard A., Brillhac J.F.* // Bioresour. Technol. 2021. V. 342. P. 126053.