

П.А. Марьяндышев, Е.И. Попова, А.А. Чернов, В.К. Любов
Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова
(г. Архангельск)

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДРЕВЕСНОГО ТОПЛИВА И ЕГО ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ

В работе представлены результаты исследования древесины ели и ее органических компонентов (целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина) изотермическим термогравиметрическим методом анализа в воздушной и инертной средах. Получены данные по термическому разложению древесного топлива в диапазоне температур от 200 до 450 °С. Результаты исследований позволяют выполнить анализ процесса торрефикации древесной биомассы.

Древесное топливо, целлюлоза, лигнин, гемицеллюлоза, изотермическая термогравиметрия, термическое разложение, выход летучих веществ.

Using the method of isothermal thermogravimetric analysis in the air and inert atmospheres, the work provides a study of wood fuel (coniferous type of wood – spruce) and its organic components (cellulose, hemicellulose and lignin). Data concerning the process of thermal decomposition of the wood fuel at the range of temperatures between 200 and 450 °C is presented. The research data allows to analyze the process of torrefecation of the wood biomass.

Wood fuel, cellulose, lignin, hemicellulose, isothermal thermogravimetry, thermal decomposition, volatile matter.

Введение

В условиях нарастающего энергетического, экологического и продовольственного кризиса возобновляемые источники энергии играют все большую роль как неиссякаемые и экологически устойчивые. Одним из таких источников является древесная биомасса, интерес к использованию которой в странах с развитой лесной отраслью возрастает с каждым годом.

Древесное биотопливо преимущественно состоит из органических веществ: целлюлозы, лигнина и гемицеллюлозы. Содержание данных компонентов зависит от породы, условий роста и возраста древесины. В среднем, в хвойных породах содержится 48–56 % целлюлозы, 26–30 % лигнина и 23–26 % гемицеллюлозы. Знание особенностей термического разложения древесного топлива и его органических компонентов позволяет определить направления совершенствования теплогенерирующего оборудования, а также технологии торрефикации биомассы и ее внедрения в биоэнергетику. Торрефикация твердой биомассы основывается на ее термической обработке без доступа воздуха при температурах 250–330 °С. В результате данного процесса получают биоуголь, который используется для производства пеллет и брикетов. Биоугольные пеллеты обладают рядом достоинств по сравнению с обычными («белыми»). Эти достоинства особенно ярко проявляются при совместном сжигании торрефицированного топлива с углем на теплоэлектростанциях.

Для исследования кинетики процесса термического разложения широко используется термогравиметрический метод анализа (ТГА). Данный метод анализа может быть реализован в изотермическом (при постоянной температуре) и динамическом (при постоянной скорости нагрева) режимах. За последние 15–20 лет наибольшее распространение получила динамическая термогравиметрия, несмотря на ряд существенных недостатков: неравновесность условий, трудность контроля температуры, скорости на-

грева, чувствительность к наличию низкомолекулярных примесей, наложение отдельных стадий процесса и т. д. Динамическая термогравиметрия позволяет не только получить количественные характеристики процесса разложения (температура начала и окончания процесса, степень разложения как функция температуры и др.), но и описать этот процесс с достаточной точностью в виде кинетических уравнений. Существенным недостатком данного метода является большая погрешность при исследовании сжигания топлива в камерных топках, где процесс термического разложения частиц топлива происходит в условиях, близких к изотермическим. Несмотря на это, динамическая термогравиметрия широко используется для изучения термического разложения биотоплива при слоевом сжигании на колосниковых решетках, где прогрев топлива осуществляется равномерно с определенной скоростью и проходит три ярко выраженные стадии (сушки, выхода летучих веществ и горения коксового остатка).

В российской и зарубежной литературе имеется очень мало исследований по изотермической термогравиметрии [1], [2], что связано с большой трудоемкостью производимых экспериментов. В то же время данный метод является наиболее точным и дающий наиболее корректные результаты. Сложность этого метода заключается в правильности выбора температуры и времени выдержки частиц. В основном для исследования процесса термического разложения твердого топлива используются экспериментальные реакторы скоростного нагрева, где высокие температуры (800–1000 °С) достигаются за несколько секунд [4], [5].

В данной работе в качестве реактора скоростного нагрева был использован термоанализатор, позволяющий осуществить нагрев образца с высокой скоростью и осуществить его выдержку при заданной температуре.

Цель исследования. Изучение древесины ели и ее органических компонентов (целлюлозы, гемицеллю-

лозы и лигнина) изотермическим термогравиметрическим методом анализа в воздушной и инертной средах.

Материалы и методы исследования. Отбор древесного топлива осуществлялся при проведении мониторинга качественных показателей биотоплив, организованном на крупных предприятиях лесопромышленного комплекса Архангельской области. После предварительной подготовки и сокращения анализируемые образцы были размолоты в мельнице Retzsch PM 200 и просеяны на ситовом анализаторе Retzsch AS 200 Control для отделения фракции с размером частиц от 63 до 125 мкм. Данный диапазон размеров частиц 63–125 мкм был обоснован результатами методических экспериментов.

Исследование ствольной древесины ели и ее органических компонентов производили в лабораторных условиях, поэтому элементный состав и результаты теплотехнических анализов представлены на аналитическую массу: $C^a = 47,87\%$; $H^a = 6,98\%$; $N^a = 0,33\%$; $Q^a = 36,94\%$; значения влажности, зольности, выхода летучих веществ и низшей теплоты сгорания имели следующие значения: $W^a = 6,89\%$; $A^a = 0,99\%$; $V^a = 79,12\%$; $Q_i^a = 17,04$ МДж/кг.

Термогравиметрическое исследование проводилось на оборудовании компании “TA Instruments”, модель Q500 [6]. Нагрев биотоплива производился до температур 200, 300, 350, 400 и 450 °C с последующей выдержкой в течение 240 мин. Скорость нагрева составляла 200 °C/мин., что является максимальным значением для термоанализатора данного типа. Исследования проводились как в инертной, так и в воздушной средах. Теплота сгорания биоугля определялась с помощью калориметра IKA C 2000 basic Version 2 с жидкостным криотермостатом LOIP FT-216-25.

Основная часть

Результаты исследования и их обсуждение. На рис. 1 представлены данные по остаточной массе образцов ели после изотермического нагрева при разных температурах. В среде азота при температурах 400 и 450 °C остаточная масса образцов ели (коксовый остаток) находится в диапазоне 15–18 % от начальной, что соответствует остаточной массе ели после динамического нагрева до температуры 800 °C в инертной среде.

В воздушной среде при данных температурах наблюдается существенно более низкая остаточная масса, примерно равная зольности исходных образцов. Это говорит об их полном термическом разложении и сгорании при данных температурах в воздушной среде.

Согласно [3] деполимеризация целлюлозы, входящей в состав древесной биомассы, происходит в диапазоне температур от 200 до 350 °C, произвольное расщепление гликозидной связи целлюлозы происходит при температурах 275–350 °C, а разложение лигнина в диапазоне 250–500 °C. Исходя из этого, эксперименты по изотермическому разложению топливных образцов, полученных из ствольной древесины ели, проводили при 300 °C с выдержкой в течение 240 мин.

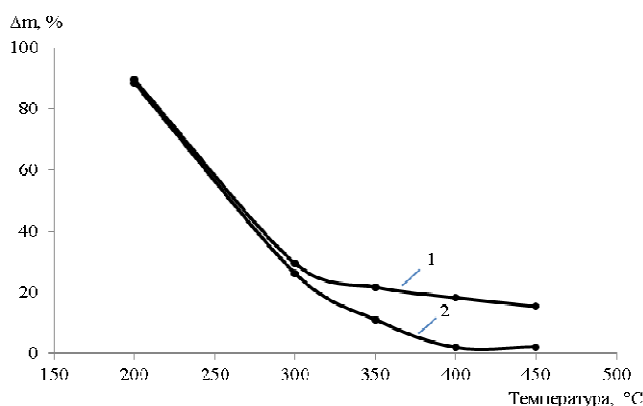


Рис. 1. Остаточная масса образцов ели после нагрева и изотермической выдержки при различных температурах в азотной (1) и воздушной (2) средах

Результаты экспериментов показали, что после нагрева до 250 °C и последующей изотермической выдержке остаточная масса образцов целлюлозы в среде азота составляет 94 %, а в воздушной – 75 %. При повышении температуры нагрева до 300 °C и последующей изотермической выдержке в среде азота и воздуха остаточная масса образцов после разложения целлюлозы составляет примерно 10 %.

Гемичеселлюлоза начинает разлагаться при температуре около 200 °C, при этом наибольшая скорость терморазложения наблюдается при 250 °C. Заканчивается процесс термического разложения при 300–350 °C. Разложение лигнина происходит медленно и идет параллельно с разложением целлюлозы. Разложение целлюлозы достигает своего максимума при температурах 300–350 °C.

На рис. 2–3 представлены результаты термогравиметрии при нагреве испытуемых образцов в воздушной и азотной средах и последующей изотермической выдержке. При этом начальный участок исключен, так как он соответствует динамическому нагреву до необходимой изотермической температуры. Из графиков видно, что при температуре нагрева 200 °C убыль массы образца после его выдержки в течение 240 мин. незначительна и связана преимущественно с потерей влаги. При более высоких температурах наблюдается значительная потеря массы, вызванная выходом летучих веществ и термическим разложением коксового остатка.

Из рис. 2 видно, что после нагрева до 450 °C в среде азота и воздуха и последующей изотермической выдержки ствольная древесина ели полностью разлагается.

Термогравиметрические (ТГ) кривые при нагреве древесного топлива можно рассматривать как результаты термического разложения каждого органического полимера. Главным полимерным компонентом древесины является целлюлоза, поэтому процессы, происходящие с ней, были рассмотрены детально при разных температурах нагрева и последующей изотермической выдержке в течение 4 ч.

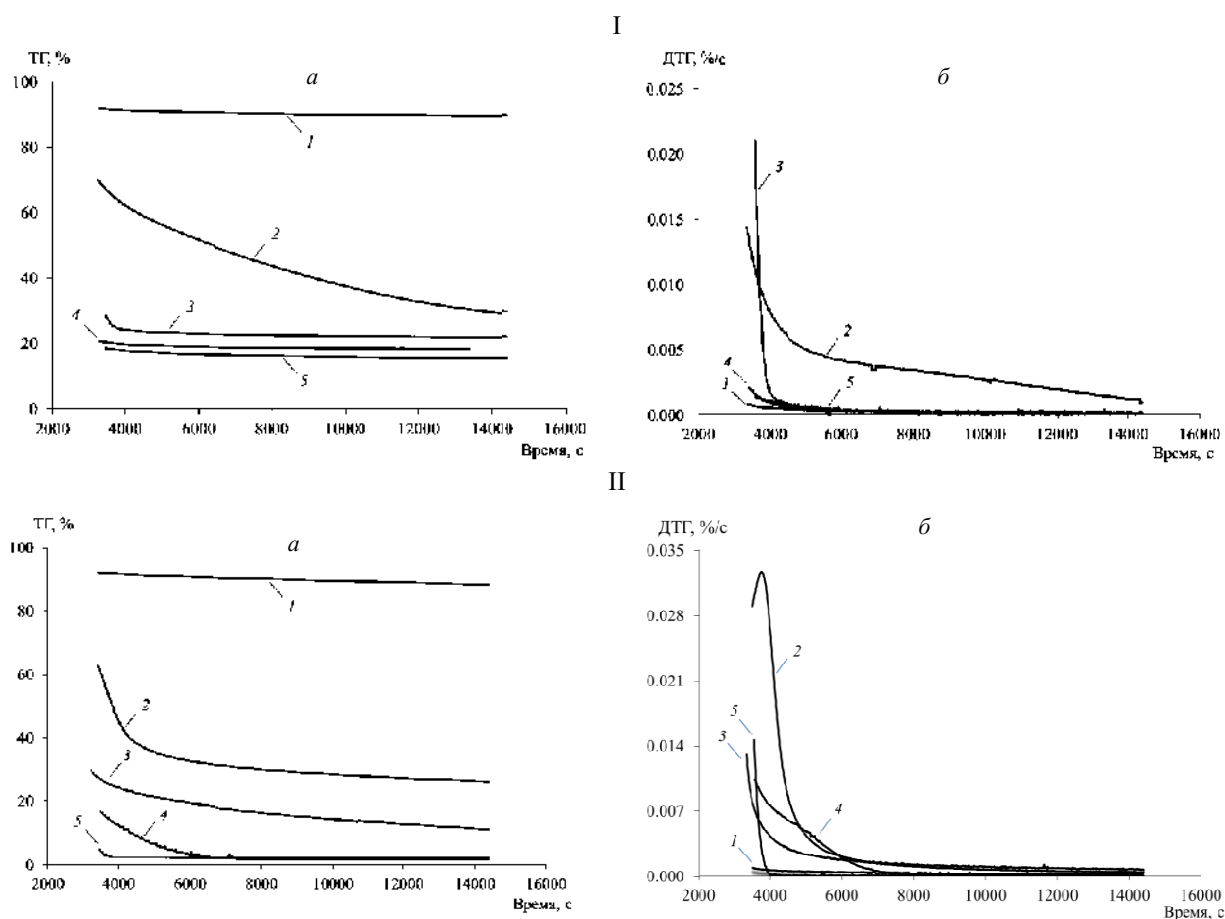


Рис. 2. Результаты ТГ- (а) и ДТГ- (б) исследований образцов ели при нагреве до температур 200 (1), 300 (2), 350 (3), 400 (4) и 450 °С (5) в инертной (I) и воздушной (II) средах и последующей изотермической выдержке

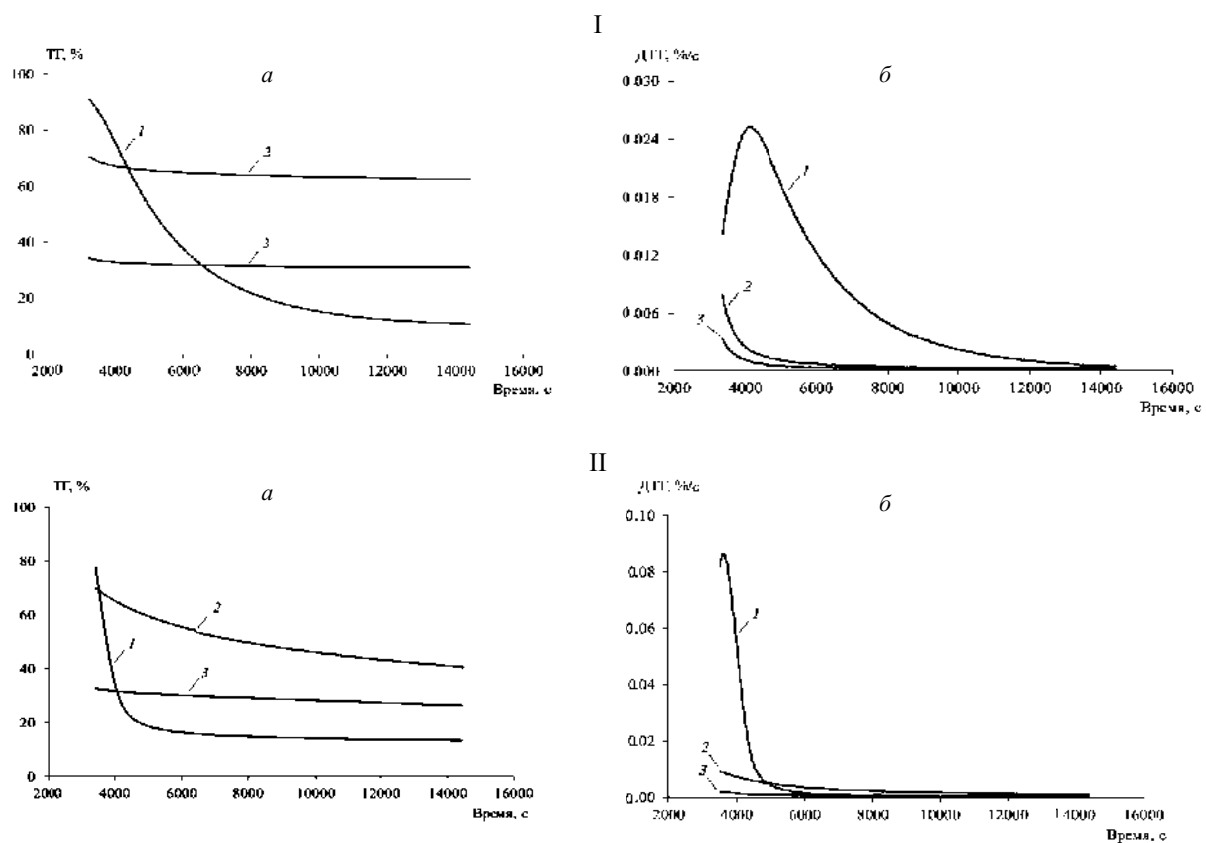


Рис. 3. Результаты ТГ- (а) и ДТГ- (б) исследований целлюлозы (1), лигнина (2) и гемицеллюлозы (3) при нагреве в инертной (I) и воздушной (II) средах до 300 °С и последующей изотермической выдержке

Таблица

Остаточная масса целлюлозы при нагреве
и изотермической выдержке

Температура, °С		250	300	350	400	450
Остаточная масса образца, %, в среде	воздуха	74,92	13,13	5,44	1,98	0,62
	азота	93,34	10,78	5,56	4,58	3,62

Целлюлоза разлагается по двум разным механизмам в разных диапазонах температур и средах. Можно заметить, что при 300 °С коксовый остаток целлюлозы при термообработке в воздушной среде больше, чем в инертной. Это говорит о том, что при данной температуре молекулярные связи углерода и кислорода наиболее слабые и разрушаются в первую очередь. При этом отщепленный кислород начинает взаимодействовать в инертной среде, таким образом, осуществляется термическое разложение коксового остатка. В воздушной среде данные молекулы кислорода оказывают лимитирующий эффект на процесс термического разложения древесины, поэтому и остаточное содержание коксового остатка в воздушной среде выше, чем в инертной. При более высоких температурах – 350 °С и выше – процесс стабилизируется и протекает по обычному механизму. Поэтому можно сделать вывод, что целлюлоза разлагается при низких температурах по одному механизму, а при высоких температурах происходит смена механизма разложения целлюлозы.

Выводы

Результаты изотермической термогравиметрии при 300 °С могут быть использованы для определения кинетических параметров: энергии активации и предэкспоненциального фактора. При других температурах 200, 350, 400 и 450 °С не так отчетливо видна убыль массы образцов с течением времени. Тем-

пература 200 °С является слишком низкой для термического разложения древесины, и оно практически отсутствует. При температурах 400 и 450 °С основные процессы термического разложения органической массы ели происходят при нагреве образцов, даже при скорости 200 °С/мин.

Результаты экспериментов показали, что в процессе торрефикации еловой древесины при температуре 300 °С, прежде всего, происходит терморазложение гемицеллюлозы и лигнина, при этом для получения биоугля с удельной теплотой сгорания 24,72 МДж/кг и выходом около 70 % от массы воздушно сухого сырья время изотермической выдержки должно составлять 50 мин. При снижении температурного уровня до 270 °С для получения биоугля с аналогичной теплотой сгорания и массовым выходом потребуется изотермическая выдержка 150 мин., что значительно снизит производительность реактора.

References

1. Jankovich Z.B., Jankovich M.M. Pyrolysis of pine and beech wood samples under isothermal experimental conditions. The determination of kinetic triplets *Cell Chem Technol*, 2013, Vol. 47, pp. 681–697.
2. Jankovich Z.B. The pyrolysis process of wood biomass samples under isothermal experimental conditions – energy density considerations: application of the distributed apparent activation energy model with a mixture of distribution functions *Cell*, 2014, Vol. 21, pp. 2285–2314.
3. Orfao J.J.M., Antunes F.J.A., Figueiredo J.L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model *Fuel*, 1999, Vol. 78, pp. 349–358.
4. Ra H.W. et al. Devolatilization characteristics of high volatile coal in a wire mesh reactor *J Chem Eng*, 2014, Vol. 31, pp. 1570–1576.
5. Trubetskaya A. et al. Influence of fast pyrolysis conditions on yield and structural transformation of biomass chars *Fuel Proc Techn*, 2015, Vol. 140, pp. 205–214.
6. URL: <http://www.tainstruments.com/product.aspx?siteid=11&id=20&n=1>

УДК 621.311

Л.А. Семенова, Н.Г. Семенова
Оренбургский государственный университет

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕГО В-СПЛАЙНА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ НЕЛИНЕЙНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Предложен новый алгоритм эмпирической модовой декомпозиции нелинейных сигналов, регистрируемых в электро-энергетических системах, посредством В-сплайн разложения. Представлена математическая модель определения среднего В-сплайна с описанием каждой из процедур: адаптивно-логической коррекции экстремумов; определения вершин В-сплайна; формирования воображаемых вершин; определения средней линии на основе В-сплайн-базиса; интерполяции среднего В-сплайна.

Нелинейный сигнал, эмпирическая модовая декомпозиция, В-сплайн разложение.

A new algorithm of empirical mode decomposition of non-linear signals recorded in electric power systems by B-spline decomposition is suggested. A mathematical model of the average B-spline determining with the each procedure description (adaptive-logical correction of extremum; determining of the B-spline vertices; forming imaginary vertices; determining of the average line on the B-spline basis; interpolation of the average B-spline) is presented.