

5. Petrova Y.Y., Frantsina E.V., Grin'ko A.A., Pak A.Y., Arkachenkova V.V., Povalyaev P.V. Investigation of the process and products of plasma treatment of asphaltenes // Materials Today Communications. Elsevier, 2022. Vol. 33. P. 104669.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20016, <https://rscf.ru/project/22-13-20016/>.

Научный руководитель: к.т.н. А.Я. Пак, доцент ОЭЭ ИШЭ ТПУ.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ПИРОЛИЗА БИОМАССЫ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

А.С. Горшков^{1,2}, В.Е. Губин¹, К.Б. Ларионов^{1,2}

¹Томский политехнический университет

²Кузбасский государственный технический университет

Согласно данным Рослесхоза [1] в 2019 году на территории всех субъектов Российской Федерации было заготовлено около 218 млн. м³ древесины, причем треть этого объема приходится на Сибирский федеральный округ. При среднем и медианном значениях для отдельных субъектов 2,6 млн. м³ и 0,6 млн. м³ соответственно. Данный показатель для Томской области составляет 6,5 млн. м³.

Благодаря каскадному использованию лесных ресурсов возможно оценить текущую и достижимую эффективность использования каждого конкретного вида продукта и вторсырья. Так, согласно, отчету Food and Agriculture Organization (FAO) [2] при производстве пиломатериалов 45–66 % объема круглого леса переходят в пиломатериал, около трети классифицируется как стружка и плита и примерно 10 % остается в качестве опилок.

Таким образом, оценочная величина ежегодного формирования отходов в форме опилок в нашем субъекте составляет около 1 млн. м³.

Несмотря на достаточно широкий спектр применения данного материала как в строительстве, так и в химической промышленности, часть этих ценных отходов не находят своего потребителя. Стоит отметить подход, при котором опилки используют в шихте с твердым топливом или в качестве материала для пиролиза.

В данной работе приведена оценка возможности совместного пиролиза опилок сосны и нескольких достаточно распространенных и в недостаточной мере используемых отходов – отработанных шин и полиэтилена. Данное решение обусловлено относительно высокой температурой разложения резины и полиэтилена, добавление опилок позволяет нивелировать теплофизические свойства резины и полиэтилена, и проводить процесс в низкотемпературной области. В тоже время согласно некоторым исследованиям [3, 4] совместный пиролиз биомассы и отработанных шин позволяет увеличить выход жидких органических продуктов пиролиза и увеличить долю полиароматических углеводородов и олефинов в получаемом масле. Кроме того, представлены результаты разложения полиэтилена (ПЭ) как самостоятельно, так и в составах с представленными выше образцами. Авторами работы [5] установлено, что реализация совместного пиролиза биомассы и пластика позволяет увеличить выход неконденсируемых продуктов и улучшает их качество.

В качестве исходных образцов использовались гранулят резины и ПЭ, опилки березы, измельченные до фракции менее 1 мм.

Для определения и качественной оценки синергетического эффекта совместного пиролиза с энергетической точки зрения необходимо иметь представление о процессе разложения исходных образцов и их смесей. Обоснованной является и оценка эффекта по величинам кажущейся энергии активации. Для решения этих задач применяется термический анализ.

Термический анализ выполнялся с использованием термогравиметрического анализатора STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия). Применялся неизотермический нагрев. Образец нагревался с постоянной скоростью 10 °С/мин в температурном диапазоне 25–800 °С. В целях обеспечения инертности процесса применялся защитный газ – аргон, который проходил через тигель с расходом 100 мл/мин.

С использованием полученных данных по изменению массы от температуры возможно определить константы формальной кинетики – предэкспонент (фактор частоты) и энергию активации. Предэкспонент характеризует частоту взаимодействия между молекулами, участвующих в определенной реакции. Кажущаяся энергия активации – минимально необходимое количество энергии молекулы для реализации взаимодействия. Для определения представленных констант использован однокоростной изоконверсионный метод Коатса-Рэдферна. Возможная форма записи, отражающая связь между скоростью реакции и энергией активации:

$$\ln \left(\frac{g(\alpha)}{T_{\alpha}^2} \right) = \ln \left[\left(\frac{AR}{wE} \right) \cdot \left(1 - \frac{2RT_{\alpha}}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT_{\alpha}}, \quad (1)$$

где A – предэкспонент [с^{-1}]; R – константа Больцмана [$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$]; w – скорость изменения массы [$\text{масс.}\% \cdot \text{мин}^{-1}$]; T_{α} – температура, соответствующая степени конверсии α [К]; E – энергия активации [$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$]; $g(\alpha)$ – интегральный вид кинетической функции.

Кинетическая функция в интегральном виде:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}, \quad (2)$$

где $f(\alpha)$ – кинетическая функция.

Как и во многих иных кинетических методах используется аппроксимация линейной функцией выражения (1), определяются константы линейной функции и по их значениям рассчитываются значение энергии активации. Так как исследуемые образцы характеризуются многокомпонентным составом их ДТГ-профили имеют несколько рефлексов. Благодаря наличию этих пиков возможно детерминировать различные углеводороды, среди которых каучук, лигнин и т. д. [6]. Далее производится аппроксимация нормальным распределением для каждого из компонентов для расчета эффективной энергии активации отдельных компонентов образцов [7].

Был использован метода Малека [8] для выбора модели реакции (кинетической функции) компонентов. Суть данного метода заключается в графическом сопоставлении теоретического и экспериментального процессов разложения:

$$\frac{Y(\alpha)}{Y(0,5)} = \frac{f(\alpha) \cdot g(\alpha)}{f(0,5) \cdot g(0,5)} = \left(\frac{T}{T_{0,5}} \right) \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{0,5}}, \quad (3)$$

где T – температура процесса разложения, соответствующая i -ой степени конверсии [К]; da/dt – скорость разложения, соответствующая i -ой степени конверсии [мин^{-1}].

С использованием энергии активации и кинетической функции возможно определение величины предэкспонента. Для этого можно использовать уравнение Аррениуса в следующем виде:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \cdot f(\alpha). \quad (4)$$

ЛИТЕРАТУРА:

1. Объем заготовленной древесины по итогам 2019 года / Чуев А.В. // Федеральное агентство лесного хозяйства. 2020. URL: <https://rosleshoz.gov.ru/opendata/7705598840-WoodVolume> (дата обращения 05.11.2022).
2. Forest product conversion factors // FAO, ITTO and United Nations. 2020. URL: <https://doi.org/10.4060/ca7952en> (дата обращения 05.11.2022).
3. Co-pyrolysis of pine nut shells with scrap tires / S. Uçar, S. Karagöz // Fuel. – 2014. – V. 137. – P. 85-93.
4. Catalytic fast co-pyrolysis of bamboo sawdust and waste tire using a tandem reactor with cascade bubbling fluidized bed and fixed bed system / J. Wang, Z. Zhong, K. Ding, M. Li,

- N. Hao, X. Meng, R. Ruan, A. J. Ragauskas // *Energy Conversion and Management*. – 2019. – V. 180. – P. 60-71.
5. Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes / F. Paradela, F. Pinto, I. Gulyurtlu, I. Cabrita, N. Lapa // *Clean Technologies and Environmental Policy*. – 2009. – Т. 11. – №. 1. – С. 115-122.
 6. Особенности изучения термодеструкции твердых и жидких органических углеродсодержащих продуктов методом термогравиметрии / Е.С. Лыгина, А.Ф. Дмитрук, Л.Я. Галушко, С.Б. Любчик, В.Ф. Третьяков // *Химия твердого топлива*. – 2009. – № 3. – С. 58-74
 7. Co-pyrolysis of corn stover and waste tire: Pyrolysis behavior and kinetic study based on Fraser-Suzuki deconvolution procedure / G. Luo, W. Wang, W. Xie, Y. Tang, Y. Xu, K. Wang // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2022. – V. 168. – P.105743.
 8. Study on pyrolysis characteristics and kinetics of biomass and its components / H. Xie, Q. Yu, Q. Qin, H. Zhang, P. Li // *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. – 2013. – V. 5. – №. 1. – P. 013122.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект 075-03-2021-138/3 (FZES-2021-0008)).

Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.Е. Губин, доцент, НОЦ И.Н. Бутакова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ СМЕСЕЙ ИЗ КАМЕННОГО УГЛЯ И ОТХОДОВ ЛЕСОПИЛЕНИЯ НА УГОЛ РАСКРЫТИЯ ФАКЕЛА

А.Д. Мисюкова^{1,2}, С.А. Янковский^{1,2}

¹Томский политехнический университет,

²Кузбасский государственный технический университет
ИШЭ, НОЦ И.Н. Бутакова, группа 5БМ22

Аннотация

Приведены результаты экспериментальных исследований процессов распыления смесевых топлив, сформированных на основе тощего угля и продуктов деревообработки (сосновых опилок). Применены две методики приготовления топливных смесей: первая – раздельный размол и последующее смешение в течении семи минут; вторая – формирование смесевых топлив методом совместного помола в шаровой барабанной мельнице в течение 18 часов. Установлено, что при распылении смеси угля и древесной биомассы в соотношении по массе 50 % / 50 %, сформированной совместно в течении длительного времени, угол раскрытия факела увеличивается на 11,6 %, по сравнению углом раскрытия факела топливной смеси, которая формировалась по первой методике в равном соотношении по массе исходных компонент.

Введение

Совместное сжигание биомассы и угля на тепловых электрических станциях является недорогим и эффективным решением для сокращения выбросов диоксида углерода. Однако, широкое вовлечение мелкодисперсной биомассы в большую и малую энергетику на данный момент не является возможным по ряду причин, и одна из них – не разработана технология формирования топливных смесей перед подачей их в топку котлоагрегата [1]. Помол отходов деревопереработки достаточно трудоемкий процесс, так как лигноцеллюлозная биомасса имеет волокнистую структуру, которая достаточно хорошо сопротивляется измельчению при стандартных способах, например, в шаровой мельнице с круглыми мелющими телами. Снижение затрат на топливоприготовление в энергетике является одной из важнейших задач, а