

УДК 54.03, 614.84

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ТОРФА

¹Фильков А.И., ¹Кузнецов В.Т., ¹Новиков Д.В., ²Шарыпов О.В.,
³Лерой В., ³Кансильери Д., ³Леони Э., ⁴Симеони А., ⁵Рейн Г.

¹Томский государственный университет, Томск

²Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

³SPE – UMR CNRS 6134, University of Corsica, Corte

⁴Worcester Polytechnic Institute, Worcester

⁵BRE Centre for Fire Safety Engineering, University of Edinburgh, Edinburgh
aifilkov@gmail.com

Введение

Во время горения органические материалы (остатки растений, животных и микроорганизмов) разлагаются и сгорают в виде тления с выделением в атмосферу большого количества органического углерода (СО или СО₂) [1]. Эти газы очень вредны для человека и наносят вред природной экосистеме [1, 2]. Поэтому очень важно понять механизм горения торфяных и почвенных пожаров и разработать более эффективные методы для борьбы с ними.

Usup и др. изучали процесс разложения лесного торфа Индонезии в воздухе с помощью методов термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА) [3]. Однако не была изучена кинетика разложения, хотя она имеет важное значение для моделирования тления [4, 5]. В работе [6] изучено термическое разложение китайского лесного торфа в инертной среде и кислороде воздуха с помощью неизотермических TG и DTA методов. Авторами предложен механизм кинетики разложения торфа. Пиролиз органического вещества состоял из двух последовательных стадий, стадии разложения органического вещества (427-575 К) и окислительного сгорания органической составляющей (575-800 К). Была предложена схема для моделирования процесса горения торфа и определены кинетические параметры основных реакций. Для изучения процесса тления важно проводить ТГА эксперименты в воздушной среде, т.к. во время процесса тления в основном происходят гетерогенные реакции пиролиза и окисления конденсированных веществ. К сожалению, стадия разложения органического вещества исследовалась в инертной среде, а также авторами не указана степень разложения торфа и его ботанический состав, хотя эти параметры существенно влияют на особенности кинетики пиролиза [7]. В работе [8] были учтены эти недостатки. Исследовалось термическое разложение трех видов торфа в воздушной среде и их кинетика с использованием ТГА. Эксперименты проводились для образцов торфа, собранных в разных регионах и на различных глубинах. На основе данных TGA был применен оригинальный подход, который заключался в использовании изоконверсионного метода для определения механизмов, вовлеченных в процесс разложения материала. Этот алгоритм был применен для нахождения и моделирования температуры конденсированной фазы при различной степени конверсии и различных скоростях нагрева.

Разработка методов предотвращения и математическое моделирование природных пожаров опираются на исследования теплофизических свойств горючего материала и их термокинетических характеристик. В наиболее полных моделях [9, 10] учитываются прогрев, сушка и пиролиз торфа, а также горение газообразных и конденсированных продуктов пиролиза. При этом используется формально-кинетический подход и процесс сушки и пиролиза моделируется простой Аррениусовской зависимостью $A \exp(-E/RT)$, как правило первого порядка. Для определения коэффициентов переноса термокинетических постоянных (энергий активации и предэкспоненциальных множителей) необходимо проводить экспериментальные исследования процессов зажигания и горения торфа. Обзор литературы показал, что в основном встречаются работы, посвященные кинетическим исследованиям торфа с точки зрения термического разложения и подробному выяснению протекающих химических реакций, как в воздушной, так и инертной среде. Однако во всех найденных работах не было исследовано влияние масштаба образца торфа, его типа, на кинетику пиролиза, а также используемых методов при получении кинетических параметров для последующего их использования в математических моделях горения торфяников.

1. Методика проведения экспериментов и результаты кинетических исследований пиролиза

Ботанический состав. Для исследования процессов пиролиза были взяты торфяная залежь верхового типа, собранная в районе г. Эдинбург (Шотландия) – образец 1, торфяная залежь верхового типа – образец 2 и торфяная залежь переходного типа – образец 3, собранные в Бакчарском районе Томской области.

Плотность образцов торфа составляла 815 кг/м^3 (образец 1), 282 кг/м^3 (образец 2) и 385 кг/м^3 (образец 3). Зольность¹ находилась в соответствии с ГОСТ 11306-83 [11]. В результате для образцов 1-3 были получены значения зольности 1,83, 7,65 и 3,25 %. Для исследуемых образцов определялись их ботанический состав и степень разложения [12].

Термический анализ и результаты. Для исследования влияния масштаба образцов, а также их свойств на кинетику процесса пиролиза были проведены эксперименты в динамических и изотермических условиях.

Для исследования процесса пиролиза все образцы предварительно высушивались при температуре 373 К до абсолютно сухого состояния с целью удаления свободной воды. Масса образцов, используемых для исследования процесса пиролиза, составляла $1 \pm 20 \text{ мг}$ (сухой образец) для разработанной установки и $5 \pm 0.005 \text{ мг}$ для термогравиметрического анализатора. Для каждой температуры осуществлялось от 3 до 5 опытов, а затем полученные значения масс осреднялись. Определялись доверительные интервалы δ с уровнем значимости 0,05.

Экспериментальные исследования процесса пиролиза в изотермических условиях проводились на двух установках: термогравиметрическом анализаторе Pyris[®] 1 TGA Perkin Elmer[®] и специально созданной установке. Установка включала в себя электронные аналитические весы ВЭЛ-200, электрическую печь со

¹ Зольность – это отношение в процентах массы золы к массе исходного абсолютно сухого вещества.

стабилизированным источником питания, блок регистрации температуры и пульт управления. Электронные весы позволяют проводить испытания для образцов весом 1 г с точностью ± 20 мг. Образец размещали в алюминиевом тигле и подвешивали на рычажных весах. С одной стороны основания весов имелось отверстие, через которое проходило коромысло весов. Тигель с образцом и второе коромысло уравнивались. Блок регистрации температуры включает хромель алюмелевую термопару и потенциометр постоянного тока ПП-63. При включении источника питания печь нагревалась до заданной температуры, установленной с помощью потенциометра. Исследования проводили при температурах 478 и 538 К. Погрешность измерения температуры составила ± 5 К. При достижении необходимой температуры печь надвигалась снизу на образец и накрывалась крышкой для поддержания однородности температуры. В процессе пиролиза масса образца убывала, и ее изменение отображалось на пульте управления.

Результаты кинетических исследований процесса пиролиза для температур стабилизации 478 и 538 К представлены на рис. 1.

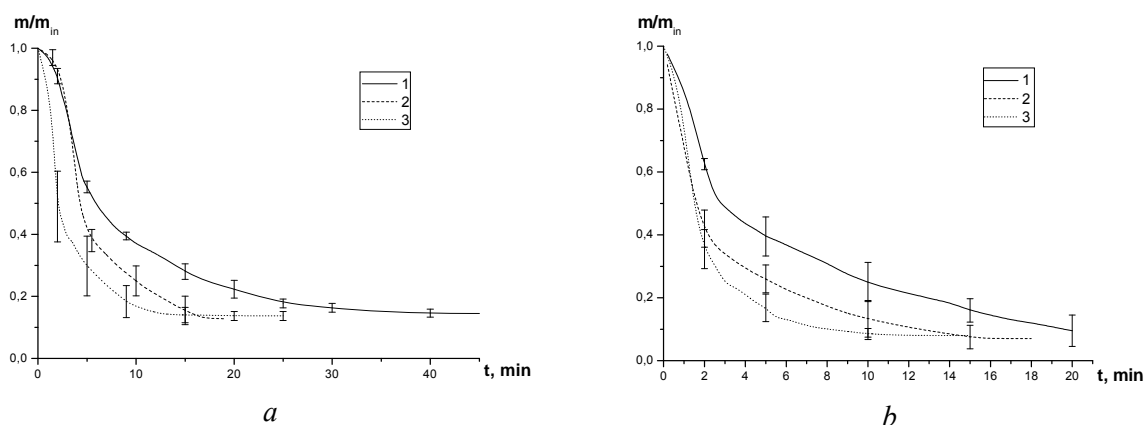


Рис. 1. Сравнение убыли относительных масс трех образцов торфа для температур 478 (a) и 538 К (b).

Из анализа кривых на рис. 1 видно, что приблизительно половина убыли массы происходит в течение 5 минут для температуры стабилизации 478 К и 2 минут для 538 К. В этот промежуток происходит интенсивное выделение газов и продуктов пиролиза. Также видно, что скорость пиролиза возрастает от первого образца к третьему. Здесь прослеживается обратная зависимость со степенью разложения, чем меньше степень разложения, тем быстрее скорость пиролиза. Это связано с количеством неразложившихся органических включений в образце торфа. При этом не все вещество в образцах прореагировало. Так при температуре 478 К остаточная масса составила около 15 %, а при температуре 538 К – 10 %.

На термогравиметрическом анализаторе Pyris® 1 TGA Perkin Elmer® эксперименты проводились в воздушной среде при температурах 473 и 573 К (рис. 2). Образцы нагревались в платиновом тигле, масса которых составляла 5 ± 0.005 мг.

Из анализа рис. 2 видно, что кривые для образцов 1 и 2 практически совпадают. Отличие наблюдается для образца 3. Видно, что его скорость пиролиза медленнее, чем у остальных образцов. Данная картина противоположна той, что мы видели на рис. 1. Можно предположить, что для больших образцов (1г) при

нагреве частички органики влияют друг на друга, тем самым, ускоряя скорость пиролиза. При этом при температуре 473 К практически отсутствует убыль массы, что нельзя сказать для образцов с массой 1 г (рис. 1а).

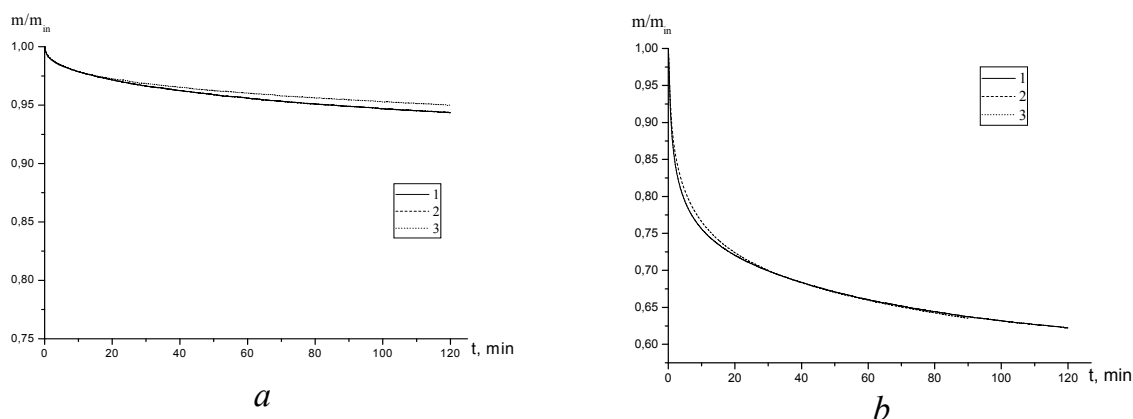


Рис. 2. Сравнение убыли относительных масс трех образцов торфа для температур 473 (а) и 573 К (b).

Для исследования кинетики пиролиза в динамических условиях были также проведены эксперименты на приборе Pyris[®] 1 TGA Perkin Elmer[®] [13] в воздушной среде для тех же образцов торфа. Диапазон температур составил от 500 до 950 К. Эксперименты были выполнены с различными скоростями нагрева (10, 20 и 30 К/мин).

На рис. 3 показано изменение массы образцов торфа при скорости нагрева 10 К/мин.

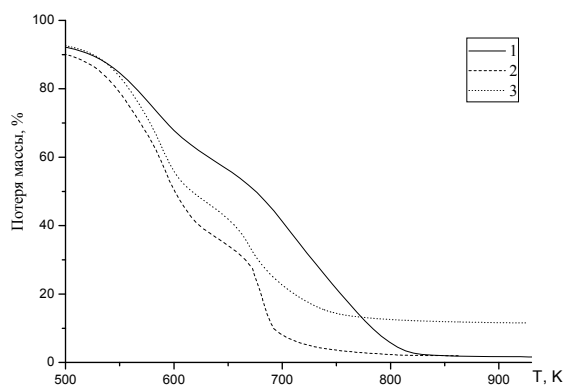


Рис. 3. Изменение массы 3 образцов торфа при скорости нагрева 10 К/мин.

Кривые показывают два пика потери массы: 1 – эмиссия и окисление летучих веществ и 2 – окисление органики. При температурах выше 570 К пиролиз доминирует над потерей массы. В результате образуются летучие составляющие и обугленные остатки. В течение этого процесса происходит потеря от 41.3 % до 63.4 % массы. В этой области образец 2 имеет наибольшие изменения и теряет около 63 %. В течение второй стадии обугленные остатки превращаются в золу при температуре от 630 К до 900 К, с потерей массы около 30 %.

2. Математическая модель для определения ТКП

Используя формально-кинетический подход, скорость образования продуктов пиролиза из некоторого фиксированного элемента горючего материала с массой m можно описать следующей математической моделью [14]:

$$\frac{dm}{dt} = -(m - m_{\infty})A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad m|_{t=t_{in}} = m_{in} = m_{\infty}, \quad (1)$$

где t – время, с; A – предэкспоненциальный множитель, s^{-1} , R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; E – теплота испарения воды, Дж/моль. Здесь индексы: in – начальный, ∞ – равновесное состояние. Начальное условие $m|_{t=t_{in}} = m_{in} = m_{\infty}$ следует из физических соображений, поскольку пиролиз происходит после высушивания образцов торфа. Искомые термокинетические постоянные (ТКП) процесса пиролиза (энергия активации E и предэкспоненциальный множитель A) находятся из условия среднеквадратичного согласования экспериментальных и расчетных, определенных по математической модели (1), значений массы образцов для различных моментов времени [14].

3. Кинетический анализ и сравнение подходов

В результате обработки экспериментальных данных были получены следующие значения ТКП процесс пиролиза (табл. 1):

Таблица 1. Термокинетические постоянные процесса пиролиза для трех образцов торфа

Условия проведения экспериментов	Эксп. установка	Метод определения ТКП	Образец 1	Образец 2	Образец 3	
Изотермические	Установка ТГУ (рис. 2), $m_{in}=1$ г	модель (1)	E , Дж/моль	7377	13888	7007
			A , s^{-1}	0,0155	0,0755	0,04
	Pyris [®] 1 TGA, $m_{in}=5$ мг	модель (1)	E , Дж/моль	6743	12728	6309
			A , s^{-1}	0,00274	0,0125	0,0025

Из табл. 1 видно, что образцы имеют близкие значения энергии активации. При этом ее максимальная относительная погрешность не превышает 11 %. Таким образом, можно предположить, что рассмотренные масштабы образцов оказывают незначительное влияние на кинетику пиролиза.

Для оценки точности ТКП решались прямые задачи (1) и (2) на основе полученных ТКП. Полученные численные результаты сравнивались с экспериментальными данными (рис. 4).

Как видно из рис. 4 полученные модели удовлетворительно описывают кривые пиролиза торфа во всем диапазоне протекания процесса, что подтверждает возможность использования найденных ТКП для моделирования процесса пиролиза.

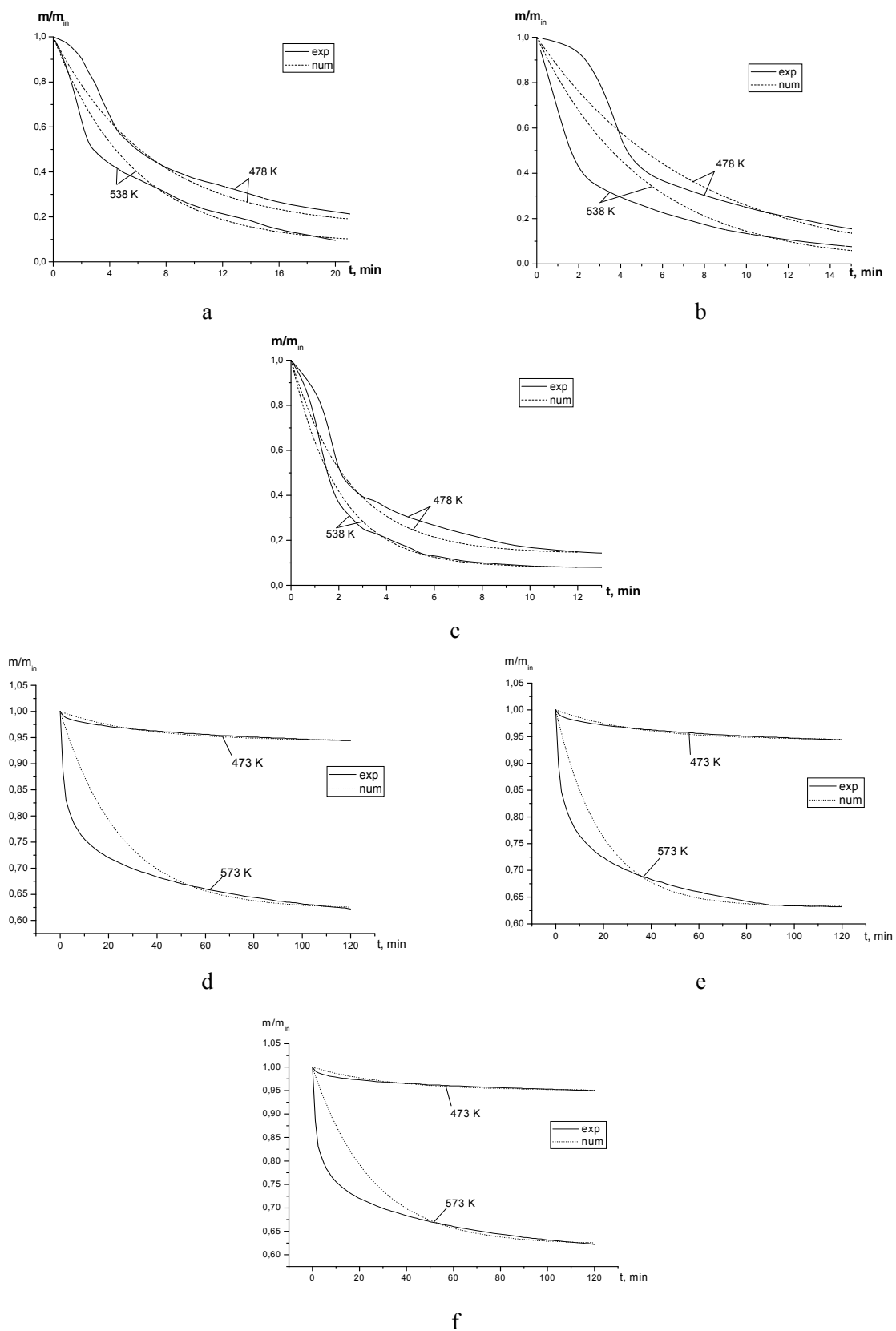


Рис. 4. Экспериментальные (сплошные) и расчетные (штриховые линии) зависимости убыли относительной массы образцов торфа от времени, полученные для изотермических условий на установке ТГУ при температурах нагрева 478 и 538 К: а – образец 1, б – 2, с – 3; Pyris® 1 TGA при температурах нагрева 473 и 573 К: d образец 1, е – 2, ф – 3

Сравнение результатов и обсуждение. В работе [8] для исследования кинетики процесса пиролиза был применен изоконверсионный метод Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [15] без предположения о конкретной кинетической модели. Данный подход основан на законе Аррениуса. Уравнение Аррениуса связывает постоянную скорость простой одношаговой реакции с температурой через энергию активации и предэкспоненциальный множитель. В твердом теле изменение энергии активации может быть связано с гетерогенной природой тела или со сложностью механизма протекающих реакций. Имея экспериментальные данные в зависимости от степени конверсии, можно обнаружить многошаговые процессы и предсказывать кинетику реакции в широком диапазоне температур.

Согласно полученным результатам следует, что в торфе протекают сложные реакции, вовлекающие многократные параллельные реакции. Авторы разделили все реакции на две стадии. В диапазоне 500-650 К протекает процесс пиролиза и выделение летучих компонент (1^{ая} стадия), а в диапазоне 650-900 К окисление органической составляющей (2^{ая} стадия).

В таблице 2 представлено сравнение энергий активации, полученных описанным выше методом и KAS.

Таблица 2. Энергии активации процесса пиролиза трех образцов торфа

	модель (1)	модель (1)	KAS
	Изотермические условия	Изотермические условия	Динамические условия
	масса образца 1 г	масса образца 5 мг	масса образца 5 мг
Образец 1 E, Дж/моль	7377	6743	128670 – 1 ^{ая} стадия
			204610 – 2 ^{ая} стадия
Образец 2 E, Дж/моль	13888	12728	111140 – 1 ^{ая} стадия
			94500 – 2 ^{ая} стадия
Образец 3 E, Дж/моль	7007	6309	128260 – 1 ^{ая} стадия
			82400 – 2 ^{ая} стадия

Из табл. 2 видно, что энергии активации, полученные методом KAS, на порядок выше. Как известно, торф это сложная смесь более чем ста органических соединений, притом непостоянного состава. Во время процесса пиролиза в торфе протекают десятки и сотни химических реакций. Учесть их все не представляется возможным. При использовании той или иной модели для описания пиролиза, в рамках формально-кинетического подхода, мы пренебрегаем какими-либо реакциями или процессами. Это в свою очередь накладывает некоторое ограничение на использование результатов. Энергии активации, полученные изоконверсионным методом KAS, без предположения о конкретной кинетической модели, описывают все стадии процесса пиролиза и могут быть использованы для более глубокого понимания механизмов тления. Однако в математических моделях [9, 10], применяемых для моделирования зажигания торфа используется формально-кинетический подход и процесс пиролиза моделируется простой Аррениусовской зависимостью $A \exp(-E/RT)$. В связи с этим использование кинетических данных, полученных методом KAS, может привести к некорректным результатам. Сравнение расчетных кривых, полученных путем решения прямой задачи (1), с использованием найденных ТКП, с экспериментальными

данными дает удовлетворительное согласование. Это подтверждает предположение о том, что полученные ТКП могут быть использованы в моделях зажигания и горения торфа [9, 10].

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0634, грантов РФФИ №11-01-00673-а, №10-01-91054 НЦНИ-а, №12-01-00142_а и №12-08-90802-мол_рф_нр.

Литература

1. Page, S.; Siegert, F.; Rieley, J.; Boehm, H.; Jaya, A.; Limin, S. *Nature* 2002, 420, 61–65.
2. Gonzalez-Perez, J.; Gonzalez-Vila, F.; Almendros, G.; Knicker, H. *Environ. Int.* 2004, 30, 855–870.
3. Usup, A.; Hashimoto, Y.; Takahashi, H.; Hayasaka, H. *Tropics* 2004, 14, 1–19.
4. Grishin, A. M.; Yakimov, A. S. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2008, 81, 204–212.
5. Grishin, A. M.; Yakimov, A. S.; Rein, G.; Simeoni, A. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2009, 82, 1235–1243.
6. Haixiang Chen, Weitao Zhao, Naian Liu *Thermal Analysis and Decomposition Kinetics of Chinese Forest Peat under Nitrogen and Air Atmospheres // Energy Fuels.* 2011, №25, С. 797–803.
7. Grishin, A. M.; Golovanov, A. N.; Sukov, Y. V.; Preis, Y. I. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2006, 79, 563–568.
8. Cancellieri D., Leroy-Cancellieri V., Leoni E., Simeoni A., Kuzin A.Ya., Filkov A.I., Rein G. *Kinetic Investigation on the Smouldering Combustion of Boreal Peat // Fuel.* – 2012. – Vol. 93, March 2012. – P. 479–485.
9. А.М. Гришин *Математические модели лесных пожаров и новые способы борьбы с ними.* Томск: Изд-во Том. ун-та, 1981, 277 с.
10. А.М. Гришин, А.С. Якимов *Математическое моделирование процесса зажигания торфа // ИФЖ.* Т.81, №1. С. 191–199.
11. ГОСТ 11306-83 *Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности.* – 1983. 8 с.
12. ГОСТ 28245-89 *Торф. Торф. Методы определения ботанического состава и степени разложения.* – 1989. 7 с.
13. Leoni E., Tomi P., Khoumeri B., Balbi N., Bernardini A.F. (2001) *Thermal Degradation of Pinus pinaster Needles by DSC. Part 1: Dehydration Kinetics. Journal of Fire Sciences,* 199(5), 379-397.
14. Гришин А.М., Кузин А.Я., Фильков А.И. *Определение термокинетических постоянных процессов сушки и пиролиза растительных горючих материалов и торфа // Изв. вузов. Физика.* 2009, №2/2. – С. 107–111.
15. Kissinger H.E. (1957) *Reaction kinetics in differential thermal analysis. Analytical Chemistry,* 29, 1702-1706.