

УДК 544.4616

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ
ДЕСТРУКЦИИ КОСТРЫ ЛЬНА**

INVESTIGATION OF FLAX SHIVE THERMAL DESTRUCTION KINETIC PROCESS

©Луговой Ю. В.

канд. техн. наук

Тверской государственной технической университет

г. Тверь, Россия, pn-just@yandex.ru

©Lugovoi Yu.

Ph.D., Tver State Technical University

Tver, Russia, pn-just@yandex.ru

©Чалов К. В.

канд. хим. наук

Тверской государственной технической университет

г. Тверь, Россия, tschalov_k@mail.ru

©Chalov K.

Ph.D., Tver State Technical University

Tver, Russia, tschalov_k@mail.ru

©Степачева А. А.

канд. хим. наук, ORCID 0000-0001-9366-5201

Тверской государственной технической университет

г. Тверь, Россия, a.a.stepacheva@mail.ru

©Stepacheva A.

Ph.D., ORCID 0000-0001-9366-5201, Tver State Technical University

Tver, Russia, a.a.stepacheva@mail.ru

©Косивцов Ю. Ю.

д-р техн. наук

Тверской государственной технической университет

г. Тверь, Россия, kosivtsov@science.tver.ru

©Kosivtsov Yu.

Dr. habil., Tver State Technical University

Tver, Russia, kosivtsov@science.tver.ru

©Сулман Э.М.

д-р хим. наук

Тверской государственной технической университет

г. Тверь, Россия, sulman@online.tver.ru

©Sulman E.

Dr. habil., Tver State Technical University

Tver, Russia, sulman@online.tver.ru

Аннотация. Использование отходов в биомассы в энергетических целях в настоящее время вызывает большой интерес научных и промышленных коллективов по всему миру. Костра льна является отходом льноперерабатывающей промышленности, который можно использовать в энергетических целях. Наибольший интерес представляют процессы

термической переработки, максимально использующие энергетический потенциал перерабатываемых отходов биомассы. К таким методам термической переработки относят различные виды пиролиза. В работе представлены результаты кинетического исследования процесса пиролиза костры льна в интервале температур до 600 °С с использованием экспериментально полученных данных динамической термогравиметрии. Для нахождения кинетических параметров и кинетической модели процесса были использованы модель–независимые методы и методы нелинейной регрессии. Математическая обработка экспериментально полученных данных позволила определить формально–кинетический механизм процесса пиролиза костры льна, кинетические параметры и температурный интервал протекания каждой стадии процесса. Полученные кинетические параметры процесса пиролиза костры льна в дальнейшем позволят оптимизировать промышленную технологию пиролиза, уменьшить затраты времени на проведение научно–исследовательских и конструкционных работ. Данная кинетическая модель процесса пиролиза содержит 4 стадии разложения костры льна, соответствующие процессам потери влаги и термодеструкции составляющих компонентов — гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Значительная масса углеродсодержащего остатка, получаемая в результате пиролиза костры льна (около 29% масс.) позволяет сделать вывод о потенциальной возможности ее дальнейшего использования для производства углеродсодержащих материалов. Окончательно выводы о применимости костры льна в качестве сырья для получения углеродных сорбентов помогут сделать результаты дальнейших исследований прочностных, поверхностных и сорбционных свойств.

Abstract. The use of waste biomass for energy purposes is currently of great interest to scientific and industrial groups around the world. Flax shive is a waste of flax processing industry, which can be used for energy purposes. The most interesting are the processes of thermal processing, making maximum use of the energy potential of the processed biomass wastes. Such methods of thermal processing include various types of pyrolysis. The paper presents the results of a kinetic study of the pyrolysis process of flax bonfire in the temperature range up to 600 °C using the experimentally obtained data of dynamic thermogravimetry. To find the kinetic parameters and the kinetic model of the process, we used model–independent methods and methods of nonlinear regression. Mathematical processing of the experimentally obtained data made it possible to determine the formal kinetic mechanism of the pyrolysis process of flax shive, the kinetic parameters and the temperature interval of each stage of the process. The obtained kinetic parameters of the pyrolysis process of the flax shive in the future will allow to optimize the industrial pyrolysis technology, to reduce the time spent on carrying out research and construction works. This kinetic model of pyrolysis process contains 4 stages of decomposition of flax shive, corresponding to the processes of moisture loss and thermal destruction of flax shive components — hemicellulose, cellulose and lignin. The significant mass of the carbonaceous residue obtained as a result of the pyrolysis of flax shive (about 29% by weight) allows us to conclude that it is potentially possible to use it further for the production of carbon–containing materials. Finally, conclusions about the applicability of flax shive as a raw material for obtaining carbon sorbents will help to make the results of further studies of strength, surface and sorption properties.

Ключевые слова: костра льна, термодеструкция, кинетическое моделирование, энергия активации.

Keywords: flax shive, thermal destruction, kinetic modeling, activation energy.

Количество отходов растениеводства в РФ которое можно свободно без ущерба для нужд с/х использовать в энергетических целях превышает 50 млн т. у. т / год (1 с. 5–6). Одним из трудноутилизуемых видов с/х отходов является костра. Костра — это одревесневшая часть прядильных растений, получаемая при первичной обработке в процессе трепания. Являясь отходом льняной промышленности, костра льна может составлять около 60% от массы исходного сырья, поэтому вопрос ее эффективной переработки является важным для развития льняного производства в целом. Содержание лигнина в костре льна может достигать 35%, что по данному показателю позволяет сделать вывод о потенциальной возможности ее использования в качестве сырья для получения углеродных сорбентов.

В последние годы предпринимаются попытки снижения энергоемкости термических процессов переработки растительной биомассы и сельскохозяйственных отходов за счет использования образующихся горючих газообразных и жидких продуктов термической переработки [1, с. 29]. Пиролиз растительной биомассы обладает рядом преимуществ по отношению к другим методам термической переработки поскольку теплота сгорания продуктов пиролиза существенно больше, к тому же в ходе процесса образуется до 30–35% масс. углеродсодержащего остатка, представляющего определенную ценность для промышленности. В этой связи очень важным этапом при масштабировании процессов пиролиза является исследование кинетических закономерностей и определение кинетических параметров.

Процесс пиролиза углеводов представляет собой сложный процесс, состоящий из последовательных и параллельных реакций, включающий множество элементарных химических актов. На основании экспериментальных исследований выведен ряд полуэмпирических соотношений и кинетических закономерностей, с помощью которых можно выяснить скорость элементарных, радикальных и молекулярных реакций [2, с. 216].

Глубокое разложение углеводов при повышенной температуре нельзя объяснить с помощью мономолекулярной схемы распада. Константа скорости при глубоком разложении начинает уменьшаться, что связано с приближением системы к равновесию или с появлением последовательных бимолекулярных реакций с участием продуктов первичного распада [3, с. 309]. Для исследования кинетики реакций термического разложения все чаще используется динамическая термогравиметрия, при этом применяются один из трех математических методов: дифференциальный, интегральный или метод аппроксимации [4, с. 14].

В данной работе было проведено термогравиметрическое исследование образцов костры в интервале температур 50–600 °С с различной скоростью нагрева (0,5–20 °С/мин). Полученные экспериментальные данные были использованы для определения количества стадий термической деструкции костры льна и выполнения кинетического моделирования данного процесса. Кинетическое моделирование позволило получить основное уравнение процесса пиролиза костры льна, что важно для дальнейшего масштабирования при разработке технологии переработки с целью промышленного внедрения.

Материал и методика

Определение влажности костры льна было выполнено согласно ГОСТ Р 54211-2010. Зольность костры была определена по ГОСТ Р 56881-2016, а теплота сгорания измерялась на бомбовом адиабатическом калориметре АБК-1 по ГОСТ 147-2013. Исследование начальных характеристик сырья показали, что отобранная для исследований костра льна имела следующие характеристики: влажность 5,01%, зольность 1,51% и низшая удельная теплота сгорания 18,20 кДж/г.

Термогравиметрическое исследование было выполнено с помощью термоанализатора F209 NETZSCH. Для термогравиметрического анализа использовались алюминиевые тигли. Анализ проводился в потоке аргона при постоянных скоростях нагрева 0,5; 1; 2; 5; 10; 15; 20 К/мин в температурном диапазоне от 30 до 600 °С. Кинетическое моделирование процесса пиролиза было выполнено с помощью программного обеспечения NETZSCH Termokinetic. Разделение пиков ДТГ кривых осуществлялось с помощью программы NETZSCH Peak Separation.

Результаты и их обсуждение

Полученные термогравиметрические кривые (ТГ) костры льна представлены на Рисунке 1. Из приведенных на Рисунке 1 ТГ — кривых рассчитывалось среднее значение потери массы образцов. Согласно Рисунку 1, первая стадия потери массы образцом составляет около 5%, последующие трудноразрешимые стадии происходили с потерей массы 63–64%. Остаточная масса образцов составляла около 29%, что соответствует полученной в ходе деструкции массе углеродсодержащего остатка, потенциально применимого в качестве сырья для производства углеродных сорбентов.

Деструкция компонентов биомассы протекает в следующем температурном интервале от 200 до 600 °С. При 100 °С происходит удаление влаги, в интервале от 200 до 500 °С происходит разрушение компонентов костры льна: гемицеллюлозы (200–300 °С), целлюлозы (300–400 °С) и лигнина (250–500 °С), при 600 °С — образуется углеродсодержащий остаток [5, с. 190]. Стадии разложения костры хорошо представлены на первой производной термогравиметрической кривой на Рисунке 2. Согласно Рисунку 2, на ДТГ кривой выделяются 4 минимума, которые указывают на разложение компонентов костры льна [4, с. 29].

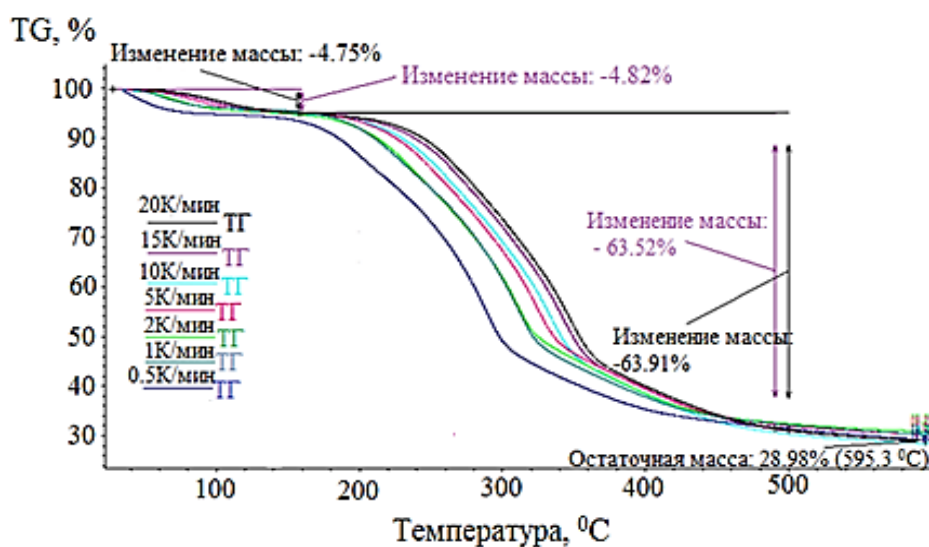


Рисунок 1. ТГ кривые костры льна с разной скоростью нагрева

Первая стадия термического разложения начинается приблизительно при 100 °С, которая указывает на выделение связанной влаги из костры, последующие стадии протекают при 270, 340 и 400 °С, что указывает на протекание процессов термодеструкции гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина соответственно.

Модель — независимая оценка энергии активации пиролиза костры льна по методу Фридмана выполняется в три стадии: вычисление и графическое представление кривой

Фридмана ($\lg dx/dt = f(1000/T)$); табличный и графический вывод энергии активации как функции парциальных реакций. Для проведения данного метода были использованы измерения при 0,5, 2, 5, 10, 15, 20 К/мин скорости нагрева. Из Рисунка 3 (кривая получена по методу Фридмана) видно, что пиролиз костры льна представляет собой многостадийный процесс. Анализ зависимости кинетических параметров от парциальной реакции (Рисунок 4) позволил определить, что первая стадия имеет энергию активации приблизительно 65 кДж/моль, вторая 135 кДж/моль, третья 180 кДж/моль.



Рисунок 2. ТГ и ДТГ кривые исследования термической устойчивости костры льна в диапазоне 30–600 °С при постоянном нагреве 20 К/мин

Метод ASTM, который также был использован в работе, показал большую точность и меньший разброс значений энергии активации ($E = 150\text{--}180$ кДж/моль), по сравнению с методом 1641. Эффективные значения энергии активации процесса пиролиза костры льна по методу 1641 имели больший разброс — от 52 до 180 кДж/моль. Модель-независимые оценки энергетических параметров процесса пиролиза носили вспомогательную функцию при выборе кинетической зависимости.

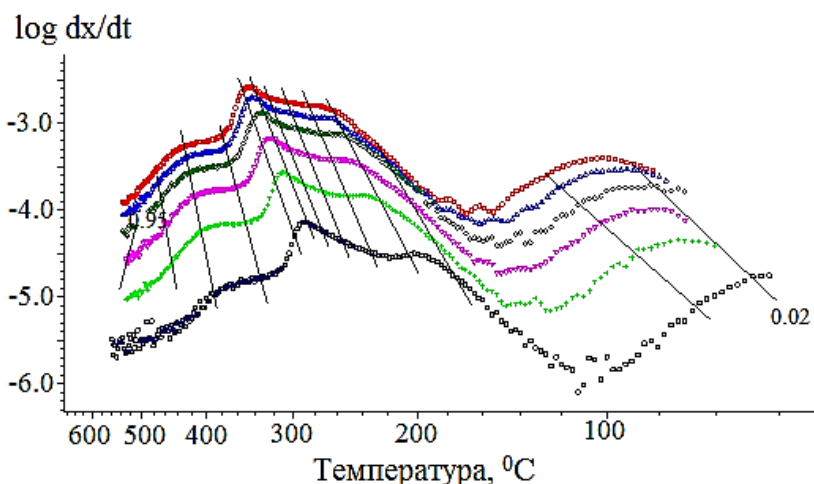


Рисунок 3. Метод Фридмана. Пиролиз костры льна (при скоростях нагрева 0,5, 2, 5, 10, 15, 20 К/мин), °С

Учитывая сложность и многостадийность процессов пиролиза наилучшие результаты по кинетическому моделированию таких процессов, как правило, показывают методы нелинейной регрессии.

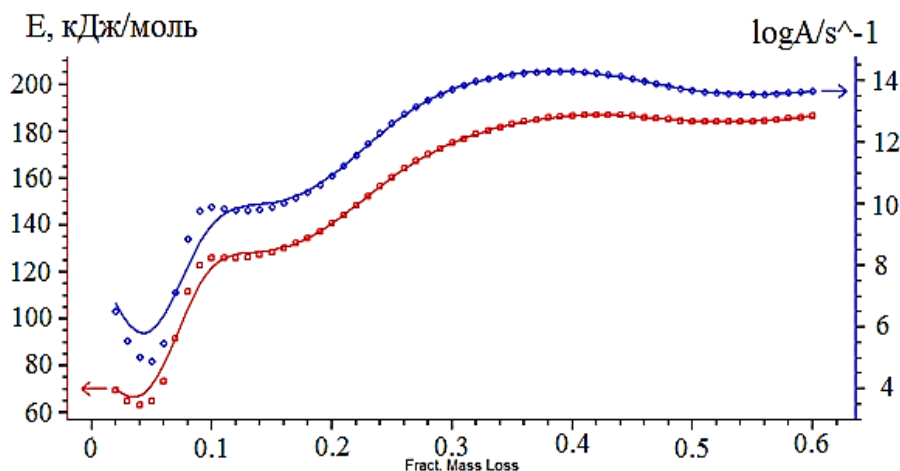


Рисунок 4. Зависимость кинетических параметров от степени превращения

Проверка адекватности полученных кинетических моделей была осуществлена с помощью с помощью критерия Фишера. Наилучшие показатели теста Фишера ($F_{crit}(0,95) = 1,12$, f -act — 883) позволили определить наиболее вероятностную кинетическую модель, представляющую наилучшее описание экспериментальных данных процесса пиролиза костры льна. Модель, лучшим образом описывающая ТГ кривые с различной скоростью нагрева, представлена на Рисунке 5. Данный механизм реакции (Рисунок 5) наилучшим образом описывает процесс термодеструкции костры льна. На первой стадии происходит выделение связанной влаги при 100 °С, на второй — начало термодеструкции гемицеллюлозы в интервале 200–300 °С и одновременно с этим, вероятно, начинает протекать параллельная четвертая стадия — термодеструкция неустойчивых фрагменты лигнина при температуре 250 °С (Рисунок 6, полученный посредством программы разделения пиков ТГ кривых).

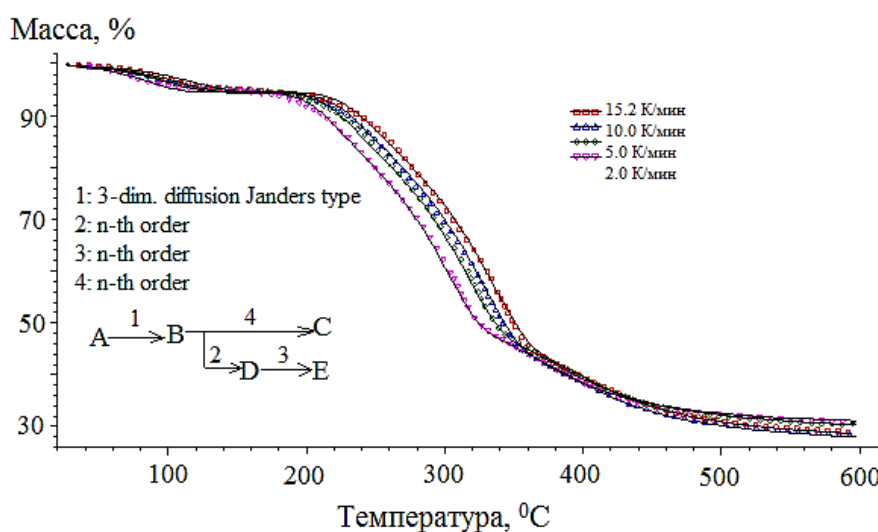


Рисунок 5. Описание данных с помощью четырех стадийной модели

На третьей стадии процесса пиролиза костры льна происходит интенсивный распад целлюлозы при 300–400 °С. В этом температурном диапазоне происходит ускорение процессов деструкции более термостабильных фрагментов лигнина (стадия 4), которая практически полностью завершается около 550 °С. Кинетические параметры процесса пиролиза костры льна — предэкспоненциальный множитель, порядки реакции и энергии активации четырех стадий термодеструкции, согласно полученной кинетической модели, представлены в Таблице.

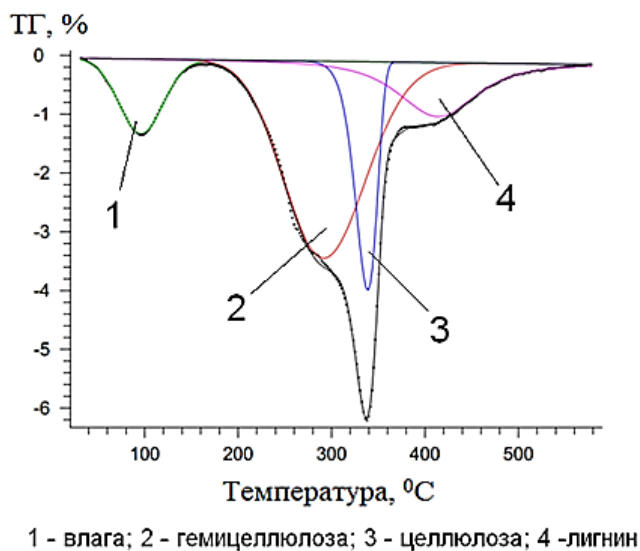


Рисунок 6. Результаты разделения неразрешенных эффектов ТГ кривых процесса пиролиза костры льна с помощью программы “NETZSCH Peak Separation 3.1”

Таблица.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ КОСТРЫ ЛЬНА
 СОГЛАСНО ПОЛУЧЕННОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА

Стадия	Тип реакции	Параметр	Значение
1	трехмерная диффузия Яндера	LogA/s^{-1}	7.23
		E_1 кДж/моль	75.18
2	реакция n-го порядка	logA/s^{-1}	12.46
		E_2 , кДж/моль	170.00
		Порядок реакции	1.00
3	реакция n-го порядка	logA/s^{-1}	14.00
		E_3 , кДж/моль	156.00
		Порядок реакции	2.36
4	реакция n-го порядка	logA/s^{-1}	14.57
		E_4 , кДж/моль	211.41
		Порядок реакции	5.07

Выводы

Данная кинетическая модель процесса пиролиза содержит 4 стадии разложения костры льна, соответствующие процессам потери влаги и термодеструкции составляющих компонентов — гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Пиролитические технологии направленные на переработку костры льна могут стать средством получения альтернативного источника углеродсодержащих материалов природного происхождения, поскольку костра льна имеет схожий химический состав с древесиной и другими

углеводсодержащими материалами природного происхождения, применяемыми при получении углеродных сорбентов.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №15-08-01752 а).

Источники:

(1). Биоэнергетика России в XXI веке. ФГБУ РЭА МИНЭНЕРГО РФ, М., 2012. С. 5. Режим доступа: <https://goo.gl/de59tV> (дата обращения 12.09.2017).

Список литературы:

1. Yoder J., Galinato S., Granatstein D., Garcia-Pérez M. Economic trade off between biochar and bio-oil production via pyrolysis // *Biomass and bioenergy*. 2011. V. 35. №5. P. 1851-1862.
2. Ямпольский Ю. П. Элементарные реакции и механизмы пиролиза углеводородов. М.: Химия, 1990, 216 с.
3. Гориславец С. П., Тменов Д. Н., Майоров В. И. Пиролиз углеводородного сырья. Киев: Наукова думка, 1977, 309 с.
4. Быков А. В., Демиденко Г. Н., Сульман Э. М., Косивцов Ю. Ю. Термические методы анализа: метод. Указания. Тверь: ТвГТУ, 2014, 47 с.
5. De Wild P., Reith H., Heeres E. Biomass pyrolysis for chemicals // *Biofuels*. 2011. V. 2. №2. P. 185-208.

References:

1. Yoder, J., Galinato, S., Granatstein, D., & Garcia-Pérez, M. (2011). Economic trade off between biochar and bio-oil production via pyrolysis. *Biomass and bioenergy*, 35, (5), 1851-1862.
2. Yampolsky, Yu. P. (1990). Elementary reactions and mechanisms of pyrolysis of hydrocarbons. Moscow, Khimiya, 216. (in Russian)
3. Gorislavets, S. P., Tmenov, D. N., & Maiorov, V. I. (1977). Pyrolysis of hydrocarbon feedstock. Kiev, Naukova Dumka, 309. (in Russian)
4. Bykov, A. V., Demidenko, G. N., Sulman, E. M., & Kosivtsov, Yu. Yu. (2014). Thermal analysis methods: method. Instructions. Tver, TSTU, 48. (in Russian)
5. De Wild, P., Reith, H., & Heeres, E. (2011). Biomass pyrolysis for chemicals. *Biofuels*, 2, (2), 185-208.

*Работа поступила
в редакцию 23.11.2017 г.*

*Принята к публикации
28.11.2017 г.*

Ссылка для цитирования:

Луговой Ю. В., Чалов К. В., Степачёва А. А., Косивцов Ю. Ю., Сульман Э. М. Исследование кинетики процесса термической деструкции костры льна // *Бюллетень науки и практики*. Электрон. журн. 2017. №12 (25). С. 76-83. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/lugovoi> (дата обращения 15.12.2017).

Cite as (APA):

Lugovoi, Yu., Chalov, K., Stepacheva, A., Kosivtsov, Yu., & Sulman, E. (2017). Investigation of flax shive thermal destruction kinetic process. *Bulletin of Science and Practice*, (12), 76-83