

# ОСОБЛИВОСТІ СУМІСНОГО ТЕРМОЛІЗУ ВИСОКОМЕТАМОРФІЗОВАНОГО ВУГІЛЛЯ З РІЗНИМИ ВИДАМИ БІОМАСИ

*Анджей Стройвас<sup>1</sup>, Тарас Щудло<sup>2</sup>, Тетяна Шендрік<sup>3</sup>, Наталія Дунаєвська<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry, Jan Kochanowski University in Kielce,  
15G Swietokrzyska 5 Str., 25-410 Kielce, Poland, walentyna.zubkowa@ujk.edu.pl*

<sup>2</sup>*Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, вул. Андріївська, 19, 04070, м. Київ,  
Україна, e-mail: ilv.golenko@gmail.com*

<sup>3</sup>*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ,  
вул. Харківське шосе, 50, м. Київ, Україна, 02160, office.ipoc@nas.gov.ua*

Серед інших проблем теплової енергетики України нагального вирішення сьогодні потребує питання покриття в паливно-енергетичному балансі дефіциту вугілля антрацитової групи та скорочення шкідливих викидів у довкілля [1]. Ці проблеми можуть бути подолані за рахунок впровадження на українських ТЕС та ТЕЦ технологій спільного спалювання високометаморфзованого вугілля та твердої біомаси. Застосування технологій спільного спалювання біомаси та вугілля (ССБВ) дозволяє знизити викиди вуглекислого газу, оскільки біомаса вважається CO<sub>2</sub> – нейтральним паливом, скоротити викиди SO<sub>2</sub> за рахунок значно меншого вмісту сірки в біомасі, а також золи - завдяки низькому вмісту мінералів у цій сировині. Ще одним позитивним чинником тут є компенсація легкими компонентами біомаси малого вмісту летких у високометаморфзованому вугіллі, що значно покращує умови його запалювання.

Наразі виявився недостатнім обсяг знань щодо фізико-хімічних процесів взаємодії антрациту (чи іншого виду вугілля) та твердої біомаси. Саме це і стало метою дослідження нами сумісного термолізу вугілля високої стадії метаморфізму і поновлюваної сировини вітчизняного походження для визначення, зокрема, основних шляхів взаємодії компонентів твердої біомаси і активних центрів органічної маси вугілля під час термолізу як першої стадії будь-якого термічного процесу.

Для експериментів обрано один зразок високометаморфзованого вугілля, яке наразі використовується на Дарницькій ТЕС, та 2 види біомаси (wheat straw – пшенична солома (ВМ1), pine wood – деревина (пелети) сосни (ВМ2)). Обидва об'єкти є вагомим вітчизняним ресурсом поновлюваної біосировини. Характеристики об'єктів подано в табл.1-3.

Таблиця 1

**Характеристика вугілля**

Проба	%W <sup>a</sup>	%A <sup>d</sup>	%V <sup>daf</sup>	%C <sup>daf</sup>	%H <sup>daf</sup>	%N <sup>daf</sup>	%S <sup>daf</sup>
Пил для факельного спалювання	4,49	21,8	7,3	89,3	1,4	0,75	0,52

Таблиця 2

**Технічний та елементний аналізи біомаси**

Біомаса, %	W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	ΣN+O <sup>daf</sup>	S <sup>daf</sup>	Cl <sup>d</sup>
Пшенична солома (ВМ1)	7,6	8,9	81,8	50,3	6,24	43,3	0,17	0,07
Пелети сосни (ВМ2)	8,4	0,4	85,9	51,9	6,33	41,77	0,03	0,04

## Компонентний склад дослідженої біомаси [4]

Біомаса	Вміст компоненту, %		
	Целюлоза	Геміцелюлоза	Лігнін
Солома пшениці	30	50	15-20
Тирса сосни	45-50	25-35	25-35

Дослідження перебігу процесу піролізу окремої біосировини (соломи пшениці (wheat straw (BM1) і сосни (pine wood (BM2), а також їх ретельно приготовлених сумішей з вугіллям в співвідношенні 1:1 проведено в термовагах Q50 фірми TA Instruments [2]. Нагрівання проводили до температури 750 °C в атмосфері чистого азоту, швидкість нагріву - 4 К/хв. Криві втрати маси і швидкості втрати маси від температури подано на рис.1 і 2. Летючі продукти піролізу за допомогою інтерфейсу TGA-IR передавалися на спектрометр Nicoletis10 фірми Thermo Scientific з метою реєстрації їх спектрів FT-IR. Обробка спектрів проводилася за допомогою програмного забезпечення OMNIC9.

Перебіг піролізу сумішей антрациту з біомасою ілюструють криві Грам-Шмідта (Г-Ш) [3] та термогравіметричні дані рис. 1.

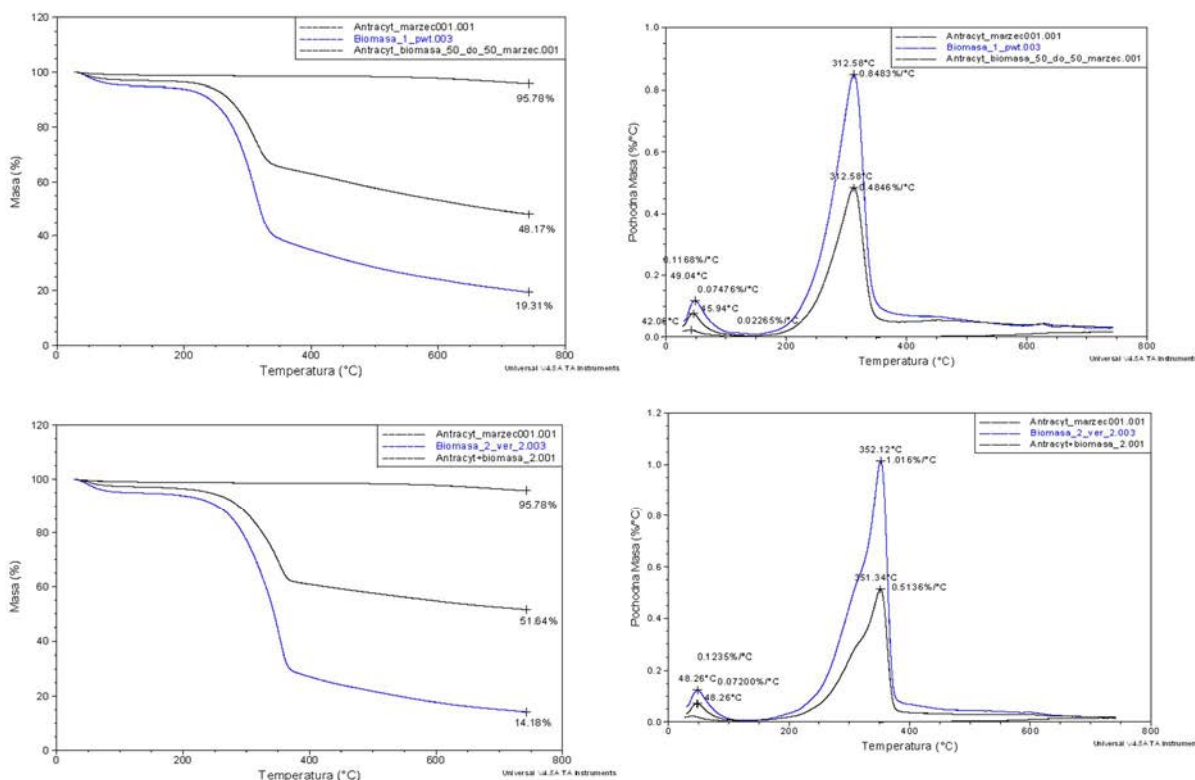


Рис.1. Порівняння кривих ТГ и ДТГ сумішей біомаси з антрацитом

Із порівняння кривих Г-Ш [3] для вихідної біомаси з кривими для суміші антрациту з BM1 і BM2 видно значне відхилення форми кривої для антрациту з BM1 від форми кривої для суміші А+BM2, яке спостерігається від 110 хв до 170 хв. піролізу. Це свідчить про більш значний вплив на термодеструкцію вугілля хімічних сполук пшеничної соломи. При цьому криві Г-Ш для вихідних зразків біомаси відрізняються несуттєво.

Кінцевий результат термолізу (750 °C, 180 хв) (рис.1) виявив той факт, що у випадку сумішей антрациту з біомасою твердий залишок (ТЗ) для А+BM1(пшениця) складає

48,17%, а розрахований за правилом адитивності суттєво більший – 57,54%; де відхилення від адитивності складає 9,37%. Для суміші А+ВМ2 (сосна) експериментально визначений відсоток ТЗ складає 51,64%, а розрахований за правилом адитивності – 54,98%, тобто, відхилення від простої суми виходів складає 3,34%. Виходить, що під впливом більш реакційних компонентів суміші (тобто, біомаси) зростає і ступінь термічної конверсії антрациту, при цьому більш активно взаємодіють органічна маса антрациту і солома пшениці (ВМ1). Це, безперечно, пов'язано з особливостями компонентного складу біомаси (табл.3), та їхньою хімічною структурою. Відомо, що лігнін є більш термостабільним компонентом біомаси, ніж целюлоза і геміцелюлоза [4]. Саме його високим вмістом можна пояснити більш високу температуру основного термічного розкладу суміші А+ВМ2 (350<sup>0</sup> С) у порівнянні з сумішшю А+ВМ1 (біля 310<sup>0</sup> С). Відомо також, що для деревини сосни характерний високий вміст смол (від 3 до 7% мас.) - наприклад, наявність соснової живиці (складається з 75% каніфолі і 19% скипидару). Для біомаси соломи пшениці характерними є інші класи органічних сполук [4], такі як, наприклад, пектинові речовини та пентозани, вміст яких у соломі у 2 рази більший, ніж у складі деревини сосни. Натомість вміст смолистих речовин в соломі у 3 рази нижчий, а вміст золи в декілька разів вищий (табл.3), ніж у сосновій речовині.

Для з'ясування особливостей процесу і повнення знань щодо продуктів сумісного термолізу обраних компонентів отримано спектри летких речовин (ЛР), що при цьому утворюються (рис.2).

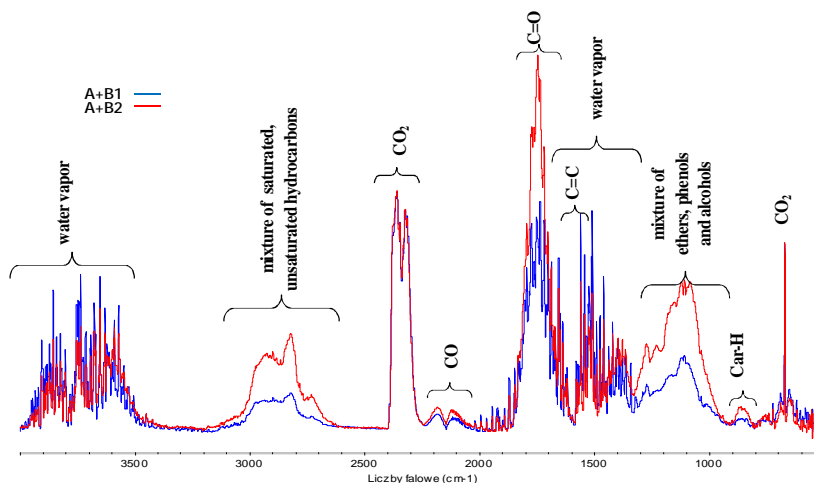


Рис. 2. Спектри FT-IR летких продуктів антрациту з ВМ1 та ВМ2

Порівняння спектрів летких продуктів вихідних біозразків з леткими речовинами сумішей показало, що у сумішевих ЛР підвищений вміст води, пов'язаний з додатковими реакціями компонентів (вірогідно, поліконденсації). Інші відмінності у складі летких речовин, що вивільняються при термолізі сумішей, узагальнено у таблиці 4.

Таблиця 4

Відносні інтенсивності ( $I_{\lambda/2350}$ ) смуг поглинання ( $\text{cm}^{-1}$ ) ІЧ-спектрів летких продуктів термолізу біомас та їх сумішей з вугіллям

Зразок	3750	3700	3600	2900	2800	1750	1500	1380	1100	850	650
Пшениці ВМ1			0,13	0,13	0,14	0,63		0,17	0,38	сл	0,11
Суміш А+ ВМ1	0,58	0,64	0,64	0,12	0,16	0,94	0,90	0,22	0,30	сл	0,16
Сосни ВМ2	-	-	0,42	0,27	0,33	1,04		0,29	0,62	сл	0,77
Суміш А+ ВМ2	0,26	0,40	0,30	0,32	0,40	1,56	0,62	0,40	0,60	сл	0,80

Видно, що найбільш помітні зміни відбуваються в області гідроксильного поглинання (з'являються у сумішевих ЛР при 3750-3600  $\text{cm}^{-1}$ ), карбонільних груп (з  $\nu = 1750 \text{ cm}^{-1}$ ) в т.ч у складі карбоксильних, інтенсивність яких підвищується у сумішах у 1,5 рази, C=C – ароматичних фрагментів (поглинання в області  $\nu = 1500 \text{ cm}^{-1}$  проявляються тільки у ЛР сумішей). Спостерігається посилення поглинання, пов'язане з виділення  $\text{CO}_2$ , при взаємодії компонентів суміші (тонка смуга в області  $\nu = 650 \text{ cm}^{-1}$ ) [5]. Більш детальний аналіз буде зроблено у розширених матеріалах доповіді.

Проведено мікроаналіз (методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (Energy-dispersive X-ray spectroscopy (ЕДХ) зерен піролізованого вугілля та ТЗ сумішей. З них видно, що в зразках ТЗ вугілля немає рефлексів, характерних для калія (**К**). В той же час на поверхні зерна з суміші вугілля і соломи пшениці ВМ1 фіксується пік калія, в окремих випадках підвищений вміст кремнію. На поверхні зерен ТЗ антрацита з ВМ2 рефлексів калія не знайдено. Очевидно, сполуки калію є генетичною належністю пшеничної соломи, які при умовах термолізу сконцентрувалися у ТЗ суміші у вигляді, скоріш за все, силікатів (вміст  $\text{K}_2\text{O}$  у золі соломи - 11.75%). Відсутність натрію і заліза у піролізатах свідчить про те, що вони знаходяться у сировині у складі менш тугоплавких сполук (можливо, як карбонати, хлориди) та видаляються в процесі піролізу.

Визначено та розраховано теплоти згоряння компонентів та їх сумішей (табл.5).

Таблиця 5

Теплоти згоряння вихідних компонентів та сумішей

Нижча теплота згоряння на робочу масу	Вугілля	Пелети пшениці ВМ1	Пелети сосни ВМ2	Калорійність суміші 1:1 (мас).			
				експеримент		розрахунок	
				вугілля + ВМ1	вугілля+ ВМ2	вугілля+ ВМ1	вугілля + ВМ2
$Q_i^r$ , МДж/кг	23,31	15,05	17,62	18,94	19,79	19,16	20,45
$Q_i^r$ , Ккал/кг	5563	3596	4211	4527	4729	4580	4887

Порівняння розрахункових та експериментальних даних теплот згоряння сумішей свідчить, що відхилення значень для системи вугілля – пшенична солома лежать у межах  $\pm 1\%$  (відн), для системи вугілля – сосна – в межах  $\pm 2\%$  (відн).

Визначені показники калорійності такого композиційного палива можуть бути взяті для розрахунку режимних параметрів процесу спалювання на існуючих ТЕС.

Окремий інтерес при цьому викликають леткі продукти термолізу, які можуть представляти перспективну сировину для подальшої переробки у нові цінні продукти.

#### Література

- [1] Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions // Official Journal L 334, 17.12.2010, p.17-119.
- [2] Zubkova at.al. Fuel Processing Technology. 2014.- N128.- p.265.
- [3] Дослідження механізму сумісного термолізу антрациту і біомаси / А. Стрйвас, В.В. Зубкова, Т.С. Щудло, Н.І. Дунаєвська, Т.Г. Шендрік // Зб. наук. праць 13-ї Міжнар. наук. - практ. конф. «Вугільна тепло енергетика: шляхи реконструкції і розвитку». Київ. 26-28 вересня 2017 р. Київ, 2017. С. 80-85.
- [4] Справочник химика 21-chem21.info. Химический состав соломы, с.74
- [5] Орлов Д.С., Осипова Н.Н. ИК - спектры почв и почвенных компонентов. М.: Изд-во МГУ.- 1988. – с.42-87.