

УДК 544.344.016.2:543.573:[662.641+628.4.034+628.4.042/0.43]

Михайлик В.А., Снежкін Ю.Ф., Михайлик Т.О., Бякова О.М.

*Інститут технічної теплофізики НАН України*

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДАННЯ КОМПОНЕНТІВ КОМПОЗИЦІЙНОГО ПАЛИВА НА ОСНОВІ ТОРФУ ТА ОРГАНІЧНИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ

У статті представлені результати дослідження термічного розкладання в повітряному середовищі компонентів композиційного палива – торфу, деревини, газетного паперу, пакувального картону та текстилю.

В статье представлены результаты исследования термического разложения в воздушной среде компонентов композиционного топлива – торфа, древесины, газетной бумаги, упаковочного картона и текстиля.

The results of the study of thermal decomposition of composition fuel ingredients – peat, wood, a newsprint, a packing board and textiles in air are presented in the article.

### Скорочення:

ДТА – диференціальний термічний аналіз;

ДТГ – диференціальна термогравіметрія;

T – температура зразка;

TГ – термогравіметрія.

### Вступ

Завдання зменшення енергетичної залежності України ставить в ряд пріоритетних напрямків пошук та розробку альтернативних палив. Одним із видів твердого палива є композиційне паливо на основі торфу з використанням твердих органічних побутових відходів (ОПВ). Цей напрямок є перспективним не тільки як шлях одержання дешевої відновлюваної енергії, а і як спосіб утилізації побутових відходів органічної природи.

В Україні за рік накопичується біля 12 млн. т твердих побутових відходів [1]. Причому з року в рік, незважаючи на зменшення чисельності населення, їх кількість збільшується. Так за останні 10 років цей показник збільшився на 2 млн. т.

Визначити структуру вітчизняних побутових відходів складно – у різних джерелах фігурують дані, які часто відрізняються між собою. Аналіз морфологічного складу побутових відходів в містах показує, що біля 20 % складають відходи паперу та картону, 3 % – деревини, 4 % – текстилю [2]. Простий розрахунок показує, що при організованому роздільному зборі відходи деревини, паперу, картону та текстилю стають вагомим джерелом сировини для одержання композиційних палив.

Розробка складу композицій потребує по-

переднього вивчення термічного розкладання вірогідних компонентів в повітряному середовищі. Найбільш інформативно процеси термічного розкладання можуть бути досліджені за допомогою методів термічного аналізу, які дозволяють визначити етапи та температурні інтервали розкладання, види теплових ефектів та глибину структурно-хімічних перетворень [3]. Ці методи успішно використовують при вивченні термодеструкції кам'яного та бурого вугілля, сланців, деревини, торфу та ін. [4 – 8].

### Методи та об'єкти досліджень

Дослідження виконували в модернізованому дериватографі Q-1000 (фірма «МОМ», Угорщина) [9] в діапазоні 20...1000 °C при швидкості нагрівання 7,36 К/хв. Зразки розміщали в конічний платиновий тигель, який не закривали кришкою. В якості інертної речовини в тиглі порівняння використовували оксид алюмінію.

З метою підвищення точності вимірів та прискорення обробки інформації в базову схему дериватографа включені пристрої для перетворення аналогових сигналів у цифрову форму та передачу їх до персонального комп'ютера, де здійснюється нагромадження й обробка інформації за допомогою спеціально розробленої прикладної програми [10].

Термогравіметричному аналізу були підда-

ні проби низинного фрезерного торфу Смолинського родовища Чернігівської області та ОПВ – тирса деревини сосни, картон пакувальний, газетний папір та текстиль. Зразок вологого торфу був розтертий в фарфоровій ступці, повітряно сухі зразки ОПВ подрібнені до розміру часток 0,63...1,0 мм.

Методики проведення термічного аналізу викладені в роботах [3, 4, 11, 12].

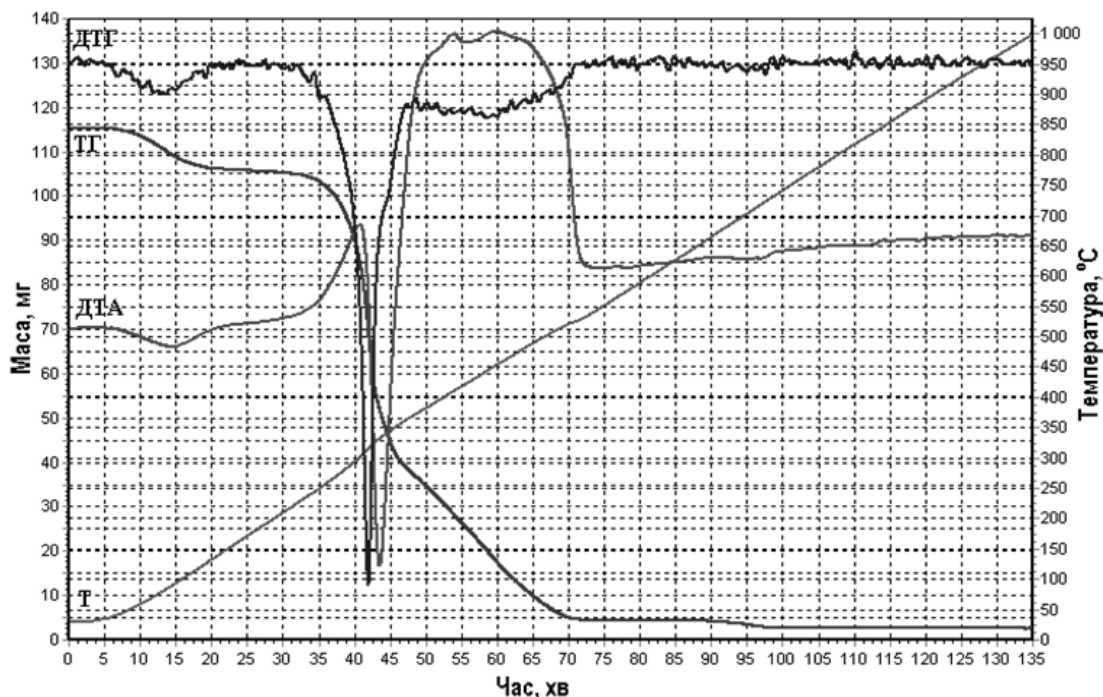
### *Результати дослідження та аналіз одержаних даних*

На дериватограмах (рис. 1 – 5) відображені криві зміни температури зразка (Т), його маси (ТГ), швидкості зміни маси (ДТГ) та різниці між температурами зразка та інертної речовини (ДТА) в процесі нагрівання з постійною швидкістю.

Як видно з дериватограми зразку паперу (рис. 1), що був одержаний із фрагмента газетної сторінки, зміна маси (крива ТГ) відбувається в чотири етапи, які характеризуються відповідними тепловими ефектами (крива ДТА). На першому етапі спостерігається ендотермічний процес видалення води (табл. 1 та 2). Деструкційні зміни в матеріалі почина-

ються відразу після зневоднення. Розпад органічних сполук має дві фази розвитку, що відрізняються швидкостями розкладання та видом супутніх теплових ефектів. В інтервалі 160... 370 °С теплота екзотермічних процесів розкладання поглинається потужним ендотермічним ефектом утворення та виділення газоподібних речовин (крива ДТА) [4]. Швидкість розкладання досягає свого максимуму при 313 °С. При середній швидкості 0,044 %/с маса сухих речовин зразка зменшується на 64,75 %. Після завершення ендотермічних процесів розкладання переходить у другу фазу, де до 450 °С спостерігається зростання швидкості розкладання та інтенсивності тепловиділення. При 550 °С розкладання завершується. Середня швидкість термічного розкладання органічних сполук паперу складає 0,032 %/с.

Подальше зростання температури викликає розкладання мінеральних речовин – наповнювачів, що входять до складу паперу. Процес носить явно виражений ендотермічний характер і спостерігається (крива ДТА) в інтервалі 665...731 °С (табл. 2), що відповідає температурі термічної дисоціації карбонатів (крейди).



*Рис. 1. Дериватограма газетного паперу. Маса зразка 115,5 мг.*

Картон (рис. 2) має більш широкий температурний діапазон видалення води (табл. 1). Термічна деструкція органічних сполук картону проходить в два етапи, розпочинається відразу після видалення води (табл. 2) і закінчується при 604 °С. Перший етап характеризується інтенсивним тепловиділенням, яке стрімко переходить в ендотермічний процес газоутворення. Середня швидкість термічної деструкції на першому етапі складає 0,042 %/с. Після завершення ендотермічного процесу наростає тепловиділення. Максимум тепловиділення та швидкості розкладання на другому етапі досягається при 327 °С. Середня швидкість розкладання органічних сполук картону 0,016 %/с.

Відсотковий вміст сухого залишку після термічного розкладання картону майже в два рази перевищує залишок газетного паперу (табл. 2). Крім порошкоподібної золи залишок вміщував краплеподібні включення скла, що, ймовірно, було використано при виготовленні картону.

Дериватограма деревини сосни (рис. 3) схожа з дериватограмами паперу та картону. Зміна маси зразка відбувається в три етапи.

Перший – зневоднення, другий (165...375 °С) та третій (375...579 °С) – термічне розкладання органічних сполук (табл. 1 та 2). Процеси деструкційних змін в деревині носять загальний екзотермічний характер (крива ДТА). Після втрати води розвиваються екзотермічні процеси, які приводять до газоутворення, що супроводжується потужним теплопоглинанням. Після завершення ендотермічного процесу розкладання переходить в другу фазу, теплова потужність екзотермічних процесів зростає, проходить через максимум і завершується при 579 °С. Середня швидкість розкладання на другому етапі втрати маси становить – 0,051 %/с.

Аналіз дериватограми зразка текстилю (рис. 4) показує, що зневоднення матеріалу проходить в досить вузькому діапазоні температур (табл. 1). Це свідчить про низьку гідрофільність складових матеріалу та слабо розвинуту внутрішню структуру волокон тканини, вода знаходиться переважно на їх поверхні.

Термічна деструкція текстилю розпочинається з 253 °С і відбувається у чотири етапи, що відрізняються швидкостями та температурними інтервалами втрати маси. Перший –

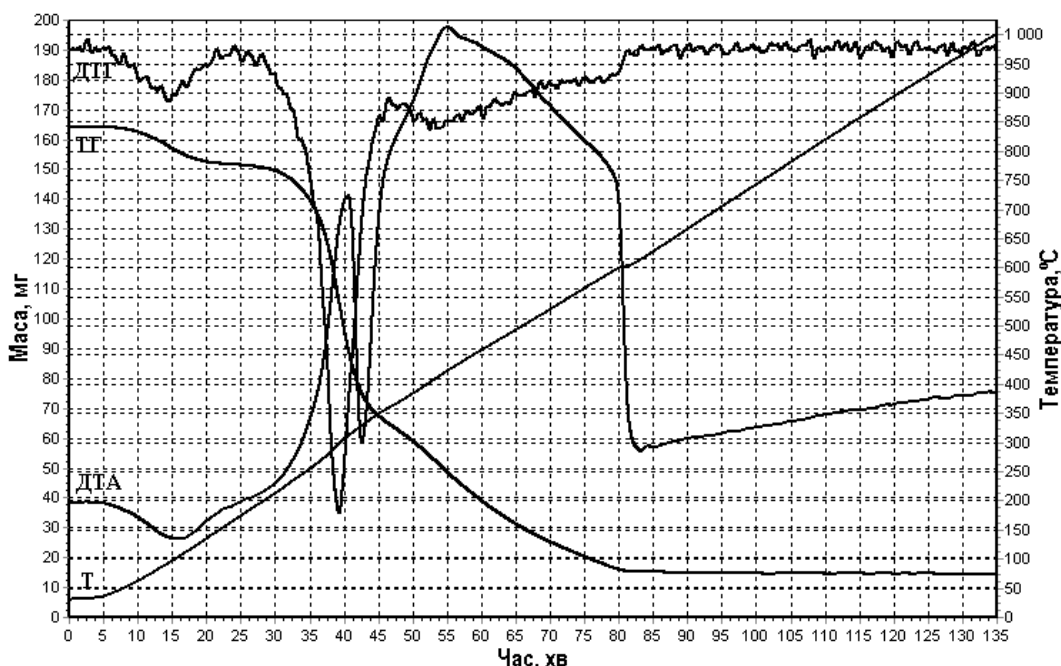
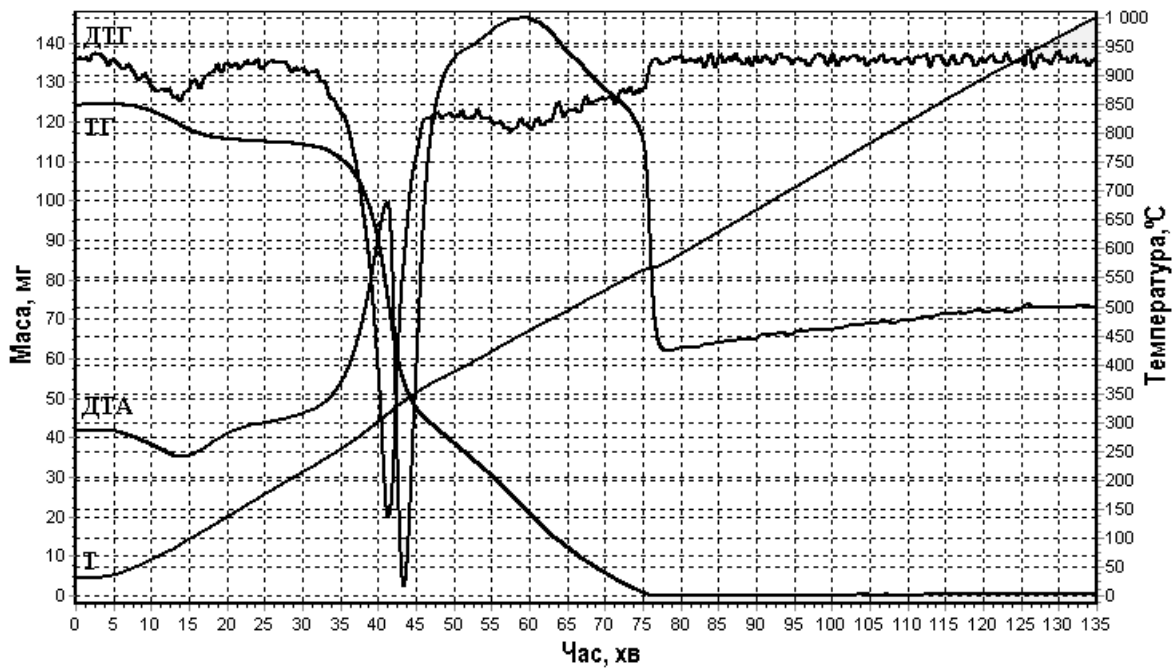
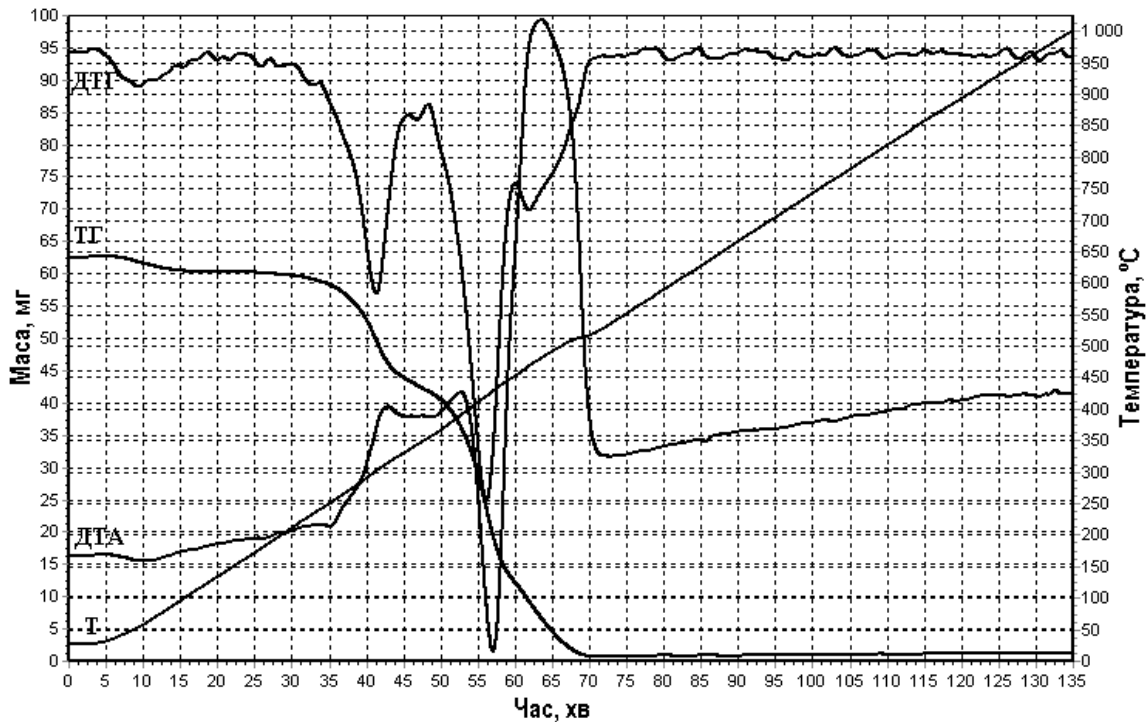


Рис. 2. Дериватограма пакувального картону. Маса зразка 164,0 мг.



*Рис. 3. Дериватограма тирси деревини сосни. Маса зразка 124,0 мг.*



*Рис. 4. Дериватограма текстилю. Маса зразка 63,4 мг.*

з максимумом швидкості розкладання при 301 °С, завершується при 336 °С і проходить при середній швидкості 0,01 %/с. На друго-

му етапі, в інтервалі 336...361 °С, швидкість зміни маси зразка зменшується, виділення теплоти стабілізується на постійному рівні

Табл. 1. Інтервали та максимуми температур (°C) видалення води та термічного розкладання торфу, тирси деревини сосни, газетного паперу, пакувального картону та відходів текстилю

№пп	Матеріал	Видалення води		Термічне розкладання органічних речовин		
		інтервал	максимум	інтервал	Максимуми	
					ендотермічний	екзотермічний
1	Торф	26...180	121	180...584	347	420
2	Деревина сосни	36...165	90	165...579	336	441
3	Папір газетний	34...160	90	160...550	331	445
4	Картон пакувальний	36...174	101	174...604	327	424
5	Відходи текстилю	29...125	53	253...535	332...362 427	482

Табл. 2. Результати термогравіметричного аналізу зразків торфу, тирси деревини сосни, газетного паперу, пакувального картону та відходів текстилю

№пп	Матеріал	Вологість, %	Вміст сполук, що термічно розкладаються			Зола
			Органічні	Мінеральні		
			%	інтервал, °C	%	%
1	Торф	45,23	83,53	604...744	4,12*	14,66
2	Деревина сосни	7,18	99,58			0,42
3	Папір газетний	8,31	95,66	665...731	3,43*	2,83
4	Картон пакувальний	7,62	90,50	–	–	9,50
5	Відходи текстилю	5,05	99,50	–	–	0,50

\* вміст мінеральних сполук в перерахунку на CaCO<sub>3</sub>.

(крива ДТА), що може бути наслідком суміщення екзотермічних та ендотермічних процесів. Подальше зростання температури викликає інтенсивне утворення та виділення газоподібних речовин, швидкість якого досягає максимуму при 420 °C та супроводжується ендотермічним ефектом. Середня швидкість розкладання матеріалу на третьому етапі становить 0,044 %/с. Ендотермічна реакція стрімко переходить в четверту екзотермічну стадію розкладання, яка спостерігається до 535 °C та проходить з середньою швидкістю 0,014 %/с. Максимум швидкості розкладання зареєстровано при 467 °C.

Термогравіметричний аналіз вологого торфу (рис. 5, табл. 1 та 2) показав, що при нагріванні послідовно проходять процеси видалення вільної та зв'язаної води, термодеструкції органічних сполук та термічного розкладання мінеральних речовин.

Як видно з кривої ДТА, у зв'язку з низькою теплопровідністю сухого торфу та достатньо високою здатністю до водоутримання [13] розкладання органічних сполук розпочинається на фоні залишків води в зразку. Температурний діапазон розкладання (табл. 1) в точці, що відповідає 381 °C, умовно можна поділити на два періоди. В першому періоді, незважаючи

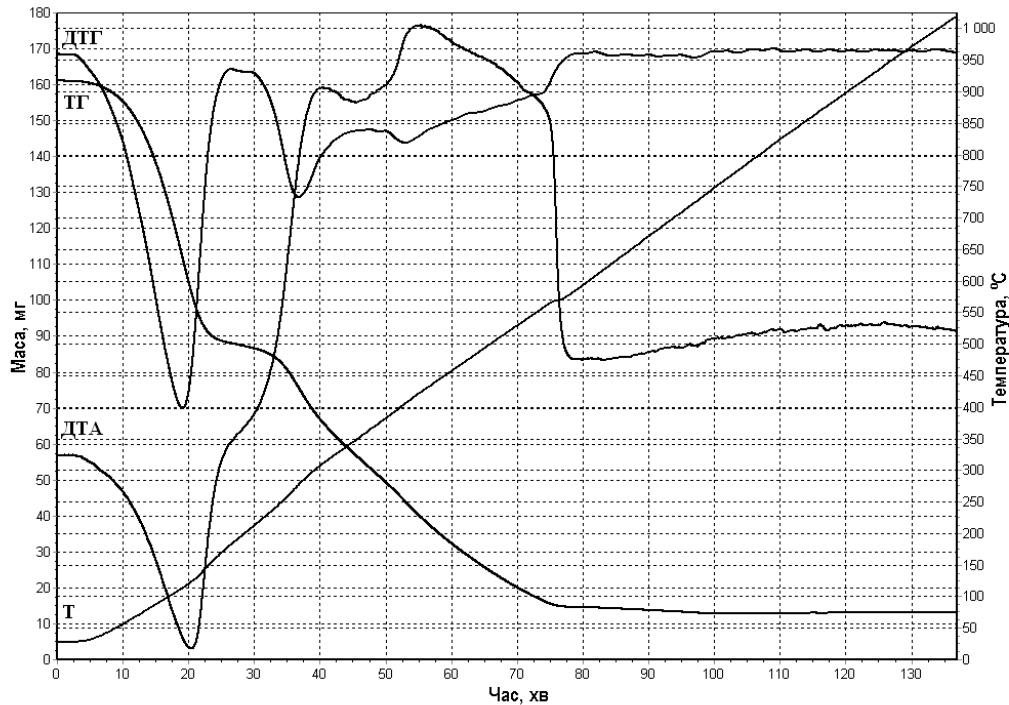


Рис. 5. Дериватограма торфу. Маса зразка 161,0 мг.

на спад швидкості розкладання в інтервалі 310...360 °С, відзначається найвища для торфу середня швидкість розкладання органічних сполук – 0,040 %/с, при цьому інтенсивного утворення та видалення горючих газів не відбувається. Другий період розпочинається збільшенням швидкостей розкладання та інтенсивності тепловиділення, які досягають максимуму при 420 °С. Середня швидкість розкладання органічних сполук торфу складає 0,027 %/с. В інтервалі 604...744 °С спостерігається ендотермічний процес термічної дисоціації карбонату кальцію у вигляді кальциту та арагоніту, що входять до складу раковин молюсків, залишки яких присутні в торфі.

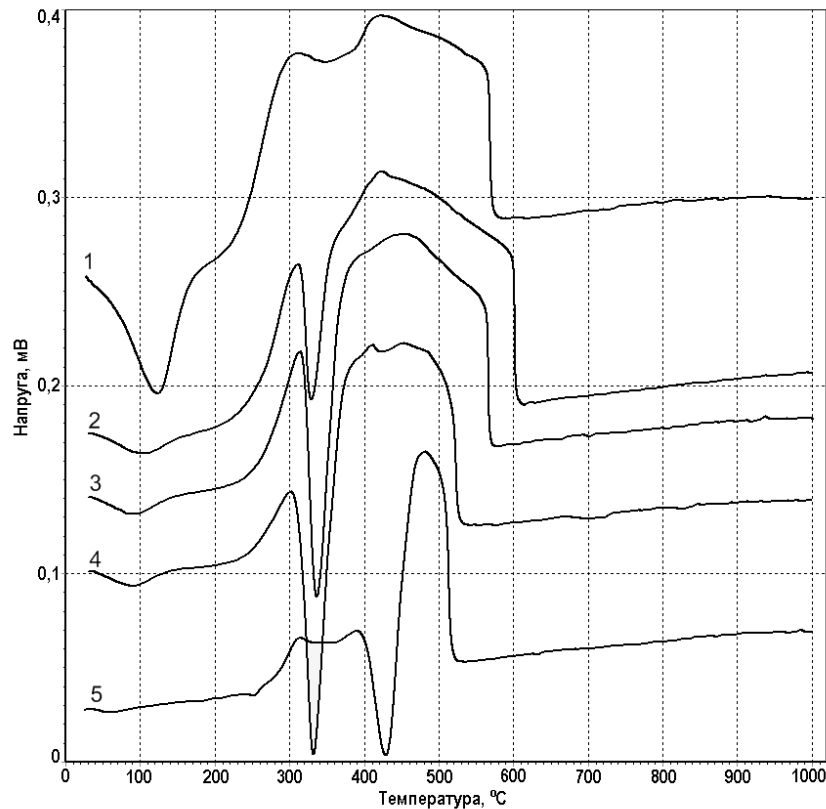
Порівняння дериватограм газетного паперу, пакувального картону та деревини сосни (рис. 1, 2 та 3) вказує на їх однотипність. Споріднений характер процесів, що відбуваються при термічному розкладанні, є наслідком близькості хімічного складу матеріалів, в яких основним компонентом є целюлоза. Спорідненість ще більше підтверджується при суміщенні кривих ДТА (рис. 6).

Порівняння кривої ДТА текстилю (рис. 6,

крива 5) з відповідними кривими паперу, картону та деревини (криві 2, 3 та 4) показало, що, скоріш за все, тканина, що була взята для дослідження, складається з синтетичних волокон з невеликою домішкою бавовни.

Підсумовуючи результати розрахунку швидкості термічної деградації органічних сполук досліджених матеріалів можна констатувати, що найбільшу швидкість на першому етапі розкладання має деревина сосни, швидкість розкладання якої на 27,5 % вища за швидкість розкладання торфу. Газетний папір та пакувальний картон в порівнянні з торфом мають перевищення швидкостей розкладання, відповідно, на 10,0 та 5,0 %.

Інтенсивне утворення газоподібних речовин у процесі термічного розкладання органічних сполук спостерігається у деревини сосни та паперу в інтервалі 250...350, картону – 200...350 °С. Екзотермічні процеси розкладання торфу не супроводжуються ендотермічними проявами газовиділення. Досягнувши максимальної швидкості, в інтервалі 278...358 °С розкладання органічних сполук торфу сповільнюється. Отже в композиційних брикетах



**Рис. 6. Криві ДТА торфу (1), картону (2), деревини сосни (3), газетного паперу (4) та текстилю (5).**

целюлозовмістні компоненти будуть інтенсивно газифікуватися в період спаду газифікації торфу.

З огляду на кінетику горіння сформованого композиційного палива добавка до торфу відходів деревини, паперу чи картону спричинить інтенсивне газоутворення на першому етапі термічного розкладання, що позитивно віддзеркалиться на розкритті поверхні окиснення та буде стимулювати сталі та глибоке горіння. Введення до складу композиції текстилю зі значним відсотком синтетичних компонентів підвищить інтенсивність горіння в області більш високих температур.

Проте при підвищеній зольності торфу застосування картону, як компонента композиційного палива, через його досить високу зольність (табл. 2) може бути обмежено. До того ж скло, що інколи входить до складу картону, може призводити до спікання золи та утруднення її видалення з топки.

По вмісту золи в зростаючому порядку досліджені матеріали можна розташувати в ряд: деревина сосни, текстиль, газетний папір, пакувальний картон та торф. Для зменшення зольності, при використанні високозольного торфу, найкращими компонентами композиційного палива є відходи деревини, паперу та текстилю.

### **Висновки**

Дериватографічним методом виконано термічний аналіз низинного торфу Смолинського родовища, деревини сосни, газетного паперу, пакувального картону та текстилю – компонентів твердого композиційного палива.

Визначено:

- інтервали температур зневоднення, термічного розкладання органічних та мінеральних сполук;
- температури максимумів тепловиділення та теплопоглинання екзотермічних та

ендотермічних процесів;

– температури максимумів та середні швидкості термічного розкладання органічних сполук;

– вологість, вміст органічних сполук, мінеральних речовин, що термічно розкладаються, та зольність.

Показано, що включення до складу твердого композиційного палива, основним компонентом якого є торф, таких ОПВ як деревина, текстиль, папір чи картон, призведе до покращення кінетики горіння, зменшення зольності та підвищення теплотворної здатності палива.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Сергей Тищенко*. Как Украине не утонуть в горах мусора. Комсомольская правда в Украине. 10 мая 2012 г.
2. *Олег Супруненко*. Мусорная эра: от рассвета до заката. Зеркало недели, № 34, 01.08.2001 г.
3. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. Второе дополнительное издание. – М.: «Наука», 1969. – 395 с.
4. *Глуценко И.М.* Термический анализ твердых топлив. – М.: "Металлургия", 1968. – 192 с.
5. *Исхаков Х.А.* Применение термограмм при исследовании твердого топлива: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Алма-Ата, 1961. – 16 с.
6. *Климов Б.К., Казаков Е.И., Луцковская Н.Л.* Применение термографического метода к исследованию горючих сланцев / Труды I совещания по термографии. – М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1955. – С.148-156.
7. *Сергеева В.Н., Вайвад А.Я.* Термографическое исследование процесса пиролиза древесины / Известия АН Латвийской ССР. – 1954, – № 9 (86). – С.103-108.
8. *Филимонов В.А.* Термографическое изучение тепловых эффектов распада торфа. Сообщение I. // Труды Московского торфяного ин-та. – 1957, – №8. – С. 123-130.
9. *Дериватограф системы Паулик Ф., Паулик Й., Эрдеи Л.* Теоретические основы. Венгерский оптический завод. – Будапешт. 1974. – 146 с.
10. *Михайлик В.А., Снежкин Ю.Ф., Белинский В.Т.* Применение дериватографа для исследования влияния предварительной термической обработки на кинетику сушки растительного сырья. Тезисы IV Международной конференции «Проблемы промышленной теплотехники». 26 – 30 сентября 2005 г. Киев, Украина. – С. 349-350.
11. *Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванов, Б.К. Касатов, Т.Н. Красивина, Е.Л. Розина.* – Л.: «Недра», 1974. – 399 с.
12. *Топор Н.Д., Огородникова Л.П., Мельчакова Л.В.* Термический анализ минералов и неорганических соединений. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 190 с.
13. *Михайлик В.А., Коринчук Д.М.* Определение связанной воды в торфе с использованием низкотемпературной дифференциальной сканирующей калориметрии. Тезисы V Международной конференции «Проблемы промышленной теплотехники». 22-26 мая 2007 г., Киев, Украина. – С. 372-374.

Получено 18.06.2012 г.