

А. З. Халитов, А. Н. Грачев, А. А. Макаров,
В. Н. Башкиров, М. А. Варфоломеев, М. И. Валитов

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДРЕВЕСНОЙ ПОДСТИЛОЧНОЙ МАССЫ

Ключевые слова: термическое разложение, древесная подстилочная масса, кинетические характеристики.

Определен материальный баланс термохимического разложения системы древесина – куриный помет с содержанием древесины от 0 до 100%. Разработана кинетическая модель и определены уравнения химической кинетики описывающие термическое разложение древесной подстилочной массы.

Key words: thermal decomposition, underlay wood mass, kinetic characteristics.

The material balance of thermochemical decomposition of system wood – a chicken dung with the content of wood from 0 to 100% is defined. The kinetic model is developed and the equations of chemical kinetics describing thermal decomposition of wood covering pulp are defined.

Ежегодно на птицефабриках России образуется более 20 млн. т. куриного помета [1]. Проблема осложняется еще и тем, что отходы на птицефабриках образуются в виде древесной подстилочной массы 3 класса опасности, которая состоит в основном из смеси помета и мягких отходов деревообработки. Существующие способы утилизации древесной подстилочной массы такие как сжигание, компостирование, сбраживание кардинально решить проблему не позволяют. В связи с постоянным ростом производимой продукции и поголовья птиц проблема приобретает всё более острый характер. С целью разработки эффективной технологии утилизации древесной подстилочной массы птицефабрик, является актуальным изучение кинетики термического разложения системы древесина – куриный помет.

Древесная подстилочная масса, как правило, состоит из смеси куриного помета и мягких древесных отходов, причем концентрация древесины в зависимости от условий и продолжительности использования, типа птицефабрики может изменяться от 0 до 100%. В таблице 1 представлены основные физико – химические свойства компонентов древесной подстилочной массы.

Таблица 1 - Физико – химические свойства компонентов древесной подстилочной массы

Наименование	Влажность (%)	Зольность	Элементный состав				(МДЖ/кг)
			С	Н	N	O	
Куриный помет	25,58	16,69	41,3	5,51	2,6	36,62	16,73
Древесина	30	1	49	6	0,3	44	21

Для изучения процессов происходящих при термическом разложении системы древесина – помет был проведен ряд экспериментальных исследований. Для проведения исследования были подготовлены пробы с различным соотношением древесины:помет 0:1, 1:3, 1:1, 3:1, 1:0.

Подготовка проб осуществлялась следующим образом. Древесные опилки хвойных пород и куриный помет высушивались до постоянной массы при 104 °С в сушильном шкафу и стабилизировались в эксикаторе до влажности 4 – 5%. Затем при помощи мельницы измельчались до порошкообразного состояния, просеивались через сито размером

0,315мм, и перемешивались до получения однородной смеси.

С целью оценки влияния концентрации древесины на выход продуктов проведены исследования термического разложения данной смеси на экспериментальной установке для исследования термического разложения материалов [2], при этом скорость нагрева составляла 400 – 500 °С/сек, до температуры 550 °С. Представленная на рис. 1 зависимость выхода продуктов термического разложения системы древесина – куриный помет показывает, что содержание древесины влияет на выход продуктов термического разложения.

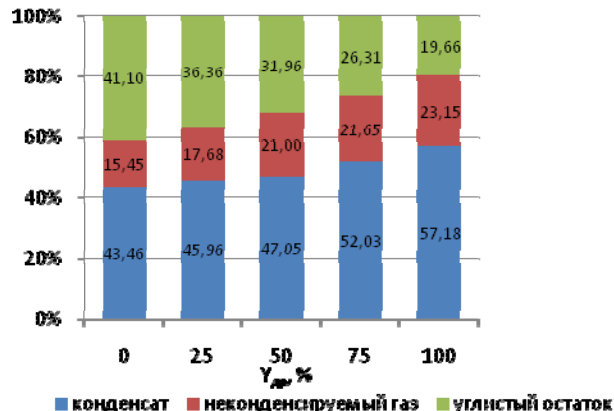


Рис. 1 - Выход продуктов термического разложения системы древесина – куриный помет при различных содержаниях древесины

Увеличение содержания древесины в смеси приводит к большему выходу пиролизной жидкости и уменьшению выхода угlistого остатка, так выход пиролизной жидкости для помета составляет 43,46% и увеличивается до 52,03% при соотношении древесины:помет 3:1, достигая максимума в 57,18% для древесины. С другой стороны повышение содержания древесины в системе древесина – помет, уменьшает выход угlistого остатка с 36,36% до 26,31% при соотношении древесины:помет 1:3 и 3:1 соответственно. Выход несконденсированного газа не сильно зависит от изменения концентраций смеси помета и древесины, достигая максимума в 23,15% для древесины. Полученные экспериментальные

данные по материальному балансу хорошо согласуются с результатами других исследователей [3].

С целью оценки кинетических характеристик при термическом разложении древесной подстилочной массы также были проведены исследования методом совмещенной термогравиметрии (ТГ), дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рис. 2, 3, 4 представлены полученные кривые ТГ, ДТГ и ДСК, показывающие скорость потери массы и тепловые эффекты, происходящие при термическом разложении древесной подстилочной массы при различном содержании древесины. Эксперименты проводились в эквивалентных условиях в температурном диапазоне от 30 °С до 600 °С, масса навески составляла 10 – 20 мг. Согласно представленным зависимостям процесс термического разложения древесной подстилочной массы протекает в 3 стадии. В начале в интервале температур 30 – 150 °С происходит незначительное уменьшение массы образцов, связанное с сушкой и удалением легколетучих компонентов. Затем начинаются процессы термического разложения гемицеллюлозы, целлюлозы примерно до температуры 300 – 350 °С, характеризующиеся наибольшей скоростью потери массы примерно до 40 – 60% от исходной, что также хорошо видно на графике ДСК (рис. 4). На дифференциальных кривых термического анализа наблюдается, что наибольшая скорость потери массы приходится при $Y_{др}=100\%$ и в меньшей степени на помёт, что связано с бурным разложением целлюлозы с повышением температуры до 375 °С (пик на рис. 3) с образованием парогазовой смеси и, следовательно, меньшим выходом углистого остатка чем у помёта. Более медленное падение массы помёта очевидно связано с меньшим содержанием в нем целлюлозы и гемицеллюлозы и с большим содержанием азотистых и неорганических соединений, оказывающих каталитический эффект на процессы коксования при нагревании и приводящих к большему выходу углистого остатка до 46% от исходной массы.

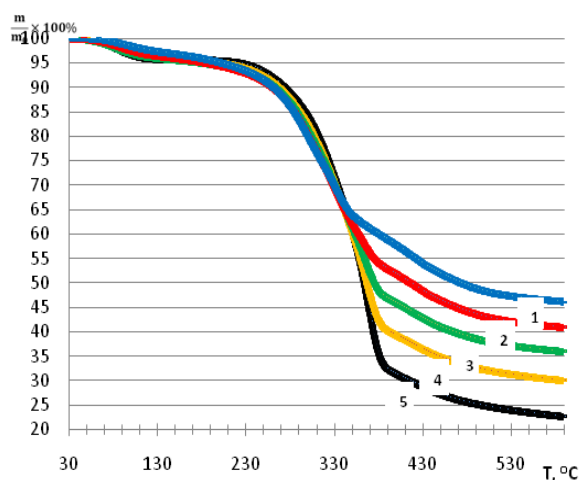


Рис. 2 - Зависимость потери массы при различных содержаниях древесины в смеси: 1 - $Y_{др}=0\%$, 2 - $Y_{др}=25\%$, 3 - $Y_{др}=50\%$, 4 - $Y_{др}=75\%$, 5 - $Y_{др}=100\%$

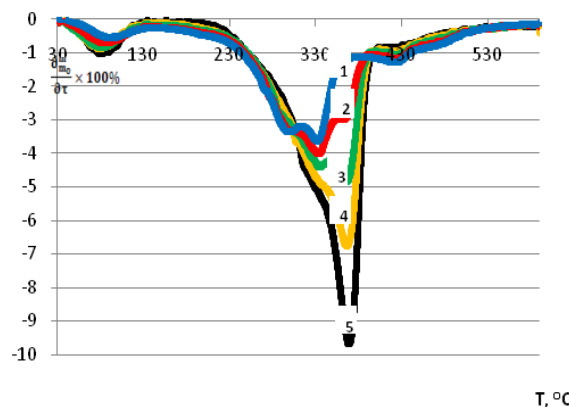


Рис. 3 - Скорость изменения массы при термическом разложении древесной подстилочной массы при различных содержаниях древесины в смеси: 1 - $Y_{др}=0\%$, 2 - $Y_{др}=25\%$, 3 - $Y_{др}=50\%$, 4 - $Y_{др}=75\%$, 5 - $Y_{др}=100\%$

Анализ кривой ДСК показал (рис. 4), что в начале у древесины и у помёта происходит интенсивное поглощение тепла связанное с сушкой (до температуры 130 °С). Процессы пиролиза также идут с эндотермическим эффектом, переходящим в экзо эффекты у древесины при температурах выше 400 °С. Для куриного помёта термическое разложение во всем интервале температур происходит с поглощением теплоты.

С целью разработки кинетической модели термического разложения древесной подстилочной массы был проведен кинетический анализ кривых который показал, что для древесины процесс термического разложения удовлетворительно описывается уравнением формальной химической кинетики вида Аврами – Ерофеева [4], а для куриного помёта уравнением химической кинетики со степенью 4,7.

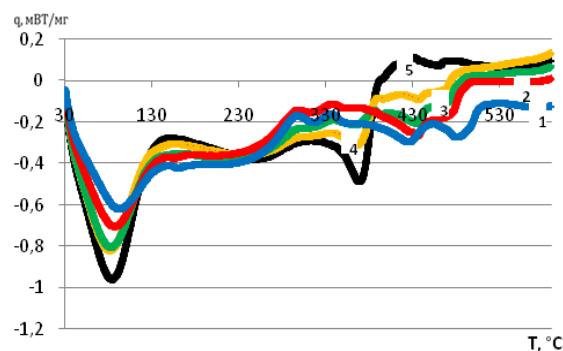


Рис. 4 - ДСК кривая термического разложения древесной подстилочной массы при различных содержаниях древесины: 1 - $Y_{др}=0\%$, 2 - $Y_{др}=25\%$, 3 - $Y_{др}=50\%$, 4 - $Y_{др}=75\%$, 5 - $Y_{др}=100\%$

Виды уравнений подтверждают различную природу разложения древесины и куриного помёта в составе древесной подстилочной массы. Причем аппроксимация процесса термического разложения древесной подстилочной массы одним из перечисленных уравнений формальной химической кинетики не приводит к удовлетворительным результатам. В связи с этим было принято допущение, что в процессе термического разложения древесной подсти-

лочной массы отсутствует химическое взаимодействие между конденсируемыми фазами древесины и куриного помета, и была принята гипотеза аддитивности первичного термического разложения компонентов древесной подстилочной массы. При этом первичное разложение каждого компонента описывается соответствующим отдельным уравнением формальной химической кинетики. Таким образом изменение концентрации древесной подстилочной массы в результате термического разложения можно определить уравнением:

$$\frac{dc_{\text{дп}}}{dt} = \frac{\partial c_{\text{дп}}}{\partial t} + \frac{\partial c_{\text{др}}}{\partial t} \quad (1)$$

При этом концентрация древесины описывается дифференциальным соотношением Аврамы – Ерофеева [5] записанным в следующем виде:

$$\frac{\partial c_{\text{др}}}{\partial t} = -10^{11} \times e^{-\frac{171,7}{T}} \times 0,48205 \times c_{\text{др}} \times (-\ln(c_{\text{др}}))^{-1,07} \quad (2)$$

А концентрация куриного помета записывается соотношением:

$$\frac{\partial c_{\text{п}}}{\partial t} = -10^{11} \times e^{-\frac{142,2}{T}} \times c_{\text{п}} \quad (3)$$

Начальные условия для выражений (2), (3) назначаются в соответствии с начальным распределением концентрации помета и древесины в подстилочной массе.

На рис. 5 представлены зависимость которая показывает хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных для $Y_{\text{др}}=0,25, 0,5, 0,75$ в диапазоне температур от 150 – 500 °С, при скорости нагрева 10 °С/мин. Максимальное расхождение расчетных и экспериментальных данных составляет не более 7%.

Линиями представлены значения рассчитанные с помощью математической модели (1) – (3), при начальном условии $C_{\text{см}}(0)=1$; $Y_{\text{др}}=0,25; 0,5; 0,75$, а точками значения полученные в ходе экспериментальных исследований.

Таким образом в результате проведенных исследований определен материальный баланс процесса термического разложения древесной подстилочной массы, проведен термический анализ и определены кинетические зависимости и коэффициен-

ты при термическом разложении древесной подстилочной массы.

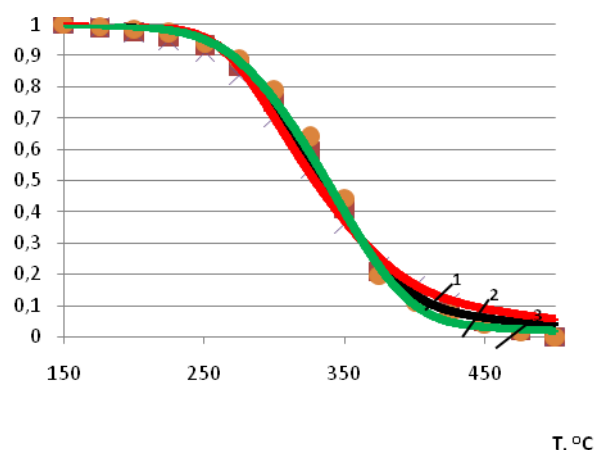


Рис. 5 - Сопоставление расчетных и экспериментальных данных при термическом разложении древесной подстилочной массы: 1 - $Y_{\text{др}}=25\%$, 2 - $Y_{\text{др}}=50\%$, 3 - $Y_{\text{др}}=75\%$

Литература

1. Башкиров, В.Н. Исследование термохимического метода переработки куриного помета и определение материального баланса продуктов. Вестник Казанского технологического университета: Т. 15. № 1; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. - Казань: КНИТУ, 2012.- с. 105-107.
2. Грачев, А.Н. Исследование состава и свойств продуктов переработки древесной пометно - подстилочной массы термохимическим методом. Вестник Казанского технологического университета: Т. 15. № 3; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. - Казань: КНИТУ, 2012.- с. 104-105.
3. NiiOfeiD.Mante Influence of wood on the pyrolysis of poultry litter 2008 – p. 60-62.
4. R. Capart, L. Khezami, A. K. Burnham. Assessment of Various Kinetic Models for the Pyrolysis of a Microgranular Cellulose 2004 - p. 3.
5. R.K. Agrawal. Kinetics of Reactions Involved in Pyrolysis of Cellulose I The three- reactions model. Can. J. Chem. Eng. 66 (1988) 403-412

© А. З. Халитов - уч. мастер каф. химической технология древесины КНИТУ, ajdar-khalitov@rambler.ru; А. Н. Грачев - д-р техн. наук, проф. той же кафедры, energolesprom@gmail.com; А. А. Макаров – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, smakarov86@gmail.com; В. Н. Башкиров - д-р техн. наук, проф., зав. каф. химической технология древесины КНИТУ; М. А. Варфоломеев - канд. хим. наук, доц. каф. физической химии К(П)ФУ, Mikhail.Varfolomeev@ksu.ru; М. И. Валитов – асс. каф. физики КНИТУ, vmurad_5@mail.ru.