

Термогравіметричні дослідження бурякового жому

Я.І. Засядько, кандидат технічних наук, професор кафедри теплоенергетики та холодильної техніки, Національний університет харчових технологій

М.М. Мирошник, асистент кафедри теплоенергетики та холодильної техніки, Національний університет харчових технологій

П.Я. Засядько, магістр, Національний технічний університет КПІ

Наведено результати експериментального дослідження термічної деструкції бурякового жому. Визначено інтервали термічного розкладання, виконано аналіз.

Ключові слова: біомаса, термогравіметричний аналіз (ТГА), біоенергія

Приведены результаты экспериментального исследования термической деструкции свекловичного жома. Определены интервалы термического разложения, выполнен анализ.

Ключевые слова: биомасса, термогравиметрический анализ (ТГА), биоэнергия

The results of experimental research of beet sugar pulp thermal destruction are presented. The intervals of thermal decomposition are certain, an analysis is conducted.

Keywords: biomass, thermo-gravimetric analysis (TGA), bioenergy.

Останніми роками в світі виникла велика зацікавленість у використанні біомаси для вироблення теплової та електричної енергії, її залучення до паливно-енергетичного балансу регіонів і країн в цілому.

Інтерес до широкого використання біомаси визначений наступними основними обставинами:

1. Екологічними, пов'язаними з необхідністю рішення, зокрема, глобальних кліматологічних завдань.

2. Необхідністю зниження споживання викопного палива (газ, нафта, вугілля), запаси яких на сьогоднішній день майже вичерпані, і заміною їх поновлюваними джерелами.

Використання відходів харчової промисловості, як альтернативного виду палива, є дуже актуальним. Обсяги утворення цих відходів складають більше як 50%, а рівень використання – у середньому не перевищує 40%. Серед переробних галузей агропромислового комплексу найбільш матеріаломісткою є цукрова промисловість, в якій об'єм сировини і допоміжних матеріалів, які використовуються у виробни-

цтві, в декілька разів перевищує вихід готової продукції. Тому доречним є збільшення використання відходів цукрової промисловості. При середньому виході цукру 12-13% цукрове виробництво України дає до маси переробленого буряка 80-83% бурякового жому, 5-5,5% меляси, 10-12% фільтраційного осаду.

Створення нових та підвищення ефективності існуючих технологічних прийомів термохімічної обробки, спалювання та газифікації біомаси базується на всебічному оцінюванні її складу та властивостей. При цьому необхідно враховувати специфічні для кожного виду палива кінетичні механізми значної кількості недостатньо досліджених явищ термохімічного перетворення органічної та мінеральної частини палива.

Одним з ефективних способів дослідження термічних перетворень біомаси при невеликих швидкостях нагріву та в ізотермічних умовах є метод термогравіметрії (ТГ) і метод диференціальної термогравіметрії (ДТГ).

Використання методів термогравіметрії для дослідження

процесу термічного розкладання дозволяє визначити інтервали термічного розкладання та вплив цих ефектів під час спалювання палива. Термографічний аналіз дозволяє прослідкувати виникнення термічних ефектів протягом повного термічного розкладання, визначити стадійність термічного розкладання. У роботах [1, 2] обґрунтоване використання цих методів на прикладі аналізу властивостей органічної маси вугілля.

Аналіз літературних джерел показав, що на сьогоднішній день як зарубіжні, так і вітчизняні видання містять інформацію як про експериментальні, так і про теоретичні результати дослідження термічного розкладання біомаси.

Більшість зарубіжних авторів, наприклад [3-5], наводять результати досліджень за експериментальним визначенням кінетичних характеристик процесу піролізу, а саме кінетичних констант реакцій. Набутих значень використовуються при математичному моделюванні процесу піролізу біомаси.

Роботи вітчизняних авторів і країн СНД [6-8] переважно містять результати експеримен-

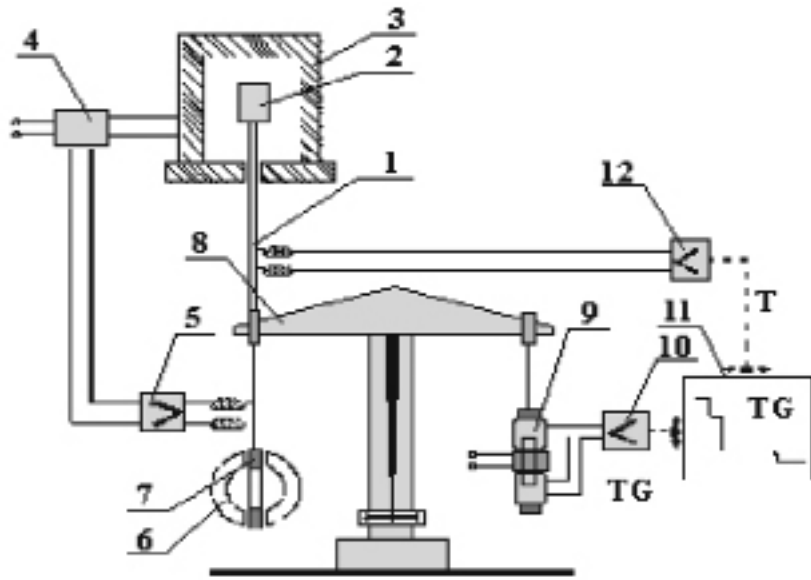


Рис. 1. Функціональна схема дериватографа Q-1500: 1 – керамічна труба; 2 – утримувач зразка; 3 – піч; 4 – перемикач регулятора нагрівання; 5 – підсилювач; 6 – магніт; 7 – обмотка; 8 – ваги; 9 – диференціальний трансформатор для перетворення сигналу TG; 10 – підсилювач; 11 – пристрій ресструвальний; 12 – підсилювач.

тальних досліджень процесу піролізу в апаратах лабораторного і промислового типу і характеризують конкретні технології і агрегати. Дані цих досліджень неможливо використовувати при математичному моделюванні процесу піролізу в інших технологіях.

Результати відомих теоретичних досліджень кінетики термічного розкладання біомаси зводяться до визначення кількості продуктів термічного розкладання біомаси: вуглецевий залишок, конденсовані і неконденсовані леткі продукти (смоли, піролізний газ) залежно від температури і часу процесу [8]. Відмінною особливістю приведених методик є відмінність в описі сумарної кінетики процесу термічного розкладання. Залежно від необхідної точності отримуваних результатів, розрахунки виконуються по одно-, двух- або трьохкомпонентній схемі.

В той же час більшість авторів указують на те, що при реальному процесі термічного розкладання палива кількість реакцій не може обмежуватися трикомпонентною схемою розрахунку. Точність розрахунку може бути підвищена за рахунок застосування багатоконпонентної схеми розрахунку.

Крім того, на точність визначення виходу основних компонентів в процесі термічного розкладання значно впливає облік вторинних реакцій піролізу. Особливо актуальним це є при описі процесу термічного розкладання смол, облік часу перебування яких в зоні реакції дозволяє значно підвищити точність і якість виконаного розрахунку.

Промисловість різних країн випускає велике число приладів, спеціально призначених для цілей термічного аналізу. Найбільш поширеним і доступним

в практиці вітчизняного термічного аналізу є дериватограф, що випускається Угорським виробничим об'єднанням МОМ.

Термогравіметри, зокрема дериватограф Q-1500 (рис.1, рис. 2), є одними з найбільш застосовуваних термоаналітичних приладів в нашій державі, за допомогою яких з великою точністю можна визначити всі кількісні зміни в зразках, що супроводжуються зменшенням чи збільшенням ваги під час термічного впливу. Криві диференціального термічного аналізу (ДТА) да-



Рис. 2. Дериватограф Q-1500

Таблиця 1

Найменування	Вміст, %			
	целюлози	геміцелюлози	лігніну	пектину
Буряковий жом	25	15	—	50

Таблиця 2

Температурні інтервали розкладання жому

Матеріал	Видалення води		Термічне розкладання			
	інтервал	Макси-мум	Перший період		Другий період	
			інтервал	максимум	інтервал	максимум
Жом W=10%	23-205	138	205-425	351	425-795	535
Жом W=30%	23-212	112	212-429	351	429-770	505
Жом W=70%	24-230	150	230-430	351	430-745	513

Таблиця 3

Втрата маси жому під час його нагрівання, в % до вихідної маси

Матеріал	Видалення води (ендоэффект)		Термічне розкладання (екзоэффект)			
	інтервал	%	Перший період		Другий період	
			інтервал	%	інтервал	%
Жом W=10%	23-205	9.86	205-400	54.0	425-800	35.61 23.44
Жом W=30%	23-212	29.46	212-429	38.86	429-770	11.83
Жом W=70%	24-230	67.9	230-430	17.04	430-745	

ють можливість визначити температурні інтервали термічних ефектів, а аналіз кривих термічної гравіметрії (ТГ) та диференціальної термічної гравіметрії (ДТГ) дозволяє точніше визначити втрату маси матеріалу зразка під час нагрівання.

Універсальний чотириканальний реєструвальний пристрій, що приєднується до дериватографа, дозволяє проводити запис процесів, які відбуваються залежно від часу, або від температури. Методика термічного аналізу ґрунтовно викладена в роботі [2.]

Термогравиметричні дослідження біомаси проводили на дериватографі Q-1500. Параметри режиму роботи Q-дериватографа під час досліду відповідали наступним значенням: середовище – окислювальне (повітря), маса наважки – 50 мг, темп нагріву – 20 °С/хв, інертний матеріал Al₂O₃, тигель – платиновий, розмір частинок – поліфракція. Нагрівання зразка здійснювалося від кімнатної температури (25±3°С) до 900 °С.

Хімічний склад жому наведений в табл.1.

Кожний вид біомаси, залежно від певних характеристик, має свою ширину температурного інтервалу, який визначається температурами початку та кінця видалення води. (табл. 2 та 3).

Швидкість процесу видалення води (крива ДТГ) зі збільшенням температури зразка спочатку стрімко зростає, при певній температурі переходить через максимум та спадає практично до нульового значення, якому відповідає температура кінця видалення вологи. Після видалення води подальше нагрівання зразка спричиняє термічне розкладання компонентів жому, що спостерігається у вигляді різкої зміни маси зразка (крива ТГ). Завершення розкладання матеріалу визначається незмінністю маси зразка за подальшого зростання температури. Весь період термічного розкладання умовно можна розділити на два періоди. Перший - низькотемпературний, другий – високотемпературний.

На рис.3 наведено термогравітограми процесу зневоднення жому при вар'юванні початкової вологості у межах 10-70%.

Весь період термічного розкладання палива умовно можна розділити на три стадії:

- прогрів та сушка;
- термічний розпад та вихід летких компонентів;
- горіння летких компонентів, а потім і коксового залишку.

Якісний аналіз кривих, показує, що термічне розкладання жому починається при температурах дещо вищих ніж 100°С і складається з декількох стадій.

Початкова стадія процесу (процес сушки) проходить з поглинанням тепла ззовні та втратою вологи. Результати термолізу жому в температурному діапазоні 24-230°С показують, що на ТГ-кривих можна виділити два характерні етапи процесу сушки, які розрізняються інтенсивністю спаду маси паливної навіски. Зміна маси палива на першому етапі процесу сушки відповідає випаровуванню капі-

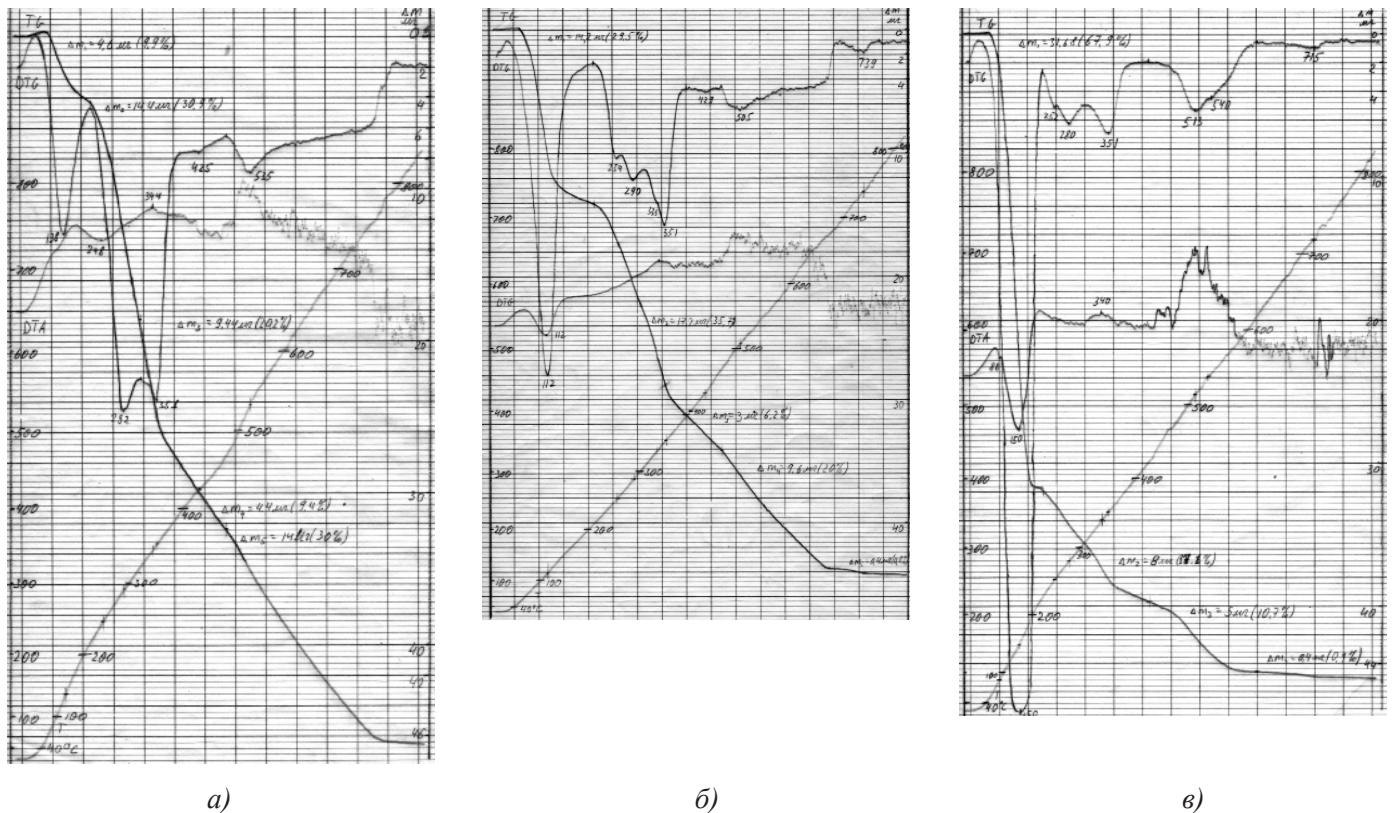


Рис 3. Дериватограми жому: а) жом - 10%; б) жом - 30%; в) жом - 70%

лярної вологи та вологи мономолекулярної і полімолекулярної адсорбції, обумовленої водневими зв'язками молекул води з активними центрами поверхні палива. Інтенсивне випаровування вологи на цій ділянці відноситься до періоду постійної швидкості сушки, що супроводжується ендотермічним ефектом. При подальшому підвищенні температури TG-крива зазнає деякий злам, що супроводжується зміною кута нахилу. Втрата маси жому в другий період (період падаючої швидкості сушки) відбувається внаслідок двох паралельних процесів: випаровування хімічно зв'язаної вологи та виділення летких речовин, переважно С та CO₂. Так само як і для багатьох твердих палив на термограмі жому є ендотермічний пік сушіння при 99°C.

При температурі 205-425°C (для жому W=10%) відбуваються головні реакції розпаду речовин, складових жому. Кількість теплоти, що виділяється при екзотермічних реакціях розпаду, достатньо для практичного проведення процесу до кінця без підігріву ззовні за умови виклю-

чення втрат тепла в навколишнє середовище. На кінцевій стадії термічного розкладання при температурі 425-795°C відбувається горіння летких компонентів, а потім і коксового залишку.

ВИСНОВКИ

Досліджена термостійкість бурякового жому. Визначені температурні інтервали вилучення води та термічної деструкції. За результатами термогравіметричного аналізу рекомендований діапазон температур для енерготехнологічної переробки бурякового жому складає 212-400°C.

Список використаних джерел

1. Глуценко И.М. Термический анализ твердых топлив./ И.М. Глуценко. - М. : Metallurgiya, 1968. - 192 с.
2. Топор Н Д. Термический анализ минералов и неорганических соединений. / Н.Д. Топор, Л. П. Огородникова, Л.В.Мельчакова — М. : Изд-во МГУ, 1987. - 190 с.
3. Sinha S., Jhalani A., Ravi M.R., Ray A. Modelling of Pyrolysis in Wood: Combustion Science and

Technology 7: 232-249.

4. Lathouwers D., Bellan J. Modeling of dense gas-solid reactive mixtures applied to biomass pyrolysis in a fluidized bed: Jet prorsalson laboratory California Institute of Technology Pasadena, 2000.- 63 p.

5. Alexander L. Brown, David C. Dayton, John W. Daily Biomass pyrolysis chemistry and global kinetics at high heating rates: Submitted for publication in Energy&Fuels. 2001. 15 (5), pp 1286 - 1294.

6. Козлов В.Н. Пиролиз древесины.- М. : Издательство АН СССР, 1952.-279с,

7. Глуценко И.М. Химическая технология горючих ископаемых. - К. : Вища школа, Головное изд-во, 1985. - 447 с.

8. Основы практической теории горения: Уч. пособие для ВУЗов / Под ред. В.В. Померанцева. - JL: Энергоатомиздат, 1986. - 312 с.

Рецензент: С.М. Василенко, д.т.н., проф.