

УДК 621.365: 534.22

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗИФИКАЦИИ МЕСТНЫХ ВИДОВ ТОПЛИВ**Афанасьев В.В., Ковалев В.Г., Орлов В.Н., Тарасов В.А.***ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,
Чебоксары, e-mail: tarwol@yandex.ru*

Целью экспериментальных исследований являлось установление основных закономерностей процесса термического разложения при газификации местных видов топлив. Современные технологии позволяют преобразовать любые низкосортные твердые вещества в синтез-газ, который может быть использован в энергетике, металлургии и химических технологиях. Исследовался процесс термораспада торфа и древесных опилок при линейном нагреве на дериватографе Q-1500D с обработкой результатов эксперимента при помощи специального программного комплекса. Установлено влияние дисперсности топлива и активирующих добавок в виде оксидов железа на процессы термораспада. При нагреве древесных опилок и торфа в температурном интервале 300–550°C наблюдаются экзотермические энергетические процессы. Показано, что применение методов термического анализа позволяет прогнозировать наиболее эффективные режимы газификации местных видов топлив.

Ключевые слова: газификация, местные топлива, термораспад, термический анализ, дисперсность топлива, активирующие добавки

RESEARCH ON PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF GASIFICATION OF LOCAL FUELS**Afanasev V.V., Kovalev V.G., Orlov V.N., Tarasov V.A.***Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Cheboksary, e-mail: tarwol@yandex.ru*

The aim of experimental research was to establish the basic laws of the process of thermal decomposition gasification of local fuels. Modern technology allows to convert any low grade solids into synthesis gas, which can be used in energetics, metallurgy and chemical technology. Studied the process of thermal decomposition of peat and sawdust at a linear heating derivatograph Q-1500D with the processing of the experimental results with the help of special software. The effect of dispersion of the fuel and the activating additives in the form of iron oxides on thermal decomposition processes. When heating wood chips and peat in the temperature range 300–550°C observed exothermic energy processes. It is shown that the use of thermal analysis allows to predict the most effective modes of gasification of local fuels.

Keywords: gasification, local fuel, thermal decomposition, thermal analysis, dispersion fuel, adjuvants

В общем объеме невозобновляемых энергетических ресурсов органического топлива на Земле наиболее распространенным является уголь. Себестоимость каменного угля высока вследствие традиционного шахтного способа его добычи и транспортных затрат, связанных с его доставкой в промышленные районы страны. При этом транспортные затраты включают в себя расходы на перемещение негорючей части топлива, что существенно увеличивает затраты на используемую энергию. Одним из показателей повышения энергоэффективности страны является возможность использования местных вторичных и возобновляемых источников энергии [1, 2, 6], среди которых следует выделить ресурсы, связанные с бытовыми и сельскохозяйственными отходами, торфом, нетоварной древесиной. Необходимы разработки технологий получения из этих видов топлив не только тепловой и электрической энергии, но и синтетических жидких и газообразных

энергоносителей. Древесное топливо относится к экологически чистым видам топлива, минимально загрязняющим окружающую среду. В нем практически отсутствует сера, содержание азота не превышает 1% от массы. Использование торфа и древесного топлива вместо мазута позволяет существенно снизить загрязнение атмосферного воздуха выбросами оксидов серы по сравнению с мазутом.

Разнообразие возобновляемых энергетических ресурсов требует создания универсальных технологий и установок с использованием методов пиролиза и газификации твердых органических материалов. Газификация твердого топлива [1, 2, 6] позволяет отделить для транспортировки горючую часть топливной массы, использовать более экономичный способ транспортировки по газопроводу и решить задачу практического использования вторичных ресурсов в современных генераторах энергии. Кроме того, синтез-газ можно

использовать в современных парогазовых технологиях для производства тепловой и электрической энергии и в качестве сырья для процессов химической промышленности. Современные технологии позволяют преобразовать любые низкосортные твердые топлива в синтез-газ, который может быть использован в энергетике, металлургии и химических технологиях [1, 2].

Поскольку процессы пиролиза и газификации протекают при повышенных температурах, то возникает существенный интерес к детальному исследованию реагирования твердых топлив в этих условиях. Исследование физико-химических процессов, протекающих при газификации местных видов топлив, ставило своей целью установление основных закономерностей термораспада биомассы. Эта информация может быть использована для выбора оптимальных технологических режимов, составления материальных и энергетических балансов и выявления возможностей создания энергоэффективных теплотехнологических установок. При автотермических технологиях необходимая для проведения процессов пиролиза и газификации тепловая энергия получается за счет окисления части твердого топлива, при электротермической газификации температура процесса поддерживается за счет преобразования в рабочем объеме газификатора электрической энергии в тепловую [1, 2, 6].

Для понимания механизма процессов газификации и построения математических моделей необходимы кинетические параметры термораспада твердых топлив в условиях, близких к тем, которые реализуются в реальных процессах. Следует отметить то обстоятельство, что чаще всего используемая кинетическая информация представляет собой результат экстраполяции низкотемпературных данных в область более высоких температур. Основная причина отсутствия указанных данных состоит в недостаточном быстродействии применяемых методов регистрации скорости термораспада при высоких температурах и тепловой инерционности систем нагрева. Это обстоятельство приводит к тому, что значительная часть исследуемого вещества успевает разложиться еще до выхода на стационарный температурный режим.

Одним из вариантов анализа механизма и кинетики процессов в твердой фазе при высокотемпературной газификации твердых топлив могут быть неизотермические методы, которые позволяют регистрировать всю совокупность процессов, протекающих при нагреве в соответствующих

установках по газификации, а уменьшение массы реагента при нагреве может быть количественно учтено [4].

Обработка экспериментальных результатов при программированном нагреве дает представление о механизме реагирования в твердой фазе, о стадийности превращений, позволяет получить количественную кинетическую информацию об этих процессах. В работе был исследован термораспад местных твердых углеродных материалов, в качестве которых использовались торф и измельченная древесина. Торф и древесные материалы характеризуются высоким выходом летучих веществ, поэтому для выбора наиболее целесообразной технологии их газификации большое значение имеют процессы термораспада при нагреве до 800 °С.

В настоящей работе процесс термораспада при линейном нагреве мелкодисперсных навесок топлива изучался на дериватографе Q-1500D. Подготовка образцов топлив сводилась к предварительному измельчению и разделению на ситовых полотнах. Обработка результатов эксперимента проводилась при помощи программного комплекса Termo 3.3, разработанного фирмой «Кардиопротект» [3].

Сигналы с датчиков дериватографа после прохождения через аналого-цифровой преобразователь ОВЕН МВА8 и преобразователь интерфейса RS-485 обрабатывались с помощью персонального компьютера. Модуль ввода оснащен восемью универсальными входами, к которым подключаются первичные преобразователи (датчики). Температурная кривая (Т) представляет собой временную зависимость температуры образца. Дифференциально-термическая кривая (ДТА) представляет собой временную зависимость разности температур исследуемого образца и эталонного вещества в одинаковых держателях образцов, что обеспечивает идентичность условий их теплообмена с окружающей средой в печи дериватографа. Термогравиметрическая кривая (ТГ) представляет собой непрерывную регистрацию временной зависимости массы вещества в условиях линейного нагрева. Кривая (ДТГ) или (ТГП) представляет собой скорость изменения массы исследуемого вещества в зависимости от времени. Навески вещества массой 180–220 мг перед проведением опыта помещались в керамические тигли из корунда, закрывавшиеся платиновой крышкой. Внутри тигля помещалась платино-платинородиевая термопара с HСХ ТПП (S), не имевшая непосредственного

контакта с образцом во избежание каталитического воздействия на процесс.

Аналогичная по массе и теплоемкости навеска эталонного вещества помещалась в непосредственной близости от тигля, в котором помещался образец исследуемого топлива. В качестве эталона использовался прокаленный оксид алюминия Al_2O_3 , помещавшийся в держатель образцов, аналогичный тому, в котором помещался исследуемый образец. Измерение температуры эталона проводилось платино-платинородиевой термопарой.

Конструкция дериватографа предусматривала непрерывное взвешивание исследуемого образца с погрешностью, не превышавшей 1%. Ошибка в измерении температуры не превышала 3°C. Калибровка по температуре проводилась с использованием эталонных веществ, в качестве которых были выбраны оксалат кальция и пентагидрат сульфата меди ($Zn, CuSO_4 \times 5H_2O, CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$). Равномерный нагрев образцов в печи дериватографа осуществлялся со скоростью 5°C/мин. Термораспад проводился в интервале от комнатной температуры до 800°C. Для проведения анализа по поводу соответствия компьютерного анализа термораспада выбранных образцов топлива были проведены эксперименты по термическому разложению изученных веществ, существующих в практике термического анализа в качестве эталонных.

Типичные дериватограммы процесса термического разложения торфа дисперс-

ности (0,1–0,2) и (0,3–0,4) мм при их сведении в зависимости от температуры представлены на рис. 1 и 2. Экспериментальные результаты в первичной форме представляли собой табличную и графическую зависимость параметров кривых Т, ТГ, ДТГ, ДТА в зависимости от времени. Далее экспериментальные результаты подвергались процедуре сглаживания сплайнами.

Анализ кривых ДТГ указывает на общность процессов, протекающих в углеродных материалах при их нагреве. Кривые ДТГ в идентичных условиях опытов имеют три минимума, первый из которых связан с удалением воды, второй – с выходом и реакированием летучих веществ. Третий минимум связан с реакированием высокоуглеродной части твердого топлива. Вторые минимумы у всех исследованных образцов находятся в соответствии со степенью углефикации.

Из рассмотрения кривых ДТГ и ДТА видно, что первая стадия, протекающая в конденсированной фазе с удалением воды, является эндотермической, а вторая и третья стадии протекают экзотермически.

Зольность торфа, определявшаяся после взвешивания остатка, составляла 19%. Влияние дисперсности сводится к смещению в область более низких температур соответствующих кривых при уменьшении размера частиц. Процесс пирогенетического разложения торфа аналогичен процессу разложения древесины. Наиболее интенсивно летучие вещества образуются при температуре 440–550°C.

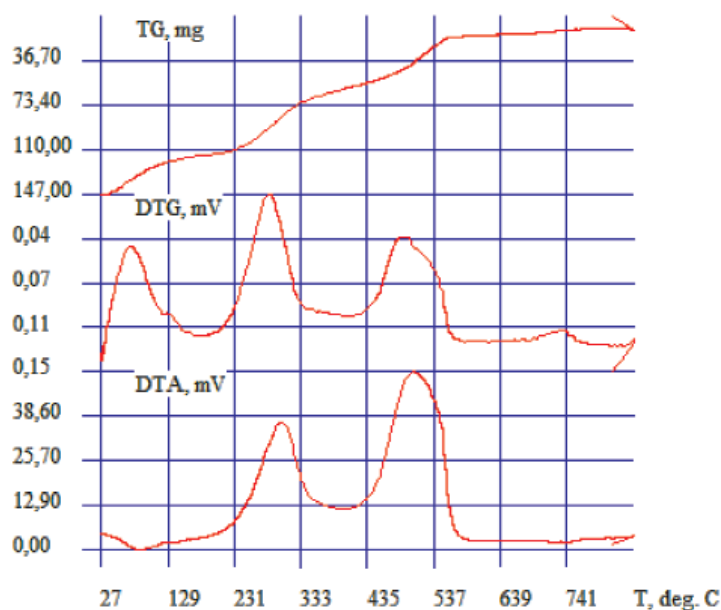


Рис. 1. Дериватограмма термораспада торфа дисперсностью 0,1–0,2 мм

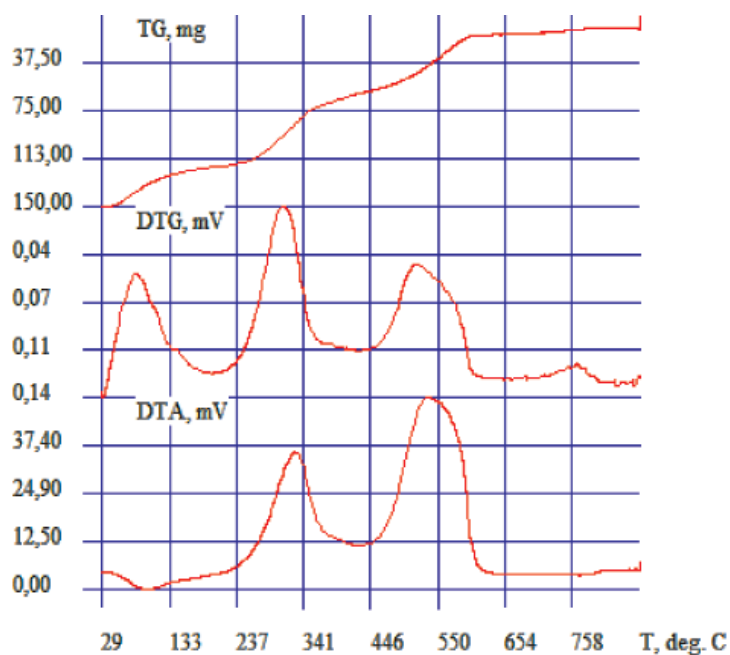


Рис. 2. Дериватограмма термораспада торфа дисперсностью 0,3–0,4 мм

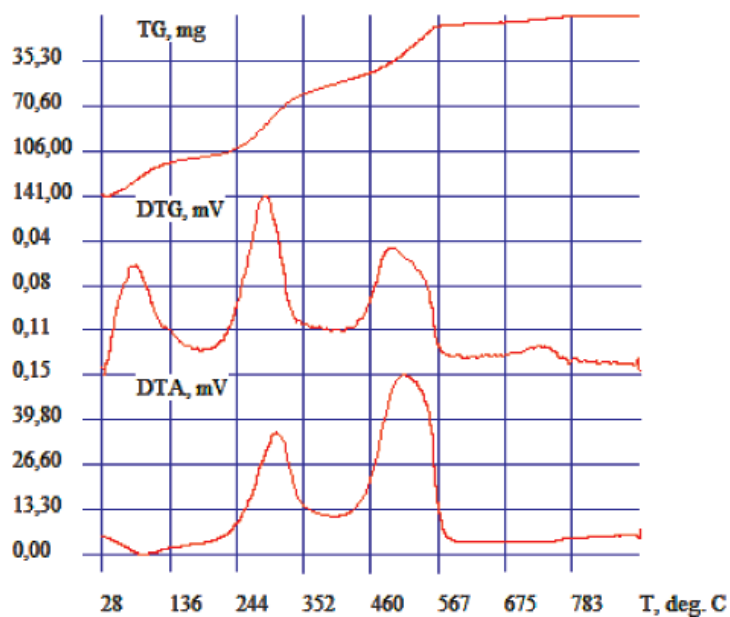


Рис. 3. Дериватограмма термораспада торфа дисперсностью 0,3–0,4 мм с добавкой 15% оксидов железа

Были проведены эксперименты по установлению влияния добавки оксидов железа на термораспад частиц торфа дисперсностью 0,3–0,4 мм (рис. 3). Результаты экспериментов свидетельствуют о каталитическом воздействии оксидов железа на термораспад торфа и смещении экстремумов кривых ДТГ и ДТА в область более низких температур при прочих равных условиях (рис. 3).

Сопоставление экспериментальных данных, приведенных в таблице, позволяет сделать вывод о том, что уменьшение размеров частиц торфа в большей мере влияет на процесс сушки (первая стадия реагирования), поскольку наблюдается смещение ее в область более низких температур. Влияния активирующей добавки оксида железа на параметры протекания этой стадии термораспада не обнаружено (таблица).

Температуры максимумов и минимумов кривых термораспада торфа

Дисперсность, мм	0,1–0,2	0,3–0,4	(0,3–0,4) + Fe _x O _y
T _{1min} DTG, °C	75	83	81
T _{2min} DTG, °C	287	309	289
T _{3min} DTG, °C	496	492	493
T _{1max} DTA, °C	300	328	309
T _{2max} DTA, °C	506	534	537

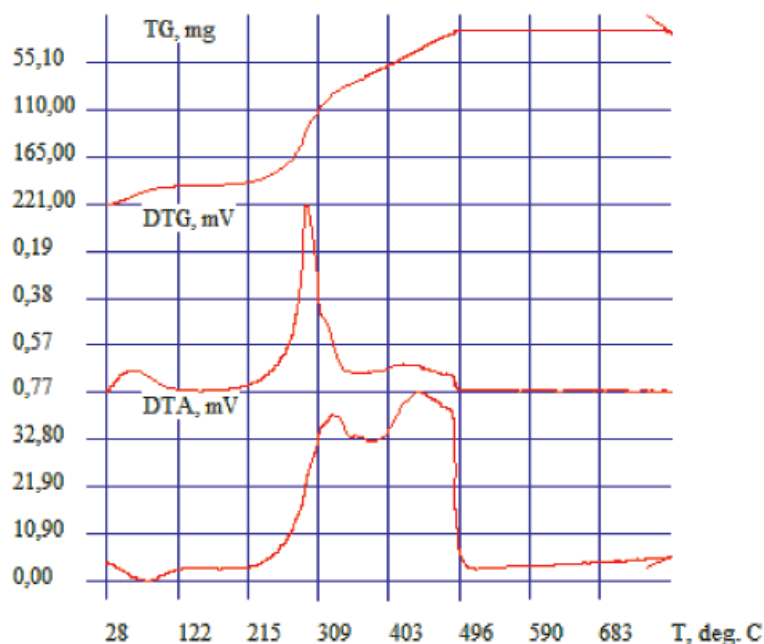


Рис. 4. Дериватограмма термораспада древесины (сосна) дисперсностью 0,3–0,4 мм

В то же время выявлено влияние дисперсности частиц торфа на протекание второй (экзотермической) стадии – для частиц меньших размеров наблюдается смещение максимума ДТА скорости в область низких температур. На процесс термораспада третьей экзотермической стадии (реагирование углеродистого остатка) влияния факторов дисперсности и оксида железа не выявлено.

Определенная аналогия при стадийности протекания термораспада наблюдалась при изучении поведения в аналогичных условиях воздушно-сухой древесины (сосновые опилки) с зольностью 1,3%. Анализ полученных дериватограмм показывает на различие расположения экстремумов кривых, соответствующих древесине и торфу.

При термораспаде древесины наблюдались экзотермические энергетические реакции, которые происходят при молекулярном

перестроении молекул древесины в более стабильные формы, что согласуется с данными [5]. Учет выделения тепловой энергии при термораспаде позволяет составить уточненный энергетический баланс установок для газификации местных видов топлив и выбрать оптимальные параметры и режимы работы газификаторов.

Выводы

Проведено экспериментальное исследование пиролиза и газификации местных видов топлив. Исследовался процесс термораспада торфа и древесных опилок при линейном нагреве до 800 °C на дериватографе Q-1500D. Получены и проанализированы при помощи программного комплекса параметры кривых T, TG, DTG, DTA. Установлено влияние дисперсности топлива и активирующих добавок в виде оксидов

железа на выход летучих веществ в процессе термораспада. При нагреве древесины и торфа в температурном интервале 300–550 °С наблюдались экзотермические энергетические процессы. Результаты исследований показали возможность выбора оптимальных технологических режимов газификации местных видов твердых топлив с использованием методов термического анализа.

Список литературы

1. Афанасьев В.В., Ковалев В.Г., Тарасов В.А. Анализ технологий газификация твердого топлива // Вестник Чувашского университета. – 2010. – № 3. – С. 194–205.
2. Афанасьев В.В., Ковалев В.Г., Тарасов В.А., Орлов В.Н. Электротермическая газификация твердых топлив // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1; URL: <http://www.science-education.ru/125-19836>.
3. Бесплатный образовательный ресурс по пиротехнике и термографии. – <http://pyrotechnics.net.ru>.
4. Мержанов А.Г. Неизотермические методы в химической кинетике // Физика горения и взрыва. 1973. – Т. 9. – № 1. – С. 4–36.

5. Соколовская Ю.Г., Фалюшин П.Л. Пиролиз отходов мебельного производства. – <http://www.ecology.basnet.by/jurnal/priroda20/Sokolovskaya.pdf>.

6. Тарасов В.А., Ковалев В.Г., Лоскутов В.И. Газификация твердых видов топлива с применением электронного нагрева // Вестник Чувашского университета. – 2007. – № 2. – С. 170–178.

References

1. Afanasev V.V., Kovalev V.G., Tarasov V.A. Analiz tekhnologii gazifikatsiya tverdogo topliva // Vestnik Chuvashskogo universiteta. 2010. no. 3. pp. 194–205.
2. Afanasev V.V., Kovalev V.G., Tarasov V.A., Orlov V.N. Elektrottermicheskaya gazifika-tsiya tverdykh topliv // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2015. no. 1; URL:<http://www.science-education.ru/125-19836>.
3. Besplatnyi obrazovatelnyi resurs po pirotekhnike i termografii <http://pyrotechnics.net.ru>.
4. Merzhanov A.G. Neizotermicheskie metody v khimicheskoi kinetike // Fizika goreniya i vzryva. 1973. T. 9. no. 1. pp. 4–36.
5. Sokolovskaya Yu.G., Falyushin P.L. Piroлиз otkhodov mebelnogo proizvodstva/<http://www.ecology.basnet.by/jurnal/priroda20/Sokolovskaya.pdf>.
6. Tarasov V.A., Kovalev V.G., Loskutov V.I. Gazifikatsiya tverdykh vidov topliva s pri-meneniem elektronagreva // Vestnik Chuvashskogo universiteta. 2007. no. 2. pp. 170–178.