

Д.М. Корінчук, Ю.Ф. Снежкін, В.А. Михайлик
Інститут технічної теплофізики НАН України

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОРФУ, ДЕРЕВИННОЇ ТИРСИ, ЛУЗГИ НАСІННЯ СОНЯШНИКА ТА ГРЕЧКИ

© Корінчук Д.М., Снежкін Ю.Ф., Михайлик В.А., 2009

Наведено результати експериментального дослідження термічної деструкції рослинної сировини. Визначено інтервали термічного розкладання, виконано аналіз.

The results of experimental research of vegetal matter thermal destruction are presented. The intervals of thermal decomposition are certain, an analysis is conducted.

Під використання композиційних брикетів як палива нез'ясованим є питання спільного впливу на процес спалювання рослинних складових та торфу. У разі спалювання в котлах відбувається термічний розклад складових. Використання методів термогравіметрії для дослідження процесу термічного розкладання твердих палив дозволяє визначити інтервали термічного розкладання та вплив цих ефектів під час спалювання палива. Термографічний аналіз [2] 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. Встановлено, що торф та рослинна сировина є молодими видами палива і відповідно мають близькі інтервали термічного розкладання. У роботі визначено, що пірогенне розкладання деревини відбувається безпосередньо після видалення гігроскопічної вологи. Але до температури 250–280 °С відбувається порівняно повільно. Значне розкладання починається при температурі 250–280°С, і продовжується до 380–400 °С. Термічне розкладання торфу характерне додатним тепловим ефектом лише в початковий період розкладання. Далі відбувається ендотермічне спадання внаслідок смоло-виділення, що розподіляє тепловий ефект реакцій в порівняно ширшому діапазоні температур.

Термогравіметричні дослідження виконували в дериватографі Q–1000 виробництва фірми МОМ (Угорщина). Методика термічного аналізу ґрунтовно викладена в роботах [3,4]. Криві диференціального термічного аналізу (ДТА) дають 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.

З початку нагрівання на кривих ДТА всіх досліджених зразків зареєстровано піки теплопоглинання (ендотермічний ефект), що відповідають видаленню води. Кожний матеріал має свою ширину температурного інтервалу, що визначається температурами початку та кінця видалення води (табл. 1 та 2). Швидкість процесу видалення води (крива ДТГ) з збільшенням температури зразка спочатку стрімко зростає, відбувається при певній температурі через максимум та спадає практично до нульового значення, якому відповідає температура кінця видалення. За значенням температур кінця та максимуму швидкості видалення води матеріали розміщуються в ряд: тирса дуба – лузга насіння соняшника – торф – лузга гречки.

Після видалення води подальше нагрівання зразка спричиняє термічне розкладання компонентів матеріалу, що спостерігається в вигляді різкої зміни маси зразка (крива ТГ) та супроводжується виділенням теплоти (екзотермічні реакції) (крива ДТА). Причому температура початку термічного розкладання збігається з температурою кінця видалення води. 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. Тільки для тирси дуба ці періоди явно розділені, спостерігається різкий глибокий спад тепловиділення (ДТА) та зменшення швидкості розкладання (ДТГ). Для інших матеріалів на кривих ДТА реєструється зменшення тепловиділення в вигляді неглибоких піків (лузга) або розмитої западини (торф). Для тирси дуба, лузги насіння соняшника та гречки в перший період розкладається більше ніж половина сухих речовин матеріалу (табл. 3).

Таблиця 1

Інтервали та максимуми температур (°C) фазових перетворень під час нагрівання зразків торфу, тирси дуба, лузги насіння соняшника та гречки

№ з/п	Матеріал	Видалення води (ендоефект)		Термічне розкладання (екзоефект)			
		інтервал	максимум	Перший період		Другий період	
				інтервал	максимум	інтервал	максимум
1	Торф	26–180	121	180–347	310	347–584	420
2	Тирса дуба	26–147	95	147–330	308	330–632	476
3	Лузга насіння соняшника	26–165	100	165–351	306	351–677	431
4	Лузга гречки	29–184	105	184–379	324	379–754	463
5	Лузга гречки (зразок в закритому тиглі)	29–192	127	192–385	329	385–876	485–767

Таблиця 2

Втрата маси зразків під час їх нагрівання в % до вихідної маси

№ з/п	Матеріал	Видалення води (ендоефект)		Термічне розкладання (екзоефект)			
		інтервал	%	Перший період		Другий період	
				інтервал	%	інтервал	%
1	Торф	26–180	42,55	180–347	19,13	347–584 584–1019	26,58 0,99
2	Тирса дуба	26–147	6,02	147–330	56,93	330–632	35,58
3	Лузга насіння соняшника	26–165	8,55	165–351	53,01	351–677	37,15
4	Лузга гречки	29–184	10,49	184–379	45,89	379–754	42,39
5	Лузга гречки (зразок в закритому тиглі)	29–192	11,66	192–385	43,56	385–876 876–1014	30,43 11,90

Таблиця 3

Втрата маси зразка при термічному розкладанні в % до сухої маси матеріалу

		Перший період		Другий період	
		інтервал	%	інтервал	%
1	Торф	180–347	34,92	347–584 584–1019	48,61 1,81
2	Тирса дуба	147–330	60,57	330–632	37,86
3	Лузга насіння Соняшника	165–351	57,97	351–677	40,62
4	Лузга гречки	184–379	51,27	379–754	47,36
5	Лузга гречки (зразок в закритому тиглі)	192–385	49,31	385–876 876–1014	34,44 13,47

Найбільш термостійким матеріалом в рівних умовах виявилась лузга гречки, термічне розкладання якої розпочинається при 184 °С та завершується при 754°С. Що стосується торфу, то після завершення екзотермічної реакції незначна втрата матеріалу спостерігається до 1019°С.

Дослід з лузгою гречки, зразок якої був розміщений в платиновий тигель з кришкою, показав, що нестача кисню для термічного розкладання змінює температурні інтервали, глибину і кінетику процесів. Навіть при 1014 °С продовжуються процеси руйнування, що зрозуміло з кривої ТГ.

За вмістом золи досліджені матеріали розміщуються в зростаючому порядку в ряд: лузга гречки – лузга насіння соняшника – тирса дуба – торф (табл. 4).

Таблиця 4

Вміст золи в % до вихідної та сухої маси зразка

Торф	Тирса дуба	Лузга насіння соняшника	Лузга гречки	Лузга гречки (зразок в закритому тиглі)
в % до вихідної маси зразка				
8,07	1,47	1,35	1,23	2,45
в % до сухої маси зразка				
14,74	1,57	1,48	1,37	2,78

Аналіз термограм свідчить про те, що при 140—150°С починається екзотермічне розкладання торфу. Оскільки для дослідження застосовували підсушений торф, то глибокий ендотермічний пік відповідає як розкладанню торфу; так само можливо, що тут накладається й ефект видалення гігроскопічної вологи. Первинне розкладання торфу закінчується при 170—190°С. У разі подальшого нагрівання до 230°С помітні хімічні зміни торфу відсутні, тому відбувається вирівнювання температур торфу й еталона й крива повертається в нульове положення. При температурах вище 250°С починається термічна деструкція палива з позитивним тепловим ефектом, про що свідчить екзотермічний пік на термограмі торфу, що досягає максимуму при 270—380°

Так само як і для багатьох твердих палив на термограмі деревини й іншої рослинної сировини є ендотермічний пік сушіння при 99°С. Інтенсивне розкладання деревини починається при 228°С і закінчується при 639°С. Процес розкладання деревини супроводжується виділенням значної кількості тепла, тому на її термограмі є великий екзотермічний підйом.



a

б

*Термічна деструкція композиційного брикету:
a – початкова стадія горіння; б – брикет під час горіння*

Про інтенсивне утворення летучих під час термічного розкладання рослинної сировини в діапазоні температур 250-300° свідчить різке зменшення маси й ендоефект, присутній як у деревини, так і в лущиння гречки й соняшника. У разі використання як наповнювача для торф'яних брикетів подібна рослинна сировина буде газифікуватися інтенсивніше від торфу. Можна очікувати, що горіння брикету в міру його прогрівання супроводжуватиметься постійним відновленням реакційної поверхні. Подрібнення під час спалювання твердого палива є одним з шляхів інтенсифікації горіння за рахунок розвинення реакційної поверхні, але технічно складно реалізується. У композиційних торф'яних брикетах з використанням вищезазначених рослинних наповнювачів під час прогрівання в топці буде передусім газифікуватися розподілений наповнювач, відповідно поверхня матиме пористу структуру зі збільшенням газопроникності, що забезпечить інтенсивне стійке горіння брикету порівняно з торф'яними брикетами.

Результати дослідження горіння композиційних брикетів дали змогу візуально спостерігати розкриття поверхні та підвищення повітропроникності. На рисунку (б) видно як під час горіння брикет стає рихлим. Це явище спостерігалось у всіх типах композиційних брикетів і супроводжувалося стійким горінням протягом усього дослідження.

Висновки. Досліджена термостійкість торфу, тирси дуба, лузги насіння соняшника та гречки. Визначені температурні інтервали вилучення води та термічної деструкції. Підтверджено припущення про інтенсифікацію процесу горіння в композиційних брикетах порівняно з торф'яними за рахунок збільшення реакційної поверхні та підвищення повітропроникності під час горіння.

1. Глуценко И.М. Термический анализ твердых топлив./ И.М. Глуценко. — М.: Металлургия, 1968. — 192 с. 2. Исхаков Х.А. Применение термограмм при исследовании твердого топлива: автореф. дис. на здобуття наук.ступеня канд. хим. наук / Х.А. Исхаков. — Алма-ата, 1961. — 16 с. 3. Топор Н.Д. Термический анализ минералов и неорганических смесей. / Н.Д.Топор, Л.П. Огородникова, Л.В.Мельчакова — М.: Изд-во МГУ, 1987. — 190 с. 4. Дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСМ-2М. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. — Пушино, 1978. — 40 с.