

УДК 662.61+662.63

М.М.Жовмір, канд.техн.наук (Інститут відновлюваної енергетики НАН України, Київ)

Кінетика термолізу та вигорання часток твердого біопалива.**Частина 1. Експериментальна установка та методика проведення досліджень**

Описана експериментальна термогравіметрична установка для досліджень кінетики термолізу та вигорання часток твердого біопалива в умовах окислювальної повітряної атмосфери з ударним нагрівом. Частку біопалива укладають на опорну конструкцію, що знаходиться на вагах, і переміщують її у попередньо нагріту муфельну піч. Діапазон робочих температур у печі до 900°C, дискретність відліку маси – 0,01 г, дискретність відліку часу – 0,2 с. Описано методику проведення досліджень та підготовки зразків досліджуваного палива. Бібл. 16, рис. 1.

Ключові слова: тверде біопаливо, гранули, термоліз, горіння, кінетика.

ORCID: 0000-0001-6514-7474

Вступ. Подальше збільшення обсягів енергетичного використання біомаси та твердих біопалив потребує удосконалення технологій їх спалювання. Аналіз екологічних проблем спалювання біомаси, наведений у роботі [1], показав актуальність завдань щодо зменшення емісії CO, NO_x та твердих часток, особливо при спалюванні соломи. Технологічні проблеми спалювання біомаси полягають у низькій інтенсивності топкових процесів у порівнянні з використанням традиційних викопних палив [2]. У зв'язку з цим залишаються актуальними дослідження процесів горіння біомаси та твердих біопалив, особливо виготовлених із біомаси сільськогосподарських культур, з метою створення інтенсивних технологій та надійного обладнання для екологічно безпечного їх спалювання [3, 4], що відповідає пріоритетному напрямку досліджень LCE-02-2015 за програмою "Horizon-2020 Work Programme 2014-2015 in the area of Secure, Clean and Efficient Energy".

Відомо, що згорання частки твердого палива починається з підготовчого етапу, коли здійснюється прогрів, підсушування та термоліз, який полягає в розкладанні органічної речовини на більш прості сполуки з виділенням газо- і пароподібних летких речовин. Забезпечення стабільного запалювання та інтенсивного вигорання летких речовин полягає в узгодженні швидкості їх

виділення та подачі повітря. Належна організація вигорання летких речовин дозволить запобігти утворенню та емісії часток сажі та смол.

Відомі залежності, що описують кінетику термолізу палив в інертній атмосфері при невисоких температурах до 600 K [5], є неприйнятними щодо процесу термолізу в окислювальному середовищі при високій температурі, коли леткі зразу ж після вивільнення взаємодіють з окислювачем із виділенням енергії та створенням температурних умов довкола частки, відмінних від початкових умов та умов віддалік частки [6], що зумовлює прискорення термолізу. У попередніх роботах досліджено тривалість термолізу в умовах окислювального середовища при температурах 400...900°C для часток деревної тріски [6], деревних гранул [7], часток соломи та солом'яних гранул [8]. Для розрахунків топкових процесів необхідне знання не тільки тривалості процесу, але й швидкості термічного розкладання часток твердого біопалива впродовж періоду термолізу.

Мета дослідження. Робота спрямована на експериментальне дослідження кінетики термічного розкладання (термолізу) часток твердого біопалива при їх швидкому нагріві у повітряному окислювальному середовищі при високих температурах, тобто в умовах, наближених до їх

спалювання у топці зі стаціонарним шаром. У даній статті описано створену експериментальну термогравіметричну установку та методику проведення досліджень.

Метод дослідження. У стандартних дериватографах (термогравіметричних установках) кінетику термолізу досліджують при заданій швидкості нагріву робочого простору приладу, наприклад, у дериватографі Q1500 швидкість нагріву робочого простору становить від 0,6 до 50 градусів за хвилину [9]. При дослідженнях матеріалів застосовують термогравіметри "Setaram Co.", які забезпечують нагрів матеріалу до 1750°C зі швидкістю до 99 градусів за хвилину та мають ваги з чутливістю 0,3 мкг [10].

Такі швидкості нагріву є порівняно невисокими, і розігрів частки досліджуваного палива до температури 400...900°C буде тривати 5-10 хвилин, тоді як термічний розклад часток біомаси та твердого біопалива в окислювальних умовах відбувається протягом 10-200 секунд [6–8]. Вказані стандартні прилади не забезпечують необхідної швидкості нагріву зразків палива та недоступні для проведення даного дослідження, а тому виникла необхідність створення експериментальної термогравіметричної установки.

Ідея, що покладена в основу при створенні експериментальної установки, полягає в тому, щоб виміряти зміну маси частки твердого біопалива при її "ударному" нагріві та термолізі. Для цього частку біопалива необхідно покласти на конструкцію, що знаходиться на вагах, і перемістити її у попередньо нагрітий до заданої температури муфель – таким чином відтворюються умови швидкого нагріву часток палива при їх подачі в працюючу топку котла або теплогенератора. Це має забезпечити дуже швидкий нагрів частки палива та її термічне розкладання з виділенням паро- та газоподібних летких речовин. Зміна маси частки, а, відповідно, і виділення летких, буде реєструватися за допомогою ваг. Після завершення виходу летких розжарених коксовий залишок буде реагувати з повітрям із поступовим вигоранням вуглецю, а відповідне зменшення маси частки також буде реєструватися за допомогою ваг.

Опис експериментальної установки. Принципова схема створеної експериментальної термогравіметричної установки для дослідження кінетики термолізу та кінетики вигорання часток твердого біопалива зі швидким нагрівом у повітряному окислювальному середовищі зображена на рис. 1.

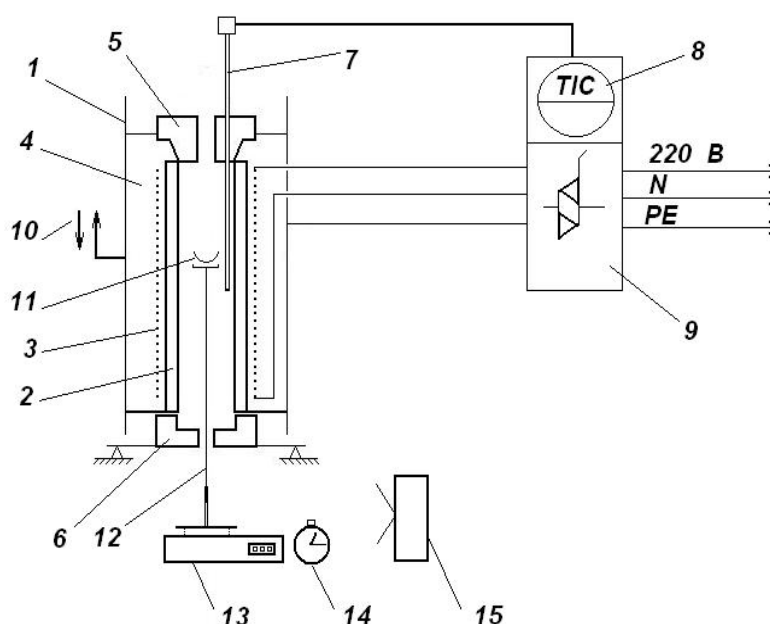


Рис. 1. Принципова схема експериментальної термогравіметричної установки з ударним нагрівом часток палива:

- 1 – муфельна піч; 2 – керамічний канал; 3 – обмотка нагрівальна; 4 – теплоізоляція; 5 – знімна кришка;
6 – нерухоме дно; 7 – термопара; 8 – вимірювач-регулятор температури; 9 – блок управління; 10 – механізм вертикального переміщення муфельної печі; 11 – корзина для досліджуваного зразка палива; 12 – штанга; 13 – ваги;
14 – секундомір; 15 – записуюча камера.

Експериментальна термогравіметрична установка включає вертикальну муфельну піч 1 з керамічним каналом 2 діаметром 40 мм та висотою 540 мм. Навколо каналу влаштована обмотка ніхромовим дротом 3, яка при напрузі 220 В має потужність 2,2 кВт. Для зменшення теплових втрат поверх обмотки влаштовано теплоізоляцію – перший шар товщиною 10 мм з мулітокремнеземистої вати та другий (40 мм) шар азбесту. Муфельна піч має несучий циліндричний корпус, що виготовлений із листової оцинкованої сталі. Зверху канал муфельної печі закривається знімною керамічною кришкою 5 з отворами для виходу газів та вводу термопари. Знизу канал муфельної печі може опиратися на нерухоме теплоізольоване дно 6 з отвором.

Всередині керамічного каналу біля його стінки встановлено термопару 7 типу К в чохлі діаметром 2,5 мм із нержавіючої сталі. Виводи термопари підключені до мікропроцесорного вимірювача-регулятора температури 8 типу РТ-0102, який управляє нагрівом муфельної печі за допомогою безконтактного силового блоку управління 9. Гранична температура нагріву печі становить 900°C, налаштування регулятора температури та характеристика печі дозволяють підтримувати температуру в каналі печі з похибкою $\pm 10^\circ\text{C}$. Муфельна піч 1 підвішена на механізмі вертикального переміщення 10, що дозволяє підіймати та опускати піч відносно нерухомого дна 6.

Всередині керамічного каналу муфельної печі 1 встановлюється корзина 11 для розміщення зразків досліджуваного палива, яка через штангу 12 опирається на чутливу платформу цифрових ваг 13 типу HE-100. Максимальна маса зважування на вагах HE-100 становить 100 г із дискретністю відображення результату 0,01 г. Для вимірювання часу застосовано механічний секундомір 14 типу "Слава" з дискретністю відображення часу 0,2 с. Процес термолізу палива є скоротечним, і це не дозволяє пряме візуальне зчитування показників часу та маси зразка. Установка оснащена цифровою записуючою камерою 15 типу OLYMPUS FE-370, що дозволяє здійснити запис зображення цифрового індикатора ваг та секундоміра протягом експерименту, а після його заве-

ршення уповільнено відтворювати запис на персональному комп'ютері та зчитувати показники.

Корзини 11 для розміщення зразків палива є знімними і виготовляються з жаростійкої сталі. Корзина має утримуючу увігнуту сітку з чарунками 1×1 мм для розміщення досліджуваної частки палива, що забезпечує вільний рух повітря і газів довкола частки палива і теплообмін із простором каналу муфельної печі. У випадку дослідження часток палива розсіпчастих або із розсіпчастою золою застосовують корзину, яка під сіткою має тарілочку, призначену для вловлювання часток палива або золи, що можуть відколотися від досліджуваної частки палива і провалитися через чарунки сітки.

Методика проведення досліджень. Перед проведенням досліджень кінетики термолізу муфельну піч за допомогою механізму вертикального переміщення 10 підіймають у верхнє положення і прогрівають до заданої температури з досягненням стабільного теплового стану протягом 2 годин. Частку палива перед дослідом зважують. На ваги експериментальної установки встановлюють штангу 12 з корзиною 11 і здійснюють їх тарування. Після цього в корзину кладуть частку палива з горизонтальним розміщенням осі циліндричної частки. Вмикають секундомір та камеру відеозапису. Розігріту муфельну піч опускають на корзину з часткою палива до розміщення корзини вище середини каналу печі та засікають цей момент по секундоміру. Вихід летких речовин спостерігають через отвір у верхній кришці печі та фіксують момент завершення виходу летких речовин. Після досягнення постійних показань ваг вимикають відеокамеру, підіймають муфельну піч і, пересвідчившись у повному вигоранні частки, приймають дослід як вдалий. У випадку, коли після підйому муфельної печі в зольному залишку спостерігається світіння вуглецю, що реагує з повітрям, – такий дослід бракували. Після кількох дослідів було встановлено, що повне вигорання частки триває до 7 хвилин.

Слід відмітити, що при виході летких та їх полум'яному горінні поверхня частки палива залишається темною, а після завершення виходу летких із початком окислення коксозольного за-

лишку поверхня частки розігрівається до яскравого світіння. По мірі вигорання вуглецю спостерігається зміщення яскравого фронту горіння вглиб частки під шар золи, товщина якого наростає. Для деревних гранул шар утвореної золи має ажурну структуру, через яку просвічується реагуюча поверхня вуглецю. Зольний залишок солом'яних гранул та гранул із лушпиння соняшнику є більш щільним, при цьому візуальне спостереження світіння реагуючого вуглецю все ж можливе при затемненні лабораторного приміщення.

Підготовка зразків біопалива для проведення експериментів. Для дослідження кінетики термолізу з промислових партій гранул відбирали проби масою близько 1 кг. З відібраних проб брали наважки для визначення вмісту вологи та золи у відповідності зі стандартними методиками [11, 12].

Густину часток палива визначали стереометричним методом [13]. Із бездефектних гранул вирізали правильні циліндрики, вимірювали їх розміри для розрахункового визначення об'єму, зважували їх при робочій вологості і визначали густину як відношення маси до геометричного об'єму. Потім ці циліндрики висушували в сушильній шафі при 105°C до постійної маси і визначали густину сухих часток.

Для відібраних зразків палива визначали вихід летких речовин за методикою, наближеною до відомої стандартизованої [14]. Через відсутність необхідного обладнання визначення виходу летких здійснювали наступним чином. Відкритий тигель із нержавіючої сталі промивали дистильованою водою, висушували та прожарювали у муфельній печі при 550°C і після цього визначали його масу за допомогою ваг HE-100.

Пробу палива у вигляді гранул клали у відкритий тигель із нержавіючої сталі, зважували та висушували до постійної маси в лабораторній сушильній шафі при 105°C, а потім визначали масу тигля з наважкою сухого палива. Тигель із наважкою сухого палива поміщали у муфельну піч, розігріту до 550°C, для термічного розкладу та виділення летких. Після виходу летких та припинення їх полум'яного горіння тигель із розжареним коксозольним залишком (не очікуючи

охладження) зважували та визначали масу утвореного коксозольного залишку. Різницю маси сухої проби палива та маси коксозольного залишку приймали за масу летких, що виділилися. Тигель із коксозольним залишком знову поміщали у муфельну піч, розігріту до 550°C, для випалювання до постійної маси. Залишок у тиглі приймали як золу та визначали її масу. Вихід летких приймали як відношення маси летких, що виділилися, до маси сухої беззольної речовини палива v_{daf} .

Слід відмітити, що вихід летких, визначений за спрощеною методикою, для деревних соснових гранул становить $v_{daf} = 0,822$, а за літературними даними для соснової деревини $v_{daf} = 0,818$ [15] та $v_{daf} = 0,85$ [16]. Для солом'яних гранул отримали $v_{daf} = 0,80$, а за літературними даними $v_{daf} = 0,81$ [15]. Таке незначне розходження даних свідчить про допустимість застосування спрощеної методики з використанням наявного обладнання. З іншого боку можна сказати, що швидкий нагрів часток у відкритому тиглі не має істотного впливу на квазістатичний вихід летких речовин.

Вміст вологи у зразках біопалива може відрізнятися залежно від виробника та партії палива, умов його зберігання. Для забезпечення зіставності результатів для досліджень готували зразки із гранул, висушених до постійної маси при 105°C. Як і у відомих дослідженнях [5], масу досліджуваної частки також прийняли 0,5 г. Із бездефектних гранул вирізали циліндрики правильної форми діаметром, рівним їх діаметру, а довжину визначали з умови маси частки 0,50-0,52 г у сухому стані. Підготовлені сухі зразки зберігали у герметичній тарі.

Висновки. 1. Для удосконалення процесів спалювання необхідно отримати уточнені дані щодо кінетики термолізу біопалив та вигорання коксозольного залишку в умовах, наближених до умов у топковому просторі котлів і теплогенераторів.

2. Враховуючи, що навіть сучасні термогравіметричні установки не забезпечують швидкість нагріву зразків, наближену до умов при спалюванні біопалив, було розроблено та побудовано експериментальну термогравіметричну установку із швидкісним нагрівом часток дослі-

джуваного палива в окислювальному повітряно-му середовищі.

1. Жовмир Н.М. Анализ нормативных требований к эмиссии загрязняющих веществ при сжигании биомассы // Промышленная теплотехника. – 2012. – Т. 34. – №1. – С. 77–86.
2. Технические возможности перевода малых котлов на сжигание биомассы / В.И. Зубенко, С.В. Радченко, С.М. Чаплыгин, Н.М.Жовмир. – Промышленная теплотехника. – 2011. – Т. 33, №7. – С. 114.
3. Руководство по регулированию выбросов в атмосферу. Miljøministeriet, Miljøstyrelsen // http://www2.mst.dk/udgiv/udgivramme/Frame.asp?http://www2.mst.dk/udgiv/publikationer/2002/87-7972-301-2/html/indhold_rus.htm
4. Environment technology – for improvement of the environment and growth. Action plan to promote eco-efficient technology 2010-2011/ The Danish Government. – 2010. – 40 p.
5. Основы практической теории горения. Под ред. В.В. Померанцева. Учебное пособие. – Л.: Энергия, 1973. – 264 с.
6. Жовмир Н.М. Исследование продолжительности периода выхода летучих при горении частиц древесины // Промышленная теплотехника. – 2013. – Т. 35, №1. – С. 93–98.
7. Жовмир Н.М. Исследование продолжительности периода выхода летучих при горении древесных гранул/Альтернативная энергетика и экология. – 2014, №23(163). – С. 60–66.
8. Жовмир М.М. Тривалість періоду виходу летких речовин при спалюванні часток солом'яних гранул // Відновлювана енергетика. – 2015, №4 – С. 72–79.
9. Modernization of the MOM Q-1500 D (Paulik-Paulik-Erdey) Derivatographs and others. // http://www.w-musial.home.pl/ang/dery_ang.htm
10. Матеріали з сайту: http://www.kfy.zcu.cz/en/Plasma_char.html
11. Методи визначання вмісту вологи висушуванням у сушильній шафі. Частина 1. Стандартний метод визначання загальної вологи: ДСТУ-П СТН/TS 14774-1:2012. – К.: Мінекономрозвитку України, 2013. – 4 с.
12. Біопаливо тверде. Метод визначання вмісту золи: ДСТУ-П СТН/TS 14775:2012. – К.: Мінекономрозвитку України, 2013. – 4 с.
13. Методи визначання щільності часток: ДСТУ-П СТН/TS 15150:2012. – К.: Мінекономрозвитку України, 2013. – 8 с.
14. Методи визначання вмісту летких речовин: ДСТУ EN 15148:2012. – К.: Мінекономрозвитку України, 2013. – 6 с.
15. Древесина для производства энергии. Технология - окружающая среда - экономика.// Центр технологий биомассы. Helle Serup (редактор). – Energistyrelsen Miljø-og Energiministeriet, 1999. – 69 с.
16. Тепловой расчет котельных агрегатов (Нормативный метод). Под ред. Н.В. Кузнецова – М.: Энергия, 1973. – 296 с.
1. Zhovmir N.M. Analysis of the regulatory requirements for the emission of pollutants when combusting biomass // Promyshlennaya teplotekhnika. – 2012. – Vol. 34. – №1. – Pp. 77–86. (Rus)
2. Technical capabilities of the transfer of small boilers for biomass burning / Zubenko V.I., Radchenko S.V., Chaplygin S.M., Zhovmir N.M. – Promyshlennaya teplotekhnika. – 2011. – Vol. 33. – №7. – Pp. 114. (Rus)
3. Guidelines for Air Emission Regulation. Miljøministeriet, Miljøstyrelsen // http://www2.mst.dk/common/udgivramme/Frame.asp?http://www2.mst.dk/udgiv/publikationer/2002/87-7972-301-2/html/indhold_rus.htm
4. Environment technology – for improvement of the environment and growth. Action plan to promote eco-efficient technology 2010-2011/ The Danish Government. – 2010. – 40 p.
5. Basics of practical combustion theory. Ed. Pomerantsev V.V. Tutorial. – L.: Energiya, 1973. – 264 p. (Rus)
6. Zhovmir N.M. Studying the duration period of volatiles release during the combustion of wood particles // Promyshlennaya teplotekhnika. – 2013. – Vol. 35. – №1. – Pp. 93–98. (Rus)
7. Zhovmir N.M. Studying the duration period of volatiles release during the combustion of wood pellets // Alternativnaya energetika i ekologiya. – 2014. – №23(163). – Pp. 60–66. (Rus)
8. Zhovmir M.M. Duration of volatile release at burning of straw particles and straw pellets // Vidnovliuvana enerhetyka. – 2015. – №4 – Pp. 72–79. (Ukr)
9. Modernization of the MOM Q-1500 D (Paulik-Paulik-Erdey) Derivatographs and others. // http://www.w-musial.home.pl/ang/dery_ang.htm
10. http://www.kfy.zcu.cz/en/Plasma_char.html
11. Methods for determination of moisture content in the drying oven. Part 1. Standard method for determining total moisture: DSTU-P CTN/TS 14774-1:2012. – K.: Minekonomrozvytku Ukrainy, 2013. – 4 p. (Ukr)
12. Solid biofuel. Method of determining the ash content: DSTU-P CTN/TS 14775:2012. – K.: Minekonomrozvytku Ukrainy, 2013. – 4 p. (Ukr)
13. Methods for determining the density of particles: DSTU-P CTN/TS 15150:2012. – K.: Minekonomrozvytku Ukrainy, 2013. – 8 p. (Ukr)
14. Methods for determination of volatiles: DSTU EN 15148:2012. – K.: Minekonomrozvytku Ukrainy, 2013. – 6 p. (Ukr)
15. Wood for Energy Production. Technology–environment–economy // Tsentr tekhnologiy biomassy. Helle Serup (editor). – Energistyrelsen Miljø-og Energiministeriet, 1999. – 69 p. (Rus)
16. Thermal design of boiler units (Normativnyy metod). Ed. Kuznetsov N.V. – M.: Energiya, 1973. – 296 p. (Rus)

REFERENCES

Н.Н.Жовмир, канд.техн.наук (Институт возобновляемой энергетики НАН Украины, Киев)

Кинетика термоллиза и выгорания частиц твердого биотоплива.

Часть 1. Экспериментальная установка и методика проведения исследований

Описана экспериментальная термогравиметрическая установка для исследования кинетики термоллиза и выгорания частиц твердого биотоплива в условиях окислительной воздушной атмосферы при ударном нагреве. Частицу биотоплива укладывают на опорную конструкцию, которая находится на весах, и перемещают в предварительно нагретую до заданной температуры муфельную печь. Диапазон рабочих температур в печи до 900°C, дискретность отсчета массы – 0,01 г, дискретность отсчета времени – 0,2 с. Описана методика проведения исследований и подготовки образцов исследуемого топлива. Библ. 16, рис. 1.

Ключевые слова: твердое биотопливо, гранулы, термоллиз, горение, кинетика.

Zhovmir M. (Institute of Renewable Energy, NAS of Ukraine)

Kinetics of thermolysis and burning of solid biofuel particles. Part 1. Experimental installation and research procedure

The experimental thermogravimetric installation for studying the kinetics of thermolysis and burning out of solid biofuel particles under oxidative conditions of atmospheric air at shock heating. The biofuel particle is placed on the supporting structure, which is placed on the scales, and then is moved into muffle furnace preheated to necessary temperature. Range of working muffle temperature is up to 900°C, discreteness of mass measurements – 0.01 g, discreteness of time countdown – 0.2 s. Method of experimental research and studied fuel samples preparation are described. References 16, figure 1.

Key words: solid biofuel, pellets, thermolysis, burning, kinetics.

SYNOPSIS

Further increase of biomass usage for energy production requires improvement of burning technologies. An actual task is

CO, NO_x, and particulate emission reduction at biomass burning and especially at straw burning. Technological problem of biomass burning is low intensity of furnace process in comparison to that for traditional fossil fuels.

Proper burnout of volatile substances will prevent formation and emission of soot and resins particles. Stable ignition and intensive burning out of volatile substances is possible at concerted rate of their release and blowing air supply. Known dependencies, which describe the fuel thermolysis kinetics and volatile release in an inert atmosphere at low temperatures up to 600K, are unacceptable for thermolysis in oxidizing environment at high temperature, when volatile immediately reacts with oxidizer with energy release and creating temperature conditions around the particle which differ from initial conditions thus causing thermolysis acceleration. In previous works the thermolysis duration in oxidative environment at temperatures 400...900°C for wood chips, wood pellets, particles of straw and straw pellets were described. But to calculate furnace processes it is necessary know not only process duration but also rate of biofuel particle thermal decomposition throughout thermolysis period.

In standard derivatograph the kinetics of fuel particle thermolysis is examined at heating rate of working space up to 50...99°C per minute. At that duration of particle heating to 400...900°C is 5...10 minutes, whereas thermal decomposition of solid biofuel particle in oxidative conditions occurs during 10...200 seconds. Standard equipment is not available and cannot provide necessary heating rate, therefore creation of experimental thermogravimetric installation was needed.

Experimental thermogravimetric installation was created; its principle of operation lays in measurement and registration the mass of solid biofuel particle at its "shock" heating in oxidative conditions. Biofuel particle is placed on the structure, located on the scales, and then named structure is covered with muffle preheated to desired temperature. Range of working muffle temperature is up to 900°C, accuracy of temperature control is ±10°C, discreteness of particle mass measurements – 0.01 g, discreteness of time countdown – 0.2s. The process is fast-running, so the image of instrument scales are recorded with camcorder and data read at slow playing of video at computer.

For studied biofuels moisture content, ash and volatile were measured. For experiments 0.5 g particles of biofuels were cut off from dry pellets having correct shape without visible defects.

Стаття надійшла до редакції 18.02.16

Остаточна версія 04.04.16