

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А.П., Коршунов А.В., Перевезенцева Д.О., Толбанова Л.О. Проблемы диагностики нанопорошков и наноматериалов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 249 с.
2. Ильин А.П., Громов А.А., Яблуневский Г.В. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – Изд. 2-е, исправленное и дополненное. – М.: Наука, 2007. – 416 с.
4. Malecka B., Malecki A., Drozd–Ciesla E. Some aspects of thermal decomposition of $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Termochimica Acta*. – 2007. – № 466. – Р. 57–62.
5. Морохов И.Д., Трусев Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
6. Буланов В.Я. Диагностика металлических порошков. – М.: Наука, 1983. – 278 с.

Поступила 05.03.2012 г.

УДК 544.478:–.45

ДЕЙСТВИЕ ДОБАВОК ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА НА ГОРЕНИЕ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК

М.В. Жданова, А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин

Томский политехнический университет
E-mail: marina.zhdanova@mail.ru

Изучено действие каталитических добавок оксида железа (III) и диоксида марганца на процесс горения березовых опилок в атмосфере воздуха. Получено увеличение теплового эффекта на 17 % от сгорания в присутствии сложного катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$. Согласно данным масс-спектрометрии, уже на первой стадии горения катализатор ускоряет переход газообразных продуктов в CO_2 . Это связано с доокислением продуктов горения в присутствии катализатора до более термодинамически выгодных продуктов.

Ключевые слова:

Энергоэффективность, полнота сгорания, беспламенное каталитическое горение, традиционные источники энергии, дифференциальный термический анализ, масс-спектрометрия.

Key words:

Energy efficiency, completeness of combustion, flameless catalytic combustion, traditional energy sources, differential thermal analysis, mass spectrometry.

Введение

В настоящее время потребность населения в энергии постоянно возрастает [1]. Актуальность использования традиционных источников энергии связана с рядом проблем: с ограниченными запасами нефтяных и газовых месторождений, с проблемами утилизации продуктов горения угля и газа [2], для атомных электростанций – с переработкой и хранением радиоактивных отходов [3], с экологическим ущербом от гидроэлектростанций. Поэтому актуально совершенствование традиционных возобновляемых и экологически безопасных источников энергии, среди которых практический интерес представляет использование отходов деревообработки [4]. Процесс их горения можно регулировать с помощью различных добавок, при этом повышая энергоэффективность данного процесса. Обычное сжигание не позволяет сделать этот процесс энергоэффективным и снизить содержание примесей вредных газов, загрязняющих атмосферу.

Целью настоящей работы являлся поиск добавок ряда неорганических веществ, обеспечивающих низкотемпературный беспламенный каталитический режим горения и увеличивающих полноту сгорания, снижающих содержание токсичных газообразных выбросов.

1. Характеристики исходных материалов

В качестве объекта исследования были выбраны опилки березы, древесина которой не содержит смолистых веществ, т. к. при сгорании они снижают воспроизводимость термических параметров. Размер частиц опилок составлял максимум 1 мм. Навеску опилок перемешивали с необходимым количеством добавки в сухом виде. Однородность полученного образца достигалась с помощью длительного процесса перемешивания с использованием шаровой мельницы. Для изучения влияния катализатора на процесс горения использовали четыре параметра химической активности горючих веществ [5].

2. Результаты экспериментов

Исследование процессов, протекающих при нагревании опилок, проводили с помощью совмещенного ТГА/ДСК/ДТА термоанализатора Q600 STD, совмещенного с масс-спектрометром (Научно-аналитический центр Томского политехнического университета). Масса анализируемой навески составляла около 10 мг, катализатор добавляли сверх 100 %. Нагрев со скоростью 10°/мин проводили в атмосфере воздуха с отбором газообразных продуктов горения (термоанализатор Q600 STD), ко-

которые анализировали с помощью масс-спектрометра TRACE DSQ. Диапазон регистрируемых масс составлял от 2 до 60 а.е.м.

Термогравиметрический анализ (ТГ) исходных опилок без добавок показал, что опилки содержали слабосвязанную воду (табл. 1, обр. 1). В составе образцов 2–6 присутствовала каталитическая добавка $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$ (1:1), её содержание увеличивали от 0,5 до 3 мас. %. Для образцов опилок 7–12 дополнительно добавляли 0,5...5,0 мас. % оксалата железа. Если в опилках без добавок содержалось 4,41 мас. % воды и её содержание не увеличивалось при введении добавки катализатора (обр. 2–6), то введение оксалата железа повышало содержание сорбированной воды в образце (обр. 10–12). Десорбция слабосвязанной воды происходила в интервале от 20 до 105 °С.

Процесс горения опилок (рис. 1, 2) с выделением тепловой энергии происходил в три стадии: на первой стадии наблюдалось взаимодействие кислорода воздуха с поверхностью опилок. Когда первая стадия еще не закончилась, процесс горения переходил во вторую стадию, во время протекания которой горение распространялось в объем. На этой стадии сгорали все оставшиеся органические соединения, и одновременно происходило термическое разложение древесины с образованием элементарного углерода (рис. 1). На последней стадии происходило горение элементарного углерода (аморфного графита), что подтверждалось данными хромато-масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов сгорания опилок (рис. 3).

На основе ранее проведенных исследований катализаторов Fe_2O_3 и MnO_2 [6] в настоящей работе было изучено действие сложного катализатора, представляющего собой смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 = 1:1$. После его добавления содержание воды практически не изменялось (табл. 1, обр. 1–6). При действии катализатора на опилки, как и при действии на образец опилок без добавок, также наблюдались три стадии процесса горения. Результаты экспериментов приведены на рис. 1 и 2.

Таблица 1. Масса десорбированных примесей (воды) при нагревании опилок с добавками до 120 °С

№ п/п	Масса навески, мг	Масса десорбированной H_2O , %	Добавка, мас. %	
			$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ (1:1)	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1	11,0280	4,41	0	0
2	11,1520	3,61	0,5	0
3	11,4530	3,10	1,0	0
4	12,0500	3,98	1,5	0
5	12,0270	3,68	2,0	0
6	12,1730	4,17	3,0	0
7	10,0110	3,87	2,0	0,5
8	10,2620	3,98	2,0	1,0
9	10,4110	4,09	2,0	1,5
10	10,8640	4,46	2,0	2,0
11	10,3200	5,55	2,0	3,0
12	10,7590	6,36	2,0	5,0

Для оценки влияния катализаторов на процесс горения и для расчетов параметров химической активности был проведен дифференциально-терми-

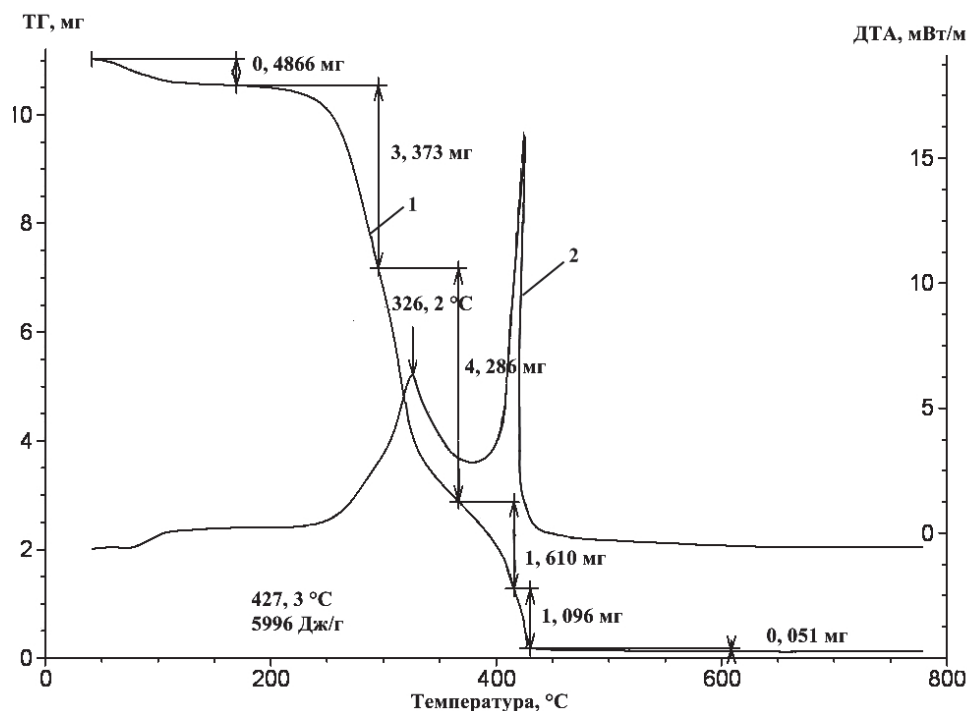


Рис. 1. Термограмма исходных опилок без добавок (табл. 2, обр. № 1). Зависимости: 1) ТГ; 2) ДТА

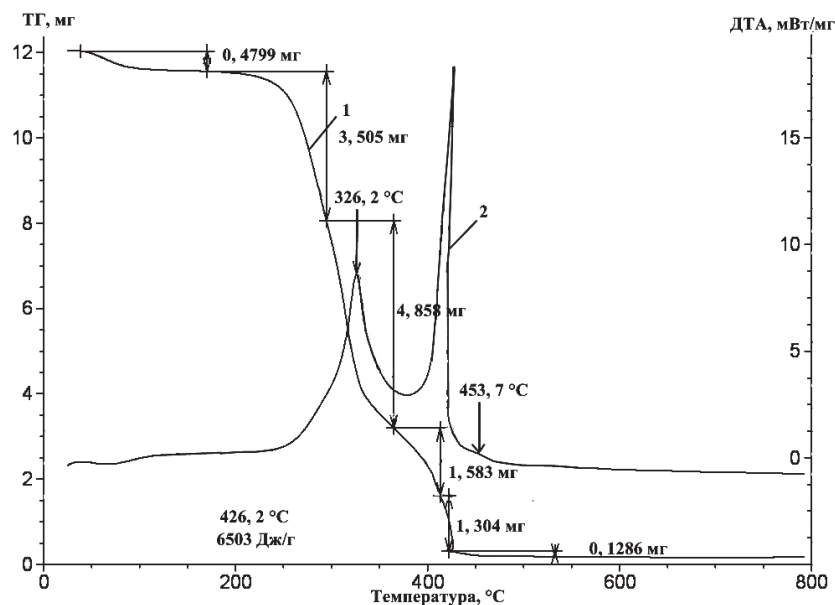


Рис. 2. Зависимость изменения массы и тепловых эффектов образца опилок с содержанием катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=1:1,5$ мас. % при линейном нагревании в воздухе (табл. 2, обр. № 3). Зависимости: 1) ТГ; 2) ДТА

ческий анализ (ДТА) и записаны термограммы (рис. 1, 2) серии образцов опилок с добавками катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2$ (табл. 1). На рис. 1, 2 представлены типичные термограммы образцов опилок. Расчет температуры начала окисления и других параметров горения опилок и их смесей проводили по разработанным параметрам активности [5], которые являются индивидуальной характеристикой для данного вещества. Эти параметры включены в реестр Гостехнадзора РФ (Свидетельства № 1081/2, 1080/2, 1079/2, 1078/2). Для проведения термического анализа были выбраны следующие условия: масса навески примерно 10 мг, скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, без уплотнения образцов, свободный доступ воздуха.

3. Обсуждение результатов

При нагревании опилок в ячейке термоанализатора температура начала окисления составляла $187,5^\circ\text{C}$. В условиях линейного нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ при интенсивном выделении тепловой энергии (рис. 1) опилки самовозгорались, и на первой стадии происходило горение опилок по их поверхности. При дальнейшем нагревании до 380°C горение переходило в объем обугленных частиц: интенсивному характеру тепловыделения соответствовал максимум на зависимости разности температур образца и эталона (Al_2O_3), который завершился согласно ТГ при 435°C . Известно, что термолит древесины в инертной атмосфере сопровождается эндотермическим эффектом [7], а в случае нагревания опилок в воздухе их температура самовозгорания определяется началом интенсивного тепловыделения (разность температур), рис. 1. Для опилок без добавок она равна 310°C .

Согласно ТГ (рис. 1) содержание воды и других примесей в опилках составляло 4,4 мас. %. Золь-

ность опилок [8] в соответствии также определяли по ТГ масса навески при нагревании до 600°C : несгораемый остаток (зольность) составила 0,46 мас. %.

Для определения параметров активности исследуемых смесей использовались следующие характеристики образцов: температура начала окисления ($T_{\text{н}}$, $^\circ\text{C}$), максимальная скорость окисления ($v_{\text{ок}}$, мг/с); α – степень окисленности (в %), тепловой эффект химической реакции (ΔH , Дж/г).

Величины параметров отражают химическую активность всех горючих веществ и в работе использовались для определения реакционной способности опилок и смесей с различными катализаторами.

Таблица 2. Зависимость термических параметров опилок от содержания катализатора

№ п/п	$T_{\text{н}}$, $^\circ\text{C}$	Температура максимума окисления, $^\circ\text{C}$	$v_{\text{ок}}$, мг/с	Скорость горения, отн. ед.	ΔH , Дж/г*	Тепловой эффект, отн. ед.	Добавка катализатора, мас. %
1	187,5	326,2 427,3	0,0046	1,00	6612,4	1,00	0,0
2	190,6	326,2 423,0	0,0183	4,00	7089,4	1,07	0,5
3	177,4	325,0 425,0	0,0144	3,13	7052,5	1,07	1,0
4	177,4	326,2 426,2	0,0205	4,46	7718,6	1,17	1,5
5	200,0	329,4 421,2	0,0217	4,72	7710,7	1,17	2,0
6	200,0	329,4 421,7	0,1156	25,13	7542,8	1,14	3,0

*Тепловой эффект приведен к массе, равной 10 мг.

Исходя из полученных данных, введение катализатора в смесь с опилками неоднозначно повлияло на температуру начала окисления, а именно: при содержании катализатора в количестве 1,0...1,5 мас. % происходило уменьшение температуры примерно на 10 °С (табл. 2), что связано со снижением энергии активации за счет присутствия катализатора. Тем не менее, с увеличением содержания добавки катализатора от 2,0...3,0 мас. % происходил рост температуры начала окисления также на 10 °С. Максимальная скорость горения опилок достигалась при содержании катализатора 3 мас. %: она увеличилась в 25,1 раза. В то же время тепловой эффект также возрос, но его величина была максимальна при содержании катализатора 1,5...2,0 мас. % и составила 1,17 раза в сравнении с тепловым эффектом от сгорания опилок без катализатора. Дальнейшее увеличение содержания катализатора приводило к уменьшению теплового эффекта (табл. 2).

Параллельно с термическим анализом проводили масс-спектрометрию газообразных продуктов термического разложения древесины. При нагревании опилок без добавок эмиссия ионов H_2O^+ наблюдалась при 325 °С, максимальная эмиссия CO_2^+ – 388 °С, и при 312 °С – предположительно CH_2O^+ (рис. 3, а). При нагревании смеси опилок с катализатором происходила эмиссия N_2^+ при

60 °С; O_2^+ – 63 °С; N_2^{2+} – 68 °С; CH_2O^+ – 313 °С, 396,4 °С; CO_2^+ – 313 °С, 410 °С; H_2O^+ – 344 °С (рис. 3, б). Таким образом, использование катализатора в количестве 3,0 мас. % оказывало влияние на состав газообразных продуктов горения древесины и способствовало эмиссии ионов N_2^+ , O_2^+ при 60...70 °С. При содержании катализатора в количестве 1,5 мас. % эмиссия данных веществ не наблюдалась.

Также была проведена масс-спектрометрия газообразных продуктов термического разложения смеси опилок с катализатором и оксалатом железа. Без добавки $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдалась эмиссия ионов H_2O^+ , O_2^+ , CO_2^+ , N_2^{2+} . В присутствии добавки происходила эмиссия этих же веществ, а также выделение OH^+ , предположительно CH_2O^+ и ионов аргона с массой 40 а.е.м., образующихся при ионизации газа – носителя аргона. При содержании оксалата железа в количестве 0,5 мас. % наблюдалось минимальное образование газообразных продуктов.

При разложении оксалата железа в воздухе образуются газообразные продукты: H_2O и CO_2 , которые тормозят процесс горения опилок. В то же время образующееся элементарное железо само окисляется с выделением теплоты, но вероятно, эффект торможения горения по действию превосходит тепловой эффект от сгорания железа.

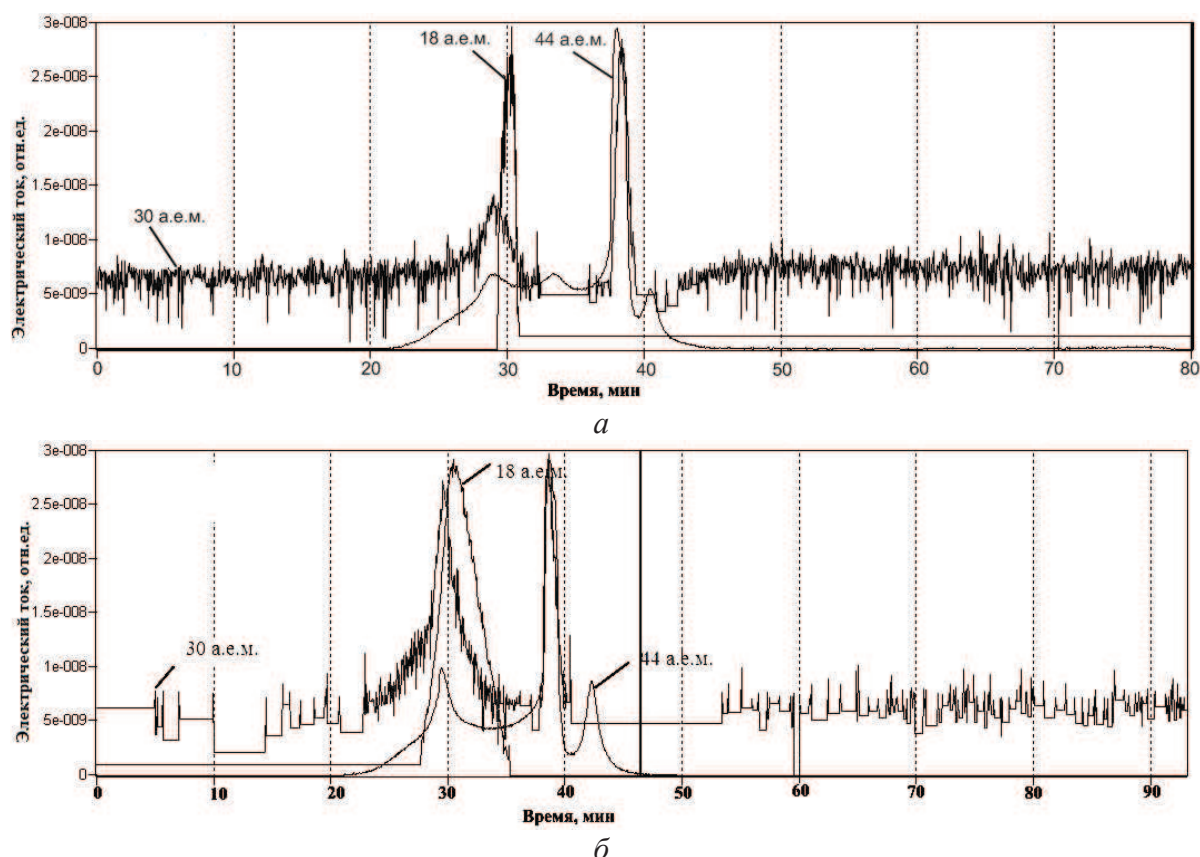


Рис. 3. Масс-спектр газообразных продуктов горения опилок без добавок (а) с добавкой катализатора ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$) 1,5 мас. % (б)

Выводы

1. Исследовано влияние каталитических добавок MnO_2 и Fe_2O_3 на процесс горения березовых опилок. В присутствии смешанного катализатора Fe_2O_3 и MnO_2 (1:1) 1,5 мас. % тепловой эффект от сгорания опилок увеличился на 17 %.
2. Показано, что процесс сгорания березовых опилок протекает в две стадии без катализатора и в его присутствии: 430...380 °С, и 380...415 °С. При действии катализатора тепловой эффект на первой стадии горения повышается, а на

второй стадии снижается. В то же время суммарный тепловой эффект в присутствии катализатора увеличивается.

3. Экспериментально установлено, что катализатор сложного состава ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:MnO}_2=1:1$) не существенно при его содержании 0,5...3,0 мас. % влияет на температуру начала окисления опилок, но при содержании 1,5...2,0 мас. % приводит к повышению теплового эффекта. Повышение теплового эффекта объясняется доокислением продуктов горения опилок и формированием низкоэнтальпийных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Занегин Л.А. Биомасса древесины и биоэнергетика. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2008. – Т. 1. – 428 с.
2. Суханов С.В. Перспективы использования древесных отходов и дровяной древесины для выработки тепловой и электрической энергии // ЛесПромИнновации. – 2007. – № 3. – С. 18–23.
3. Василенко О.И. Радиационная экология. – М.: Медицина, 2004. – 216 с.
4. Парфенов В.И. Утилизация отходов лесной промышленности. – М.: Уральский рабочий, 1993. – 59 с.
5. Ильин А.П., Яблуневский Г.В., Громов А.А. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
6. Жданова М.В., Мостовщиков А.В. Зависимость состава газобразных продуктов от режимов горения древесных опилок // Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья: Матер. Всерос. научно-практ. конф. с международным участием. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2011. – С. 91–94.
7. Корякин В.И. Термическое разложение древесины. – М.: Гослесбумиздат, 1962. – 294 с.
8. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 527 с.

Поступила 09.04.2012 г.