

**ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ
ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ТОПЛИВНЫХ ГРАНУЛ**

Потоцкая Ю.В. ст. гр. ФХМСП-12, Сычёва Н.А. маг. каф. ХПД

Научный руководитель ст. преп., к.т.н. Дубоделова Е.В.

Белорусский государственный технологический университет (г. Минск, Беларусь)

Целью работы является обзор физико-химических методов анализа, применяемых для оценки свойств топливных гранул, таких как теплотворная способность и прочность.

Физико-химические методы анализа основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы, причем аналитический сигнал представляет собой величину физического свойства, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента. В отличие от «классических» химических методов анализа, где аналитическим сигналом служит масса вещества или его объем, в физико-химических методах анализа в качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов [1].

Объектом исследования являются топливные гранулы - цилиндрические гранулы стандартного размера, полученные из отходов различных пород древесины. В таблице 1 представлены физико-механические характеристики топливных гранул.

Таблица 1 – Физико-механические характеристики топливных гранул

Наименование показателя	Порода древесины		
	Сосна	Берёза	Ольха
Влажность, %	10,77	11,08	11,01
Зольность, %	0,24	0,52	0,56
Плотность, кг/м ³	1100	1110	1100
Низшая теплота сгорания, МДж/кг	18,39	17,49	18,43
Предел прочности при изгибе, МПа	6,68	4,81	5,95

Полученные в лабораторных условиях образцы топливных гранул из хвойных и лиственных пород древесины были подвергнуты комплексному физико-химическому анализу для объяснения их прочностных и теплотворных свойств. Для этого мы воспользовались следующими методами: рентгеноструктурным, ИК-спектроскопическим и термогравиметрическим анализами.

Рентгеноструктурный анализ использовали для определения изменений фазового состава в исследуемых препаратах древесных опилок и топливных гранул. Известно, что обработка древесины под воздействием температуры (гранулирование) приводит к изменениям ее кристаллической структуры.

Рентгенограммы получали на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН – 3.0, используя излучение линии K_{α} от трубки с медным антикатодом, фильтрованное на длине волны $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ [2].

На рисунках 1 и 2 приведены рентгенограммы образцов исходного сырья и древесных гранул соответственно. Из представленных рентгенограмм установили, что для образцов топливных гранул из берёзы степень кристалличности целлюлозы составляет 61,2%, для топливных гранул из ольхи - 65,1%. В образцах из сосны степень кристалличности целлюлозы наибольшая - 67,4%, что свидетельствует об увеличении суммарных сил межмолекулярного взаимодействия за счет образования водородных связей между продуктами деструкции и гидроксилами целлюлозы в её кристаллической части. Это объясняет более высокие значения показателей

прочности топливных гранул из хвойных пород древесины по сравнению с лиственными породами.

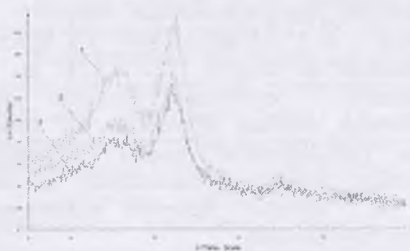


Рис. 1. Рентгенодифрактометрические кривые образцов исходного сырья: 1 – сосна; 2 – ольха; 3 – берёза.

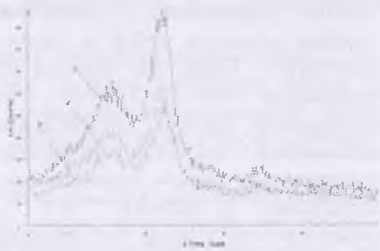


Рис. 2. Рентгенодифрактометрические кривые образцов топливных гранул: 1 – сосна; 2 – ольха; 3 – берёза

Метод ИК-спектроскопии использовали для выяснения изменений физико-химической структуры как основных компонентов древесины, так и самого древесинного вещества. Известно, что этот метод обладает определенной чувствительностью при идентификации химических соединений и может применяться для изучения структурных и химических модификаций полимерных веществ, в том числе компонентов древесины.

ИК-спектры исследуемых препаратов регистрировали при помощи спектрофотометра «FT-IR NEXUS» с Фурье преобразованием в области частот 500 – 4000 см^{-1} . Исследуемые препараты анализировались в виде мелкодисперсного порошка [3].



Рис. 3 ИК-спектры сосны: 1 - исходного древесного сырья; 2 – топливных гранул

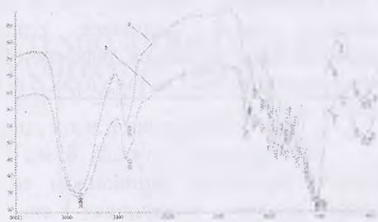


Рис. 4. ИК-спектры ольхи: 1 - исходного древесного сырья; 2 – топливных гранул

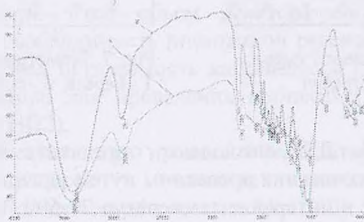


Рис. 5. ИК-спектры берёзы: 1 - исходного древесного сырья, 2 – топливных гранул

Из спектра образца сосны (рисунок 3) видно, что наибольший интерес представляет появление в небольшой по интенсивности полосы в интервале $1660 - 1715 \text{ см}^{-1}$ при максимуме 1696 см^{-1} , которую относят к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -группы, сопряженной с ароматическим кольцом фенилпропановых структур. В спектрах образцов ольхи и берёзы (рисунки 4 и 5 соответственно) эта полоса отсутствует. Также для образца сосны наблюдается область $1720 - 1740 \text{ см}^{-1}$, характерная для $\text{C}=\text{O}$ -группы, несопряженной с бензольным кольцом. Она принадлежит смолам, содержащимся в хвойных породах древесины. Во время прессования нагретой древесной массы расплавленные смолы заполняют пространства между древесными частицами. Наиболее характерны полосы поглощения в областях $1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$, которые присущи колебаниям ароматического кольца, что доказывает присутствие лигнина.

Метод ИК-спектроскопии показал, что для образцов топливных гранул как из хвойных, так и из лиственных пород древесины наиболее существенны изменения в полосах поглощения в диапазоне частот - $1500 - 1740 \text{ см}^{-1}$. Для образцов топливных гранул из сосны характерны колебания гваяцильного и сирингильного кольца, для образцов лиственных пород древесины наблюдаются только колебания сирингильного кольца. Следовательно, лиственные породы содержат лигнина и смолистых веществ меньше, чем хвойные породы, поэтому прочностные показатели топливных гранул, полученных из лиственных пород древесины, имеют более низкие значения.

Термогравиметрический анализ (ТГА) применили для оценки воздействия температуры на исследуемые образцы древесных волокон. Основным параметром ТГА является энергия активации термоокислительной деструкции (E_d), которую определяют по методу Бройдо, модифицированном применительно к полимерам Н.Р. Прокопчуком. Температуру начала E_d определяют по началу экзотермического пика на кривой ДТА [4].

Проведенный анализ дифференциально-термических кривых (ДТА), полученных при исследовании, показал, что в процессе динамического нагрева образцов в воздушной среде возникает целый ряд тепловых эффектов. Наиболее информативными являются дифференциально-термогравиметрические кривые (ДТГ), которые представлены на рисунках 6 и 7.

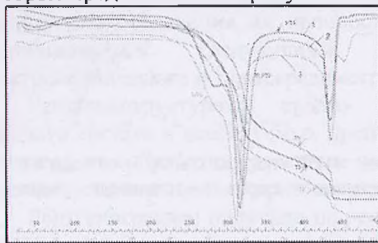


Рис. 6. Термограммы исходного сырья для получения топливных гранул
1 - ольха; 2 - берёза; 3 - сосна

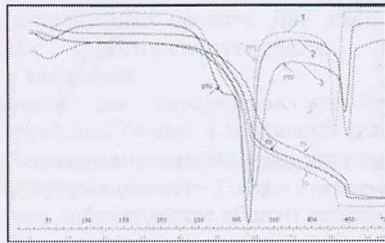


Рис. 7. Термограммы топливных гранул
1 - берёза; 2 - сосна; 3 - ольха

Полученные кривые ДТГ позволяют определить кинетические параметры процесса термического разложения древесины путем расчета энергии активации (E_d). Расчет E_d производимый в интервале температур $20-500 \text{ }^\circ\text{C}$, основан на следующей формуле:

$$\ln \left(\ln \left\{ \frac{100}{100 - \Delta m} \right\} \right) = \frac{E_A}{RT} + \text{const},$$

где Δm – потеря массы препарата в % при температуре T ; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,31 \cdot 10^3$ кДж/моль·К.

Комплексный термический анализ полученных топливных гранул показал, что наибольшей термической устойчивостью обладают образцы топливных гранул из древесины лиственных пород, т.к. энергия активации полисахаридной части, рассчитанная по термограммам берёзы и ольхи, составляет 80,00 и 85,46 кДж/моль соответственно, а сосны – 54,93 кДж/моль.

С помощью комплексного физико-химического анализа установили причины превосходства прочностных свойств топливных гранул, полученных из хвойных пород древесины, по сравнению с гранулами, полученными из лиственных пород. Это связано с различным содержанием основных компонентов древесины в лиственных и хвойных породах. Теплотворная способность топливных гранул, полученных из лиственных и хвойных пород древесины, имеет достаточно высокие значения, которые сравнимы между собой. Тем не менее, оба вида топливных гранул соответствуют требованиям СТБ 2027 «Гранулы древесные топливные. Общие технические условия».

Література

1. Алесковский, В.Б. Физико-химические методы анализа/ В.Б. Алесковский// Л – 1988. – 376 с.
2. Иоелович, М.Я. Структурные изменения целлюлозы под действием водных растворов щелочей/ М.Я. Иоелович // Химия древесины – 1984, № 6. – С. 36 - 41.
3. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Деханте, Р. Данц, Р. Шмольке. – М.: Химия, 1976. – 474 с.
4. Прокопчук, Н.Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термогравиметрии/ Н.Р. Прокопчук // Пластические массы. – 1983. - №10. – С. 24 – 25.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ПО ТЕХНОЛОГИИ $AnCVB$ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЮЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ ТИП (V)

Леоненко С.В., ст. гр. ТТУ-27д

Научный руководитель доц., к.т.н. Гликина И.М.

Технологический институт ВНУ им. В. Даля (г. Северодонецк)

Каталитический крекинг - это один из важнейших процессов вторичной переработки нефти, который направлен на увеличение выхода светлых нефтепродуктов и определяет технико-экономические показатели современных НПЗ.

Основными промышленными недостатками каталитического крекинга являются: сравнительно большие габариты узла реактор – регенератор (для производительности 2 млн. т/год объем реактора составляет 800 м^3 , объем регенератора – 1600 м^3), необходимость постоянной регенерации катализатора через 1-2 секунды работы, высокая истираемость катализатора (до 1,5% масс. в сутки) и большой объем катализатора для проведения процесса (до 370 т для установки крекинга на Лисичанском НПЗ).

Альтернативой существующих процессов каталитического крекинга может явиться организация процесса в условиях аэрозольного нанокатализа в жидкофазном слое каталитической системы ($AnCVB$). Эта технология позволит уменьшить габариты реактора до 30 м^3 , отказаться от регенератора или сделать регенерацию периодической, увеличить селективность по светлым нефтепродуктам.