УДК 662.71:662.631:662.38

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

Дудник А.Н.[1], Стрижак П.Е.[2], Соколовская И.С.[1], Трипольский А.И.[2], Калишин Е.Ю.[2], Донец В.В.[3]

[1]*Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, Киев, Украина*
[2]*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина*
[3]*Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев, Украина*

Научная работа проводилась в рамках выполнения проектов №№ 4-11, 14-11 ЦКПФИ НАНУ «Водород в альтернативной энергетике и новейших технологиях»

АННОТАЦИЯ

Создана новая установка для карбонизации органических отходов в микроканальном реакторе.

Разработаны методики пропитки лузги семян подсолнечника водными растворами и получены образцы лузги после пропитки дистиллированной водой, 5% водными растворами NaOH, H_3PO_4 и 0,2% $Ca(OH)_2$.

Чистые образцы и образцы после пропитки использованы для получения углей в микроканальном реакторе при среднем темпе нагрева лузги 14-15ºС/мин в течение 30 минут с последующей выдержкой нагретого слоя лузги при темпрературе 470-500ºС в течение 30 минут и охлаждении до 100-120ºС.

Выход угля после карбонизации был увеличен: в 1,1 раза после пропитки лузги 0,2 % водным раствором $Ca(OH)_2$, в 1,3 раза - 5% водным раствором NaOH, в 1,8 раза - 5% водным раствором H_3PO_4 по сравнению с выходом угля из образца, пропитанного только дистиллированной водой.

ВВЕДЕНИЕ

В 2007 году в Институте угольных энерготехнологий НАНУ начаты исследования по конверсии коммунальных отходов: проведен цикл исследований конверсии полиэтилентерефталата (PET) в кокс и паровой конверсии кокса PET в синтез-газ с высоким содержанием водорода. Проверена и предложена новая технология конверсии PET [1].

В 2009 году начаты исследования процессов получения водорода из биомассы. Создана экспериментальная установка для карбонизации биомассы в муфельной печи. Получен древесный уголь из отходов березы: чистой и после предварительной пропитки водными растворами H_3PO_4, $CaCl_2$, $FeCl_3$. Предварительная пропитка и сушка увеличивали долю фиксированного углерода в отходах березы на 5-13%, что вместе с оптимизацией карбонизации увеличивало эффективность процесса в 1,3-1,8 раза. Наибольший выход древесного угля из отходов березы был получен после пропитки образцов водными растворами H_3PO_4. В результате паровой газификации этих образцов на установке для исследования топливных элементов с использованием извести и катализатора конверсии СО МЦК-2, 4 (который был разработан в Институте физической химии им. Л. В. Писаржевского НАНУ) впервые одновременно были получены технический водород и активированный уголь [2-4].

Приведенные ниже результаты являются продолжением начатых работ с использованием подходов, касающихся разработки новых микроканальных реакторов для конверсии сырья с одинаковым содержанием целлюлозы и лигнина.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ КАРБОНИЗАЦИИ И СОСТАВ ЛУЗГИ СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА

Установка карбонизации состоит из микрореактора, термопары, интерфейса, электронагревателей, регулятора тока, амперметра, вольтметра (рис.1). Микрореактор - керамическая трубка с внутренним диаметром 15 мм, толщиной стенки 3 мм и длиной 120 мм.

Температура и скорость нагрева образцов измеряется с помощью термопары при использовании интерфейса и персонального компьютера.

Анализ результатов предварительных исследований на установке без использования топлива показал следующее. Созданная установка может

быть использована для карбонизации разных видов биомасы и муниципальных отходов в следующем режиме работы: нагрев образцов со средним темпом нагрева 14-15ºС/мин., выдерживание образцов - 30 мин. и охлаждение. Электрическая мощность нагревателей: на этапе нагревания 164-176 Вт, на этапе выдержки (при температурах 480-490ºС) - 82-87 Вт.

Состав лузги семян подсолнечника по результатам технического анализа, масс. %: влага –9,95; летучие – 70,75; зола – 7,48; фиксированный углерод - 11,82. Элементный состав лузги семян подсолнечника в пересчете на горючую массу, %: С – 47,94; O_2 – 43,44; H_2 – 7,24; N_2 – 1,09; S – 0,29.

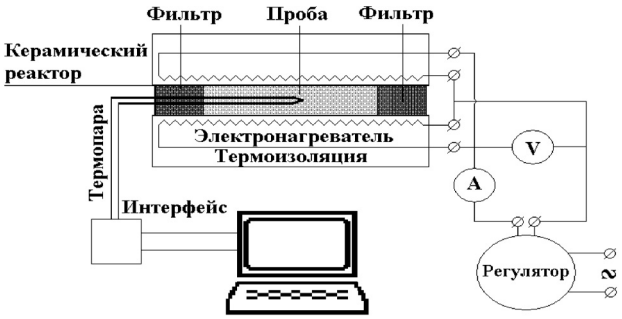

Рис.1 Схема экспериментальной установки для карбонизации органических отходов в микрореакторе.

МЕТОДИКИ ПРОПИТКИ ЛУЗГИ СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА

Четыре образца измельченной лузги семян подсолнечника (весом по 25 г каждый и насыпной плотностью 0,3 г/мл) пропитывались дистиллированной водой, водными растворами NaOH, H_3PO_4, $Ca(OH)_2$.

Для пропитки первого образца было использовано 80 мл чистой дистиллированной воды, второго образца – 80 мл 5%-ного водного раствора гидроксида натрия, третьего образца – 80 мл 5%-ного водного раствора фосфорной кислоты, четвертого образца - 400 мл 0,2%-ного раствора гидроксида кальция.

Три первых образца обрабатывались в течение суток. По окончании пропитки образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 110ºС в течение суток. Пропитка 0,2%-ным раствором $Ca(OH)_2$ осуществлялась следующим образом. Образец обрабатывался 100 мл раствора гидроксида кальция и оставлялся в растворе на сутки. Далее образец сушился в сушильном шкафу при температуре 110ºС в течение суток. Такую процедуру повторяли 5 раз, чтобы достичь 1%-ное нанесение $Ca(OH)_2$ на лузгу подсолнечника.

В таблице 1 приведены результаты обработки лузги семян подсолнечника.

Табл.1 Результаты пропитки образцов.

Раствор	Вес лузги семян подсолнечника	
	до пропитки г	после пропитки г
H2O	25,0	24,6
Ca(OH)2	25,0	30,1
H3PO4	25,0	27,5
NaOH	25,0	29,4

КАРБОНИЗАЦИЯ ЛУЗГИ СЕМЯН ПОДСОЛНЕЧНИКА

Карбонизация лузги семян подсолнечника после предварительной пропитки чистой дистиллированной водой и сушки.

В керамический реактор загружалось 3,16 г подсушенной лузги подсолнечника.

Карбонизация проводилась следующим образом. Сначала слой лузги подсолнечника нагревался до 481ºС за 30 минут. Средний темп разогрева частиц составлял 15ºС/мин. Мощность электрических нагревателей при разогреве частиц составляла 171 Вт. После разогрева температура слоя частиц поддерживалась на уровне 460-480ºС в течение 30 минут при электрической мощности нагревателей 75-85 Вт.

На рис.2 показано изменение температуры образца подсолнечного лузги во время карбонизации.

На рис.3 показан темп изменения температуры слоя лузги.

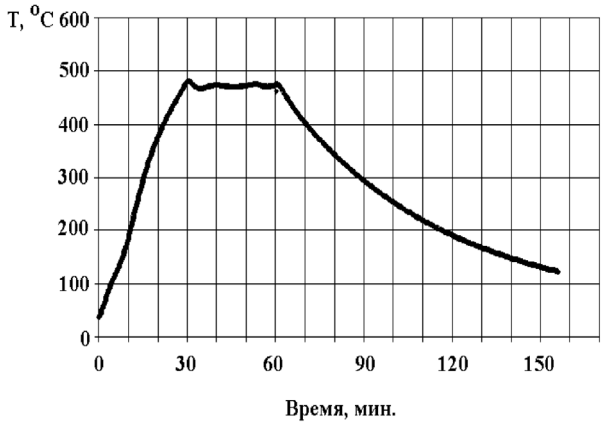

Рис.2 Температура слоя лузги во время карбонизации (пропитка лузги дистиллироованной водой).

Анализ темпа изменения температуры образца показал, что на первом этапе разогрева (в течение первых 6 минут) наблюдался процесс сушки образца при температурах от 36 до 123ºС. Через 12 минут после начала эксперимента влияние выхода летучих на темп разогрева частиц становилось определяющим. Температура слоя образца на этом этапе составляла 232ºС.

Рис.3 Темп изменения температуры слоя лузги во время карбонизации (пропитка лузги дистиллироованной водой).

После охлаждения до 120ºС образец полученного сухого угля выгружался из керамического реактора и взвешивался. Вес сухого угля составлял 0,8 г. С учетом влажности исходной лузги семян подсолнечника выход угля в результате карбонизации в пересчете на сухую массу составил 28,1%.

Карбонизация лузги семян подсолнечника после предварительной пропитки 5% водным раствором NaOH.

В керамический реактор загружалось 3,76 г подсушенной лузги подсолнечника после предварительной пропитки 5% водным раствором NaOH. Влажность исходного образца лузги составила 25,77%.

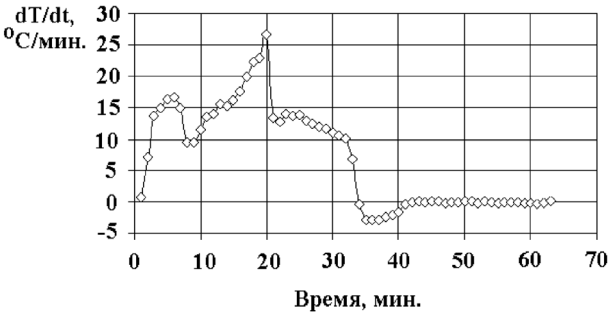

Рис.4 Темп изменения температуры слоя лузги во время карбонизации (пропитка лузги 5% водным раствором NaOH).

Карбонизация проводилась таким же образом, как и при использовании лузги после пропитки чистой дистиллированной водой.

Электрическая мощность нагревателей на этапе нагрева слоя лузги составляла 158-175 Вт, а на этапе выдержки образца - от 75 до 86 Вт.

На рис.4 показан темп изменения температуры слоя лузги во время карбонизации.

Анализ темпа изменения температуры образца показал, что на первом этапе разогрева (в течение первых 9 минут) наблюдался процесс сушки образца при температурах от 36 до 129ºС.

Через 20 минут после начала эксперимента влияние выхода летучих на темп нагрева частиц становилось определяющим. Температура слоя образца на этом этапе карбонизации составляла 331ºС.

После охлаждения до 120ºС образец полученного сухого угля выгружался из керамического реактора и взвешивался. Вес сухого угля составил 1,05 г.

В результате карбонизации из мелких частиц лузги были получены куски агломерированного угля. С учетом влажности исходной лузги подсолнечника выход угля в результате карбонизации составил в пересчете на сухую массу 37,62%.

Карбонизация лузги семян подсолнечника после предварительной пропитки 5% водным раствором H_3PO_4.

В керамический реактор загружалось 3,64 г подсушенной лузги подсолнечника после предварительной пропитки 5% водным раствором H_3PO_4. Влажность исходного образца лузги составила 14,52%.

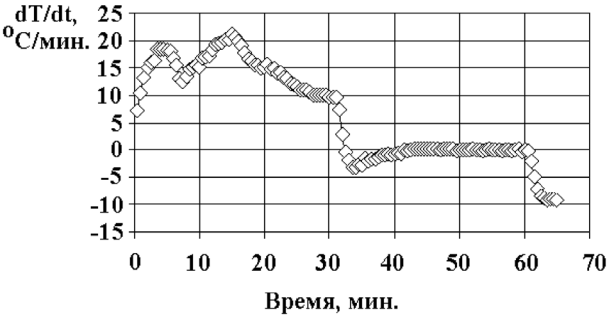

Рис.5 Темп изменения температуры слоя лузги во время карбонизации (про питка лузги 5% водным раствором H_3PO_4).

Карбонизация проводилась таким же образом как и при использовании лузги после пропитки чистой дистиллированной водой.

Электрическая мощность нагревателей на этапе нагрева слоя лузги составляла 164-177 Вт, а на этапе выдержки образца - от 74 до 86 Вт.

На рис.5 показан темп изменения температуры при карбонизации.

Анализ темпа изменения температуры образца показал, что на первом этапе нагревания (в тече-

ние первых 9 минут) наблюдался процесс сушки образца при температурах от 26 до 139ºС.

Влияние выхода летучих на темп разогрева частиц становилось определяющим через 15 мин. после начала эксперимента при температуре слоя лузги 270ºС.

После охлаждения до 110ºС образец полученного сухого угля выгружался из керамического реактора и взвешивался. Вес сухого угля составил 1,59 г. С учетом влажности исходной лузги семян подсолнечника выход угля после карбонизации в пересчете на сухую массу составил 51,1%.

Карбонизация лузги семян подсолнечника после предварительной пропитки 0,2% водным раствором $Ca(OH)_2$.

В керамический реактор загружалось 3,66 г лузги семян подсолнечника после предварительной пропитки 0,2% водным раствором $Ca(OH)_2$. Влажность исходного образца лузги составила 15,34%.

Карбонизация проводилась таким же образом, как и при использовании лузги после пропитки чистой дистиллированной водой.

Электрическая мощность нагревателей на этапе нагрева слоя лузги составляла 161-181 Вт, а на этапе выдержки образца - от 79 до 86 Вт.

На рис.6 показан темп изменения температуры при карбонизации.

Анализ темпа изменения температуры образца показал, что на первом этапе нагрева (в течение первых 7,5 минут) наблюдался процесс сушки образца при температурах от 24 до 127ºС.

Влияние выхода летучих на темп разогрева частиц становилось определяющим через 14 минут после начала эксперимента при температуре слоя 232ºС.

Рис.6 Темп изменения температуры слоя лузги во время карбонизации (пропитка лузги 0,2% водным раствором $Ca(OH)_2$).

После охлаждения до 110ºС сухой уголь выгружался из керамического реактора и взвешивался. Вес сухого угля составил 0,92 г. С учетом влажности исходной лузги подсолнечника выход угля после карбонизации в пересчете на сухую массу составил 29,69%.

Благодаря предварительной пропитке лузги подсолнечника 0,2 % водным раствором $Ca(OH)_2$ был увеличен выход древесного угля в пересчете на сухую исходную массу лузги подсолнечника на 1,6%, 5% водным раствором NaOH - на 9,5%, 5% водным раствором H_3PO_4 - на 23,0 %.

ВЫВОДЫ

- Создана экспериментальная установка для карбонизации органичных отходов в микроканальном реакторе.
- Разработаны и проверены методики пропитки лузги семян подсолнечника 5% водными растворами NaOH и H_3PO_4, а также 0,2% $Ca(OH)_2$.
- Установлено, что при карбонизации лузги как пропитанной только дистиллированной водой, так и 0,2% водным раствором $Ca(OH)_2$, существенное влияние выхода летучих компонент на процесс карбонизации начиналось при температуре слоя измельченной лузги – 232ºС.
- Влияние выхода летучих компонент на процесс карбонизации лузги подсолнечника, пропитанной 5% водным раствором H_3PO_4, начиналось при температуре слоя лузги – 270ºС, а пропитанной 5% водным раствором NaOH - при 331ºС.
- Выход угля после карбонизации был увеличен: в 1,1 раза после пропитки лузги 0,2% водным раствором $Ca(OH)_2$, в 1,3 раза - 5% водным раствором NaOH, в 1,8 раза - 5% водным раствором H_3PO_4 по сравнению с выходом угля из образца, пропитанного только дистиллированной водой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Отримання водню шляхом конверсії твердого палива / О.М. Дудник, І.С. Соколовська // Монографія. Фундаментальні проблеми водневої енергетики, розділ 1.3; [за ред. акад. В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна]. - К: Видавництво «КІМ», 2010. - С. 56-76.
2. Исследование процессов подготовки и карбонизации отходов свежесрезанной березы / П. Стрижак, А. Трипольский, Е. Калишин, А. Дудник // Prace Institute Nafty I Gazu. Efektywność Energetyczna, Kraków, Poland. - 2009, N162. - С. 203-208.
3. Результаты экспериментальных исследований процессов увеличения выхода древесного угля из опилок отходов березы / А.Н.Дудник, П.Е. Стрижак, Е.Ю. Калишин, И.С. Соколовская // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии: сб. науч. тр. / Выпуск 1(3). – К.: «НВПК Триакон», 2010. – С. 48-50.
4. Dudnyk O.M. Conversion of Ukrainian Low Grade Solid Fuels with CO2 Capture / O.M. Dudnyk, I.S. Sokolovska // Coal-Energy, Environment and Sustainable Development / Proceedings of Twenty-Seventh Annual International Pittsburgh Coal Conference, 2010. - Paper 22-2. - 22 p.