

SUMMARY

Esters of oxime ganone were synthesized in the result of interaction of oxime ganone with acyl chlorides in the solution of diethyl ether in the presence of pyridine. The structure of the synthesized compositions proved with the help of UR- и NMR H1 spektra and the data of elementary analysis. The received compositions are long-form sweet-scented substances of synthetic washing materials of perfumer's compositions and food additions.

УДК 536.246.2

ПАРОТЕРМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ГРАНУЛИРОВАННОГО ТОПЛИВА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Г.И. Журавский, А.С. Матвейчук, О.Г. Мартинов, Н.С. Шаранда

В последнее время в развитых странах мира идет поиск не только новых источников энергии, но и методов переработки местных видов топлива и отходов производства и потребления.

Для нужд малой и средней энергетики все большее распространение получают технологические процессы производства из растительной биомассы высокоэффективного гранулированного топлива с повышенными потребительскими качествами. Современные методы гранулирования позволяют получать продукты с улучшенными физико-механическими свойствами. Гранулы обладают хорошей сыпучестью и высокой плотностью, имеют прочную структуру, однородны по размеру, не пылят при транспортировке и позволяют автоматизировать их подачу при сжигании в топочных агрегатах различной конструкции.

Анализ разработок по производству гранулированного топлива из отходов растительной биомассы показал, что наиболее перспективными и эффективными являются комплексные технологические процессы, согласованно и последовательно выполняющие функции заготовки, транспортировки, сортировки, измельчения, сушки и гранулирования материала производительностью от 4 до 6 тысяч тонн гранул в год.

Институтом тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси предложена технология паротермического гранулирования биомассы, позволяющая получать топливо с достаточно высокой плотностью, удельной теплотой сгорания и механической прочностью, а также низкой влажностью и гигроскопичностью. Новым в предложенном процессе является то, что водяной пар используется для предварительной термообработки отходов биомассы перед гранулированием. Для производства гранул не требуются связующие материалы, а получаемое топливо не нуждается в специальных условиях хранения и герметичной упаковке. Производство является экологически чистым и энергетически «независимым» благодаря использованию части собственного энергетического потенциала для энергообеспечения технологического процесса.

Как отмечено выше, основой технологии является паротермическая обработка исходного мелкодисперсного растительного сырья перегретым водяным паром с последующим прессованием в матричном грануляторе. Таким образом, основными узлами оборудования для паротермического гранулирования отходов биомассы являются: измельчитель, бункер-накопитель, колонна паротермической обработки и матричный гранулятор.

В бункере-накопителе измельченная до требуемого размера частиц биомасса (древесные опилки, солома, шелуха семян подсолнечника, початки кукурузы, рисовая шелуха и др.) увлажняется до влажности $5 \div 50$ масс.% путем подачи воды или конденсата, полученного при охлаждении отработавшей парогазовой смеси. Содержание в перерабатываемом материале влаги менее 5 масс.% не позволяет получить парогазовую смесь с оптимальным содержанием водяного пара и продуктов термической деструкции, а увлажнение отходов выше 50 масс.% приведет к удорожанию технологического процесса.

Колонна паротермической обработки увлажненного материала предназначена для тепловой обработки отходов перед гранулированием. В качестве дополнительного теплоносителя в колонне используется парогазовая смесь (водяной пар и продукты термической деструкции отходов), получаемая путем испарения влаги из биомассы и термического разложения последних при температуре $180 - 320$ °С и давлении $0,1 \div 1$ МПа. Использование парогазовой смеси приводит к повышению интенсивности процессов теплопередачи и ускорению нагрева материала, а следовательно – к снижению времени обработки, расхода теплоносителя, т. е. к уменьшению энергозатрат. Это обусловлено тем, что теплоноситель получают не в парогенераторе, а в массе отходов, в результате чего одновременно удаляется влага и генерируется водяной пар. В данном случае величина полезного использования тепла, подводимого к материалу, будет определяться лишь величиной теплопотерь в процессе обработки и при хорошей теплоизоляции может достигать 80 – 85 %.

Интенсификация теплопередачи от теплоносителя к обрабатываемой биомассе обеспечивается тем, что парогазовая смесь имеет плотность большую, по сравнению с перегретым водяным паром. Количество тепла, переносимого смесью, определяется уравнением

$$Q_{CM} = C_p^{CM} \cdot \rho_{CM} \cdot G_{CM} \cdot \Delta T,$$

где Q_{CM} – количество тепла, Вт;

C_p^{CM} – удельная теплоемкость смеси, Дж/(кг·°С);

ρ_{CM} – плотность смеси, кг/м³;

G_{CM} – расход смеси, м³/с;

$\Delta T = T_{BX} - T_{ВЫХ}$ – разность температур смеси на входе в слой отходов и на выходе из слоя, °С.

Известно, что плотность водяного пара уменьшается с ростом температуры. Для увеличения плотности теплоносителя к водяному пару необходимо добавлять газообразные компоненты с более высоким значением данного показателя. В нашем случае такими компонентами являются газообразные продукты термической деструкции биомассы. Отсюда следует, что парогазовая смесь будет иметь тем большую плотность, чем большее количество газов термического разложения материала в ней содержится.

Рассмотрим основные соотношения, описывающие процесс паротермической обработки измельченной биомассы.

Теплообмен при течении перегретого пара через слой отходов можно представить как процесс передачи тепла от однофазного теплоносителя, движущегося через дисперсную среду, характеризующуюся средним размером сферических частиц (отклонение от сферической формы обычно учитывается параметром формы). Перепад давления, необходимый для течения теплоносителя с заданной скоростью через дисперсную среду, определяется законом Дарси:

$$P_{BX} - P_{ВЫХ} = \frac{\mu_{II}}{K} \cdot H_{СЛОЯ} \cdot V_{II},$$

где $P_{ВХ}$, $P_{ВЫХ}$ – давление пара на входе и выходе слоя, Па;

$\mu_{П}$ – динамическая вязкость пара, Па·с,

K – проницаемость слоя, м²;

$H_{СЛОЯ}$ – высота слоя, м;

$V_{П}$ – скорость фильтрации, м/с.

При деструкции биомассы возникает многофазная фильтрация, при которой проницаемость начинает зависеть от многих параметров процесса. Однако для инженерных расчетов в широком диапазоне температур (до 180 °С), когда вклад деструктированных веществ в поток пара не слишком велик, можно ограничиться величиной коэффициента проницаемости $K = 10^{-9}$ м².

Тепло, передаваемое от потока перегретого пара к поверхности материала, внутри частиц биомассы распространяется теплопроводностью. Известно, что скорость распространения тепла внутри сферической частицы определяется критерием Био:

$$Bi = \frac{\alpha \cdot d_{ч}}{\lambda_{ч}}$$

При $Bi \leq 0,1$ в любой момент времени температура во всех точках каждой частицы одинакова, и ее изменение во времени подчиняется уравнению

$$\Delta T = \frac{T_{ч} - T_{П}}{T_{О} - T_{П}},$$

где $T_{ч}$ – переменная во времени температура частицы, °С;

$T_{П}$ – температура водяного пара, °С;

$T_{О}$ – начальная температура частицы, °С.

В качестве примера рассчитаем время прогрева частицы диаметром 5 мм, нагреваемой паровым потоком со скоростью фильтрации 1 м/с и температурой 180 °С. Для этого определим коэффициент теплообмена:

$$\alpha = 0,58 \cdot \frac{\lambda_{П}}{d_{ч}} \cdot Re^{0,65},$$

$$\alpha = \frac{0,58 \cdot 10^{-3} \cdot 0,58}{5 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{2,1 \cdot 10^{-3}} \right)^{0,65}.$$

Отсюда $\alpha = 4,64 \cdot 2380,65 = 143$ Вт/(м²·°С).

Время прогрева частицы от начальной температуры $T_{О} = 100$ °С до температуры $T_{ч} = 150$ °С может быть рассчитано из соотношения

$$\tau = \frac{\rho_{ч} \cdot c_{ч} \cdot d_{ч}}{6 \cdot \alpha} \cdot \ln \left| \frac{T_{ч} - T_{П}}{T_{О} - T_{П}} \right|$$

Для $\rho_{ч} = 500$ кг/м³ и $c_{ч} = 1,7 \cdot 10^3$ Дж/(кг·°С)

$$\tau = \frac{500 \cdot 1,7 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 143} \cdot \ln \left| \frac{180 - 150}{180 - 100} \right| \approx 6 \text{ с}$$

т. е. время термообработки отдельной частицы очень мало, из чего следует, что общее время паротермической деструкции материала в колонне не будет

лимитироваться межфазным теплообменом, а будет определяться скоростью подвода тепла и скоростью продвижения биомассы в колонне.

Интервалы температур (180 ± 320 °С) и давлений ($0, \neq 1$ МПа) выбраны в соответствии с физико-химическими свойствами основного вида используемой биомассы – древесными отходами.

Термическая деструкция древесины со значительным выделением газов начинается при температуре 180 °С. При нагревании ниже 180 °С выделяется только влага и небольшое количество СО и СО₂, что не позволяет получить парогазовую смесь с плотностью выше плотности водяного пара. При нагревании древесины выше 320 °С резко возрастает деструкция содержащегося в ней углерода и снижается выход кислорода, что приведет к уменьшению теплоты сгорания конечного продукта (гранулированного топлива).

Процесс термической деструкции биомассы протекает как с поглощением (диапазон температур $180 \div 275$ °С), так и с выделением ($275 \div 320$ °С) теплоты.

Для предотвращения возгорания перерабатываемого материала и газообразных продуктов разложения материала процесс необходимо проводить без доступа кислорода воздуха, в связи с чем давление в зоне реакции должно быть не ниже 1 кгс/см². Повышение давления выше 1 МПа и приведет к тому, что при нагревании до 180 °С влага отходов не будет испаряться (температура кипения воды при 1 МПа составляет 180 °С), а следовательно, парогазовая смесь не будет образовываться, и скорость термической деструкции биомассы замедлится.

Предложенный технологический процесс получения топливных гранул осуществляют следующим образом. Измельченные до состояния опилок отходы биомассы пневмотранспортом направляют в бункер-накопитель, где с помощью влагомера постоянно контролируют их влажность. При недостатке влаги из емкости через расходомер и кран в бункер вводят воду или конденсат парогазовой смеси. Для выравнивания влажности материал перемешивают.

Далее отходы с помощью дозатора направляют в колонну паротермической обработки. Колонна обогревается дымовыми газами, получаемыми в топке и направляемыми во внешнюю рубашку камеры термообработки, а также за счет тепла парогазовой смеси, дополнительно вводимой в зону реакции. Дымовые газы образуются в топке при сжигании дополнительного топлива и части газообразных продуктов деструкции биомассы. Температура нагрева материала в колонне и состав парогазовой смеси контролируется соответствующими датчиками.

Обработанные отходы подают в матричный гранулятор, а полученные гранулы по рольгангу направляют на склад готовой продукции.

Парогазовая смесь создает давление в колонне, за величиной которого наблюдают по манометру-регулятору. При превышении заданного давления избыточная парогазовая смесь отводится в теплообменник, где в результате охлаждения конденсируется и конденсат подается в бункер-накопитель, а неконденсирующиеся газы (СО, СО₂, СН₄, Н₂ и др.) – в топку для сжигания.

На лабораторном оборудовании проведены исследования кинетики сушки и увлажнения исходного сырья, необходимые для определения оптимальных режимов паровой обработки, обеспечивающих получение качественных гранул при одновременном увеличении производительности технологической линии.

Проведено определение физико-химических показателей полученных гранул, в частности среднестатистические значения плотности, влажность и геометрические размеры (длина и диаметр), а также качество поверхности и механическая прочность.

Анализ полученных результатов показывает, что обработка биомассы паром перед гранулированием значительно улучшает плотность получаемых гранул и увеличивает производительность гранулирования как за счет снижения сопротивления в матрице гранулятора, так и за счет снижения потерь при гранулировании.

Увеличение расхода пара и его температуры влияет на параметры гранулирования лишь до определенных значений. Установлено, что оптимальный расход пара, при котором отмечены наилучшие показатели гранулирования, при производительности установки 100 кг гранул в час составляет 30-40 кг/ч, а оптимальная температура пара лежит в интервале 130 – 140 °С. Дальнейшее увеличение указанных параметров не приводит к улучшению работы линии гранулирования.

Таким образом, указанные выше параметры рекомендованы в качестве рабочих для производства гранул по технологии с использованием перегретого водяного пара на стадии предварительной подготовки отходов биомассы перед гранулированием.

Список использованных источников

1. Рогульска, М. Использование сельскохозяйственных продуктов для энергетических целей / М. Рогульска, А. Гжибек, Г. Вискевски // Механизация и электрификация сельского хозяйства : сб. межведомственный тематический. – 1996. – Вып. 35 – С. 35-45
2. Кукушкин, Е. Б. Брикетирование – дело тонкое / Е. Б. Кукушкин // Новости деревообработки. – 2000. – № 5

Статья поступила в редакцию 19.09.2011 г.

SUMMARY

Classification of oil containing waste (oil-waste) and the review of the basic ways of their recycling and processing is presented. It offers vapor-thermal method of the given kind of a waste processing for the purpose of reception secondary raw and fuel-power resources.

УДК 543.253

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ЗУБНЫХ ПАСТАХ

Н.П. Матвейко, С.К. Протасов

Фтор относится к микроэлементам и присутствует в костных и зубных тканях человека преимущественно в виде неорганических соединений. При недостатке фтора у человека развивается кариес, поэтому в профилактических целях фтор вводят в состав зубных паст. Однако высокие концентрации фтора опасны ввиду способности ионов фтора ингибировать ряд ферментативных реакций, а также связывать биологически активные элементы (например, фосфор, кальций, магний и др.) [1, 2]. Поэтому содержание фторидов в зубных пастах нормируется и обязательно контролируется [3, 4]. Для определения фторид-ионов используют спектрофотометрию, ионную хроматографию и капиллярный электрофорез [5, 6]. Однако наиболее широкое применение получил метод прямой потенциометрии (ионометрии) с использованием фторидселективного индикаторного электрода [3, 7, 8]. Метод прост, не требует дорогостоящих приборов и реактивов, имеет высокую чувствительность и селективность, является экспрессным и легко может быть автоматизирован.

Цель работы – определить содержание фтора (фторид-ионов) в зубных пастах прямой потенциометрией с использованием фторидселективного индикаторного электрода.

Исследования проводили при температуре 25 °С с помощью иономера марки И-130.2М, фторидного индикаторного электрода типа ЭF-VI, имеющего диапазон