

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОВЕРХНОСТНО-РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОГО ОБОГРЕВА НА ОСНОВЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МНОГОЭЛЕКТРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРООБОГРЕВАТЕЛЕЙ В ПТИЧНИКАХ

Т.М. Халина (г. Барнаул, Россия)

Применение низкотемпературных многоэлектродных композиционных электрообогревателей (НТМКЭ) в птичниках и нахождение на них птичьего помета поставило задачу исследования качественного и количественного состава газообразных продуктов, выделяющихся в результате контакта помета с материалами НТМКЭ. Известно, что современные резины многокомпонентные системы, которые могут под действием различных факторов, в том числе и птичьего помета, выделять различные газообразные продукты и оказывать влияние на разложение птичьего помета. Появление газообразных продуктов дополнительно к выделяющимся из помета может привести к изменению экологического и пожаробезопасного состояния в птичниках. Многократность использования НТМКЭ при повышенной температуре и при наличии на них помета будет способствовать ускоренному газовыделению, появлению пор и разрушению резин. В свою очередь разложение под действием резин может привести к потере свойств помета, как удобрения. Первым этапом в исследовании этих процессов являлось изучение качественного и количественного состава газообразных продуктов, выделяющихся из контактирующей системы резина - помет.

Объектами исследований являлись резины на основе бутилкаучука (№2045 и №1675) и на основе каучука СКД-2, а также птичий помет (куриный).

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования качественного и количественного состава продуктов, выделяющихся при контакте помета с резинами, а также из индивидуальных резин и помета был использован хроматографический метод, позволяющий разделять сложные газовые смеси.

При изучении качественного и количественного состава газообразных продуктов проводили термостатирование образцов помета, резин и их модельных смесей в специальной калиброванной колбе, состоящей из двух камер разных объемов (рисунок 1).

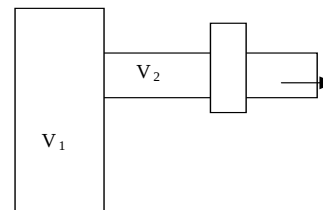


Рисунок 1 – Реакционный сосуд для термостатирования образцов

В объем V_1 помещался образец, а из объема V_2 отбирали пробу газов для анализа из основного объема V_1 . Образцы резин для исследования находились в колбе в виде пластин, размером 110x15х1. Для приготовления модельных смесей на такую же пластину наносили помет, толщиной 1,5мм по всей поверхности при массе 2,0г и толщиной 6,0мм при массе 8,0г. Краны в колбе закрывали, после чего для предотвращения вскрытия кранов давление воздуха в колбе понижали до 720мм рт.ст.

Хроматографическим методом определяли начальную концентрацию газов в колбе, после чего колбу термостатировали при 40°C в течение 14суток и более в атмосфере воздуха с периодическим отбором газов. В других опытах после израсходования кислорода воздуха в колбе её вскрывали и заново заполняли воздухом. Замер газообразных продуктов проводился также из колб, выдержанных при комнатной температуре.

При исследовании кинетики изменения газовой фазы колбу извлекали из термостата через определённые промежутки времени, выдерживали в течение одного часа при комнатной температуре и подсоединяли к системе одновременного напуска двух хроматографов: 3700 и ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности через кран-дозатор.

Расчет количества выделившихся газов проводили по формуле:

$$V_i = H_i \cdot k_i (V_1 + V_2) \times 273 \times (V_1 - V_{обр}) / (m \cdot T \times 760 \times V_2), \text{ см}^3/\text{г}.$$

где V_1 , V_2 – объёмы реакционных камер, $V_{обр}$ – объем образца, m – масса образца, T – температура, H_i – высота хроматографического пика и k_i – калибровочный коэффициент по каждому газу.

В результате предварительно проведенных исследований в вакууме было установлено, что в продуктах разложения содержатся N_2 , H_2 , CO_2 , CH_4 . Поскольку кислород воздуха играет определяющую роль, то в процессе термостатирования также следили за его убылью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ, ВЫДЕЛЯЮЩИСЯ ИЗ РЕЗИН ПРИ ТЕРМОСТАТИРОВАНИИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

При термостатировании резин в присутствии кислорода воздуха в замкнутом объеме происходит термоокисление каучуков, сопровождающееся выделением CO_2 и убылью кислорода (рисунок 2).

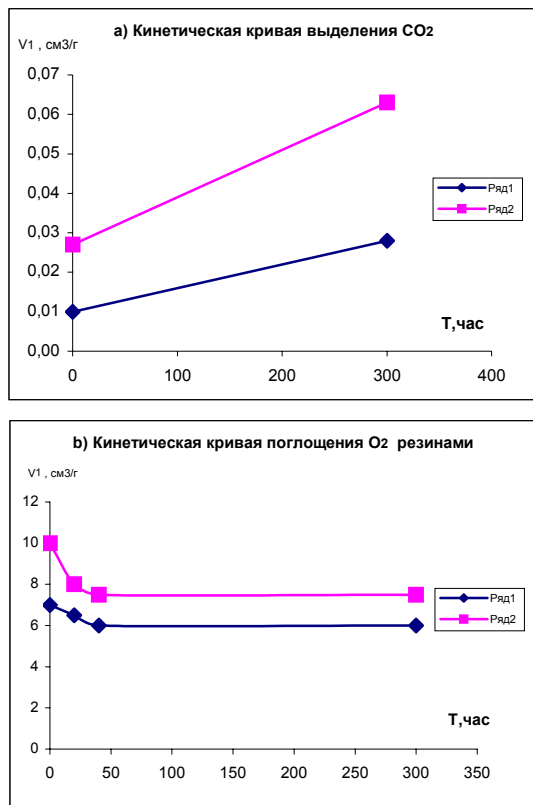


Рисунок 2 – Кинетические кривые: а) выделения CO_2 , б) поглощения O_2 резинами: ряд1- БК-1675, ряд2- СКД-2

Выделение CO_2 при 40°C происходит с постоянной линейной скоростью, равной для резины на основе бутилкаучука, $2,8 \times 10^{-5}$ см³/г.час, а для резины на основе СКД-2 – $6,3 \times 10^{-5}$ см³/г.час. Кривые убыли кислорода хорошо коррелируют с кривыми выделения CO_2 . Более высокая термоокислительная устойчивость резины на основе бутилкаучука определяется его низкой непереносимостью [1].

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ, ВЫДЕЛЯЮЩИСЯ ИЗ ПТИЧЬЕГО ПОМЁТА ПРИ ТЕРМОСТАТИРОВАНИИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

В процессе термостатирования птичьего помёта из него выделяются CO_2 , H_2 (рисунки 3,4).

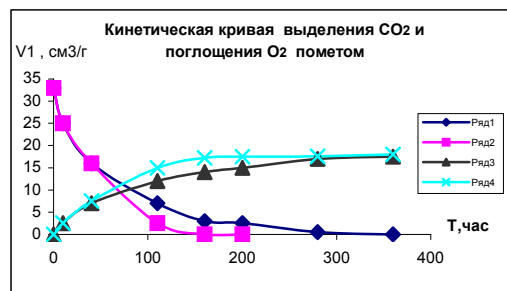


Рисунок 3 – Кинетические кривые выделения CO_2 и поглощения O_2 пометом: ряд1- $O_{2(20)}$, ряд 2- $O_{2(40)}$, ряд 3- $CO_{2(20)}$, ряд 4- $CO_{2(40)}$

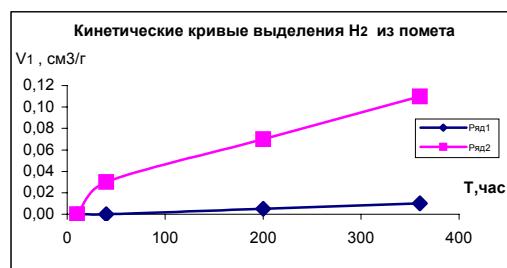


Рисунок 4 – Кинетические кривые выделения H_2 из помёта: ряд 1 – $H_{2(20)}$, ряд 2- $H_{2(40)}$

Кинетическая кривая выделения CO_2 в условиях эксперимента имеет насыщающийся характер, что обусловлено израсходованием кислорода воздуха в реакционном объеме. Та при 40°C кислород полностью расходуется за 156 час, после чего кривая CO_2 выходит на линейный участок с небольшой скоростью, которая обусловлена процессами собственно разложения помёта. Поэтому для расчётов необходимо использовать скорость выделения CO_2 на начальном участке, при комнатной температуре скорость окисления (убыль кислорода) в начальный момент до 40 часов одинакова ($W = 0,45$ см³/г.час), а после 40 часов процесс окисления при 20°C происходит медленнее и к 300 часам расходуется весь кислород. Скорости выделения CO_2 из помёта на начальном участке практически равны и составляют 0,2 см³/г.час, (40°C) и 0,17 см³/г.час (20°C). Практически процесс окисления кислородом воздуха помёта мало зависит от температуры. Скорость выделения CO_2 из помёта при 40°C на начальном участке на четыре порядка выше, чем из резин.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОВЕРХНОСТНО-РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОГО ОБОГРЕВА НА ОСНОВЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МНОГОЭЛЕКТРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРООБОГРЕВАТЕЛЕЙ В ПТИЧНИКАХ

Водород при 40° С (рисунок 4) начинает из помёта выделяться не сразу, а после 14 час, через 36 час. наблюдается линейный рост скорости, которая составляет $3,0 \times 10^{-4}$ см³/г.час. При 20°С индукционный период до выделения H₂ более 110 час, $W_{20c}=3,4 \times 10^{-5}$ см³/г.час. Расчёт показал, что энергия активации процесса выделения H₂ составляет 29,4 ккал/моль, что свидетельствует об интенсивно проходящем процессе разложения помёта с выделением H₂. На этот процесс кислород воздуха не оказывает влияния, т.к. в вакууме получены аналогичные результаты.

При повторном напуске воздуха в колбу с помётом и последующим термостатированием скорости реакций несколько замедляются (~10%), но характер кинетических кривых остаётся прежним.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ ПОМЁТА С РЕЗИНАМИ

Как следует из представленных на рисунке 5 кинетических кривых выделения CO₂ и поглощения O₂ из модельных смесей наблюдаются различия, зависящие от типа резины. В модельной смеси птичьего помёта с бутилкаучуком происходит более интенсивная убыль кислорода и скорость выделения CO₂ в 1,5-2 раза больше, т.е. окислительные процессы в присутствии резины на основе бутилкаучука идут значительно интенсивнее в противоположность окислению самих резин (рисунок 2).

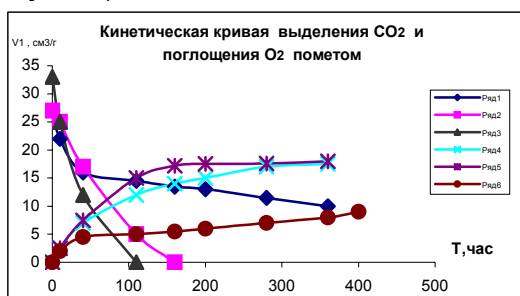


Рисунок 5 – Кинетические кривые выделения CO₂ и поглощения O₂ в модельных смесях резин с пометом: ряд 1-O₂(СКД-2), ряд 2-O₂(БК-1675), ряд 3-O₂(БК-2045), ряд 4-CO₂(БК-2045), ряд 5-CO₂(БК-1675), ряд 6- CO₂(СКД-2)

Кислород в смесях с бутилкаучуком расходуется за 108 и 144 час, в то время как в смеси с резиной на основе каучука СКД-2 к 350 час. остается не израсходованным 30% кислорода. Из этого следует, что резина из СКД-2 замедляет разложение продукта в отличие от бутилкаучука, в смесях с которым

скорости выделения CO₂ практически одинаковы со скоростями выделения CO₂ из помёта (таблица 1).

Водород из модельных смесей выделяется с задержкой (рисунок 6), индукционный период колеблется от 14 до 150 час. Из модельных смесей водорода выделяется меньше.

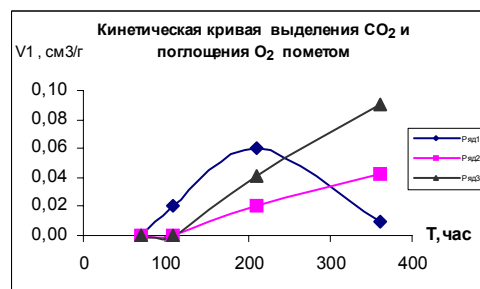


Рисунок 6 – Кинетические кривые выделения H₂ из модельных смесей резин с пометом: ряд 1-H₂(БК-1675), ряд 2-H₂(СКД-2), ряд 3-H₂(БК-2045)

В модельной смеси помёта с образцом резины с бутилкаучуком БК-2045 наблюдали уменьшение содержания водорода в процессе термостатирования с одновременным выделением в газовую фазу метана (рисунок 7).



Рисунок 7 – Кинетические кривые выделения метана из смеси помёта с резиной БК-2045

Во всех других опытах с бутилкаучуком БК-1675 выделения метана в аналогичных условиях эксперимента не наблюдалось, хотя метан и является основным компонентом газообразных продуктов анаэробного разложения органических веществ [2]. Замедление выделения водорода с одновременным появлением в газовой фазе метана свидетельствует о сложности проходящих процессов, направление которых зависит от многих факторов (марка бутилкаучука, влажность, температура, длительность контакта и др.).

Предварительные расчеты показали, что количество водорода в смеси газов составляет менее 0,05%, а метана – менее 1%, что значительно меньше нижних пределов взрывоопасности в смеси с воздухом для этих газов (4 и 5%) соответственно [2].

Таблица 1 – Скорости выделения CO₂ и H₂ из модельных смесей помета с резинами

Образец	Скорость выделения, см ³ /г.час	
	CO ₂	H ₂
Помет	0,2	3x10 ⁻⁴
Помет-бутилкаучук 2045	0,18	2,8x10 ⁻⁴
Помет-бутилкаучук 1675	0,17	3x10 ⁻⁴
Помет-СКД2	0,1	1x10 ⁻⁴

Выводы

Появление в продуктах разложения модельной смеси с резиной на основе бутилкаучука БК-2045 метана - пожароопасного газа делает эту резину менее предпочтительной, чем резину на основе бутилкаучука БК-1675 и каучука СКД-2. Поскольку газообразных продуктов в модельных смесях с резинами выделяется меньше, чем из помета, то это свидетельствует о замедлении процесса разложения помета на резиновом коврике, что позволит сохранить помету свои свойства, присущие ему как удобрению [3], что экономически выгодно. Учитывая, что меньшей степени разложения подвергается помет, находящийся на резинах на основе бутилкаучука БК-1675 и СКД-2 и из систем с ними не выделяется метан, целесообразно рекомендовать эти марки резин для применения в НТМКЭ в птичниках. Количественные и качественные исследования выделяющихся газообразных продуктов проводились применительно к птичкам, т.к. окружающая среда в них считается наиболее агрессивной по сравнению с коровниками, свиноводниками и кошами [3].

1. Установлено, что в процессе термостатирования при 40° в течение 14 сут. из модельной смеси куриного помета с резинами выделяется меньше газообразных продуктов, чем из помета, хотя направление реакций в контакте с резиной на основе бутилкаучука БК-2045 изменяется (появляется метан).

2. Замедление процессов разложения помета в системе помет-резина способствует сохранению свойств помета, как удобрения.

3. Для использования в НТМКЭ, применяемых в птичниках, допустимо применение резин БК-1675 и СКД-2.

Исследования выполнены на базе лабораторий НИХТИ (г. Москва) и ЦЗЛ ОАО «Барнаулская шинная компания».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пиотровский К.Б., Тарасова З.Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизатов. – М.: Химия, 1980. – 260 с.
2. Краткая химическая энциклопедия. – М.: ГИИ Советская энциклопедия, 1961. – Т.1.3. – 734 с.
3. Смирнов Н. А. Домашний огород. – М.: Россельхозиздат, 1987. – 70 с.