THERMOCHEMICALLY DESTRUCTION PROCESSING OF SOME RESIDUES OF VEGETATION AND FORESTRY

Kamilov Sh. E.
Head of the Department NIIOSPOT,
+99897 330 04 08, shuhrat4444@mail.ru

Safaev M. M.
Researcher Tashkent State Technical University,
+99890 185 77 74, shuhrat4444@mail.ru

Alijanov S.D.
Chief Specialist. NIIOSPOT,
+99894 414 32 62, shuhrat4444@mail.ru

Abstract
The fundamental possibility of waste-free thermochemically destructive processing of ligno-carbohydrate materials of wood and non-wood origin has been confirmed.

Keywords: Products of thermal destructive processing, ligno-carbohydrate materials, wood waste, waste of seed lining.

Аннотация: Ёгоч ва ёғоч бўлмаган лигно-углевод материалларини чиқиндисиз термокимёвий зарарли ишлов беришнинг асосий имконияти тасдиқланди.

Аннотация:Подтверждена принципиальная возможность безотходной термохимическидеструкционной переработки лигноуглеводных материалов древесного и недревесного происхождения.

Калитсўзлар: Термикбуз увчии шловбер ишмаҳсуло тлари, лигно-углеводлиматериаллар, ўтинчиқиндилари, уруғ қопламасинингчиқиндилари.

Ключевые слова:Продукты термической деструкционной переработки, лигноуглеводные материалы, древесные отходы, отходы лущения семян.

Пиролиз является одним из примеров безотходной переработки древесного сырья, используемой в лесохимической отрасли. Продуктами пиролиза являются древесный уголь, смолы и неконденсирующиеся газы, которые находят

дальнейшее применение в хозяйственной деятельности человека. Такие возможности пиролиза помогут решить задачу полной переработки растительного сырья, а также актуальную в настоящее время проблему рационального использования природных ресурсов.

Методы. Основным сырьем для термохимической дистракционной переработки, как правило, является широкая палитра технологической древесины и остаткирастительности. Тем не менее главным преимуществом пиролиза перед другими способами переработки является нетребовательность к исходному сырью. Так, теоретические основы пиролиза растительной биомассы предполагают, что любые материалы, содержащие в качестве основных компонентов полимерные углеводы и лигнин, могут быть подвергнуты пирогенетической переработке с получением древесного угля и ценных низкомолекулярных веществ. Таким образом, сырьем для пиролиза могут служить также отходы лесозаготовок и деревообработки и различное не древесное сырье (солома различных злаков; бамбук; багасса сахарного тростника; кукурузная кочерыжка; стебли хлопчатника, риса и гречихи; хлопковая, рисовая и гречишная шелуха, подсолнечная лузга и т.п.), т.е. все то, что не находит пока применения в промышленности и составляет основную массу отходов, ежегодно направляемых в отвал. Исходя из этого, целью настоящей работы явилась оценка практической возможности создания технологии безотходной пирогенетической переработки промышленных отходов растительного происхождения. [1.2.].

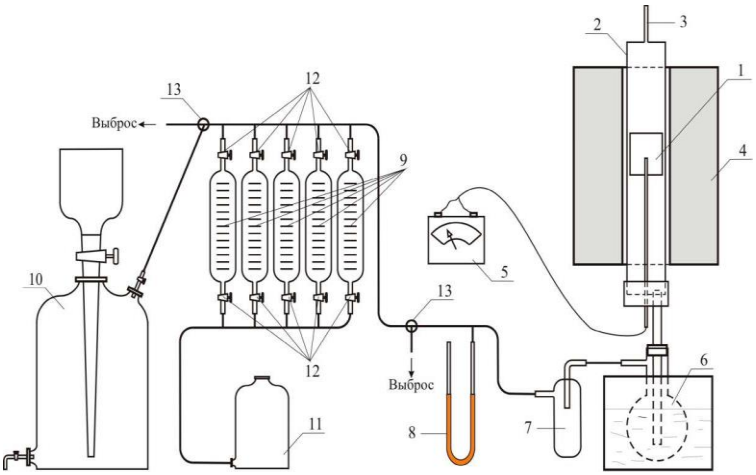

Рис.1. Схема установки пиролиза: 1 - контейнер для сырья; 2 - реактор; 3 - трубка продувки; 4 - терморегулируемая печь; 5 - датчик температуры; 6 - охлаждаемый приемник жидких продуктов; 7 - ловушка; 8 - манометр; 9 - мерные пипетки; 10 - газометр; 11 - напорная склянка; 12 - двухходовые краны; 13 - трехходовые краны

Полученные результаты:

В качестве объектов исследования выбраны следующие отходы: сосновые древесные стружки и опилки, тонкие ветви лиственных деревьев (дуба, каштана, ивы и тополя), а также стебли хлопчатника из числа одно годных растений.

Процесс пиролиза проводили на установке с реактором периодического действия (рис.) при атмосферном давлении. Нагрев реактора с образцом начинали от комнатной температуры до 475 и 525 °С, со скоростью нагрева 30÷50°С/мин до прекращения выделения газообразных и жидких продуктов пиролиза.

Навеску предварительно измельченного вещества в количестве 10 г загружали в контейнер 1, который помещался в реактор 2. Перед началом опыта установку проверяли на герметичность. Для удаления воздуха осуществляли продувку системы инертным газом (гелием) через трубку 3. С помощью блока регулировки температуры (на схеме не указан) осуществляли нагрев печи 4. Температуру в зоне реакции определяли по датчику 5. Жидкие продукты пиролиза конденсировались в приемнике 6, а неконденсирующиеся газы проходили через ловушку 7, манометр 8 и собирались поочередно в мерных пипетках 9 и газометре 10.

По окончании опыта твердый и жидкий продукты взвешивали и составляли материальный баланс.

Структурно-групповой состав полученных в результате пиролиза низкомолекулярных веществ подтверждали методами газовой хроматографии и газовой хроматомасс-спектрометрии. Хроматография является мощнейшим аналитическим методом, используемым при анализе смесей сложного состава, хорошо зарекомендовавшим себя при изучении жидких и газообразных продуктов пиролиза древесины.

Данные о составе фракции неконденсирующихся газов (N_2, 0_2, H_2, CO, CH_4, $C0_2$) получены методом газовой хроматографии на приборе Кристалл-2000М (Хроматэк, Россия). Кислород, азот, оксид углерода (II) определялись из одной пробы с использованием колонки из нержавеющей стали длиной 1 м. Неподвижная фаза - молекулярные сита СаА. Оксид углерода (IV) и углеводороды С1-С5 определяли на колонке (2 м), заполненной неподвижной фазой - PorapakQ, с температурой линейного программирования колонки от 30 до 110 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Ток детектора - 150 мА, скорость газа-носителя (гелий) - 2 л/ч. Введение пробы осуществляли с помощью газового шприца

объемом 2 см^3, который предварительно подвергался промывке этиловым спиртом с последующей сушкой.

Тем не менее в ходе эксперимента каждый из выбранных растворителей подвергался дополнительному анализу на содержание примесей. С целью устранения возможных мешающих влияний полученные хроматограммы растворителей вычитались из хроматограмм исследуемых образцов.

Идентификация компонентов входящих в состав продуктов пиролиза выполнена с помощью библиотек масс-спектров NIST'02, Willey.количественное определение компонентов осуществлялось с помощью метода внутреннего стандарта, в качестве которого был выбран бензол (ГСО №7141-95).

Основную массу выбранных объектов исследования составляют природные полимеры: гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин. Воздействие на них высокой температуры приводит к протеканию сложного физико- химического процесса, связанного с распадом макромолекул и образованием в конечном итоге древесного угля, а также сложной смеси низко молекулярных веществ: смолы и неконденсирующихся газов. Состав продуктов пиролиза является отражением состава исходных материалов, а также воздействия на них технологических условий переработки. Так как при практической реализации пиролиза невозможно обеспечить постоянство состава сырья, то технологические условия (скорость нагрева, конечная температура, время переработки и т.п.), по сути, являются единственными условиями управления процессом. Однако входящие в состав растительного сырья гемицеллюлозы, целлюлоза и лигнин в силу своего строения обладают различными физико-химическими свойствами, включая температуру начала деструкции. Анализ литературных данных показал, что углеводы обладают наименьшей термической стабильностью (температура начала разложения лежит выше 275-280 °С). Лигнин, в свою очередь, является более термостойким полимером, и его температура устойчивого разложения лежит несколько выше. Полный механизм пиролиза природных полимеров в настоящее время до конца не изучен, тем не менее по характеру образующихся продуктов пиролиз подразделяют на низкотемпературный (t<500 °С) и высокотемпературный (t>500 °С). При проведении эксперимента была выбрана средняя температура 500 °С.

В таблице представлены результаты хроматографического исследования газообразных продуктов пирогенетической переработки.

В качестве опорных параметров, свидетельствующих о глубине термической деструкции природных полимеров, были выбраны оксиды углерода (II) и (IV),

метан и водород. Их выбор обусловлен тем, что они являются основными компонентами неконденсирующихся газов. Выделение оксидов углерода преимущественно связано с деструкцией углеводной части растительного сырья, метан выделяется при термическом распаде как углеводов, так лигнина, а выделение водорода происходит при структурообразовании древесного угля.

Из представленных в таблице данных видно, что состав газообразных продуктов пиролиза как для древесного (сосна, береза, тополь), так и не древесного (лузга семян подсолнечника и тыквы) сырья не имеет серьезных различий. В целом газы пиролиза характеризуются высоким содержанием диоксида углерода. Кроме вышеперечисленных веществ в газообразных продуктах пиролиза обнаружены небольшие количества (десятые доли процента) С2-, С3- и С4-углеводородов: этана, этилена и прочих, а также кислород и азот от 0,8 до 9,6%. Анализ данных таблицы свидетельствует о том, что процесс пирогенетической переработки исследуемого растительного сырья протекает наиболее эффективно в интервале от 90 до 120 мин от начала эксперимента, в ходе которого выделение газообразных продуктов наблюдалось на протяжении всего времени эксперимента. [3.4.].

Выход газообразных продуктов пирогенетической переработки древесных отходов и отходов лущения семян

Время, мин	Выход газообразных продуктов, %			
	CO_2	CO	CH4	H_2
Сосна(Pinus Silvestris)				
30	62,6	30,1	2,0	1,8
60	57,5	28,6	4,8	1,6
90	59,4	30,5	5,4	2,4
120	22,1	73,3	2,5	0,9
Береза(Betula pendula)				
30	74,9	21,1	0,8	0,8
60	65,9	28,9	1,9	0,2
90	57,2	24,3	11,9	2,3
120	52,9	25,2	13,9	3,1
Тополь(Populus pyramidalis)				
30	56,6	24,4	14,2	2,8
60	51,8	23,2	17,5	3,8
90	51,3	20,6	16,8	4,5
120	56,9	15,7	20,8	5,4
Лузга семян подсолнечника (Helianthusannuus)				
30	67,6	22,0	1,0	8,6
60	57,4	35,8	3,1	1,9
90	62,6	22,8	5,1	5,4
120	62,6	19,7	10,3	4,9
Лузга семян тыквы (Cucurbitapepo)				
30	81,9	6,9	0,6	1,0
60	71,1	17,8	2,1	4,4
90	72,2	18,9	6,1	1,7
120	68,7	16,9	9,8	3,1

Кроме неконденсирующихся газов в результате пиролиза исследуемых объектов, вне зависимости от их происхождения, получена смола пиролиза - высоковязкая жидкость темно-коричневого (почти черного) цвета, с резким неприятным кисловатым запахом, напоминающая по своему внешнему виду нефть. Состав полученных смол установлен с помощью газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС). Однако проведение ГХ-МС анализа сопряжено с рядом принципиальных затруднений. Во-первых, смолы пиролиза имели слишком высокую вязкость и не могли быть напрямую инжектированы в испаритель газового хроматографа с помощью шприца для газовой хроматографии (объемом 1-10 мкл). Во-вторых, не все вещества, образующиеся в результате пиролиза, обладают достаточной летучестью в условиях проведения хроматографиче- ского анализа. В-третьих, согласно литературным данным, древесные смолы имеют чрезвычайно сложный химический состав из-за присутствия веществ, относящихся к различным классам органических соединений, что осложняет выбор типа хроматографической колонки, способной обеспечить высокую разрешающую способность для соединений различных классов.

Для подтверждения правильности выбранного режима работы газового хроматографа после каждого эксперимента проводился повторный «холостой» опыт. Возможно, не все компоненты, входящие в состав пиролизных смол, успели попасть в детектор до окончания хроматографического анализа. Как и следовало ожидать, на хроматограммах повторных анализов не удалось обнаружить дополнительных сигналов веществ. Однако при извлечении «лайнера» (стеклянной или кварцевой трубки, необходимой для организации газового потока внутри испарителя таким образом, чтобы пары исследуемого вещества смогли попасть в капилляр хроматографической колонки) из испарителя газового хроматографа было обнаружено, что не вся проба попала в газовый тракт. На его дне и стенках обнаружен углеродистый остаток. Таким образом, кроме идентифицированных соединений смолы пиролиза содержат некоторое количество нелетучих (в условиях эксперимента) веществ.

После проведения дополнительной чистки и продувки прибора была проанализирована паровая фаза смол пиролиза. Анализ результатов показал, что он практически полностью состоит из наиболее легких представителей тех же классов органических соединений, что и исходная смола.[.4.5.6].

Заключение. В результате проведенных исследований показано, что материалы древесного и недревесного происхождения в сходных технологических условиях

дают близкий по составу набор продуктов пиролиза, что позволяет, с одной стороны, увеличить глубину переработки растительного сырья, а с другой - уменьшить количество растительных отходов, направляемых в отвал.

Использованная литература:

1. Гордон Л.В., Скворцов С.О., Лисов В.И. Технология и оборудованиелесохимическихпроизводств. М., 1988. 357 с.
2. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции / пер. с англ. А.В. Оболенской, З.П. Ельницкой. под ред. А.А. Леоновича. М., 1988. 513с.
3. Славянский А.К., Шарков В.И., Ливеровский А.А. Химическая технология древесины. М., 1962. 578 с.
4. Пен Р.З., Пен В.Р. Технология древесиной массы. Красноярск, 1997. 220с.
5. Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые подходы в переработке твердого органического сырья. Красноярск, 1991. 74 с.
6. Эшмухамедов М.А, Сафаев М.М., (ТГТУ) Мусаев А.Н. (НИИОСПТ). Получение низкомолекулярных углеводородов термохимической конверсии вторичной растительной биомассы. Материалы международной научно-технической on-line конференции на теме: “Проблемы и перспективы инновационной техники и технологий в сфере охраны окружающей среды” ТОМ 3.Ташкент-2020. 242-244 с.