

УДК 662.75:674.03

А.Ф. Дмитрук, Т.В. Крюк, Л.Ф. Пикула (ДонНУЭТ им. М.Туган–Барановского), **В.Ю. Портнянский** (Государственная экологическая инспекция Донецкой обл.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

В статье исследуется влияние условий пиролиза отходов растительного и синтетического происхождения с целью получения жидкого топлива. Изучена зависимость степени конверсии смесей полимеров от их соотношения, наличия катализаторов и температуры пиролиза. Рассмотрено влияние этих факторов на состав жидких продуктов.

Ключевые слова: пиролиз, термодеструкция, биомасса, биотопливо.

Химические вещества, получаемые на основе биомассы, могут быть источниками альтернативного топлива и со временем заменить многие продукты нефтехимического синтеза (бензин, дизельное топливо, турбинное топливо и др.). В качестве сырья для получения топлива можно использовать растительные масла, которые получают из семян технических культур и дикорастущих растений (рапса, сои, подсолнечника). Также перспективным есть использование разнообразных отходов, например, отходов сельского хозяйства (шелухи, стеблей подсолнечника, кукурузных початков); бытовых отходов (полиэтиленовой и полипропиленовой упаковки); отходов автомобильной промышленности (отработанных шин); отходов деревообрабатывающей промышленности (опилок, стружки, веток) и других [1].

Растительная биомасса древесных пород состоит из целлюлозы, лигнина, гемицеллюлоз, а также небольшого количества экстрактивных веществ и неорганических примесей [2]. Для превращения растительной биомассы в жидкие продукты необходимо провести деструкцию полимерных макромолекул, предотвратить рекомбинацию радикалов, увеличить концентрацию водорода и снизить концентрацию кислорода в полученных продуктах. При пиролизе древесины, протекающей в несколько стадий [3], в результате получают твердые, жидкие и газообразные продукты (CO_2 , CO , H_2 , углеводороды, эфиры, карбонильные соединения, уксусная кислота, тяжелая смола и др.).

Известно, что состав и количество продуктов термического разложения зависят от соотношения компонентов перерабатываемой смеси, породы дерева, температуры и продолжительности процесса, метода нагревания, наличия катализатора [3,4]. Установлено более 350 индивидуальных веществ в продуктах, полученных при пиролизе древесины, причем это число не является окончательным [2].

При наличии соответствующего катализатора процесс образования дизельных топлив может быть очень перспективным. Поэтому одним из направлений получения биотоплива, которые так стремительно развиваются сегодня, является процесс каталитического пиролиза древесной биомассы при сравнительно низких температурах: от 300 до 400°C [5].

Целью нашей работы было исследование возможности получения жидкого топлива из растительных и синтетических отходов. Объектами

исследования были выбраны древесные опилки, полиэтиленовые и полистирольные упаковочные материалы.

Процесс термодеструкции полимеров мы проводили на экспериментальной установке, которая представляет собой стальной контейнер с газоотводной трубкой, который помещался в муфельную печь. Твердый продукт деструкции – древесный уголь – оставался в камере сгорания в виде остатка. Жидкие и газообразные продукты выделялись в виде сложной парогазовой смеси, которую охлаждали. Конденсат собирали в стеклянную колбу-приемник. В ходе эксперимента варьировали соотношение компонентов исходной смеси (т.е. соотношение массы опилок к массе синтетического полимера) в отсутствии и при наличии катализатора при разных температурах. Контролировали массу твердых и жидких продуктов, полученных в результате деструкции, и проводили анализ качественного состава этих продуктов хромато-масс-спектрометрическим методом.

В качестве катализаторов использовали тонкодисперсное железо и бентонит. Выбор такой добавки, как железо, обусловлен его способностью связывать в ходе пиролиза древесины значительную часть кислорода, который содержится в исходном сырье [5]. Естественная глина также имеет каталитическую активность, которая обусловлена наличием на поверхности основного компонента бентонитов — монтмориллонита — активных центров разной природы [6].

Исследования проводили в температурном интервале 200–550°C с шагом 50 градусов. Установлено, что температура, при которой проводится деструкция, сильно влияет на ход процесса. При 200°C выход газообразных и жидких продуктов минимальный. С увеличением температуры до 550°C основным продуктом термического превращения являются газы, смолистые вещества образуются в незначительных количествах. Дальнейшее повышение температуры нецелесообразно, так как выход жидких углеводородов уменьшается. Таким образом, был сделан вывод, что оптимальный температурный диапазон проведения процесса составляет 350–450°C.

Обычно эффективность процесса термодеструкции полимеров, глубину их разложения до низкомолекулярных продуктов оценивают по величине степени конверсии. В приведенной работе степень конверсии рассчитывали как отношение массы полученного твердого остатка к массе исходной полимерной смеси.

Степень конверсии древесины при ее термодеструкции без добавок составляет 54% масс. (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость степени конверсии системы от соотношения компонентов (древесины и синтетических полимеров) и наличия катализаторов при 450°C

Состав системы	Катализатор	Степень конверсии, %
Древесные опилки	—	54%
	железо	54%
	бентонит	57%
Древесные опилки + полиэтилен, 60:40 %	—	55%
	железо	59%
	бентонит	55%
Древесные опилки + полистирол, 60:40%	—	82%
	железо	83%

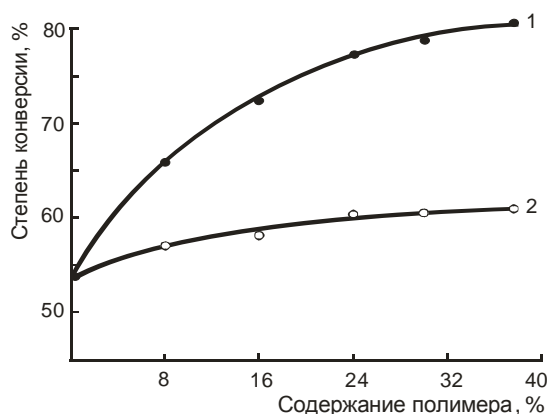


Рис. 1. Зависимость степени конверсии полимерной смеси от содержания в ней полистирола (1) и полиэтилена (2) при 450°C

Присутствие полиэтилена слабо влияет на степень превращения смеси, повышение в ней процентного содержания полиэтилена практически не изменяет степень конверсии (кривая 2 на рис.1). При добавлении полистирола степень превращения смеси значительно увеличивается — до 77–83% масс. (кривая 1 на рис.1) и, по всей видимости, этот показатель определяется относительным содержанием компонентов смеси.

Максимальная конверсия полимеров достигается при соотношении полистирола и древесины 40:60%, количество золы для такого состава системы составляет всего 18% масс. и одновременно заметно увеличивается выход жидких продуктов. Очевидно, это связано с тем, что при термодеструкции полимерных молекул синтетического происхождения, в состав которых входят ароматические структуры, образуются свободные радикалы, способствующие более полному распаду макромолекул древесины.

В ходе переработки биомассы растительного происхождения было установлено, что наличие катализаторов (железа и бентонита) практически не влияет на степень конверсии дерева. Как видно из табл. 1, с железом она составляет 54% масс., с бентонитом — 57% масс., что сравнимо со значением, полученным для древесины без добавок.

В ходе эксперимента также было изучено влияние катализаторов на системы, которые состояли из смесей полимеров (растительных и синтетических). Установлено, что и в этом случае они не влияют на степень конверсии полимеров. Степень превращения системы с катализаторами имеет практически те же значения, как и значения, полученные для таких же систем без добавок катализаторов (табл. 1). Для смесей без катализаторов в присутствии полиэтилена этот показатель составляет 55–59% масс. и 83% масс. в присутствии полистирола, для полимерных смесей при дополнительном введении железа и бентонита — 55% масс. и 82% масс. соответственно.

Был проведен качественный анализ жидких продуктов, полученных в результате пиролиза смесей разного состава. Расшифровка хроматографических спектров показала, что жидкие продукты представляют собой многокомпонентные системы, которые состоят в основном из органических кислот, спиртов, простых и сложных эфиров, альдегидов, фенола и множества их производных. То есть все эти вещества, несмотря на их разнообразие, — кислородсодержащие. В табл. 2 приведен химический состав полученных жидких фракций (в таблицу включены только те вещества, содержание которых превышает 1,0%).

Исключением оказались системы, которые состоят из опилок и полиэтилена: в продуктах появляются ароматические вещества, такие как толуол и его производные, которые являются составной частью дизельных топлив. Как видно из табл. 2, в дистиллятной фракции обнаружен метилбензол и 3-изопропилбензол. Содержание метилбензолов составляет около 10% от общего количества жидких продуктов пиролиза.

Таблица 2. Основной состав дистиллятной фракции жидких продуктов пиролиза

Состав полимерной системы	Химические вещества	
	Название	Содержание, %
Древесные опилки	Уксусная кислота	68,3
	Фурфурол	11,3
	2-метокси-1,3-диэтил-2-гидроксициклопентенон-1	7,0
	Фенол	4,1
	2-метокси-4-метилфенол	3,5
	2-метокси-4-этилфенол	1,8
	4-гидрокси-5-метилфурфурол	1,2
	1,3-циклопентандион-1,2	1,1
Древесные опилки + железо	Уксусный ангидрид	87,9
	Фурфурол	4,1
	2-метоксифенол	2,6
	2-метокси-4-метилфенол	1,1
Древесные опилки + бентонит	Метилловый эстер уксусной кислоты	94,1
	Фурфурол	3,2
	2-ацетилфуран	1,1
	3-метилциклопентандион-1,2	1,0
Древесные опилки + полиэтилен	Уксусная кислота	38,3
	2,3,4-триметилфенол	15,5
	Фенол	12,4
	Фурфурол	11,4
	1-метил-3-изопропилбензол	7,5
	Метилбензол	2,9
	4,6,6-триметилбицикло[3,1,1]гептен-2-он-2	2,5
	4-аллил-2-метоксифенол	1,3
	4-этилфенол	1,1
	2,2,3-триметил-3-циклопентацетальдегид	1,0
1-ацетилоксипропанон-2	1,0	

Добавки катализаторов, в отличие от синтетических полимеров, изменяют, как и предполагалось, количество и содержание жидких продуктов. В присутствии железа спектр полученных веществ становится более ограниченным. Из табл. 2 видно, что в продуктах термодеструкции обнаружено только четыре химических соединения, количество которых превышает 1%.

В целом, проведенный эксперимент позволяет сделать вывод, что при термодеструкции древесных отходов целесообразным есть перерабатывать и другие отходы (например, бытовые). Это предоставит возможность решать как экологические проблемы, так и улучшать технологические условия процесса деструкции. Введение в состав системы синтетических полимеров и катализаторов хотя и в небольшой степени, но изменяет направление процесса ее термораспада, что проявляется в увеличении степени конверсии смеси; уменьшении количества образующихся веществ; появлению в продуктах переработки ароматических углеводородов.

Дальнейшую работу мы предполагаем вести в направлениях подбора новых катализаторов и условий процесса термодеструкции отходов растительного происхождения с целью получения жидких бескислородных продуктов, которые могут использоваться как альтернативное топливо.

Литература

1. Лисицын А. Биотопливо, его получение и использование / А.Н.Лисицын, В.В.Ключкин, В.Н.Григорьева, Т.Б.Алымова // Масложировая промышленность. — 2007. — № 2. — С. 40–42.
2. Фенгел Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Фенгел Д., Вегнер Г.; ред. А.А.Леонович. — М.: Лесная пром-ть, 1988. — 512 с.
3. Brigwater A.V. Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization / A.V.Brigwater, G.Grassi. — London: Elsevier Applied Sci., 1990. — 377p.
4. Шарыпов В.И. Влияние условий термообработки смесей растительных и синтетических полимеров на выход и состав жидких продуктов / В.И.Шарыпов, Н.Г.Береговцова, С.В.Барышников, Г.П.Скворцова // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы III Всероссийской конференции. 23-27 апреля 2007 г.: в 3 кн. / под ред. Н.Г. Базарновой, В.И. Маркина. — Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2007. — Кн. 3. — С.37–42.
5. Кузнецов Б. Получение жидких топлив и их компонентов из древесной биомассы / Б.Н.Кузнецов // Рос.хим.журнал. — 2003. — Т. 47, № 6. — С. 83–91.
6. Долорс Росс. Керамика: техника. Приёмы. Изделия / Пер. с нем. Ю.О. Бем. — М.: АСТ-ПРЕСС КНИГА, 2003. — 212 с.

© Дмитрук А.Ф., Крюк Т.В., Пикула Л.Ф., Портнянский В.Ю., 2011

Надійшла до редколегії 13.01.2011.

УДК 663.846:66.0652

А.И. Посторонко (Украинская инженерно-педагогическая академия)

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ НА СЕДИМЕНТАЦИОННЫЕ И ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА МАГНИЯ

Исследовано влияние полимерных флокулянтов на седиментационные и фильтрационные свойства гидроксида магния. Получены высокие результаты при использовании полиметакрилового анионноактивного соединения «Комета» с концентрацией 0,005%. Скорость разделения суспензии $Mg(OH)_2$ в присутствии добавок в 4–6 раз больше, чем без добавок.

Ключевые слова: полимерные флокулянты, разделение суспензии, гидроксид магния.

В последнее время в различных отраслях промышленности для улучшения седиментационных и фильтрационных свойств суспензий применяются флокулянты. Для большинства суспензий максимальное ускорение процессов сгущения и фильтрации достигнуто при использовании полиакриламидных флокулянтов [1–5]. Отмечается, что при положительном знаке заряда твердых веществ гидролизованый полиакриламид (ПАА) ускоряет отстой различных пульп обычно больше, чем негидролизованый.

При добавлении полиакриламида к суспензии гидроксида магния [2] образуется крупный и плотный флокулированный осадок и скорость оседания заметно увеличивается.

Для ускорения отстоя суспензии гидроксида магния и карбоната кальция при очистке рассола хлорида натрия растворами Na_2CO_3 и $NaOH$ были опробованы с положительными результатами новые флокулянты — амино- и