

УДК 66.092-977

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПРОЦЕСС
ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ**

**INFLUENCE OF NATURAL ALUMOSILICATE MATERIALS ON THE PROCESS
OF THERMAL PROCESSING OF WASTE BIOMASS WASTE**

©**Луговой Ю. В.**

*канд. техн. наук, Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, pn-just@yandex.ru*

©**Lugovoi Yu.**

*Ph.D., Tver State Technical University
Tver, Russia, pn-just@yandex.ru*

©**Чалов К. В.**

*канд. хим. наук, Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, tschalov_k@mail.ru*

©**Chalov K.**

*Ph.D., Tver State Technical University
Tver, Russia, tschalov_k@mail.ru*

©**Шиманская Е. И.**

*канд. хим. наук, Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, shimanskaya-tstu@yandex.ru*

©**Shimanskaya E.**

*Ph.D., Tver State Technical University
Tver, Russia, shimanskaya-tstu@yandex.ru*

©**Степачева А. А.**

*канд. хим. наук, ORCID 0000-0001-9366-5201,
Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, a.a.stepacheva@mail.ru*

©**Stepacheva A.**

*Ph.D., ORCID 0000-0001-9366-5201, Tver State Technical University
Tver, Russia, a.a.stepacheva@mail.ru*

©**Сулман Э. М.**

*д-р хим. наук
Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, sulman@online.tver.ru*

©**Sulman E.**

*Dr. habil., Tver State Technical University
Tver, Russia, sulman@online.tver.ru*

Аннотация. В работе исследован процесс пиролиза отходов растительной биомассы с помощью термогравиметрического анализа, а также посредством проведения экспериментов с использованием лабораторной установки пиролиза. В качестве сырья для пиролиза использовалась измельченная лузга семян подсолнечника с влажностью — 5,6%; зольностью — 3,2% и низшей удельной теплотой сгорания — 17,6 кДж/г. Исследование термической устойчивости лузги проводилось в температурном интервале до 600 °С и позволило определить основные пики потери массы образца, количество летучих продуктов и твердого

остатка образующихся в результате пиролиза. Было проведено исследование влияния размера фракции исходного сырья на характеристики процесса. Интенсификация процесса пиролиза осуществлялась посредством прямого внесения природных алюмосиликатных материалов в состав пиролизуемого сырья с массовым содержанием 10% от массы исходной навески. Влияние используемых алюмосиликатных материалов на характеристики процесса оценивалось по изменению конверсии (в газообразные, жидкие, твердые продукты), по изменению теплоты сгорания и состава пиролизных газов. В работе проведено сравнение активности в процессе пиролиза исследуемых природных алюмосиликатных материалов с промышленно выпускаемым синтетическим цеолитом ZSM-5. Обработка полученных экспериментальных данных позволила выбрать наиболее активных катализатор среди исследуемых глин и произвести их сравнение между собой и синтетическим цеолитом. По полученным данным наиболее доступным и приводящим к увеличению теплоценности пиролизных газов является монтмориллонитовая глина. При использовании данного алюмосиликата в качестве катализатора прямого внесения в процессе пиролиза лузги семян подсолнечника массовая доля газообразных продуктов увеличилась на 4,3% с одновременным возрастанием теплоты сгорания горючего газа на 8.8 МДж/м³, за счет увеличения суммарного выхода углеводородов C₁–C₄ на 12,7% по сравнению с некаталитическим процессом.

Abstract. The process of pyrolysis of plant biomass wastes using thermogravimetric analysis, as well as by conducting experiments using a laboratory pyrolysis plant, was studied. As a raw material for pyrolysis, chopped husk of sunflower seeds with a moisture content of 5,6%; ash content is 3.2% and the lowest specific heat of combustion is 17,6 kJ / g was used. The study of the thermal stability of husk was carried out in the temperature range up to 600 °C and allowed to determine the main peaks of mass loss of the sample, the amount of volatile products and the solid residue formed as a result of pyrolysis. The influence of the size of the feedstock fraction on the process characteristics was studied. Intensification of the pyrolysis process was carried out by direct application of natural aluminosilicate materials into pyrolyzable raw materials with a mass content of 10% of the weight of the initial sample. The effect of the aluminosilicate materials used on the process characteristics was evaluated by changing the conversion (into gaseous, liquid, solid products), by changing the heat of combustion and the composition of the pyrolysis gases. A comparison of activity in the pyrolysis process of the investigated natural aluminosilicate materials with the commercially available synthetic zeolite ZSM-5 was performed. The processing of the obtained experimental data made it possible to select the most active catalyst among the clays and compare them with each other and with a synthetic zeolite. According to the data obtained, montmorillonite clay is the most accessible and leading to an increase in the heat value of pyrolysis gases. When using this aluminosilicate as a catalyst for direct application in the process of pyrolysis of husks of sunflower seeds, the mass fraction of gaseous products increased by 4,3%, while the combustion gas of combustion gas increased by 8.8 MJ/m³, by increasing the total yield of C₁–C₄ hydrocarbons by 12,7% in comparison with the non-catalytic process.

Ключевые слова: пиролиз, отходы растительной биомассы, глины, ZSM-5, горючие газы.

Keywords: pyrolysis, plant biomass waste, clays, ZSM-5, combustible gases.

Разработка методов направленных на эффективную переработку отходов растительного происхождения является одной из актуальных задач современности [1, с. 2]. В настоящее

время в РФ велика доля не подвергающихся утилизации отходов биомассы растительного происхождения, поскольку на долю не утилизируемых с/х отходов приходится около 150 млн тонн/год (1, с. 5).

Масложировая промышленность России насчитывает около 70 крупных предприятий и более 1000 малых производств, что приводит к образованию около 400 тысяч тонн лузги в год (2, с. 2). Термические методы переработки таких видов отходов в той или иной мере позволяют использовать эти отходы для производства тепловой и электрической энергии, продуктов находящих применение в различных отраслях производства и химической технологии.

Высокой эффективностью с экологической точки зрения обладает метод пиролиза отходов биомассы растительного происхождения, учитывая замкнутый цикл процесса и отсутствие вредных выбросов в окружающую среду. Образующие в ходе процесса пиролиза газообразные, жидкие и твердые продукты обладают наибольшими значениями теплоты сгорания по сравнению с газификацией, что определяет более высокие ценовые характеристики получаемых продуктов [2, с. 607].

Недостатками традиционного метода пиролиза являются высокие энергетические затраты на проведение процесса, низкая конверсия в летучие продукты и высокое содержание смол в составе газообразных и жидких продуктов. Как правило, интенсификацию термических процессов и рафинирование получаемых целевых продуктов осуществляют посредством использования катализаторов различной природы [2, с. 608].

Для увеличения эффективности процесса пиролиза лузги семян подсолнечника в настоящей работе использовались дешевые алюмосиликатные материалы (кембрийская, каолиновая и монтмориллонитовая глины) с различной концентрацией и определено их влияние основные характеристики процесса пиролиза. Активность глин в процессах пиролиза может быть связана с наличием кислотных центров и переходных металлов в их составе [3, с. 355].

Материал и методика

Для проведения экспериментов по изучению процесса пиролиза использована лабораторная установка и аналитический комплекс для анализа образующихся газообразных продуктов [3, с. 356]. Исследование пиролиза лузги семян подсолнечника проводилось с использованием термоанализатора F209 NETZSCH (до 600 °C) и на лабораторной установке в интервале температур 450–600 °C.

В качестве сырья для пиролиза использовалась измельченная на электромельнице лузга семян подсолнечника со следующими характеристиками: влажность — 5,6%; зольность — 3,2%; Q_n — 17,6 кДж/г. Масса навески лузги семян подсолнечника составляла 3 г. Эксперимент пиролиза проводился в течение 30 минут. Для оценки влияния размера фракции исходного сырья на характеристики процесса использовались три фракции с размером частиц: $d < 0,25$ мм; $0,25$ мм $< d < 0,45$ мм и $d > 0,45$ мм.

Содержание глин (кембрийская, каолиновая, монтмориллонитовая) и синтетических цеолитов (ZSM-5) составляло 10% масс. Для сравнения активности выбранных глин с промышленными катализаторами в процессе пиролиза лузги семян подсолнечника был использован промышленный цеолит марки ZSM-5. Состав газообразных продуктов определялся хроматографически с использованием аналитического комплекса на основе хроматографов: Кристаллюкс 4000М и Газохром 2000. Исследование влияния условий процесса пиролиза на конверсию исходного сырья определялось гравиметрически.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе работы было выполнено ТГ исследование лужги семян подсолнечника в интервале от 30 до 600 °С (Рисунок 1).

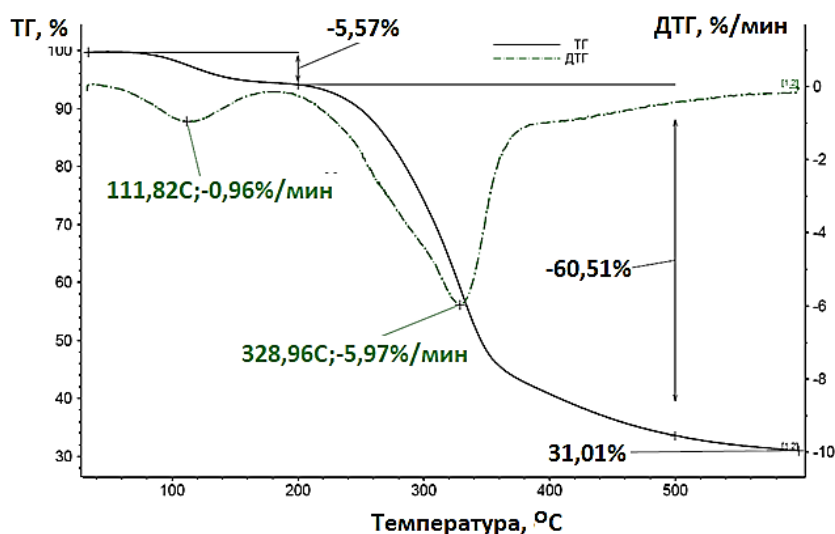


Рисунок 1. Термогравиметрическая кривая лужги семян подсолнечника в диапазоне 50–600 °С

Согласно данным представленным на Рисунке 1, в интервале от 80 до 180 °С имеется пик потери массы, который характеризует процессы потери влаги. Плохо разрешенные пики со значительной потерей массы в интервале от 210 до 450 °С связаны с термической деструкцией составляющих лужги — гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина соответственно [4, с. 75].

Проведенные на лабораторной установке эксперименты по пиролизу лужги без использования катализатора показали, что в температурном интервале от 450 до 500 °С происходит резкое увеличение выхода газообразных продуктов в большей мере за счет снижения выхода жидкой фракции пиролиза.

При дальнейшем увеличении температуры процесса значительного увеличения массовой доли газообразных продуктов не наблюдается. Во всем диапазоне исследуемых температур процесса приведенный к н. у. объем пиролизных газов возрастал за счет увеличения доли низкомолекулярных продуктов.

Поскольку процессы пиролиза часто используют для генерации электрической энергии за счет использования вырабатываемых горючих газов дальнейшее повышение температуры процесса не целесообразно с экономической точки зрения, поэтому дальнейшие эксперименты проводились при температуре 500 °С.

При исследовании влияния размера фракции лужги семян подсолнечника на конверсию и состав газообразных продуктов наилучшие результаты показала фракция с размером частиц от 0,25 до 0,45 мм. При использовании этой фракции наблюдались большие значения теплоты сгорания пиролизных газов и наибольшее содержание углеводородов C₁–C₄ по сравнению с более мелкой и более крупной фракциями. Поэтому эта фракция была выбрана для изучения влияния выбранных катализаторов на ход протекания пиролиза. На Рисунке 2 представлена зависимость массовой доли продуктов пиролиза лужги семян подсолнечника от типа используемого катализатора.

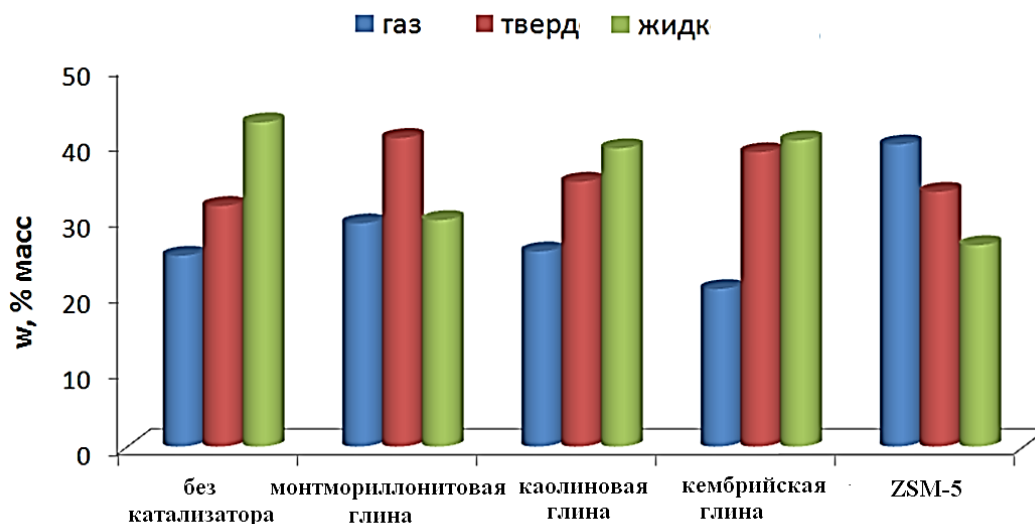


Рисунок 2. Массовая доля продуктов пиролиза лузги семян подсолнечника в зависимости от типа катализатора

Как видно из Рисунка 2, наилучшей активностью обладают катализаторы ZSM-5 и монтмориллонитовая глина, приводящие к увеличению массовой доли горючего газа на 14,7 и 4,3% соответственно. Использование кембрийской глины приводило к снижению массовой доли газов на 4,4%. Все исследуемые катализаторы увеличивали выход твердого углеродсодержащего остатка, а наивысший результат получен при использовании монтмориллонитовой глины. В ее присутствии массовая доля твердого остатка возросла с 31,7% до 40,7%, за счет снижения количества жидкой фракции, по сравнению с некаталитическим процессом пиролиза.

Все исследуемые катализаторы также оказывали влияние на химический состав и теплоту сгорания газообразных продуктов пиролиза лузги семян подсолнечника (см. Рисунок 3). Как показано на Рисунке 3, наивысшей теплотой сгорания обладает газ, полученный при использовании монтмориллонитовой глины. Теплотенность газа в случае использования монтмориллонитовой глины достигает $33,8 \text{ МДж/м}^3$. Максимальная теплота сгорания газа, полученного при пиролизе лузги с катализатором ZSM-5, наблюдается на 14 минуте эксперимента и составляет $30,8 \text{ МДж/м}^3$. Использование каолиновой глины также приводило к увеличению теплоты сгорания газа максимально на $5,5 \text{ МДж/м}^3$, по сравнению с некаталитическим процессом. При использовании кембрийской глины изменение калорийности полученной газовой смеси не наблюдалось.

Увеличение теплоты сгорания пиролизного газа при использовании исследуемых в работе катализаторов подтверждается данными общего состава газообразных продуктов пиролиза (Рисунок 4), а также содержанием углеводородов C_1-C_4 в составе газообразных продуктов пиролиза (Рисунок 5) на 14 минуте от начала эксперимента.

Согласно данным Рисунков 4 и 5, использование всех исследуемых катализаторов приводило к увеличению содержания этилена в процессе пиролиза лузги. Наибольшее количество метана и этилена в составе газообразных продуктов пиролиза были получены в присутствии катализатора ZSM-5.

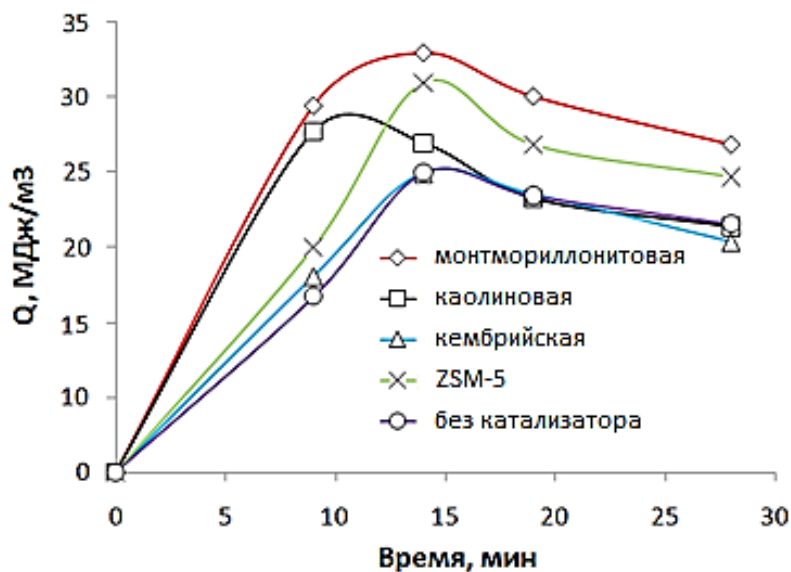


Рисунок 3. Теплота сгорания пиролизных газов, полученных из лузги в присутствии различных катализаторов

В присутствии монтмориллонитовой глины были также получены высокие выходы метана, этилена и бутанов по сравнению с некаталитическим процессом. Наибольшая теплота сгорания газообразных продуктов пиролиза, которая была зафиксирована в присутствии монтмориллонитовой глины, возможно, обусловлена относительно небольшой активностью данного катализатора в процессах пиролиза и большей селективностью к образованию бутанов по сравнению со всеми используемыми катализаторами.

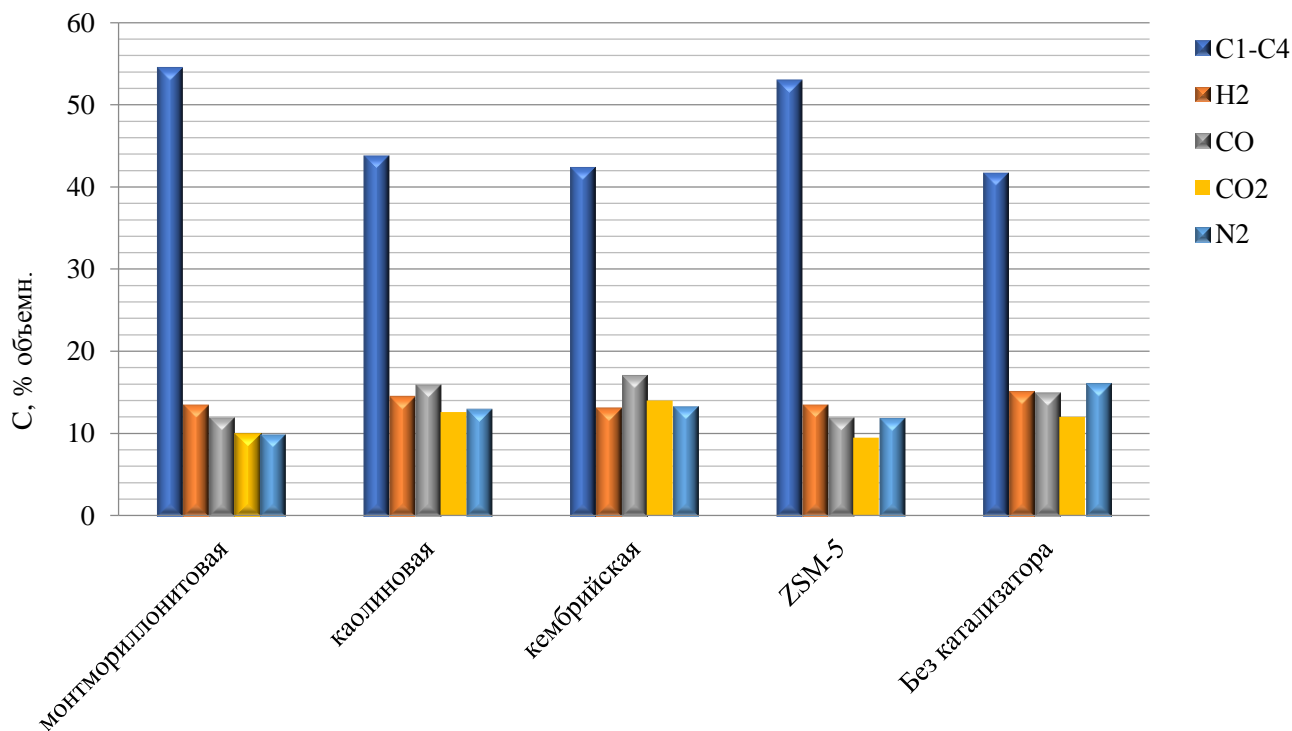


Рисунок 4. Состав газообразных продуктов пиролиза в зависимости от типа используемого катализатора (на 14 мин)

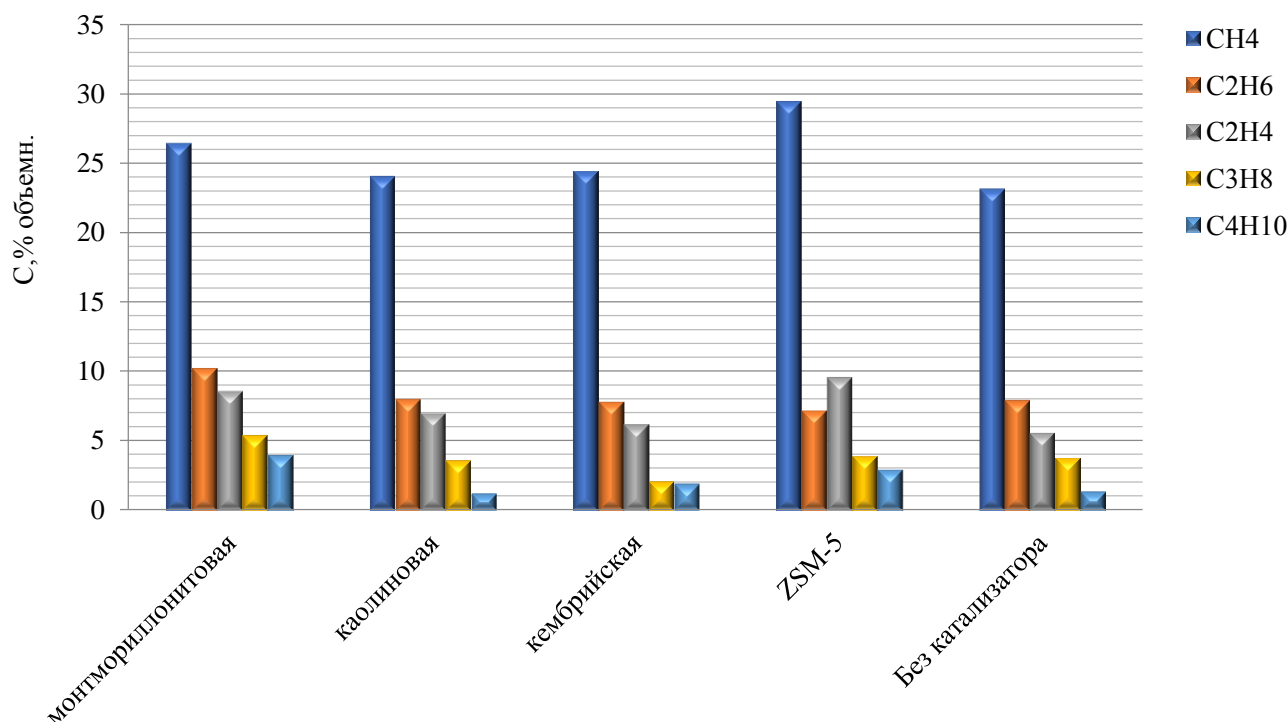


Рисунок 5. Содержание углеводородов C₁–C₄ в газообразных продуктах пиролиза в зависимости от типа используемого катализатора (на 14 мин)

В присутствии данной глины содержание пропана и бутанов в составе пиролизного газа возросло с 3,8 до 5,4% и 1,3 до 3,9% соотв. по сравнению с пиролизом лузги без добавок.

Выводы

В результате выполненного исследования были определены оптимальные условия процесса пиролиза:

- температура 500 °С;
- размер фракции сырья — 0,25 мм < d < 0,45 мм.

Наиболее активным и доступным катализатором является монтмориллонитовая глина. При использовании данного катализатора массовая доля газообразных продуктов увеличилась на 4,3% с одновременным возрастанием теплоты сгорания горючего газа на 8,8 МДж/м³ по сравнению с некаталитическим процессом. Данный эффект достигался за счет увеличения содержания метана, этилена, пропана и бутанов на 12,7% по сравнению некаталитическим процессом.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №15-08-01752 а).

Источники:

- (1). Биоэнергетика России в XXI веке. ФГБУ РЭА МИНЭНЕРГО РФ, М., 2012, С. 37. Режим доступа: <https://goo.gl/de59tV> (дата обращения 12.09.2017).
- (2). Основные характеристики производства масличных культур в странах ТС и ЕЭП. Режим доступа: <https://goo.gl/ekFjpN> (дата обращения 12.09.2017).

Список литературы:

1. Никитин А. В. Агропромышленный комплекс России как стратегический источник ресурсов для биотопливной энергетики // Молодежный научный вестник. 2017. №4. С. 281-286.
2. Kosivtsov Yu. Yu., Chalov K. V., Lugovoy Yu. V., Sulman E. M., Stepacheva A. A., Molchanov V. P. Catalytic Pyrolysis of Volatile Tars Contained in Gaseous Products of Fast Pyrolysis of Agricultural Waste // *Chemical engineering transactions*. 2016. V. 52. 607-612. DOI: 10.3303/CET1652102.
3. Sulman M., Kosivtsov Yu., Sulman E., Alfyorov V., Lugovoy Yu., Molchanov V., Tyamina I., Misnikov O., Afanasjev A., Kumar N., Murzin D. Influence of aluminosilicate materials on the peat low-temperature pyrolysis and gas formation // *Chemical Engineering Journal*. 2009. V. 154. №1-3. P. 355-360. DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.001.
4. De Wild P. J., Reith H., Heeres H. J. Biomass pyrolysis for chemicals // *Biofuels*. 2011. V. 2. №2. P. 185-208. DOI: 10.4155/bfs.10.88

References:

1. Nikitin, A. V. (April, 2017). The agroindustrial complex of Russia as a strategic source of resources for biofuel energy. *Molodezhnyi nauchnyi vestnik*, (4), 281-286. (in Russian)
2. Kosivtsov, Yu. Yu., Chalov, K. V., Lugovoy, Yu. V., Sulman, E. M., Stepacheva, A. A., & Molchanov, V. P. (2016). Catalytic Catalytic Pyrolysis of Volatile Tars Contained in Gaseous Products of Fast Pyrolysis of Agricultural Waste. *Chemical engineering transactions*, 52, 607-612. DOI: 10.3303/CET1652102
3. Sulman, M., Kosivtsov, Yu., Sulman, E., Alfyorov, V., Lugovoy, Yu., Molchanov, V., Tyamina, I., Misnikov, O., Afanasjev, A., Kumar, N., & Murzin, D. (2009). Influence of aluminosilicate materials on the peat low-temperature pyrolysis and gas formation. *Chemical Engineering Journal*, 154, (1-3), 355-360. doi:10.1016/j.cej.2009.04.001
4. De Wild, P. J., Reith, H., & Heeres, H. J. (2011). Biomass pyrolysis for chemicals. *Biofuels*, 2, (2), 185-208. doi:10.4155/bfs.10.88

*Работа поступила
в редакцию 23.11.2017 г.*

*Принята к публикации
28.11.2017 г.*

Ссылка для цитирования:

Луговой Ю. В., Чалов К. В., Шиманская Е. И., Степачева А. А., Сульман Э. М. Влияние природных алюмосиликатных материалов на процесс термической переработки отходов растительной биомассы // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. 2017. №12 (25). С. 62-69. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/lugovoi-chalov> (дата обращения 15.12.2017).

Cite as (APA):

Lugovoi, Yu., Chalov, K., Shimanskaya, E., Stepacheva, A., & Sulman, E. (2017). Influence of natural aluminosilicate materials on the process of thermal processing of waste biomass waste. *Bulletin of Science and Practice*, (12), 62-69