

УДК 630.867

ПИРОЛИЗ БИОМАССЫ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ОРЕХОПЛОДНЫХ КУЛЬТУР *SUGLANS REGIA* L. И *CORYLUS AVELLANA* L. В ПРИСУТСТВИИ И БЕЗ $\text{Ca}(\text{OH})_2$

© Н.А. Эюбова*, С.М. Алиев, К.Д. Султанова

Институт радиационных проблем НАНА, Б.Вахабзаде, 9, Баку, AZ1173
(Азербайджан), e-mail: nezife-1935@rambler.ru

Методами дифференциально-термического (DTA) и дифференциально-термогравиметрического (TG, DTG) анализов изучен процесс термораспада растительного сырья биомассы скорлупы орехоплодных культур *Suglans Regia* L. и *Corylus Avellana* L. (грецкий орех и фундук) как в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$, так и без в атмосфере воздуха и углекислого газа. Температурная зона термораспада биомассы скорлупы грецкого ореха и фундука в атмосфере воздуха охватывает интервал температур соответственно 120–320 и 120–225 °С, а в атмосфере CO_2 : 120–225 и 120–200 °С. В присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в обоих средах температурная зона термораспада биомассы скорлупы грецкого ореха и фундука смещается в сторону низких температур и охватывает температурный интервал в среднем 110–280 °С в среде воздуха, в в CO_2 – 80–225 °С и температура пиролиза понижается в среднем на 60 °С.

Ключевые слова: биомасса (*Suglans Regia* L. и *Corylus Avellana* L.), термораспад, температурная зона термораспада, гидроксид щелочно-земельного металла $\text{Ca}(\text{OH})$, энергия активации, теплотворная способность, дифференциально-термический и термогравиметрический анализ.

Введение

Ресурсы биологического происхождения, в том числе отходы биомасс (*Suglans Regia* L. и *Corylus Avellana* L.), существуют практически во всех регионах нашей страны и везде могут использоваться для производства энергии.

Интенсификация термохимического разложения биомассы и разработка новых технологий переработки органических веществ требует выявления различных физико-химических факторов (понижение начальной температуры разложения, изменение скорости потери полученных газообразных продуктов термораспада и т.д.).

При термическом воздействии процесс разложения биомассы растительного происхождения происходит в определенном интервале температур. Последнее связано с тем, что на поверхности биомассы образуются активные центры, на основе которых происходит цепной процесс газификации.

Процессы гелиогазификации биомассы растительного сырья относятся к числу сложных гетерогенных физико-химических процессов. На начальном этапе гелиогазификации биомассы в солнечной печи [1] происходят окислительно-деструктивные реакции превращения углеводородного сырья, затем наступает момент, когда химическое изменение в системе определяется реакциями газификации углеродных частиц с водяным паром.

Эюбова Назифа Абдулла – ведущий научный сотрудник
лаборатории физики сегнетоэлектриков,
e-mail: nezife-1935@rambler.ru

Алиев Салимхан Мезтали – ведущий научный сотрудник
лаборатории химии гетерогенных процессов,
e-mail: Nezife-1935@rambler.ru

Султанова Кемале Девлат – инженер,
e-mail: kamala-Sultanova@mail.ru

Цель работы – изучение методом комплексного термического анализа термораспада орехоплодных культур *Suglans Regia* L. и *Corylus Avellana* L. (грецкий орех и фундук) в атмосфере воздуха и углекислого газа в присутствии и без $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Экспериментальная часть

Для решения поставленной задачи методом комплексного термического анализа (дифференциально-термический (DTA) и дифференциально-термогравиметрический (TG, DTG)) изучен процесс термораспада биомассы скорлупы орехоплодных культур (грецкий орех и фундук) на дериватографе ОД-102 фирмы MOM системы «Paulk–Paulk–Erdey» (Венгрия) в температурном интервале 20–850 °С в атмосфере воздуха и углекислого газа и в присутствии и без Са(ОН)₂. Чувствительность по каналам: DTA – 1/10; DTG – 1/20; mg – 200; навеска – 200 мг, инертное вещество – окись алюминия (Al₂O₃), прокаленная при 1000°С; скорость нагрева 10 град/мин. Скорлупа орехоплодных культур (грецкий орех и фундук) измельчалась в агатовой ступке до фракции 0,2–0,5 мм и затем закладывалась в керамический тигель.

Посредством дериватографического анализа (DTA, TG, DTG) нам удалось одновременно, в зависимости от температуры нагрева, определить в отходах биомасс орехоплодных культур количество образующихся горючих газов, скорость потери массы и вместе с этим изменение энтальпии; найти взаимосвязь между разложением газовых частей биомассы и образованием газовых продуктов разложения; по тепловым эффектам определить параллельно и последовательно протекающие реакции разложения и рассчитать теплотворную способность целлюлозосодержащих отходов по формуле

$$\Delta H = 3100 \cdot m_3 (1 + m_1),$$

где 3100 – полная теплотворная способность чистого углерода (кал.); m_3 – количество сгораемых веществ (г.); $m_3 = m - (m_1 + m_2)$; m – истинная навеска (г.); m_1 – количество образовавшихся газообразных продуктов разложения (г.); m_2 – количество оставшейся золы (г.).

Из зависимостей обратной температуры от количества потери сгораемых веществ в координатах: DTA – $\lg \Delta t \sim f(1/T)$; TG – $[\lg m - 2 \lg T] \sim f(1/T)$; DTG – $\lg V_m \sim f(1/T)$ по тангенсу угла наклона прямолинейных зависимостей [2] рассчитаны энергии активации термического разложения гемицеллюлозы биомасс орехоплодных культур.

На рисунке 1 (а, б) приведены дериватограммы термораспада биомассы скорлупы грецкого ореха (рис. 1а) и фундука (рис. 1б), снятые в атмосфере воздуха (кривые DTA₁ и DTG₁) и в атмосфере СО₂ (кривые DTA₂ и DTG₂). Нагревание скорлупы орехоплодных культур в атмосфере СО₂ производилось с исключением кислорода, вследствие этого термозффекты на кривых DTA_{1,2} и DTG_{1,2} обусловлены процессом, происходящим под влиянием тепла.

После удаления пирогенетической влажности при 40–60 °С в количестве 2–3% начинается процесс разложения гемицеллюлозы и образования газообразных продуктов разложения. Эти процессы на DTA₁ кривых рисунка 1 (а, б) отразились в виде эндотермических эффектов при 120–130 °С, сопровождающихся удалением связанной воды в количестве 3–6%. Вместе с удалением связанной воды удаляются и летучие газообразные продукты, являющиеся конечным продуктом термохимической реакции термораспада растительного сырья.

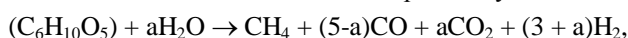
Два эндотермических эффекта, на DTG₁ кривых при 260 и 320 °С (грецкий орех) и 250 и 300 °С (фундук) и на DTG₂ кривых при 120 и 180 °С (грецкий орех) и 160 и 220 °С (фундук), снятые в атмосфере воздуха и СО₂ соответственно, обусловлены разложением гемицеллюлозы на целлюлозу и лигнин. При низкой температуре сначала разлагается содержание целлюлозы 150–260 °С в атмосфере воздуха и в среде СО₂ при 120–160 °С. При более высокой температуре в атмосфере воздуха при 300–320 °С разлагается лигнин, а в среде СО₂ лигнин разлагается в интервале температур 180–220 °С. Количество образовавшихся летучих газообразных продуктов разложения гемицеллюлозы исследуемых орехоплодных культур в атмосфере воздуха в интервале температур 120–350 °С составляет 76%, а в интервале температур 100–200 °С в атмосфере СО₂ – 63% [3].

На рисунке 2 (а, б) представлены дериватограммы термораспада биомасс скорлупы грецкого ореха (рис. 2а) и фундука (рис. 2б) в присутствии Са(ОН)₂ в атмосфере воздуха и СО₂. Как видно из рисунка 2 (а, б), при пиролизе биомасс скорлупы грецкого ореха (рис. 2а) и фундука (рис. 2б) в присутствии Са(ОН)₂ в атмосфере воздуха на DTA₁ кривых рис. 2 (а, б) после дегидратации Са(ОН)₂ при температуре 525–550 °С обнаружены еще два эндотермических эффекта при 625 и 800 °С. Природа этих эффектов связана с тем, что в результате дегидратации Са(ОН)₂ образуются пар и новая твердая фаза СаО. СаО в атмосфере углекислого газа образует безводный карбонат кальция – СаСО₃. Однако эта реакция несколько сдерживается

выделяющимися парами воды, вследствие этого на дериватограмме на DTA₁ кривой (рис. 2а) наблюдается эндоэффект при 625 °С, соответствующий процессу диссоциации непрореагированного гидрокси кальция, и при 800 °С наблюдается глубокий эндоэффект, сопровождающийся диссоциацией образовавшегося карбоната кальция, и тем самым увеличивается количество образовавшихся газообразных веществ.

Количество образовавшихся летучих газообразных веществ в процессе термораспада биомассы скорлупы орехоплодных культур в присутствии Са(ОН)₂ в атмосфере воздуха в среднем составляет 77%, а в атмосфере СО₂ – 66%.

Экспериментальные исследования гелиогазификации биомассы скорлупы орехоплодных культур проводили на солнечной энергоустановке [1]. На основании данных термохимического процесса гелиогазификации биомассы растительного сырья мы попытались предложить нетрадиционную технологию с использованием в процессах гелиогазообразования концентрированного тепла солнечной радиации. При этом за счет внутреннего теплоподвода суть эффективного термохимического процесса гелиогазификации биомассы растительного сырья состоит в следующем. Так как в состав биомассы в основном входят целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин, то подбором условий можно осуществить процесс конверсии целлюлозы в зависимости от количества водяного пара с получением Н₂, СН₄, СО, СО₂ в результате реакции



где a = 1, 2, 3.

Особенностью предлагаемого процесса гелиогазификации биомассы орехоплодных культур *Suglans Regia* L. и *Corylus Avellana* L. является использование в процессах газообразования концентрированного тепла солнечной радиации. При этом за счет внутреннего теплоотвода возможно эффективное протекание процесса термохимического разложения биомассы гемицеллюлозы. Количество образующихся и выделяющихся газов практически коррелировалось с термогравиметрическими данными (TG) комплексного термического анализа.

Рассчитанные значения термокинетических показателей динамики термораспада биомассы гемицеллюлозы скорлупы орехоплодных культур (грецкий орех и фундук) сведены в таблицу. Сюда включены также данные о потере биомассы орехоплодных культур при различных температурах термораспада, значения энергии активации термического разложения, рассчитанные на основании графиков (рис. 3 и 4).

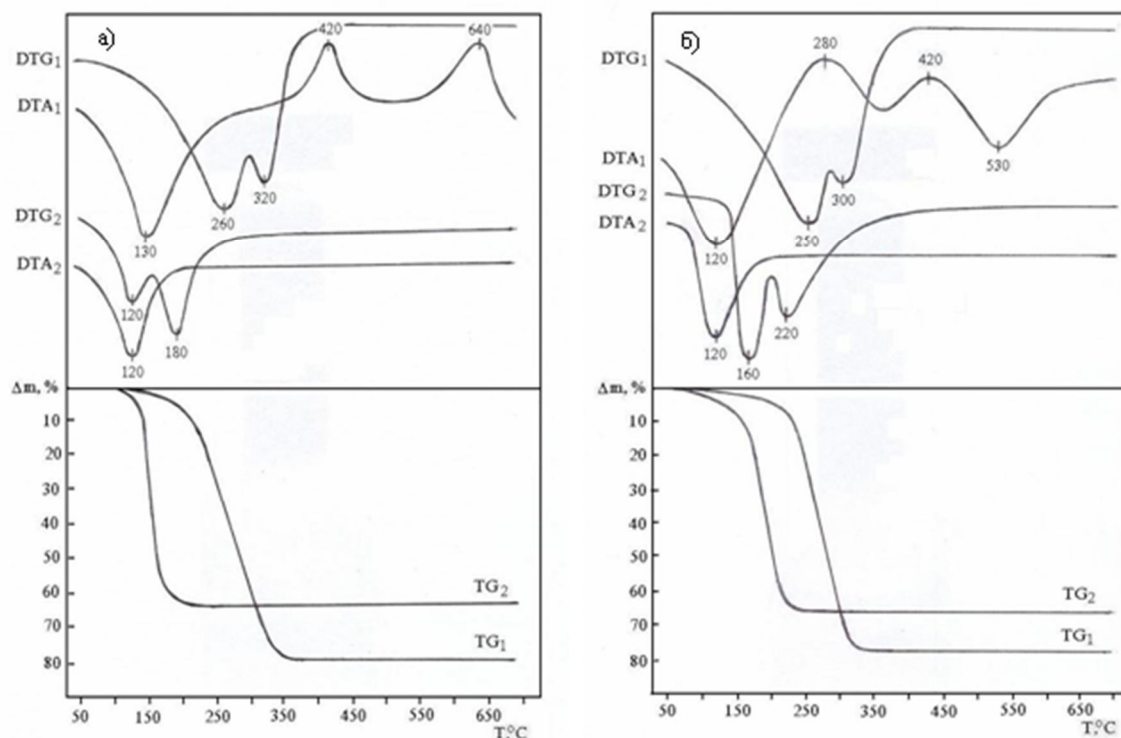


Рис. 1. Дериватограммы термораспада биомассы скорлупы грецкого ореха (а) и фундука (б) в атмосфере воздуха и СО₂. DTA₁, DTG₁ – в воздушной среде; DTA₂, DTG₂ и TG₂ – в среде СО₂

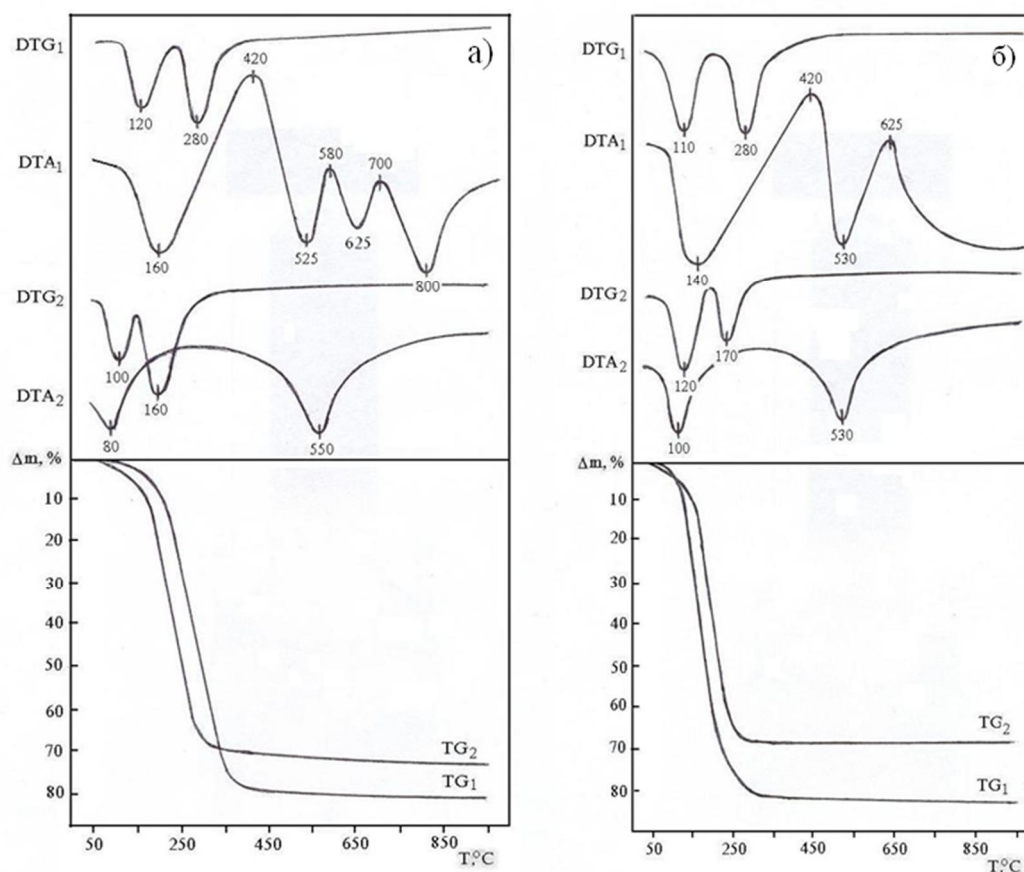


Рис. 2. Дериватограммы термораспада биомассы скорлупы грецкого ореха (а) и фундука (б) в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в атмосфере воздуха и CO_2 . DTA_1 , DTG_1 и TG_1 – в воздушной среде; DTA_2 , DTG_2 и TG_2 – в среде CO_2

Динамика термораспада биомассы гемицеллюлозы скорлупы орехоплодных культур (грецкий орех и фундук)

Среда		Потеря веса биомассы скорлупы орехоплодных культур, %							
		орех		фундук		В присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$			
		воздух	CO_2	воздух	CO_2	орех		фундук	
Потеря веса биомассы, скорлупы (грецкий орех и фундук) при различных температурах термораспада, T, °C	100	–	7	1	1	–	2	2	3
	150	3	25	2	8	1	3	20	5
	200	5	32	5	22	5	10	35	32
	250	22	–	10	35	14	28	20	28
	300	28	–	44	–	30	25	4	–
	350	19	–	18	–	20	–	1	–
	400	–	–	–	–	9	–	–	–
	500	–	–	–	–	–	–	–	–
600	–	–	–	–	–	–	–	–	
700	2	–	–	–	1	–	1	–	
Максимальная температура скорости разложения по DTG, T, °C		275	150	275	200	280	250	200	180
Энергия активации максимальной скорости термораспада по DTA, DTG, TG кривым, кДж/моль		34,8	35,15	28,6	29,7	36,55	38,7	30,6	33,3
Теплотворная способность орехоплодных культур, кал/г		272	229	196	196	261,4	196,5	273	218
Количество золы, %		21	36	20	34	20	32	17	22

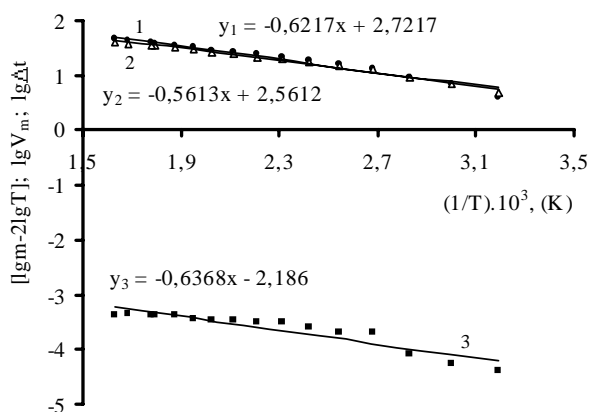


Рис. 3. График расчета энергии активации процесса термораспада биомассы скорлупы грецкого ореха: 1 – $\lg\Delta t \sim f(1/T)$; 2 – $\lg V_m \sim f(1/T)$; 3 – $[lgm - 2lgT] \sim f(1/T)$

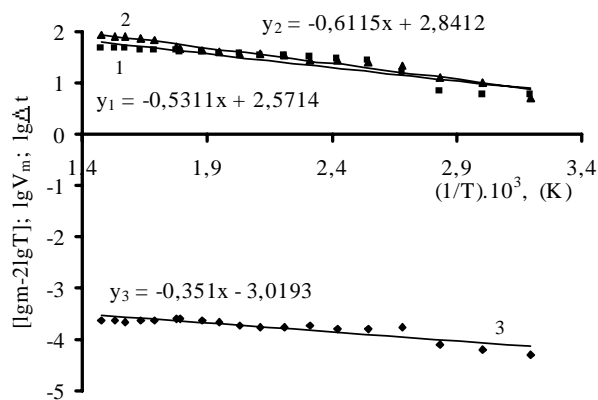


Рис. 4. График расчета энергии активации процесса термораспада биомассы скорлупы фундука: 1 – $\lg\Delta t \sim f(1/T)$; 2 – $\lg V_m \sim f(1/T)$; 3 – $[lgm - 2lgT] \sim f(1/T)$

Из термокинетических данных динамики термораспада биомассы гемицеллюлозы скорлупы орехоплодных культур следует, что в начальной стадии динамического пиролиза биомассы скорлупы орехоплодных культур (грецкий орех и фундук) одновременно протекает полный распад гемицеллюлозы, вначале происходит разложение содержания целлюлозы с энергией активации термораспада $E_a = 33,55 \text{ кДж/моль}$, затем разложение лигнина при $250\text{--}325 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха и при $200\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере CO_2 с энергией активации термораспада $E_a = 30,28 \text{ кДж/моль}$.

Теплотворная способность биомассы скорлупы грецкого ореха в атмосфере воздуха соответствует 272 кал/г , а в атмосфере CO_2 – 229 кал/г . Теплотворная способность биомассы скорлупы фундука в обоих средах соответствует 196 кал/г .

Количество образовавшихся летучих газообразных продуктов разложения биомассы орехоплодных культур (грецкий орех и фундук) в атмосфере воздуха в интервале температур $120\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет 76% и в среде CO_2 в интервале температур $100\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ – 63%

При пиролизе биомассы скорлупы орехоплодных культур в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$, температурный интервал термораспада смещается в сторону низких температур и охватывает интервал температур в атмосфере воздуха $120\text{--}280 \text{ }^\circ\text{C}$, в атмосфере CO_2 – $80\text{--}160 \text{ }^\circ\text{C}$.

Обсуждение результатов

Биомасса орехоплодных культур *Suglans Regia L.* и *Corylus Avellana L.* в процессе пиролиза при термораспаде гемицеллюлозы, теряя кислород, обогащается водородом и углеродом, и тем самым увеличивается количество образующихся летучих газообразных веществ. Затем скорость выделения газов снижается, но полностью прекращается при $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Гидроксиды щелочноземельных металлов, внедряясь в структуру растительного сырья, способствуют ее разрыхлению и тем самым облегчают процесс газообразования. В этом аспекте следует отметить, что в процессе пиролиза биомассы скорлупы орехоплодных культур (грецкий орех и фундук) в присутствии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (в атмосфере воздуха и углекислого газа) катионы кальция, внедряясь вглубь структуры биомассы, разрыхляют ее поверхностную структуру и тем самым ускоряют процесс разложения гемицеллюлозы. Процесс дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при $525\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$ существенно влияет на скорость разложения гемицеллюлозы и температуру пиролиза, которая смещается в сторону низких температур в среднем на $70 \text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха и $40 \text{ }^\circ\text{C}$ – в атмосфере углекислого газа.

Особенностью предлагаемой нетрадиционной технологии с использованием в процессах гелиогазификации концентрированного тепла солнечной радиации (в солнечных установках) является то, что за счет внутреннего теплоподвода (в отличие от традиционной технологии, когда процессы термохимического разложения осуществляются за счет экономии до 40% традиционного топлива, сопровождающегося также загрязнением окружающей среды его продуктами сгорания) протекает эффективный процесс образующихся и выделяющихся газов [4].

Выводы

1. Температурная зона термораспада биомассы скорлупы орехоплодных культур (грецкий орех и фундук) в атмосфере воздуха охватывает в среднем интервал температур 120–320 °С, а в атмосфере CO₂ – 120–225 °С.

2. В результате термораспада гемицеллюлозы биомассы (*Suglans Regia* L. и *Corylus Avellana* L.) скорлупы (грецкий орех и фундук) количество образующихся летучих газообразных веществ в интервале температур 120–350 °С составляет 76% в атмосфере воздуха и 63% в интервале температур 100–200 °С – в атмосфере CO₂.

3. Максимальная температура скорости разложения биомассы скорлупы грецкого ореха и фундука в среднем составляет 275 °С в атмосфере воздуха с энергией активации $E_a = 34,8 \text{ кДж/моль}$, а в атмосфере CO₂ – $T = 150 \text{ °С}$, $E_a = 28,6 \text{ кДж/моль}$.

4. Температура пиролиза биомассы скорлупы орехоплодных культур в присутствии Ca(OH)₂ понижается на 60 °С, а температурная зона термораспада биомассы в атмосфере воздуха охватывает интервал температур 110–280 °С, а в атмосфере CO₂ – 80–220 °С.

5. При пиролизе биомассы орехоплодных культур в присутствии Ca(OH)₂ количество образующихся газообразных веществ достигает значения 79% в атмосфере воздуха и 65% – в атмосфере CO₂.

6. Особенностью предлагаемого термохимического процесса конверсии биомассы растительного сырья является осуществление эндотермической реакции за счет концентрированного тепла солнечной радиации.

Список литературы

1. Султанова К.Д., Мустафаева Р.М., Рзаев П.Ф. Использование высокопотенциального тепла солнечной радиации для преобразования биомассы в водород и водородсодержащие газы // Проблемы энергетики (Баку). 2007. №4. С. 86–90.
2. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савелев В.Г. Методы физико–химического анализа вяжущих веществ. М., 1981. С. 31–42.
3. Оффан К.Б., Петров В.С., Ефремов А.А. Закономерности пиролиза скорлупы кедровых орехов с образованием древесного угля, в интервале температур 200–500 °С // Химия растительного сырья. 1999. №2. С. 61–64.
4. Sultanova K.D., Eyubova N.I., Rzayev P.F. Possibilities of utilization of shells of nut-bearing cultures for obtainig of fuell gas // 5th Baku International Congress: Congress Energy Ecology, Economy. Baku, 1999. Pp. 89–95.

Поступило в редакцию 29 января 2014 г.

После переработки 26 ноября 2014 г.

*Eyubov N.A.**, *Aliiev S.M.*, *Sultanov K.D.* PYROLYSIS OF BIOMASS OF VEGETABLE CHEESE OF CARYOCARPOUS CULTURE *SUGLANS REGIA* L. AND *CORYLUS AVELLANA* L. IN PRESENCE AND WITHOUT OF Ca(OH)_2

Institute of Radiation Problems of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, B. Vahabzade, 9, Baku, AZ1173, (Azerbaijan), e-mail: nezife-1935@rambler.ru

It has been studied thermodecay process of vegetable cheese of biomass of shell of caryocarpous culture *Suglans Regia* L. и *Corylus Avellana* L. (walnut and filbert) in the presence of Ca(OH)_2 and also in the atmosphere of air and carbon dioxide by the methods of differential–thermal analysis (DTA) and differential–thermogravimetric analysis (TG, DTG). Temperature field of thermodecay of biomass of shell of walnut and filbert in air atmosphere covers the temperature ranges 120–320 °C and 120–225 °C accordingly, and in CO_2 atmosphere 120–225 °C and 120–200 °C. In the presence of Ca(OH)_2 in both mediums the temperature field thermodecay of biomass of shell of walnut and filbert shifts towards low temperature and covers the temperature range at average 110–280 °C in air atmosphere, in CO_2 – 80–225 °C and temperature of pyrolysis is decreased at average 60 °C.

Keywords: biomass (*Suglans Regia* L. and *Corylus Avellana* L.), thermal decomposition, temperature field of thermal decomposition, alkaline earth metal hydroxide Ca(OH)_2 , activation energy, calorific value, differential–thermal and a differential–gravimetric analysis.

References

1. Sultanova K.D., Mustafaeva R.M., Rzaev P.F. *Problemy jenergetiki*, Baku, 2007, no. 4, pp. 86–90. (in Russ.).
2. Gorshkov V.S., Timashev V.V., Savelev V.G. *Metody fiziko–himicheskogo analiza vjzhushhih veshhestv*. [Methods of physicochemical analysis binders]. Moscow, 1981, pp. 31–35, 37–42. (in Russ.).
3. Offan K.B., Petrov V.S., Efremov A.A. *Himija rastitel'nogo syr'ja*, 1999, no. 2, pp. 61–64. (in Russ.).
4. Sultanova K.D., Eyubova N.I., Rzaev P.F.^{5th} Baku International Congress: Congress Energy Ecology, Economy. Baku, 1999, pp. 89–95.

Received January 29, 2014

Revised November 26, 2014

* Corresponding author.

