

СОВМЕСТНЫЙ ПИРОЛИЗ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ И ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ

С.И. Исламова, М.В. Слобожанинова, Ю.В. Караева

Институт энергетики и перспективных технологий ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

В работе представлены результаты совместного пиролиза биомассы амаранта и отходов полиэтилена низкой плотности в соотношении 1:1 при температуре 550°C. Изучены характеристики пиролиза с помощью термогравиметрического анализа и ИК-Фурье-спектроскопии. Приведен материальный баланс пиролиза.

Ключевые слова: биомасса, полиэтилен низкой плотности, совместный пиролиз, ТГА.

CO-PYROLYSIS OF PLANT BIOMASS AND PLASTIC WASTE

S.I. Islamova, M.V. Slobozhaninova, Yu.V. Karaeva

*Institute of Power Engineering and Advanced Technologies FRC Kazan Scientific Center of RAS,
Kazan, Russia*

The paper presents the results of co-pyrolysis of amaranth biomass and low-density polyethylene waste in the ratio of 1:1 at 550°C. The characteristics of pyrolysis were studied by thermogravimetric analysis and FTIR spectroscopy. The material balance of pyrolysis is given.

Keywords: biomass, low-density polyethylene, co-pyrolysis, TGA.

Введение

Россия занимает третье место в мире по объему не утилизируемого пластика. По прогнозам к концу 2024 года 3,2 миллиона тонн пластиковых отходов не будут переработаны и даже не попадут на полигоны твердых бытовых отходов [1]. Большинство пластиковых материалов, используемых в пищевой или упаковочной промышленности, не поддается биологическому разложению, и имеет ограниченный уровень вторичной переработки [2]. Одним из эффективных решений проблемы утилизации пластиковых отходов является их смешивание с биомассой в процессах термохимической конверсии. Пиролиз имеет ряд преимуществ относительно других методов, так как является «гибкой» технологией, благодаря удобному управлению параметрами процесса для оптимизации выхода продукта. При нагревании в отсутствие кислорода длинноцепочечные полимерные молекулы термически разлагаются на более мелкие и менее сложные молекулы [3].

Растительная биомасса – это экологически чистый и возобновляемый углеродсодержащий источник энергии. Наиболее распространенной и недорогой является лигноцеллюлозная биомасса, которая в основном состоит из гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Лигноцеллюлозные источники биомассы бедны водородом, соотношение Н/С в них обычно колеблется от 0 до 0,3, поэтому при их пиролизе выход нефтехимических продуктов относительно низок. Полимерные отходы в основном состоят из полиолефинов с более высоким отношением Н/С, чем у источников биомассы [4]. Смешивание полимеров с биомассой создает больше свободных радикалов и может подавлять образование длинноцепочечных углеводородных соединений. Этот синергетический эффект между олефинами, полученными из пластика, и фрагментами, полученными из лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы, может привести к значительному улучшению свойств пиролизной жидкости [5].

Основная часть

Объекты исследования

В качестве образца растительной биомассы была выбрана надземная часть (листья, соцветия и стебли) сорного растения амаранта красного (*Amaranthus cruentus* L.) (АМ). Это

быстрорастущее растение способно произрастать в любой климатической зоне и достигать 1,5-3 м в высоту, что позволяет получать огромные ресурсы лигноцеллюлозной биомассы при незначительном расходе воды и удобрений [6]. Растения выращивали в полевых условиях. Биомассу амаранта высушивали, измельчали и просеивали для получения массы с размером частиц менее 1 мм (рис. 1(а)). Образцы белого полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) измельчали до получения фракции 5×5 мм (рис. 1(б)).

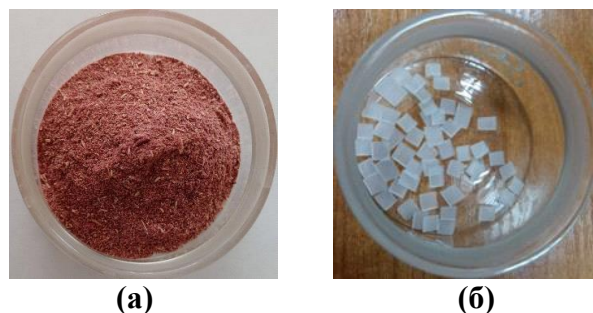


Рис. 1. Фотографии сухой биомассы АМ(а) и ПЭНП (б)

Измельченную биомассу АМ и ПЭНП смешивали в массовом соотношении 1:1, после чего смесь подвергали термическому анализу и пиролизу в лабораторной установке.

Методика проведения эксперимента

Перед экспериментами по пиролизу проведен синхронный термический анализ в сочетании с ИК-Фурье-спектроскопией смеси амаранта и ПЭНП для оценки ее термической стабильности и определения температуры, при которой материалы начинают разлагаться. Тепловое поведение смеси изучали с помощью термогравиметрического анализатора STA449-F3 (“NETZSCH”, Германия) и ИК-Фурье-спектрометра Tensor 27 (“Bruker Corp.”, США). Около 10 мг смеси загружали в тигель ТГА и нагревали от комнатной температуры до 1000 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин при расходе аргона 50 мл/мин. Термогравиметрические (ТГ) и дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) данные были получены из процентной потери веса образца и процентной потери веса в единицу времени соответственно.

Эксперимент по пиролизу проводился в лабораторной установке, включающей трубчатый реактор, при температуре 550°С и скорости нагрева 5°С/мин. В результате экспериментов получены три продукта: пиролизный газ, пиролизная жидкость и твердый углеродистый остаток. После завершения процесса пиролиза составлен материальный баланс.

Результаты и обсуждение

Термический анализ

ТГ- и ДТГ-кривые смеси представлены на рис. 2 (а). Поведение термического разложения смесей во время пиролиза зависит от поведения отдельного компонента, входящего в состав смеси. Процесс термического разложения смеси амаранта и ПЭНП можно разделить на три стадии. На первой стадии (ниже 190 °С) наблюдалась постепенная потеря веса из-за испарения влаги в ячейках и внешней влаги, ограниченной поверхностным натяжением. Компонент влаги вносился в смесь за счет содержания биомассы [7].

На второй стадии, соответствующей основному процессу разложения, происходила быстрая потеря массы в интервале температур 190-550 °С в результате удаления летучих веществ из гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина. Гемицеллюлоза является аморфным низкомолекулярным материалом, поэтому ее фракция может разлагаться при более низких температурах примерно 170 и 360 °С. Из-за стабильной и кристаллической структуры целлюлозы требуется более высокий температурный диапазон (от 315 до 400 °С).

Лигнин имеет сложную структуру с разветвлением, что способствует широкому температурному диапазону от 250 до 550 °С разложения [8]. На ДТГ-кривой наблюдался температурный пик, характеризующий максимальную скорость разложения смеси (464,2 °С). Данная стадия включала в себя комбинацию разложения двух материалов, содержащихся в каждой смеси, что вызвало, так называемый, синергетический эффект разложения. Установлено,

что по сравнению с биомассой, пластмассы, в основном, разлагаются в одну стадию при повышенной температуре в течение очень короткого периода времени. Это обусловлено их однородной структурой [9]. На ДСК-кривой заметны эндотермические пики при температуре от 305,5 °С, которые обусловлены разрывом связей с образованием летучих веществ из компонента биомассы. Эндотермические пики 431,2 и 465,1 °С предположительно связаны с энергией, необходимой для расщепления углеродных цепей с образованием свободных радикалов во время разложения компонента ПЭНП [10].

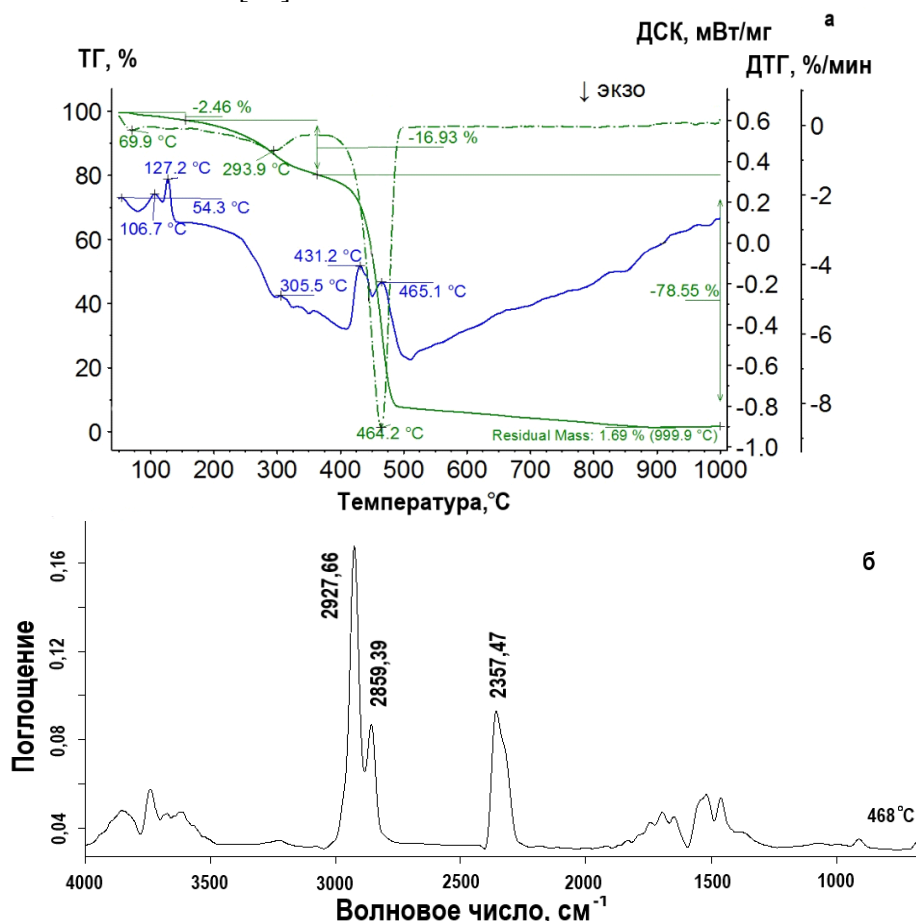


Рис. 2. ТГ, ДТГ и ДСК-кривые пиролиза смеси АМ и ПЭНП (а); ИК-Фурье спектр (б)

На третьей стадии карбонизации (выше 550 °С) остаток разлагался очень медленно и образовывалось остаточное углеродистое твердое вещество [11]. Выше данной температуры присутствие терморазлагаемого материала в исследуемой смеси было пренебрежимо мало.

ИК-Фурье-спектроскопический анализ

На рис. 2 (б) представлена кривая Грам-Шмидта, отражающая интегральную интенсивность максимумов поглощения выделяемых газообразных веществ при скорости нагрева 5 °С/мин, что позволило выявить области наибольшего газовыделения. Небольшие колебания спектров в диапазоне волновых чисел 3500-4000 см⁻¹ и 1250-2000 см⁻¹ указывают на выделения водяного пара, полученного в результате разложения кислородсодержащих групп. Профиль выделения CO₂ имел один явный пик (468 °С) в диапазоне волновых чисел 2240-2400 см⁻¹. Согласно [12], основным вкладом в количество CO₂ при низких температурах считается процесс пиролиза гемицеллюлозы. Значительный пик спектра при температуре 468 °С в пределах 2750-3100 см⁻¹ указывает на наличие метила и метилена (C-H), т.е. образуется большое количество алифатических углеводородов [13].

Продукты, полученные в экспериментах по совместному пиролизу

В результате совместного пиролиза АМ и ПЭНП получены три продукта: газ, пиролизная жидкость и твердый остаток (рис. 3). Выход пиролизной жидкости составил 59%, твердого остатка – 16,5%, газа – 24,5%. Массовая доля жидкого продукта наибольшая среди продуктов

пиролиза, что связано с разнообразным химическим составом биомассы АМ, которая содержит большое количество веществ фенольной природы, органические кислоты, аминокислоты, пектиновые вещества, дубильные вещества и др. [14]. Кроме того, более высокому выходу пиролизной жидкости может способствовать значительное содержание гемицеллюлозы, а также температура пиролиза 450-550 °С [15]. Жидкий продукт пиролиза смеси АМ и ПЭНП состоял из двух органических фракций, имеющих воскообразную структуру, и одной водной фракции.



Рис. 3. Фотографии продуктов пиролиза: твердый остаток (а); пиролизная жидкость (б)

Как показывают исследования, пиролизная жидкость, получаемая из чистого ПЭНП, по содержанию аналогична дизельному топливу, вязкая по структуре и имеет низкую теплотворную способность (~30 МДж/кг) [16]. В свою очередь, состав жидкого продукта пиролиза АМ богат кислородсодержащими соединениями, алифатическими углеводородами и фенольными соединениями, что делает возможным использование его как в качестве топлива, так и в качестве источника ценных химических веществ [6].

Выводы

Исследован совместный пиролиз смеси биомассы АМ и отходов ПЭНП в соотношении 1:1. Термическое разложение смеси характеризуется тремя основными стадиями: испарение влаги, удаление летучих веществ и карбонизация. ИК-Фурье-спектры показали наличие углекислого газа и алифатических углеводородов в выделяемом газе. Определено процентное содержание продуктов пиролиза: газ (24,5 %), пиролизная жидкость (59 %) и твердый углеродистый остаток (16,5 %). Для оценки возможности использования продуктов совместного пиролиза АМ и ПЭНП в качестве топлива или источника ценных химических веществ планируется проведение дополнительных исследований.

Библиографический список

1. <https://ecosphere.press>
2. Elsheikh A.H., Panchal H., Shanmugan S., Muthuramalingam T., El-Kassas A.M., Ramesh B. Recent progresses in wood-plastic composites: pre-processing treatments, manufacturing techniques, recyclability and eco-friendly assessment. *Clean Eng Technol*, 2022, №8, P. 100450.
3. Sharuddin S.D.A., Abnisa F., Daud W.M.A.W., Aroua M.K. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Convers. Manag.* 2016. №115, P. 308-326.
4. Chattopadhyay J., Pathak T., Srivastava R., Singh A. Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures (HDPE (high density polyethylene), PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate)) and product analysis. *Energy*, 2016, №103, P. 513-521.
5. Dong R., Tang Z., Song H., Chen Y., Wang X., Yang H., Chen H. Co-pyrolysis of vineyards biomass waste and plastic waste: Thermal behavior, pyrolytic characteristic, kinetics, and thermodynamics analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, №179, P. 106506.
6. Karaeva J., Timofeeva S., Gilfanov M., Slobozhaninova M., Sidorkina O., Luchkina E., Panchenko V., Bolshev V. Exploring the Prospective of Weed *Amaranthus retroflexus* for Biofuel Production through Pyrolysis. *Agriculture*, 2023, №13, P. 687.

7. Cepeliogullar O., Putun A.E. Thermal and kinetic behaviors of biomass and plastic wastes in co-pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 2013. №75, P. 263-270.
8. Valadão L.S., Duarte C.S., Santos D.G., Filho P.J.S. Conversion of peach endocarp and polyethylene residue by the co-pyrolysis process. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, №29, P. 10702-10716.
9. Kaushik V.S., Dhanalakshmi C.S., Madhu P., Tamilselvam P. Co-pyrolysis of neem wood bark and low-density polyethylene: influence of plastic on pyrolysis product distribution and bio-oil characterization. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, №29, P. 88213-88223.
10. Gunasee S.D., Danon B., Görgens J.F., Mohee R. Co-pyrolysis of LDPE and cellulose: Synergies during devolatilization and condensation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, №126, P. 307-314.
11. Han B., Chen Y., Wu Y., Hua D., Chen Z., Feng W., Yang M., Xie Q. Co-pyrolysis behaviors and kinetics of plastics–biomass blends through thermogravimetric analysis. *J Therm Anal Calorim*, 2014, №115, P. 227-235.
12. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 2007, №86, P. 1781-1788.
13. Yang J., Chen H., Zhao W., Zhou J. TG-FTIR-MS study of pyrolysis products evolving from peat. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016. №117. P. 296-309.
14. Soshnikova O.V., Yatsuk V.Y. The investigations of the chemical composition of *Amaranthus retroflexus* L. *Russ. Med. Biol. Her.* 2010, №18, P. 135-141.
15. Bai X., Wang G., Zhu Z., Cai C., Wang Z., Wang D. Investigation of improving the yields and qualities of pyrolysis products with combination rod-milled and torrefaction pretreatment. *Renew. Energy*, 2020, №151, P. 446-453.
16. Chaudhary A., Lakhani J., Dalsaniya P., Chaudhary P., Trada A., Shah N.K., Upadhyay D.S. Slow pyrolysis of low-density Poly-Ethylene (LDPE): A batch experiment and thermodynamic analysis. *Energy*, 2023, № 263, P. 125810.